

Методы синтеза имидных комплексов переходных металлов 4–9 групп

Д.Н.Зарубин, Н.А.Устынюк

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135–5085

Рассмотрены методы синтеза имидных комплексов переходных металлов 4–9 групп. Проанализированы как общие, так и менее распространенные синтетические подходы. В основу классификации методов синтеза имидных комплексов положены способ образования имидного лиганда, изменение степени окисления металла в ходе имидирования и тип имидирующего реагента.

Библиография — 415 ссылок.

Оглавление

I. Введение	753
II. Методы межмолекулярного имидирования	755
III. Методы внутримолекулярного имидирования	779
IV. Заключение	785

I. Введение

Химия имидных комплексов переходных металлов в настоящее время является одним из приоритетных направлений координационной химии, интерес к которому продолжает неуклонно расти. Интенсивное развитие данной области обусловлено рядом причин и, в первую очередь, успешным использованием имидных комплексов в органическом синтезе и металлокомплексном катализе, а также в качестве перспективных материалов различного целевого назначения.

Целесообразно выделить две общие группы стехиометрических и каталитических реакций, протекающих с участием имидных комплексов. К первой группе относятся разнообразные процессы переноса азотсодержащих групп (окислительно-восстановительные реакции и метатезис), в которых имидный лиганд комплекса принимает непосредственное участие. В качестве примеров можно привести аминирование алкенов с образованием *виц*-аминоспиртов и *виц*-диаминов,^{1–3} аллиламинов⁴ и азиридинов;^{4–6} гидроаминирование карбодиимидов,⁷ алкенов,⁸ алкинов и алленов;^{9–12} перенос

иминогруппы на третичные фосфины и изоцианиды с образованием соответственно иминофосфоранов^{13–21} и карбодиимидов;^{22, 23} конденсацию органических изоцианатов в карбодиимиды;²⁴ метатезис карбодиимидов^{25, 26} и азометинов.^{27–31}

Ко второй группе реакций с участием имидных комплексов переходных металлов относятся реакции, в ходе которых имидный лиганд не подвергается химическому превращению, а выполняет роль стабилизирующего комплекса «лиганда-зрителя». Примерами таких реакций являются димеризация³² и полимеризация олефинов;^{33–43} активация C–H связи в углеводородах;^{44–47} циклопропанирование олефинов.⁴⁸ Особо следует выделить реакции метатезиса непредельных углеводородов, катализируемые иминокарбеновыми комплексами Шрока.^{49, 50} К ним относятся метатезисная полимеризация циклических олефинов с раскрытием цикла (ROMP);^{51–58} метатезис диенов^{59–69} и диенов⁷⁰ с образованием цикла (RCM); асимметрический перекрестный метатезис ациклических и циклических олефинов с раскрытием цикла (AROM/CM);^{64, 69–73} tandem асимметрических реакций метатезиса с раскрытием и образованием циклов (AROM/RCM).^{64, 69, 74–76} За эти работы, внесшие неоценимый вклад в развитие органического синтеза, в 2005 г. Р.Шрок был удостоен Нобелевской премии.

В последние годы появились сообщения об использовании имидных комплексов некоторых металлов в качестве перспективных исходных материалов для получения соответствующих нитридов методом осаждения из парообразного состояния (MOCVD).^{77–82}

Химия, спектральные и структурные характеристики имидных комплексов переходных металлов достаточно подробно рассмотрены в обзорах^{83–86}. Настоящий обзор посвящен сравнительному анализу методов синтеза комплексов переходных металлов 4–9 групп[†] с терминальными

Д.Н.Зарубин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН.

Телефон: (495)135–8861, e-mail: zaroubine@ineos.ac.ru

Область научных интересов: химия имидных комплексов переходных металлов; использование металлокомплексных соединений в катализе реакций метатезиса, полимеризации олефинов; антифрикционные присадки к моторным маслам.

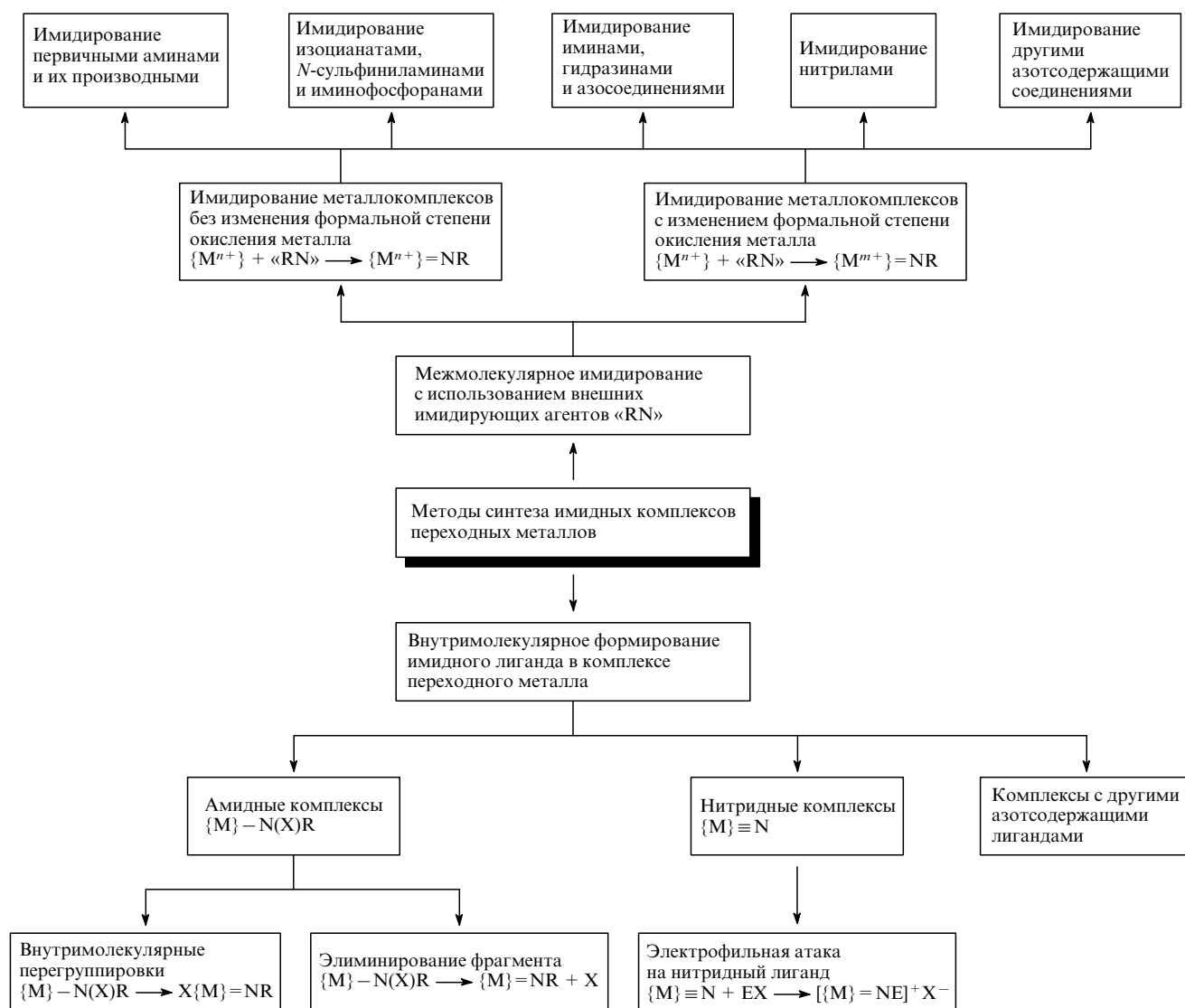
Н.А.Устынюк. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)135–5064, e-mail: ustynyuk@ineos.ac.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ, химия σ, π- и π-комплексов переходных металлов, редокс-активация металлоорганических соединений.

Дата поступления 19 января 2006 г.

[†] Переходные металлы 10 и 11 групп не рассматриваются, так как они образуют комплексы с мостиковыми имидными лигандами.^{87, 88}

Схема 1



имидными группами RN, где в качестве органических радикалов выступают алкильные, арильные и триалкилсилильные группы. Из-за ограничения объема комплексы, содержащие мостиковые имидные лиганды, нами не рассматриваются; они упоминаются только в тех случаях, когда образующиеся комплексы наряду с терминальными имидными лигандами содержат также мостиковые. Основное внимание в обзоре уделено имидным производным d-элементов; примеры имидных соединений f-элементов в литературе немногочисленны и представлены только комплексами урана.[‡] Настоящий обзор охватывает литературу по 2004 г. включительно.

Методы имидирования обычно классифицируют по типам имидирующих агентов.^{83–86} Используемая в настоящем обзоре классификация последовательно учитывает способ образования имидного лиганда, изменение степени окисления металла в процессе имидирования, тип имидирующих агентов и природу исходных соединений. Все известные к

настоящему времени методы синтеза имидных комплексов могут быть разделены на две большие группы. Первая группа включает в себя методы межмолекулярного имидирования, в которых синтез имидного комплекса осуществляется с использованием внешнего имидирующего агента. При межмолекулярном имидировании формальная степень окисления металла в комплексе может изменяться или сохраняться в зависимости от природы агента и исходного металлсодержащего соединения.

Вторая группа объединяет методы внутримолекулярного имидирования, в которых имидная группа формируется из другого азотсодержащего лиганда, входящего в состав металлокомплекса. В качестве исходных соединений наиболее часто используют нитридные или амидные комплексы; примеры превращения азотсодержащих лигандов других типов немногочисленны. При внутримолекулярном имидировании формальная степень окисления металла в комплексе, как правило, сохраняется.

На схеме 1 представлена классификация методов синтеза имидных комплексов переходных металлов, используемая в настоящем обзоре.

‡ Сведения об имидных производных p-элементов можно найти в недавно опубликованных обзорах^{89,90}.

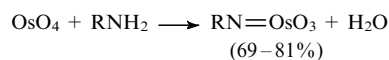
II. Методы межмолекулярного имидирования

1. Имидирование металлокомплексов без изменения степени окисления металла

а. Имидирование первичными аминами

Первичные амины исторически явились первыми соединениями, предложенными в качестве внешних имидирующих агентов. Тем не менее методы, основанные на их использовании, до сих пор не утратили практическую ценность, что в первую очередь обусловлено большим выбором, легкой доступностью и сравнительной дешевизной разнообразных алифатических и ароматических аминов. Амины подходят для имидирования металлосодержащих соединений разных типов, из которых наиболее часто используются оксиды и галогениды металлов.

Имидирование оксидов (имидо-дезоксигенирование) первичными аминами протекает с выделением воды и успешно реализуется для переходных металлов 7 и 8 групп, таких как Tc, Re, Os. Так, первый из известных имидных комплексов — $\text{Bu}^t\text{N}=\text{OsO}_3$ — был получен обработкой тетраоксида осмия *трет*-бутиламином.^{2,91} Позже данный подход был использован для получения других моноимидных комплексов осмия.^{2,3,92}



R = Bu^t, CMe₂Et, CMe₂CH₂Bu^t, Ad.

В табл. 1 приведены примеры имидных комплексов рения и технеция, полученных имидо-дезоксигенированием аминами. Для комплексов данного типа это основной путь синтеза, как правило, более удобный, чем имидо-дезоксигенирование с использованием изоцианатов, *N*-сульфинил-

Таблица 1. Синтез имидных комплексов рения и технеция методом имидо-дезоксигенирования первичными аминами.

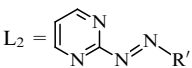
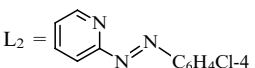
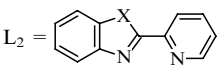
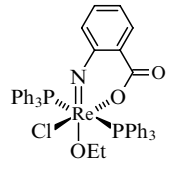
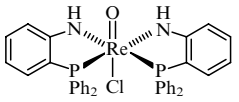
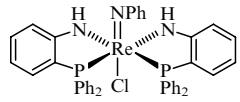
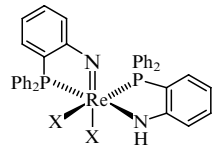
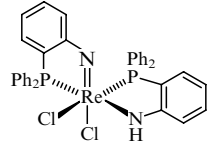
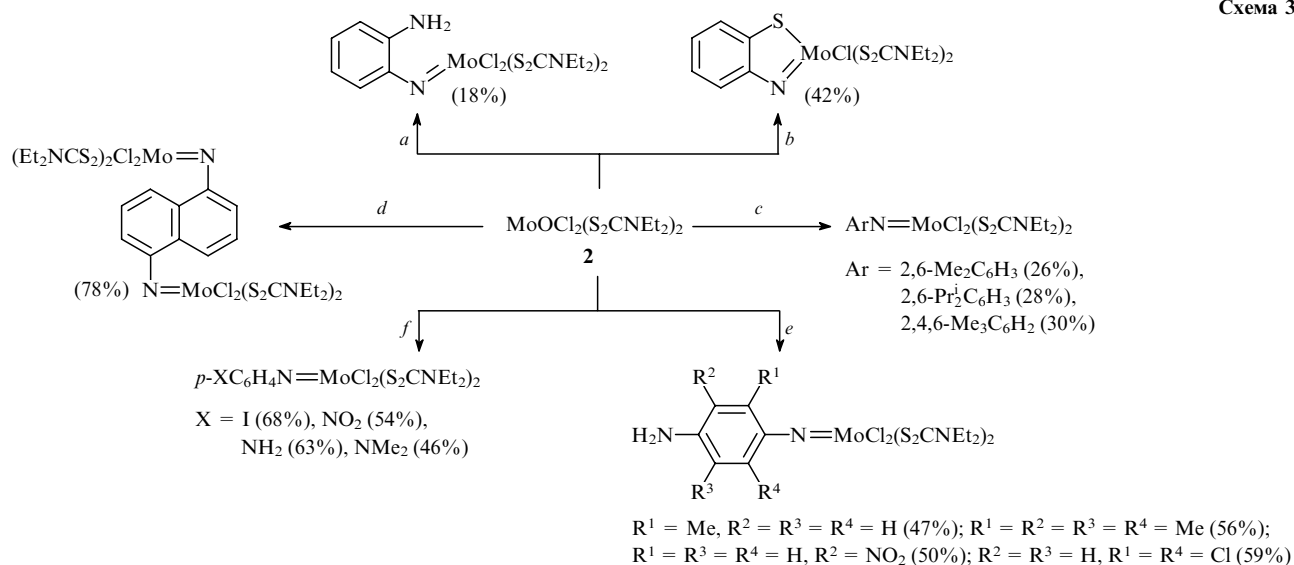
Исходное соединение	Амин (RNH ₂)	Продукт	Выход, %	Ссылки
ReOCl ₃ L ₂ L = PPhEt ₂ L = PPh ₃	PhNH ₂ 4-FcC ₆ H ₄ NH ₂ 2-XC ₆ H ₄ NH ₂ (X = NH ₂ , 2-NH ₂ -3-HOC ₆ H ₃ , 2-NH ₂ -3-MeC ₆ H ₃)	RN=ReCl ₃ L ₂ R = Ph R = 4-FcC ₆ H ₄ R = 2-XC ₆ H ₄	— 44 61–77	93 94 95
L ₂ =  R' = Ph R' = C ₆ H ₄ Cl-4	PhNH ₂ 4-ClC ₆ H ₄ NH ₂	R = Ph R = 4-ClC ₆ H ₄	65 70	96 96
L ₂ =  L ₂ = bipy	4-XC ₆ H ₄ NH ₂ (X = H, Cl, Me)	R = 4-XC ₆ H ₄	75–80	97
L ₂ =  X = O X = S	PhNH ₂ PhNH ₂	R = Ph R = Ph	65 79	98 99
ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂	2-HO ₂ CC ₆ H ₄ NH ₂ –EtOH (см. ^a)		59	100
	PhNH ₂		60	101
ReOX ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂ X = Cl, Br, I	2-Ph ₂ PC ₆ H ₄ NH ₂		69–83	102
(Bu ₄ ⁿ N)[ReOCl ₄]	2-Ph ₂ PC ₆ H ₄ NH ₂		81	102

Схема 3

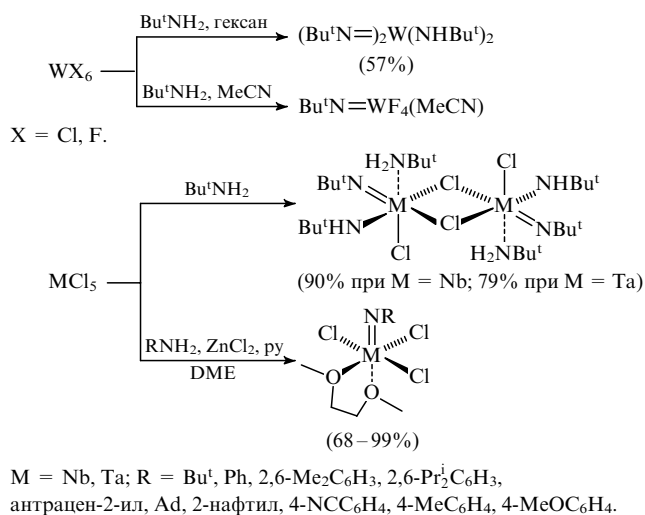
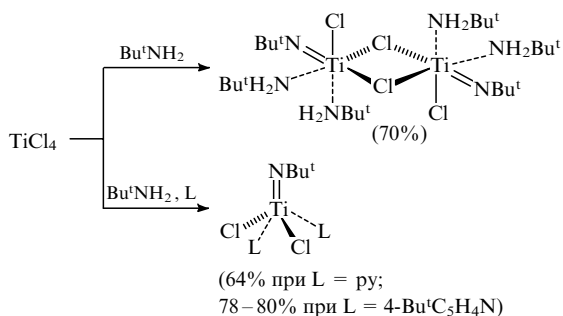


$a - o\text{-}H_2NC_6H_4NH_2 \cdot 2HCl - Et_3N$; $b - o\text{-}H_2NC_6H_4SH - Et_3N$; $c - ArNH_2 - Bu^tLi$; $d - 1,5\text{-(H}_2N)_2C_{10}H_6$;
 $e - p\text{-(H}_2N)_2C_6R^1R^2R^3R^4$; $f - p\text{-}XC_6H_4NH_2$.

индивидуальный подбор условий. Так, при использовании стерически затрудненных *орто*-замещенных анилинов $o\text{-}NH_2C_6H_4NH_2$ и $o\text{-}HSC_6H_4NH_2$ реакцию проводят в присутствии триэтиламина (схема 3, пути a, b).^{111, 112} В случае стерически затрудненных анилинов реакция приводит к желаемым продуктам оксо-имидного метатезиса только в присутствии сильного основания Bu^tLi (схема 3, путь c).¹¹³ В то же время имидо-дезоксигенирование комплекса **2** под действием различных *п*-фенилендиаминов, 1,5-бис(диметиламино)нафталина и *пара*-замещенных анилинов может протекать в отсутствие каких-либо вспомогательных реагентов (схема 3, пути $d-f$).¹¹⁴

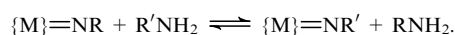
Комплекс $Tr'W(=NPh)(CO)I$ (Tr' — трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)борат) получен в результате имидо-дезоксигенирования соединения $Tr'W(O)(CO)I$ под действием анилина в отсутствие других реагентов.¹¹⁵ Для металлов подгрупп титана и ванадия такие реакции неизвестны, что связано с более высокой оксофильностью этих элементов.

Имидо-дегалогенирование (замена атомов галогена на имидную функцию) галогенидов переходных металлов первичными аминами широко используется в синтезе имидных комплексов. При взаимодействии аминов с гомолептическими галогенидами некоторых металлов 4–6 групп, например с $TiCl_4$,^{116–118} $NbCl_5$,^{77, 119–121} $TaCl_5$,^{77, 120} WX_6 ($X = F, Cl$),^{122, 123} обычно образуются димерные имидные комплексы, однако проведение реакции в присутствии *п*-донорных соединений (ру, $4\text{-}Bu^tC_5H_4N$, MeCN, диметоксиэтана (DME) и др.) позволяет получать моноядерные комплексы.



Для препаративного синтеза имидных комплексов успешно используются и разнообразные гетеролептические хлориды переходных металлов. Примеры имидных комплексов, полученных имидо-дехлорированием гетеролептических хлоридов металлов первичными аминами, представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что для синтеза некоторых из них можно с таким же успехом использовать имидо-дегалогенирование триметилсилиламинами (см. раздел II.1.в, табл. 5).

Удобным препаративным методом синтеза арилимидных комплексов переходных металлов 4–6 групп является переимидирование с помощью различных анилинов. Метод основан на равновесном замещении одних имидных лигандов другими.



В качестве исходных соединений лучше всего использовать *трет*-бутилимидные комплексы, поскольку в этом случае смещение равновесия в сторону образования продукта замещения легко достигается путем удаления из реакционной смеси легкокипящего *трет*-бутиламина. Данный метод

Таблица 2. Синтез имидных комплексов переходных металлов 4–8 групп методом имидо-дехлорирования первичными аминами.

Исходное соединение	M	Ag или X	R в RNH ₂	Продукт	Выход, %	Ссылки
	Mo	H, Me, Pr ⁱ	Bu ^t , Pr ⁱ , Pr ⁿ , Ph, 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃		36–83	124–126
	W	CH ₂ Cl	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃		65	127
		H	Bu ^t		35	124
		Me	Bu ^t		70	125
		CH ₂ Cl	Bu ^t		70	127
	Mo		Bu ^t , Pr ⁱ , C ₆ F ₅ , 2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃		39–75	128, 129
	W		Bu ^t , Pr ⁱ , C ₆ F ₅ , 2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃		45–70	129, 130
	Re		Me		65	131
			Bu ^t		56	131
			Pr ⁱ		70	132
	V	4-MeC ₆ H ₄	Bu ^t , 4-XC ₆ H ₄ (X = H, Me, Cl, OMe)		54–69	133
	Ru	4-Bu ^t C ₆ H ₄	4-XC ₆ H ₄ (X = H, Me, Cl, I)		40–75	15
	Nb	2,4,6-Pr ₃ ⁱ C ₆ H ₂	Bu ^t		59	134
	Ta	2,4,6-Pr ₃ ⁱ C ₆ H ₂	Bu ^t		53	134
		2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃ (Ar), 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ (Ar')	4-MeC ₆ H ₄ , 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , 2-Bu ^t C ₆ H ₄		—	135

открыл доступ к самым разнообразным арилимидным комплексам титана (табл. 3).

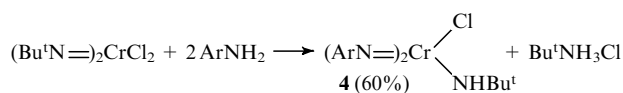
Переимидирование аминами успешно применяется и для синтеза арилимидных комплексов других металлов. Впервые этот метод был использован для синтеза фенилимидных комплексов ванадия **3**.^{143, 144}



R = SiMe₃ (53%), Et (22%), Bu^t (69%).

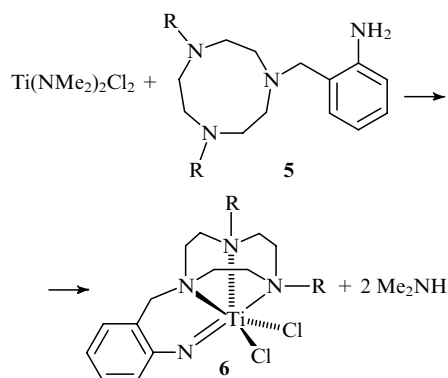
Он оказался особенно удобным для синтеза несимметричных бисимидных комплексов. Так, действием одного эквивалента C₆F₅NH₂ или 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃NH₂ на симметричный бисимидный комплекс (Bu^tN=)₂MoCl₂(DME) с высокими выходами (>90%) были получены соответствующие комплексы (Bu^tN=)(RN=)MoCl₂(DME) (R = C₆F₅, 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃), содержащие два различных имидных лиганда.^{145, 146}

При взаимодействии комплекса (Bu^tN=)₂CrCl₂ с двумя эквивалентами 2,6-диизопропиламина образуется бис(арилимидный) комплекс **4**.¹⁴⁷



Ar = 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃.

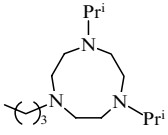
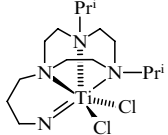
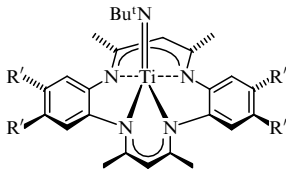
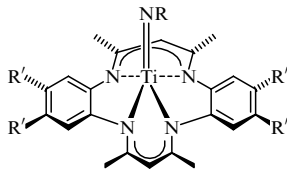
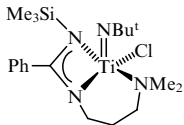
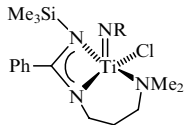
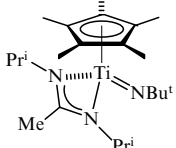
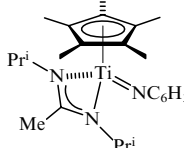
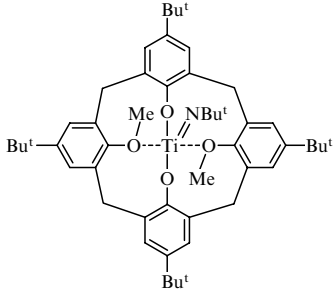
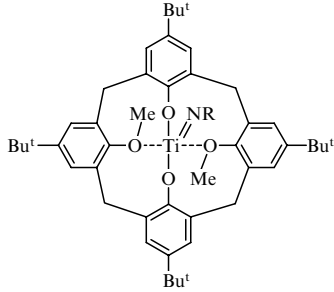
В реакции имидирования аминами могут быть использованы и другие металлсодержащие соединения, например диметиламидные, карбеновые и σ-алкильные комплексы переходных металлов. Так, при взаимодействии диамидного комплекса титана Ti(NMe₂)₂Cl₂ с амином **5** был получен хелатный имидный комплекс **6**.¹⁴⁸

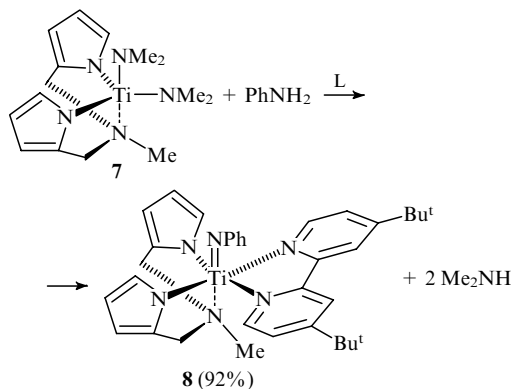


R = Me (58%), Prⁱ (64%).

Аналогичным обменом NMe₂-лигандов в полиамидном комплексе титана **7** получен имидный комплекс **8**, в котором одновременно присутствуют три типа связей металл–азот.¹⁴⁹

Таблица 3. Синтез имидных комплексов титана методом переимидирования аминами.

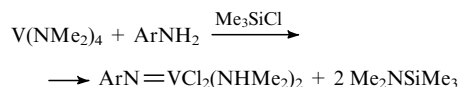
Исходное соединение	R в RNH ₂	Продукт	Выход, %	Ссылки
Bu ^t N=TiCl ₂ (py) ₃	Ph, 4-MeC ₆ H ₄ , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃	RN=TiCl ₂ (py) ₃	36–86	118
	4-Me ₃ SiOC ₆ H ₄		77	136
	4-NH ₂ C ₆ Me ₄		91	137
Bu ^t N=TiCl ₂ (py) ₃			74	138
Bu ^t N=TiCl ₂ (TMEDA)	2-Bu ^t C ₆ H ₄	2-Bu ^t C ₆ H ₄ N=TiCl ₂ (TMEDA)	—	116
	4-XC ₆ H ₄ (X = H, Me, NO ₂ , NMe ₂)		75–95	139
(R' = H, Me)				
	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , C ₆ F ₅		90–93	140
	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃		> 95	141
	4-MeC ₆ H ₄ , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃ , 4-FcC ₆ H ₄		84–100	142



L — 4,4'-бис(*трет*-бутил)-2,2'-бипиридил.

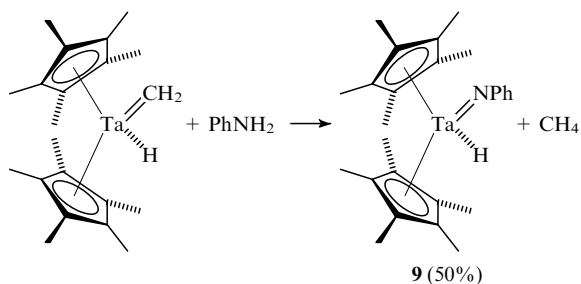
Имидо-дезамидирование гомолептических диметил-амидных комплексов ниобия и тантала M(NMe₂)₅ под дейст-

вием аминов — удобный метод синтеза смешанных имидо-амидных комплексов этих металлов (RN=)M(NMe₂)₃ (R = Bu^t, 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃; M = Nb (79%), Ta (86%)).^{150, 151} Комбинируя процессы имидо-дезамидирования и хлоро-дезамидирования гомолептического комплекса V(NMe₂)₄ в режиме «one-pot» реакции, удалось получить серию d¹-комплексов ванадия.^{152, 153}



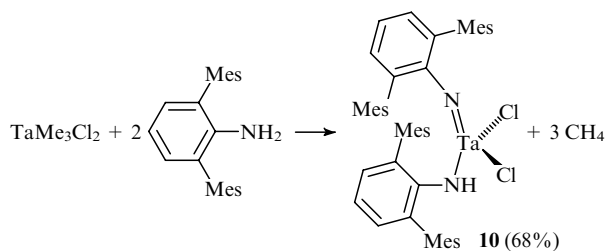
Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (79%), 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃ (88%), 2,6-Cl₂C₆H₃ (96%), Ph (80%), C₆F₅ (73%).

Известны примеры замещения метиленового лиганда в карбеновых комплексах под действием первичных аминов. В частности, такой подход был использован при синтезе имидогидридного комплекса тантала 9.¹⁵⁴



(Комплекс **9** образуется с бóльшим выходом при окислительно-восстановительном имидировании комплекса ($\eta^5\text{-Cr}^*$)₂TaCl (см. раздел II.2.е, табл. 12).)

Имидоамидный комплекс тантала **10**, содержащий стерически затрудненные арильные радикалы, удалось получить путем имидо-дезалкилирования триметильного комплекса TaMe_3Cl_2 под действием 2,6-дизамещенного анилина.¹⁵⁵



6. Имидирование литиевыми производными первичных аминов

Амиды лития широко применяются для синтеза имидных комплексов переходных металлов. В табл. 4 приведены примеры имидирования разнообразных гомо- и гетеролептических галогенидов металлов 4 и 5 групп амидами лития. В синтезе имидных производных переходных металлов 6–9 групп амиды лития используются намного реже. Известно всего несколько примеров имидирования комплексов Os, Ru и Ir в низких степенях окисления литиевыми производными

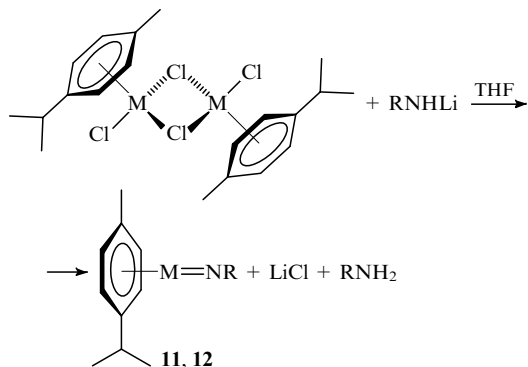
Таблица 4. Синтез имидных комплексов переходных металлов 4 и 5 групп методом имидо-дегалогенирования амидами щелочных металлов.

Исходное соединение	Реагенты	Продукт	Выход, %	Ссылки
$\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ (M = Zr, Hf)	ArNHLi (Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	$\text{ArN}=\text{M}(\text{NHAr})_2(\text{THF})_2$	85 (Zr), 49 (Hf)	156
	ArNHLi , THF (Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)		44	156
	ArNHLi (Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (для Zr, Hf); Bu ^t , Ph, 4-MeC ₆ H ₄ (для Ti))		93 (Zr) 60 (Hf) 87–94 (Ti)	157 157 158
	RNHLi (R = Bu ^t , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) или MesNHK (для Ti); 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHLi}$ (для Zr)		75–100 (Ti); 61 (Zr)	142 142
	ArNHLi , THF (Ar = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 4-MeC ₆ H ₄)		65	159
MCl_5 (M = Nb, Ta)	Bu ^t NHLi + Me ₂ NLi	$\text{Bu}^t\text{N}=\text{M}(\text{NMe}_2)_3$	20 (Nb) 40 (Ta)	150 160
TaCl ₅	Bu ^t ₃ SiNHLi		82	45
TaCl ₃ (NEt ₂) ₂ (OEt ₂)	ArNHLi , py (Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)		60	161

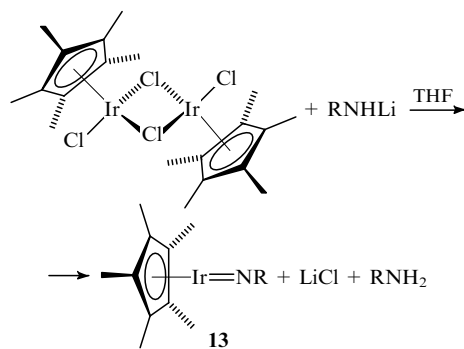
Таблица 4 (окончание).

Исходное соединение	Реагенты	Продукт	Выход, %	Ссылки
	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃ NHLi, THF		61	161
	MesNHLi, py		79	162
	Bu ^t NHLi		71	163
	RNHLi (R = Bu ^t , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃ , 2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-(2,4,6-Pr ₃ ⁱ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃)		64–85	46, 164, 165
	2,6-Pr ₂ ⁱ C ₆ H ₃ NHLi		31	166
	(Me ₃ Si) ₂ NLi		—	167
TaMe ₃ Cl ₂	2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃ NHLi		71	155

ряда стерически затрудненных аминов. В частности, путем имидо-дехлорирования аренхлоридов осмия^{168, 169} и рутения^{170, 171} или пентаметилциклопентадиенилхлоридов иридия^{172, 173} удалось получить необычные моноядерные d⁶-комплексы **11**–**13**.



11: M = Os; R = Bu^t (60%), 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃ (36%), 2,6-Me₂C₆H₃ (96%);
12: M = Ru; R = 2,4,6-Bu₃ⁱC₆H₂ (40%).



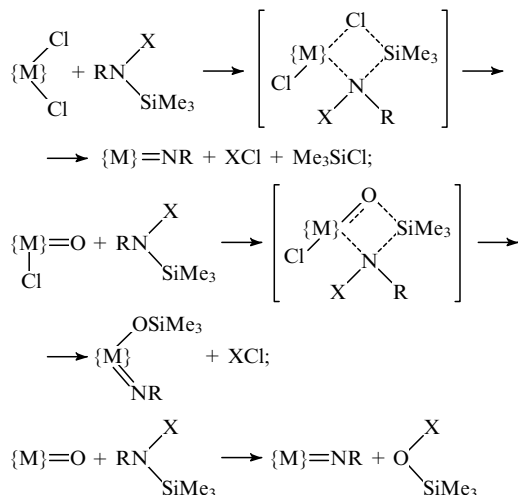
R = Bu^t (91%), 2,6-Me₂C₆H₃ (33%), Bu^tMe₂Si (90%),
 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃ (77%).

в. Имидирование триметилсилиламинами

Использование триметилсилильных производных первичных аминов — один из наиболее общих методов межмолекулярного имидирования. Известны два варианта проведения такого процесса: в первом из них используются готовые моно- или бис(триметилсилил)амины, а во втором — триметилсилильные производные аминов получают *in situ* при введении в реакцию трехкомпонентной системы RNH₂–Me₃SiCl–B (B — основание). В качестве основания может выступать либо исходный амин, либо другой амин (чаще

всего триэтиламин или пиридин), а в качестве металлосодержащего соединения — гомо- и гетеролептические галогениды металлов 4–6 групп, а также оксокомплексы металлов 5 и 6 групп, в том числе металлаты натрия или аммония. Образование имидных комплексов обусловлено термодинамически выгодным замещением атомов кислорода или хлора в исходных соединениях на имидные группы. В первом варианте наряду с целевыми комплексами образуются Me_3SiCl , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ или HCl (для связывания HCl в реакцию вводят основание) (схема 4).

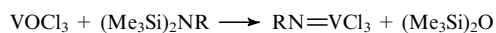
Схема 4



$X = \text{H}, \text{SiMe}_3$.

Имидо-дехлорирование хлоридов переходных металлов триметилсилиламинами протекает гладко и, как правило, дает продукты с хорошими выходами. Примеры имидных комплексов, полученных этим методом, представлены в табл. 5. Следует отметить, что использование в реакции имидо-дехлорирования первичных аминов (см. раздел II.1.а) и амидов лития (раздел II.1.б), как правило, дает сопоставимые результаты.

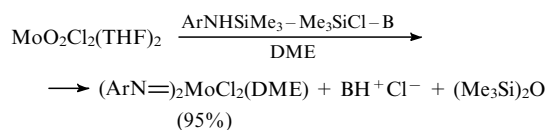
Другими часто используемыми исходными соединениями при имидировании силиламинами являются оксогалогениды переходных металлов 5 и 6 групп. Хронологически синтез имидных комплексов с использованием этих соединений является одним из наиболее ранних, поскольку оксогалогениды V, Cr, Mo и W — легкодоступные (коммерчески или синтетически) соединения. Имидирование может протекать с замещением как атомов кислорода, так и хлора. Первый имидный комплекс ванадия $\text{MeN}=\text{VCl}_3$ был получен имидо-дезоксигенированием VOCl_3 .¹⁸⁷ Позже таким путем был синтезирован фенилимидный аналог $\text{PhN}=\text{VCl}_3$.¹⁸⁸



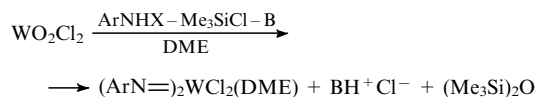
$R = \text{Me}$ (80%), Ph .

В противоположность этому реакция WOCl_4 с 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NHSiMe}_3$ в присутствии 2,2'-бипиридила идет с замещением атомов хлора и образованием оксоимидного комплекса 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{bipy})$.¹⁸⁵ Введение в реакцию триметилхлорсилана направляет ее по пути имидо-дезоксигенирования. Так, под действием триметилсилиламина атомы хлора в диоксидхлоридах хрома и молибдена замещаются на имидогруппу, в результате чего образуются силилоксимидные комплексы $(\text{RN}=\text{M}(\text{OSiMe}_3)_2)$ ($M = \text{Cr}$: $R = \text{Bu}^t$ (54%),^{123, 150} Ad (26%);¹⁸⁹ $M = \text{Mo}$: $R = \text{Bu}^t$ (93%), 1-норборнил (80%),^{123, 150} Me_3Si (60%)¹⁹⁰), тогда как при действии аминов или их моносилановых про-

изводных в сочетании с триметилхлорсиланом происходит имидо-дезоксигенирование.^{191–193}



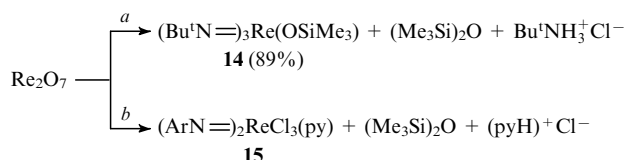
$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{B} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$.



Ar	X	B	Выход, %
2,6- $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$	H	2,6- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	70
	SiMe_3	2,6- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	64
2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	H	Et_3N	91

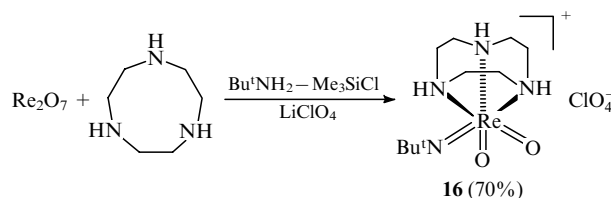
Следует отметить, что диимидомолибдендихлориды удобнее получать непосредственно из молибдата натрия или аммония (см. ниже).

Известны примеры синтеза имидных комплексов действием силиламинов на оксиды переходных металлов. Так, комплекс $(\text{Bu}^t\text{N}=\text{Cr}(\text{OSiMe}_3)_2)$ — ключевое соединение в химии имидных d^0 -комплексов хрома — может быть получен имидо-дезоксигенированием оксида хрома(VI) силиламином $\text{Bu}^t\text{NHSiMe}_3$ (выход < 30%).¹⁵⁰ Оксосилил-оксид рения $\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)$ в реакции с тремя эквивалентами $\text{Bu}^t\text{NHSiMe}_3$ дает трисимидный комплекс $(\text{Bu}^t\text{N}=\text{Re}(\text{OSiMe}_3)_3)$ (**14**) с выходом 64%.¹⁹⁴ Комплекс **14** образуется также при обработке оксида рения(VII) *трет*-бутиламина в присутствии триметилхлорсилана.¹⁹⁵ Введение в реакцию ароматических аминов в сочетании с Me_3SiCl и пиридином позволяет получить комплексы **15** другого состава.



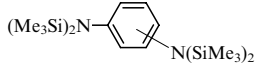
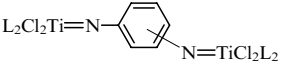
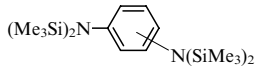
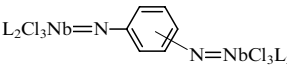
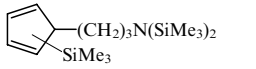
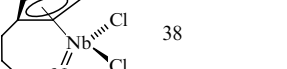
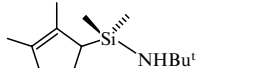
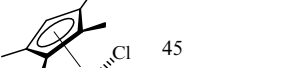
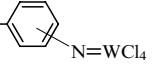
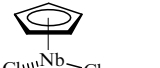
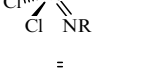
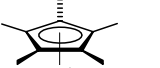
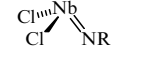
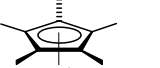
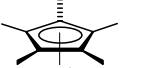
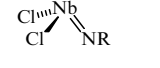
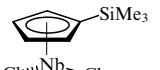
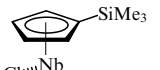
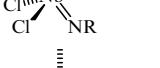
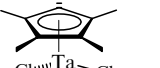
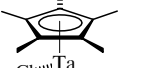
$a = \text{Bu}^t\text{NH}_2 - \text{Me}_3\text{SiCl}$; $b = \text{ArNH}_2 - \text{Me}_3\text{SiCl} - \text{py}$;
 $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (83%), 2,6- $\text{Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3$ (76%).

Путем последовательного добавления к оксиду рения(VII) *трет*-бутиламина, триметилхлорсилана, 1,4,7-триазаиклонона и перхлората лития удалось получить катионный оксоимидный d^0 -комплекс рения **16**.¹⁹⁶



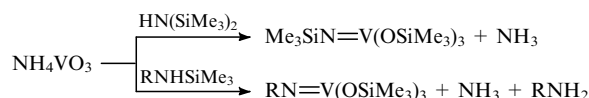
Реакция тетраоксида осмия с $\text{Bu}^t\text{NHSiMe}_3$ приводит в зависимости от количества последнего либо к диоксидимидному $(\text{Bu}^t\text{N}=\text{Os})_2\text{OsO}_2$,¹⁹⁷ либо к тетраимидному $(\text{Bu}^t\text{N}=\text{Os})_4\text{Os}$ комплексам осмия.¹⁹⁸ Следует отметить, что аналогичная реакция с триметилсилиланилинами протекает как окислительно-восстановительный процесс (см. раздел II.2.д).

Таблица 5. Синтез имидных комплексов переходных металлов 4–6 групп методом имидо-дегалогенирования триметилсилиламинами.

Исходное соединение	Амин	Сопутствующий реагент (L)	Продукт	Выход, %	Ссылки
TiCl ₄	 (мета- и пара-изомеры)	4-Bu ^t C ₅ H ₄ N, TMEDA		72–86	137
	Bu ^t NHSiMe ₃	py	Bu ^t N=TiCl ₂ (py) ₃	50	79
NbCl ₅	 (орто-, мета- и пара-изомеры)	4-Bu ^t C ₅ H ₄ N, MeCN		88–90	137
		—	 38	174	
	Bu ^t NHSiMe ₃	PMe ₃	Bu ^t N=NbCl ₃ (PMe ₃) ₂	—	119
	4-Me ₃ SiC ₆ H ₄ N(SiMe ₃) ₂	MeCN	4-Me ₃ SiC ₆ H ₄ N=NbCl ₃ (MeCN) ₂	96	175
TaCl ₅	4-Me ₃ SiOC ₆ H ₄ N(SiMe ₃) ₂	MeCN	4-Me ₃ SiOC ₆ H ₄ N=NbCl ₃ (MeCN) ₂	87	136
	HN(SiMe ₃) ₂	py	Me ₃ SiN=TaCl ₃ (py) ₂	71	176
	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	THF	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=TaCl ₃ (THF) ₂	82	177
		—	 45	39	
TaX ₅ (X = Cl, Br)	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	TMEDA, DME, THF, py	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=TaX ₃ L ₂	29–82	178
MoCl ₅	2-NCC ₆ H ₄ N(SiMe ₃) ₂	MeCN	2-NCC ₆ H ₄ N=MoCl ₃ (MeCN) ₂	65	179
WCl ₆	2-NCC ₆ H ₄ N(SiMe ₃) ₂	—	[2-NCC ₆ H ₄ N=WCl ₄] ₂	91	179
	Me ₃ SiHN-  -NHSiMe ₃ (орто- и пара-изомеры)	—	Cl ₄ W=N-  -N=WCl ₄	79, 90	180
	Bu ^t NHSiMe ₃	—	 R = Bu ^t	78	181
	MeN(SiMe ₃) ₂	—	 R = Me	60	181
	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	—	 R = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	81	181
	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	Me ₂ C ₅ H ₃ N	 R = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	46.5	182
	MeN(SiMe ₃) ₂	—	 R = Me	60	181
	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	—	 R = 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃	77	181
	4-Me ₃ SiC ₆ H ₄ NHSiMe ₃	—	 R = SiMe ₃	90	175
	RNHSiMe ₃ (R = SiMe ₃ , 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)	—	 R = SiMe ₃ , 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	89	183
	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	—		72	181
RN=WCl ₄ (THF) (R = 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃)	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHSiMe ₃	THF	(2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=)WCl ₂ (THF) ₂	87	184
(PhN=WCl ₄) ₂	4-MeC ₆ H ₄ NHSiMe ₃	bipy	(PhN=)(4-MeC ₆ H ₄ N=)WCl ₂ (bipy)	—	185
(PhN=W(OEt) ₂ Cl ₂) ₂	Bu ^t NHSiMe ₃	bipy	(PhN=)(Bu ^t N=W(OEt) ₂ (bipy))	—	186

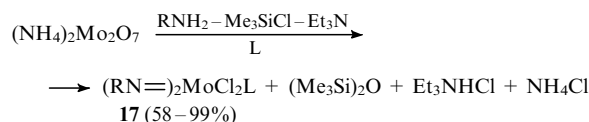
Для синтеза имидных комплексов V, Mo и Re весьма удобно использовать их металлалаты, в частности NH₄VO₃, Na₂MoO₄, (NH₄)₂MoO₇ и NH₄ReO₄. Применение этих соединений открыло доступ к широкому кругу имидных про-

изводных. Так, ванадат аммония при взаимодействии с силиламинами дает имидотриметилсилилоксидные комплексы.^{143, 199}



R = Prⁱ, Bu^t (72%).

Шрок^{200,201} разработал общий метод синтеза бисимидных комплексов молибдена **17** (L = DME: R = Bu^t, C₆F₅, Ph, 2-Bu^tC₆H₄, 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, 2,6-Me₂C₆H₃, 4-Br-2,6-Prⁱ₂C₆H₂, 4-CN-2,6-Prⁱ₂C₆H₂, 3,5-Me₂C₆H₃, 2-PrⁱC₆H₄, 2-CF₃C₆H₄, Ad, 2-(CH₂=CHCMe₂CH₂CH₂)C₆H₄ (см.²⁰²); L = py: R = 2-PhC₆H₄), основанный на «one-pot» реакции между молибдатом аммония и двумя эквивалентами первичного амина, протекающей в присутствии триметилхлорсилана и триэтиламина в координирующем растворителе L (обычно в 1,2-диметоксиэтаноле).

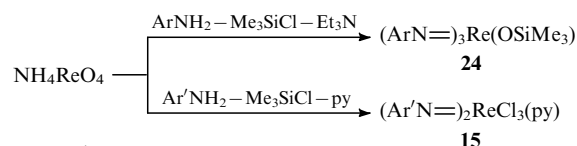


L = DME, py.

Гибсон и др.²⁰³ не меняя стратегию синтеза в целом, предложили использовать молибдат натрия вместо молибдата аммония. В работах^{204–213} продемонстрированы широкие синтетические возможности такого подхода. Исходя из Na₂MoO₄, были получены оксоимидные (**18**) (R = Ad,²⁰⁴ 2,4,6-Ph₃C₆H₂,²⁰⁵ C₆F₅ (см.²⁰⁶)) (схема 5, путь *a*) и бисимидные (**17**) комплексы (R = 2,6-Et₂C₆H₃,²⁰⁷ 4-Fc-2,6-Prⁱ₂C₆H₂, 4-(Fc≡C)-2,6-Prⁱ₂C₆H₂,²⁰⁸ 2-Bu^tC₆H₄, 2-Me-6-PrⁱC₆H₃,²⁰⁹ 2-NCC₆H₄,²¹⁰ 2,5-Cl₂C₆H₃, 2,6-Cl₂C₆H₃ и 2,4,6-Cl₃C₆H₂ (см.²⁰⁶)) (схема 5, путь *b*) соответственно. На легкость протекания имидо-дезоксигенирования заметное влияние оказывают стерический фактор и электронные эффекты заместителей в исходных анилинах. Так, реакция Na₂MoO₄ со стерически затрудненным 2,4,6-трифениланилином не позволяет ввести больше одной имидной группы в координационную сферу молибдена.²⁰⁵ Реакция со слабонуклеофильным перфторанилином приводит к смеси бисимидного и оксоимидного продуктов с существенным преобладанием последнего. В ряду полихлорзамещенных ани-

линов выход целевых бисимидных комплексов уменьшается с уменьшением нуклеофильности исходного анилина, а 2,4,6-триброманилин в реакцию не вступает.²⁰⁶ Введение в реакцию двух различных аминов позволяет получать несимметричные димидомолибдендихлориды **19** (R = Bu^t; R' = C₆F₅,¹⁴⁵ 2,6-Prⁱ₂C₆H₃,^{146,204} R = Ad, R' = C₆F₅ (см.¹⁴⁵)) (схема 5, путь *c*). По данной методике с использованием Na₂MoO₄ были синтезированы и некоторые хелатные бисимидные комплексы молибдена **20** (R = *o*-C₆H₄; X = CH₂, (CH₂)₂; R = CMe₂, X = CH₂)) (схема 5, путь *d*)^{211,212} и **21** (схема 5, путь *e*),²¹¹ а также первый комплекс молибдена на основе хирального (4*S*,5*S*)-4,5-ди(аминодифенил)метил-2,2-диметил-1,3-диоксолана (TADDAMIN) (комплекс **22**, схема 5, путь *f*).²¹³ Реакции молибдата натрия с антрахиноновой и анилин-2-сульфокислотой в аналогичных условиях протекают сложно с образованием соответственно моноанионного (**23a**) (R = C(O)OSiMe₃, X = C(O)O) и дианионного (**23b**) (R = SO₃[−][Et₃NH]⁺, X = SO₃) комплексов (схема 5, путь *g*), строение которых было подтверждено методом PCA.²¹⁰

Перренат аммония можно использовать для получения d⁰-комплексов рения различного состава. Так, реакция NH₄ReO₄ с 2,6-диизопропиланилином в присутствии триметилхлорсилана и триэтиламина приводит к трисимидному комплексу **24**.²¹⁴ Введение вместо триэтиламина избытка пиридина позволяет получить бисимидный комплекс **15**.¹⁹⁵



Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, Ar' = 2,6-Me₂C₆H₃.

г. Имидирование органическими изоцианатами

Метатезисное имирирование комплексов переходных металлов алкил- и арилизоцианатами получило весьма широкое распространение в синтетической практике. Изоцианаты используются главным образом для имирирования оксо-

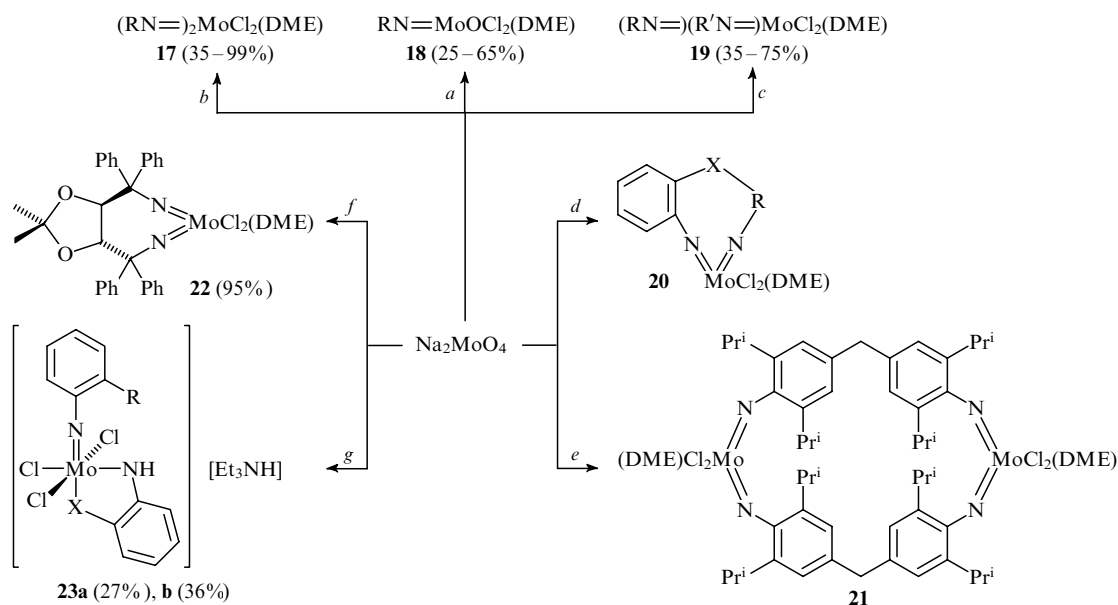


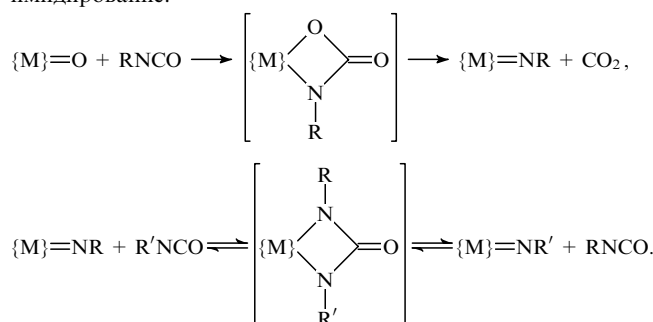
Схема 5

a — RNH₂ — Me₃SiCl — Et₃N; *b* — RNH₂ (2 экв.) — Me₃SiCl — Et₃N; *c* — (RNH₂ + R'NH₂) — Me₃SiCl — Et₃N; *d* — *o*-H₂NC₆H₄XC₆H₄NH₂ — Me₃SiCl — Et₃N; *e* — (4-H₂N-3,5-Prⁱ₂C₆H₂)₂CH₂ — Me₃SiCl — Et₃N; *f* — TADDAMIN — Me₃SiCl — Et₃N; *g* — *o*-H₂NC₆H₄XH — Me₃SiCl — Et₃N; R, R', X — см. в тексте.

Таблица 6. Синтез имидных комплексов переходных металлов 5–7 групп методом имидо-дезоксигенирования органическими изоцианатами.

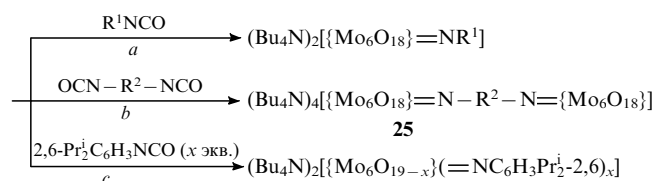
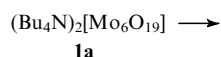
Исходное соединение	R в RNCO	Продукт	Выход, %	Ссылки
VOCl ₃	4-XC ₆ H ₄ (X = H, Me, CF ₃ , OMe, Cl, Br, F), 2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃	RN=VCl ₃	84 (X = Me) 99	219–222 221
VOCl ₃	4-OCNC ₆ H ₄	Cl ₃ V=NC ₆ H ₄ N=VCl ₃	84	223
WOCl ₄	Me, Et, Pr ⁱ , Bu ⁿ , Bu ^t , Cy, Ph, 4-MeC ₆ H ₄ , 2-PhC ₆ H ₄ , 2-Bu ^t C ₆ H ₇ , 2-C ₁₀ H ₇ , 2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃	(RN=WCl ₄) ₂	70–98	25, 193, 209, 224–227
WOCl ₄	4-OCNC ₆ H ₄	Cl ₄ W=NC ₆ H ₄ N=WCl ₄	—	228
WO ₂ Cl ₂	2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃	(RN=) ₂ WCl ₂ (DME)	64	193
MoO ₂ Cl ₂	Bu ^t , 2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃	(RN=) ₂ MoCl ₂	95	229, 230
ReOCl ₃ L ₂ (L = PPh ₃ , PEt ₂ Ph)	Ph	RN=ReCl ₃ L ₂	—	231, 232
ReOCl ₄	Ph	(RN=ReCl ₄) ₂	88	185

комплексов (например, оксогалогенидов переходных металлов 5–7 групп, табл. 6), иногда в качестве исходных соединений применяют имидные комплексы. В первом случае происходит метатезисное имидо-дезоксигенирование с выделением углекислого газа, во втором — равновесное переимидирование.



Реакции идут через образование четырехчленных метал-лациклических интермедиатов — *N,O*-карбаматов и *N,N'*-уреатов. *N,O*-Карбаматы экспериментально зафиксировать не удалось, а *N,N'*-уреаты в ряде случаев были выделены и охарактеризованы спектральными методами и рентгено-структурным анализом.^{215–218} В обоих случаях для достижения удовлетворительных выходов продуктов, как правило, требуется продолжительное кипячение исходных реагентов в высококипящих растворителях (ксилоле, толуоле, октане и др.), поэтому данный метод не пригоден для работы с термолабильными комплексами. Другим недостатком метода является токсичность органических изоцианатов.

При имидировании полиоксокомплексов этот метод позволяет вводить различное количество имидных групп в молекулу комплекса. Так, на примере полимолибдата **1a** показано, что, варьируя количество используемого в реакции изоцианата, можно ввести в анион от одной до пяти имидных групп.^{233, 234} Введение в реакцию с полимолибдатом **1a** ди-изоцианатов приводит к комплексам **25**, в которых два



a — R¹ = Buⁿ (56%), Cy (73%), Fc (19%);

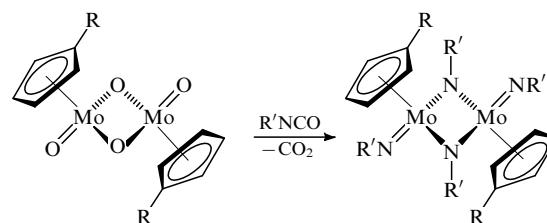
b — R² =  (80%),  (60%),  (60%);

c — *x* = 1–5 (20–86%).

полимолибдатных блока связаны мостиковыми диимидными лигандами.²³⁵ Подобные соединения могут быть получены также имидо-дезоксигенированием аминами, имино-фосфоранами или путем кросс-сочетания, причем выходы во всех случаях сопоставимые.

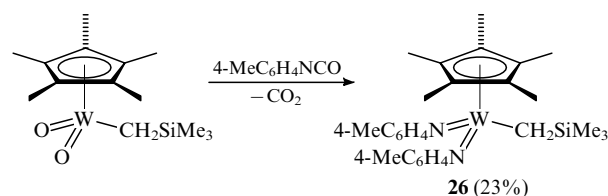
Введение в реакцию с триоксосилилоксидами технеция и рения трех эквивалентов 2,6-дизамещенных арилизоцианатов позволило заменить все атомы кислорода на имидную функцию и получить трисимидные d⁰-комплексы (RN=)₃M(OSiMe₃) (M = Tc: R = 2,6-Me₂C₆H₃ (61%), 2,6-Pr₂C₆H₃ (60%);²³⁶ M = Re: R = 2,6-Me₂C₆H₃ (82%), 2,6-Pr₂C₆H₃ (46%), 2,6-Cl₂C₆H₃ (79%)²³⁷).

Известны примеры успешного использования изоцианатов для синтеза имидных производных σ- и π-комплексов переходных металлов. В частности, сообщается о реакции биядерных циклопентадиенильных комплексов [(η⁵-RC₅H₄)MoO(μ-O)]₂ с арилизоцианатами. Данная реакция представляет редкий пример имидо-дезоксигенирования, протекающего с замещением как терминальных, так и мостиковых атомов кислорода в исходном соединении.^{238–240}

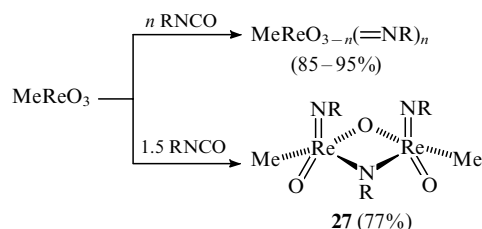


R = H: R' = Ph (41%); R = Me: R' = Ph (26%), 4-MeC₆H₄ (10%); R = Prⁱ, R' = Ph (12%).

Сообщается также о синтезе бисимидного комплекса вольфрама **26**.²¹⁷

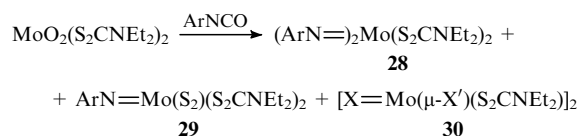


Исследование реакции триоксометильного комплекса рения MeReO₃ с арилизоцианатами показало, что варьируя соотношение исходных реагентов, можно получить продукты различной степени имидо-дезоксигенирования. Так, при добавлении к MeReO₃ одного, двух или трех эквивалентов арилизоцианата образуются моно-, бис- или трисимидные комплексы соответственно,^{131, 241} а при введении в реакцию полутора эквивалентов RNCO наблюдается образование биядерного комплекса **27**, содержащего терминальные и мостиковый имидные лиганды.



R = 2,6-Me₂C₆H₃, 2,6-Pr₂C₆H₃; n = 1–3.

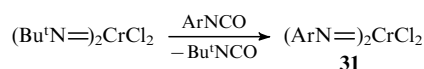
Выше отмечалось, что данный метод используется главным образом для имидирования термостабильных соединений. Имидо-дезоксигенирование соединений, например комплекса MoO₂(S₂CNEt₂)₂, под действием арилизоцианатов сопровождается термически индуцированной деструкцией диэтилдитиокарбаматной группы. В результате целевые бисимидные комплексы (ArN=)₂Mo(S₂CNEt₂)₂ (**28**) образуются с низкими выходами, сравнимыми с выходами побочных продуктов — имиодисульфидных (**29**) и различных биядерных (**30**) комплексов.^{242–246}



Ar = 2,6-Me₂C₆H₃, 2,6-Pr₂C₆H₃, 2,6-Cl₂C₆H₃; X, X' = NAr, O, S.

При использовании арилизоцианатов, не содержащих *орто*-заместителей, например фенол- и *n*-толилизотиоцианатов, продукты деструкции становятся доминирующими.

Имидные комплексы переходных металлов также могут вступать в реакцию переимидирования с изотиоцианатами, однако данный метод на практике реализуется редко, в отличие от переимидирования первичными аминами. Это обусловлено очень низкой скоростью протекания процесса и необходимостью использования высококипящих растворителей. Тем не менее данный подход является одним из немногих известных способов синтеза бис(арилимидных) d⁰-комплексов хрома **31**.²⁴⁷



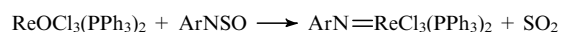
Ar = Mes (75%), 2,6-Me₂C₆H₃ (80%).

В процессе термолитического биядерного комплекса [(η⁵-C₅Me₅)Mo(=NPh)(μ-NPh)]₂ с избытком 4-MeC₆H₄NCO наблюдалось последовательное замещение двух фенилимидных групп на *n*-толилимидные, причем переимидированию подвергались только терминальные имидные группы, а мостиковые лиганды не затрагивались даже в условиях продолжительного нагревания (8 недель) с избытком исходного изотиоцианата.²⁴⁸

д. Имидирование *N*-сульфиниламинами

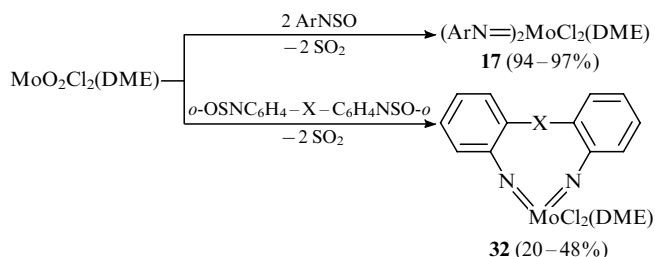
До недавнего времени возможности использования *N*-сульфиниламинов для синтеза имидных комплексов переходных металлов оставались практически неизученными. По характеру действия *N*-сульфиниламины аналогичны органическим изотиоцианатам, но они более доступны и более реакционноспособны в реакции имида-дезоксигенирования. Существенно то, что они эффективны в случае как электронодонорных, так и электроноакцепторных радикалов. Так, сульфенилпроиз-

водные ряда ариламинов легко имидируют комплекс ReOCl₃(PPh₃)₂ (см.²⁴⁹).§



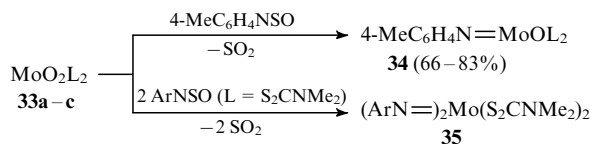
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Диоксомолибдендихлорид легко подвергается имида-дезоксигенированию под действием ряда галогензамещенных *N*-сульфиниламинов ArNSO с образованием соответствующих бисимидных комплексов **17**.^{206, 250} Данный подход был с успехом использован для синтеза хелатных бисимидных комплексов **32**,^{250, 251} строение которых подтверждено спектральными методами.

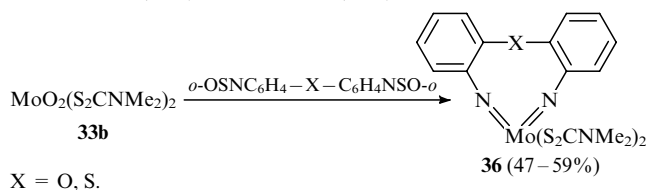


Ar = C₆F₅, 2,6-Cl₂C₆H₃, 2,4,6-Cl₃C₆H₂, 2,4,6-Br₃C₆H₂; X = O, S.

Благодаря высокой реакционной способности *N*-сульфиниламины могут эффективно использоваться для имидирования некоторых термолабильных комплексов, например диоксомолибденбис(диалкилдитиокарбаматов) (**33a,b**). При действии одного эквивалента *N*-сульфиниламинов на комплексы **33** реализуется монозамещение с образованием продуктов **34**,²⁵² а введение в реакцию двух эквивалентов *N*-сульфиниламинов или одного эквивалента *N*-сульфинилпроизводных некоторых диаминов позволяет получить продукты полного замещения (соединения **35** или **36** соответственно),^{251, 253} строение которых подтверждено спектральными методами.



L = S₂CNEt₂ (**33a**), S₂CNMe₂ (**33b**), асac (**33c**); Ar = 4-MeC₆H₄ (64%), 2,4,6-Cl₃C₆H₂ (86%), 2,4,6-Br₃C₆H₂ (73%).

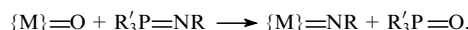


N-Сульфениламины способны вступать в реакцию переимидирования с имидными комплексами переходных металлов, однако она не имеет большой практической ценности вследствие малой скорости протекания. Так, только длительный термолит (не менее 40 ч) 2,6-диизопропил-*N*-сульфиниламинов и d⁰-комплекса хрома (Bu^tN=)₂Cr(OSiMe₃)₂ позволяет получить продукт переимидирования (2,6-Pr₂C₆H₃N=)₂Cr(OSiMe₃)₂ с хорошим выходом (72%).²⁵¹

§ Для имидирования комплекса ReOCl₃(PPh₃)₂ с таким же успехом можно использовать амины, изотиоцианаты, иминофосфораны и гидразины.

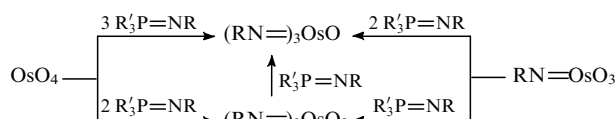
е. Имидирование иминофосфоранами

Иминофосфораны редко применяются в качестве имидирующих агентов. Отчасти это обусловлено их меньшей синтетической доступностью по сравнению с другими имидирующими агентами. Иминофосфораны легко вступают в реакцию имидо-дезоксигенирования с оксидами переходных металлов. Процессу оксо-имидного обмена благоприятствует образование фосфиноксидов наряду с соответствующими имидными комплексами.



Примеры имидных соединений, полученных с использованием данного синтетического подхода, приведены в табл. 7.

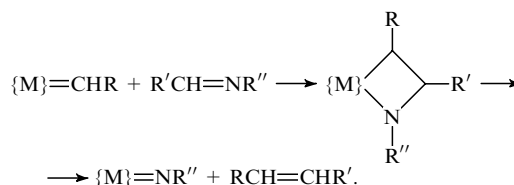
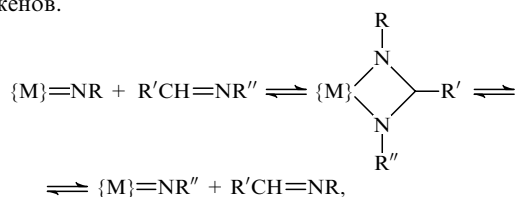
Существенным достоинством иминофосфоранов является то, что они позволяют имидировать оксиды металлов, обладающие ярко выраженными окислительными свойствами, без понижения высоких степеней окисления. Например, иминофосфораны $R'_3P=NR$ вступают в реакцию метатезиса с тетраоксидом или оксоимидами осмия, образуя бис- и трисимидные комплексы $(RN=)_2OsO_2$, $(RN=)_3OsO$ с сохранением d^0 -конфигурации металла.²



$R = Bu^t, Ad, CMe_2Et$; $R' = Bu^n, Ph$.

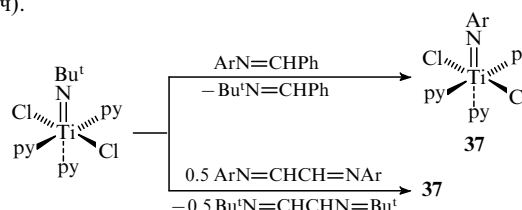
ж. Имидирование азометинами и 1,4-диазабута-1,3-диенами

Известны примеры образования имидных комплексов переходных металлов при действии азометинов на другие имидные или карбеновые комплексы этих металлов. В первом случае протекает процесс обратимого метатезисного переимидирования, во втором — процесс необратимого алкилден-иминного обмена с образованием имидных комплексов и алкенов.



Полагают, что оба процесса идут через промежуточное образование четырехчленных азаметаллациклов.^{29, 31} В частности, подтверждением такого механизма служит выделение и определение структуры 2,4-диазаметаллациклобутанового интермедиата, образовавшегося при действии $PhCH=NPh$ на цирконоцинимид $Cr_2Zr(=NBu^t)(THF)$.^{31, 262, 263}

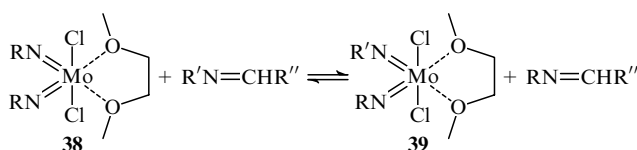
При изучении взаимодействия стехиометрических количеств комплекса $Bu^tN=TiCl_2(py)_3$ и оснований Шиффа $ArN=CHPh$ в условиях регистрации ЯМР и препаративного эксперимента установлено, что реакция нацело сдвинута в сторону образования арилимидного комплекса **37**,²⁶⁴ причем в случае стерически более затрудненного 2,6-диметилфенилимина имидо-иминный обмен протекает медленнее (процесс завершается лишь после 96 ч), чем в случае *n*-толилимина (4 ч).



$Ar = 4-MeC_6H_4, 2,6-Me_2C_6H_3$.

Аналогичный имидо-иминный метатезис осуществляется и при имидировании комплекса $Bu^tN=TiCl_2(py)_3$ 1,4-диазабута-1,3-диенами.²⁶⁵

В ходе имидо-иминного обмена между бисимидными комплексами молибдена **38** и различными азометинами, равновесие (когда соотношение исходного комплекса **38** и продукта **39** в реакционной смеси составляет 1:1) достигается относительно быстро (в течение ~20 ч) только при наличии алкильных радикалов у имидного лиганда (пример *a*), тогда как для арильных радикалов (пример *b*) такое соотношение достигается лишь за 18 сут.²⁹



a: $R = Bu^t, R' = Pr, R'' = Ph$; *b*: $R = 2,6-Pr_2C_6H_3, R' = Ph, R'' = Bu^t$.

Таблица 7. Синтез имидных комплексов переходных металлов 6–8 групп методом имидо-дезоксигенирования иминофосфоранами.

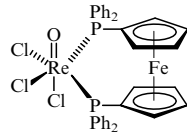
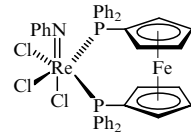
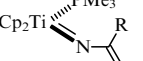
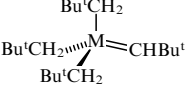
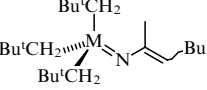
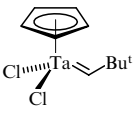
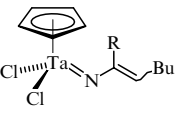
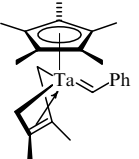
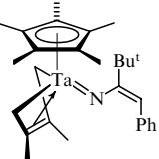
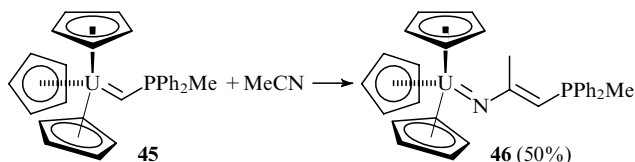
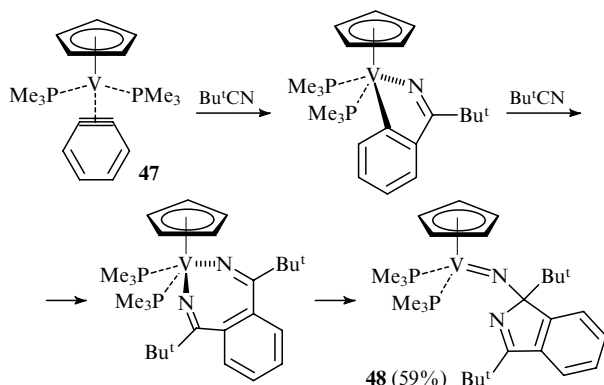
Исходное соединение	R в $RN=PR'_3$	Продукт	Выход, %	Ссылки
$(Bu^tN)_2[Mo_6O_{19}]$	4-MeC ₆ H ₄ , 4-(CH ₂ =CH)C ₆ H ₄	$(Bu^tN)_2[RN=\{Mo_6O_{18}\}]$	90	254, 255
$MoOCl_2(S_2CNEt_2)_2$	Ph	$PhN=MoOCl_2(S_2CNEt_2)_2$	60	256
$ReOCl_3(PPh_3)_2$	Ph, 4-MeC ₆ H ₄	$RN=ReCl_3(PPh_3)_2$	—	257, 258
$ReOCl_3(PPh_3)_2$	4-(Ph ₃ P=N)C ₆ H ₄	$(Ph_3P)_2Cl_3Re=N-C_6H_4-N=ReCl_3(PPh_3)_2$	—	259
	Ph		—	260
$Ru_2O_2(CH_2SiMe_3)_6$	SiMe ₃	$Ru_2(=NSiMe_3)_2(CH_2SiMe_3)_6$	38	261

Таблица 8. Синтез имидных комплексов переходных металлов с использованием нитрилов.

Исходное соединение	R в RCN	Продукт	Выход, %	Ссылки
	Bu ^t , Cy		—	271
 (M = Nb, Ta)	Me	 (E,Z-изомеры)	—	272
	Ph, Me	 (E,Z-изомеры)	60–61	273
	Bu ^t		48	274



Известны примеры реакций с участием двух молекул нитрила. Так, высокоспиновый d²-комплекс ванадия **47**, вступающая во взаимодействие с двумя эквивалентами нитрила пивалиновой кислоты, дает имидный комплекс **48**,[¶] в котором имидный лиганд содержит в качестве органического радикала 1,3-ди(*tert*-бутил)изоиндол-1-ил.²⁷⁶ Авторы полагают, что образование такого соединения происходит в результате двух последовательных стадий внедрения нитрила по связям металл — углерод с последующей перегруппировкой интермедиата в более стабильный продукт.



к. Имидирование имидами переходных металлов

В ряде работ была продемонстрирована возможность получения имидных комплексов переходных металлов путем равновесного метатезисного переноса имидного лиганда с одного металлокомплекса на другой. В подобный межкомплексный обмен могут вступать оксо-, карбеновые и имидные комплексы металлов 5–8 групп (схема 6).

¶ Строение комплекса **48** подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

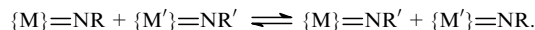
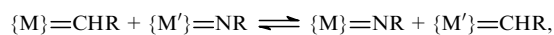
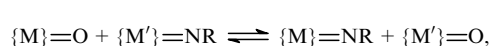
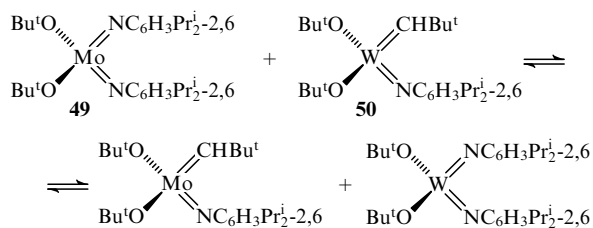


Схема 6

В реакциях, приведенных на схеме 6, равновесие смещено в сторону образования термодинамически более выгодных продуктов.

При оксо-имидном обмене имидная группа предпочтительнее связывается с более электронодефицитным металлом. Примеры имидных комплексов, полученных методом межкомплексного оксо-имидного обмена, приведены в табл. 9.

В реакцию метатезиса с имидными комплексами могут вступать карбены Широка, однако, в отличие от оксо-имидного метатезиса, такой подход малопривлекателен для препаративных целей из-за малой скорости реакции и трудности выделения желаемого продукта из равновесной смеси. Так, ЯМР-мониторинг реакции между тетраэдрическими бисимидным (**49**) и имидокарбеновым (**50**) комплексами молибдена и вольфрама показал, что при 60°C равновесие достигается только по истечении нескольких дней.²⁸⁰



В реакции алкилиден-имидного метатезиса между полусэндвичевыми комплексами тантала **51** и **52** для достижения

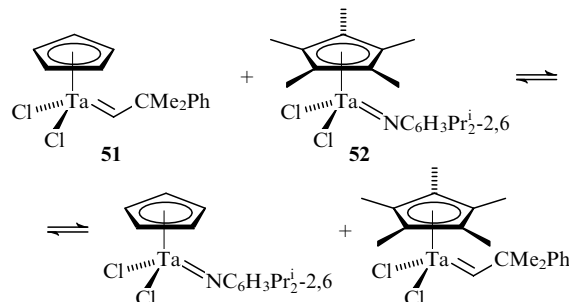
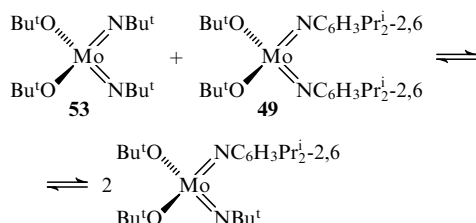


Таблица 9. Синтез имидных комплексов переходных металлов методом межкомплексного лигандного обмена.

Исходное соединение	Имидирующий комплекс	Продукт	Выход, %	Ссылки
VOCl ₃	RN=V(OSiMe ₃) ₃ R = Me ₃ Si R = Bu ^t	RN=VCl ₃	38 68	277 144
	 R = 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ R = Bu ^t		59 100	278 279
	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Mo(OBu ^t) ₂ 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Mo(OBu ^t) ₂	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Mo(OBu ^t) ₂	—	280
OsO ₄	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Mo(OBu ^t) ₂ 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Mo(OBu ^t) ₂	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=OsO ₄ 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=OsO ₄	83	281
 (R = CH ₂ SiMe ₃ , CH ₂ Bu ^t , CH ₂ CMe ₂ Ph)	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Ta(OBu ^t) ₃	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Ta(OBu ^t) ₃ 2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ N=Ta(OBu ^t) ₃	50–70	282

равновесия в пределах того же временного периода требуются более жесткие условия (120°C).

Показана также возможность равновесного имидо-имидного обмена между комплексами металлов 5 и 6 групп, однако и здесь отмечена низкая скорость протекания реакции. Так, симметричные бисимидные комплексы молибдена с *трет*-бутил- (53) и 2,6-дизопропилфенилимидными (49) лигандами медленно обмениваются имидными лигандами только при повышенной температуре ($K_{60^\circ\text{C}} = 25$), что обусловлено, по-видимому, стерическими причинами.²⁸⁰

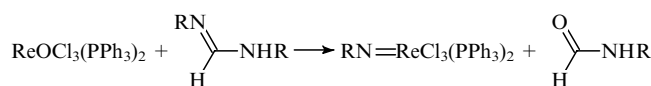


На скорость межкомплексного имидного обмена существенное влияние могут оказывать кислоты Бренстеда. Так, добавление (Et₂O)₂NB(C₆H₃(CF₃)₂-3,5)₄ в смесь комплексов 49 и 53 существенно ускоряет реакцию обмена ($K_{25^\circ\text{C}} = 95$, $k = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).²⁸³

л. Имидирование с использованием других азотсодержащих соединений

Известны примеры использования и некоторых других азотсодержащих соединений в качестве имидирующих агентов, в частности формамидинов, изоцианидов, иминоборанов.

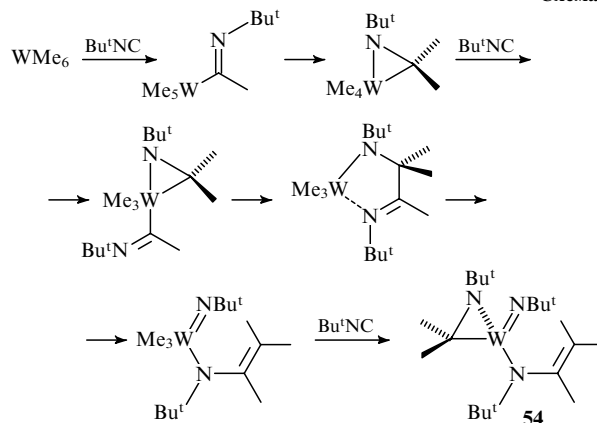
Так, формамидины имидируют оксокомплекс ReOCl₃(PPh₃)₂ с образованием соответствующих имидных комплексов RN=ReCl₃(PPh₃)₂.²⁸⁴ Необходимо отметить, что в этом случае выходы арилимидных комплексов рения ниже, чем при имидировании аминами и гидразинами.



R = Ph (40%), 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄ (33%), 4-MeC₆H₄ (36%).

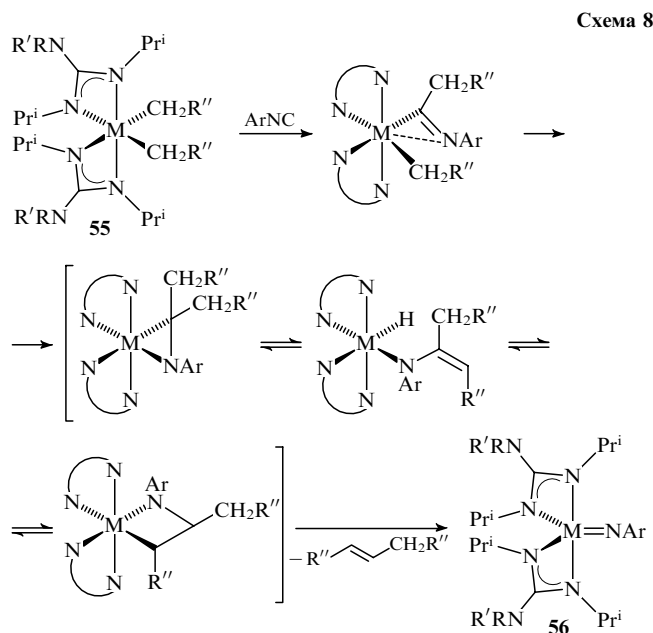
При действии на σ-алкильные комплексы металлов 4–6 групп изоцианидов происходит внедрение последних по связи металл–углерод с образованием азавинильных интермедиатов, которые могут внутримолекулярно перегруппировываться в имидные продукты. (В препаративном отношении эти реакции интереса не представляют, поскольку протекают сложно и их результат не всегда предсказуем.) В реакции могут участвовать от одной до трех молекул изоцианида. Так, гомолептический комплекс WMe₆ при действии трех эквивалентов *трет*-бутилизоцианида превращается в имидный комплекс 54, строение которого было подтверждено методом РСА. Авторы полагают, что данный продукт образуется в результате сложной последовательности стадий внедрения и перегруппировок (схема 7).^{285, 286}

Схема 7



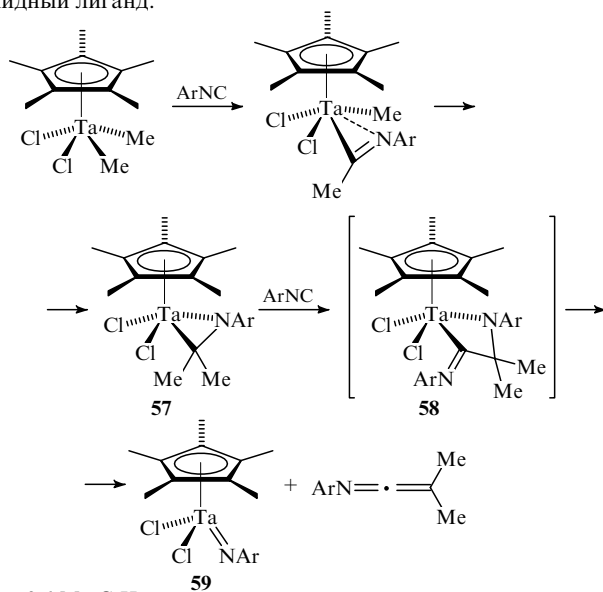
Описан пример формального замещения алкильных групп на арилимидную в гуанидинатных комплексах 55 при

действии одного эквивалента арилизоцианида.^{287, 288} Процесс образования имидных комплексов **56** объясняют перераспределением связей в промежуточном продукте внедрения изоцианида по связи металл – углерод (схема 8).



$M = \text{Ti, Zr}; R = R' = \text{Me}; R = \text{Pr}^i, R' = \text{H}; R'' = \text{Me, CH}_2\text{Ph};$
 $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

При действии 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$ на комплекс $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaMe}_2\text{Cl}_2$ также происходит внедрение изоцианида по связи металл – углерод с последующей миграцией другой метильной группы к электрофильному ацилимидо-льному атому углерода и образованием азатанталациклопропанового комплекса **57**, который удалось выделить и охарактеризовать спектрально.²⁸⁹ Данный комплекс легко вступает в реакцию с другой молекулой изоцианида, образуя термически нестабильный азатанталациклобутановый интермедиат **58**, который после отщепления арилкетенимина превращается в имидный комплекс **59** — формально продукт замещения двух метильных групп в исходном комплексе на имидный лиганд.

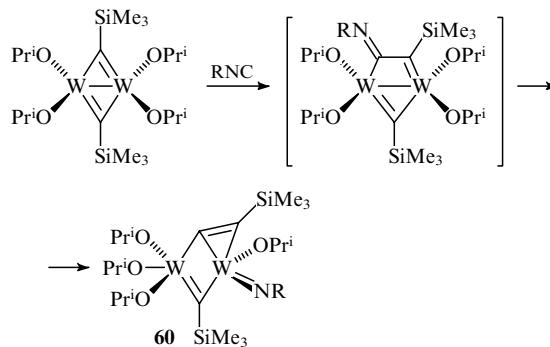


$\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

Следует отметить, что полусэндвичевый комплекс **59** и его аналоги могут быть легко получены более простыми

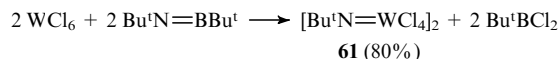
методами, например имидо-дегалогенированием тетрахло-рида $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4$ амидом лития или силиламинами.

Биядерный μ -бис(карбиновый) комплекс $[(\text{Pr}^i\text{O})_2\text{W}(\mu\text{-CSiMe}_3)_2]_2$ под действием алифатических или ароматических изоцианидов также претерпевает сложную серию внутримолекулярных превращений с образованием имидного комплекса **60**.²⁹⁰



$R = \text{Bu}^t, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3 (> 60\%).$

Имеются также примеры использования иминоборанов в качестве имидирующих агентов. Например, гексахлорид вольфрама подвергается имидо-дегалогенированию под действием иминоборана $\text{Bu}^t\text{B}=\text{NBu}^t$ с образованием димерного комплекса **61**.²⁹¹



Комплекс **61** и другие имидовольфрамтетрахлоридные комплексы могут быть получены и более простыми методами, например имидо-дегалогенированием гексахлорида вольфрама силиламинами и имидо-дезоксиенированием оксохлорида вольфрама изоцианатами.

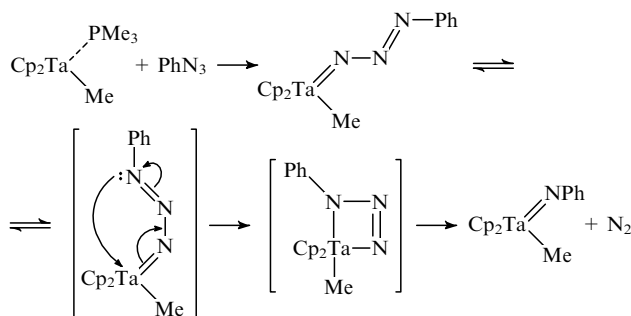
2. Имидирование металлокомплексов с изменением формальной степени окисления металла

а. Имидирование азидами

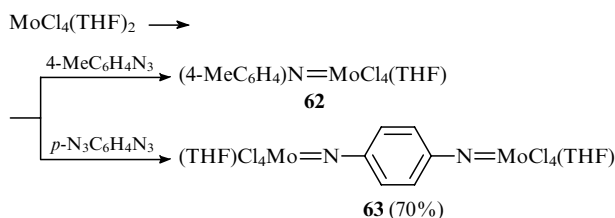
Имидирование металлокомплексов органическими азидами идет с увеличением формальной степени окисления металла и имеет наибольшую практическую ценность среди методов, относящихся к данной группе. Метод успешно используется для получения имидных производных самых разнообразных металлокомплексных соединений с C-, O-, S-, N- и P-лигандами. В качестве азидов применяют главным образом различные арил- и триалкилсилилазиды.

При изучении имидирования декаметилванадоцена фенилазидом $\text{Ph}-^{15}\text{N}=\text{N}=\text{N}$, содержащим изотопную метку, было найдено, что образующийся имидный комплекс содержит только меченый атом азота.^{292, 293} На этом основании было высказано предположение, что процесс идет через промежуточное образование аддукта металлокомплекса с азидом по внутреннему атому азота. Однако в ходе исследования реакции комплекса $\text{V}(\text{NAr})_2\text{I}$ ($R = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{Me}$, $\text{Ar} = 2\text{-F-5-MeC}_6\text{H}_3$) с MesN_3 удалось выделить и охарактеризовать с помощью PCA азидный комплекс $\text{MesN}=\text{N}-\text{N}=\text{V}(\text{NAr})_2\text{I}$ со связью $\text{V}=\text{N}$ по терминальному атому азота, который, как оказалось, легко превращается в имидный продукт $\text{MesN}=\text{V}(\text{NAr})_2\text{I}$ при мягком нагревании.²⁹⁴ Аналогичные результаты были получены в ходе изучения взаимодействия комплекса $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{TaMe}(\text{PMe}_3)$ с фенилазидом.^{295, 296} Кинетические исследования данной реакции с использованием изотопно меченных соединений свидетельствуют в пользу механизма, включающего первоначальную стадию образования комплекса с фенилазидом по терминальному атому азота и последующую экструзию азота (схема 9).

Схема 9



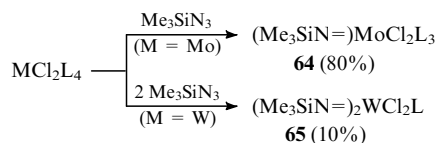
Хлориды переходных металлов в промежуточных степенях окисления — наиболее простые соединения, которые могут быть использованы при имидировании арилазидами. Так, мооядерный (**62**)²⁹⁷ и биядерный (**63**)²⁹⁸ комплексы молибдена получены действием соответствующих азидов на тетрахлорид молибдена.



Триметилсилилазид редко используется для имидирования хлоридов переходных металлов. Это связано с тем, что образующиеся триметилсилилимидохлориды, как правило,

лабильны и легко элиминируют триметилхлорсилан с образованием нитридных комплексов. Так, было найдено, что тетрахлорид ванадия вступает в реакцию с Me_3SiN_3 , образуя неустойчивый комплекс $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{VCl}_3$,²⁹⁹ который, как было показано отдельно,²⁷⁷ легко претерпевает элиминирование Me_3SiCl с образованием хлорнитрида ванадия.

Варьируя соотношения вводимых в реакцию дихлоридов молибдена (или вольфрама) и триметилсилилазида, можно получить лабильные комплексы **64** и **65** соответственно.³⁰⁰



M = Mo, L = PMe_3 ; M = W, L = PPH_2Me .

Органические азиды являются эффективными имидирующими агентами в реакциях с самыми разнообразными комплексами металлов, содержащими моно- и полидентатные O-, S-, N- и P-лиганды (табл. 10). Они также успешно используются для получения имидных производных металлоценов, карбеновых и σ -алкильных комплексов переходных металлов 4–9 групп (табл. 11).

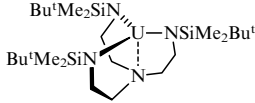
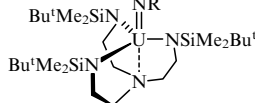
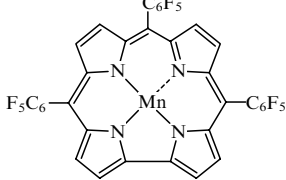
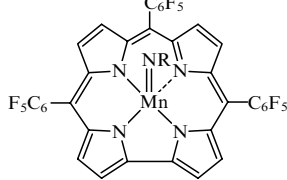
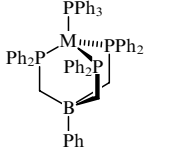
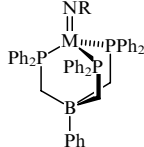
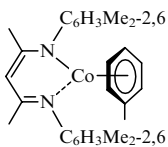
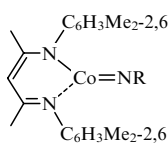
б. Имидирование азосоединениями, гидразинами и их производными

Азосоединения — типичные реагенты, имидирование которыми сопровождается увеличением формальной степени окисления металлов. Они могут использоваться в реакциях с различными мооядерными π -комплексами и биядерными

Таблица 10. Синтез имидных комплексов переходных металлов с использованием органилазидов.

Исходное соединение	R в RN_3	Продукт	Выход, %	Ссылки
$\text{Ti}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})(\text{TTP})$ (см. ^а)	Me_3Si	$\text{RN}=\text{Ti}(\text{TTP})$	38	158
$\text{Cr}(\text{TPP})$ (см. ^а)	$4\text{-XC}_6\text{H}_4$ (X = Me, Cl, I, MeO)	$\text{RN}=\text{Cr}(\text{TPP})$	60–65	19, 301
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	Ph	$(\text{RN}=\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2)$	50	302
$\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$4\text{-MeC}_6\text{H}_4$	$\text{RN}=\text{W}(\text{CO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	—	303
$\begin{array}{c} \text{MesN} \\ \diagup \\ \text{PMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{W} \cdots \text{PMe}_3 \\ \diagup \\ \text{MesN} \\ \diagdown \\ \text{PMe}_3 \end{array}$	Me_3Si , $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{Si}$	$\begin{array}{c} \text{MesN} \\ \diagup \\ \text{PMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{W}=\text{NR} \\ \diagup \\ \text{MesN} \\ \diagdown \\ \text{PMe}_3 \end{array}$	—	304
$\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_4$	Me_3Si	$\text{RN}=\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})_4$	—	305
	Me_3Si , Ph_3C		70 13	306 306
	Me_3Si		39	307

Таблица 10 (окончание).

Исходное соединение	R в RN ₃	Продукт	Выход, %	Ссылки
	Me ₃ Si		90	308
	Mes, 2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂		70–80	309
	4-MeC ₆ H ₄		M = Co 97 M = Fe 50	310 311
	Ad		50	312
[Os(TPP)] ₂ (см. ^a)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	(RN=) ₂ Os(TPP)	42	313
[Os(4-Cl-TPP)] ₂ (см. ^a)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	(RN=) ₂ Os(4-Cl-TPP)	58	314
[Ru(TPP)] ₂ (см. ^a)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	(RN=) ₂ Ru(TPP)		314

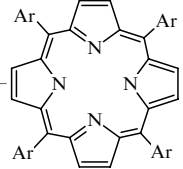
^a TPP, TTP, 4-Cl-TPP —  (Ar = Ph (TPP), 4-MeC₆H₄ (TTP), 4-ClC₆H₄ (4-Cl-TPP)).

Таблица 11. Синтез имидных производных металлоорганических соединений с использованием органилазидов.

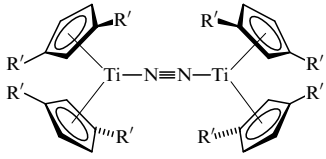
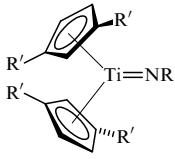
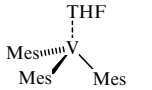
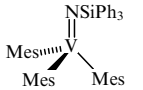
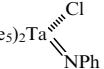
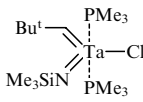
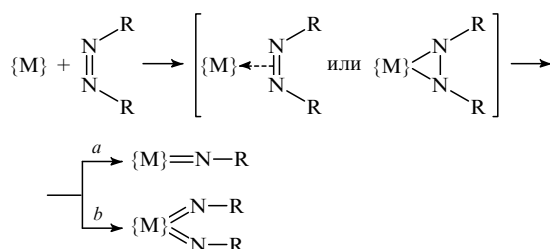
Исходное соединение	R в RN ₃	Продукт	Выход, %	Ссылки
	Me ₃ Si Mes		53 94	315 315
(R' = SiMe ₃) (η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ V	Ph, C ₆ F ₅ , 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 2-PhC ₆ H ₄	(η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ V=NR	39–70	292, 293, 316
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ V	SiPh ₃	(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ V=NSiPh ₃	80	317
	Ph ₃ Si		—	304
(η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ Ta 	Ph	(η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ Ta 	76	318
Bu ^t CH=TaCl(PMe ₃) ₄	Me ₃ Si		—	267

Таблица 11 (окончание).

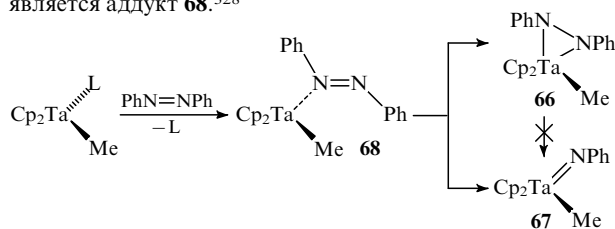
Исходное соединение	R в RN ₃	Продукт	Выход, %	Ссылки
	Ph Me ₃ Si		81–85 72	319, 320
	Ph Ad		84 71	321
(η ⁵ -MeC ₅ H ₄) ₃ U(THF)	Ph, Me ₃ Si	(η ⁵ -MeC ₅ H ₄) ₃ U=NR	50	322
(η ⁵ -MeC ₅ H ₄) ₃ U(THF)	3-C ₆ H ₄ N ₃ 4-C ₆ H ₄ N ₃		37 48	323 323
	4-MeC ₆ H ₄ , 4-MeOC ₆ H ₄		100	324
(Ar = Mes, 2,6-Me ₂ C ₆ H ₄)				

металлокомплексными соединениями. Механизм образования имидных производных из моноядерных комплексов до конца не ясен, однако считается, что процесс идет через образование η²-диазенового или диазаметаллациклопропанового интермедиата, в котором происходит активация N=N-связи с понижением ее кратности и который далее превращается в моно- (путь *a*) или бисимидный (путь *b*) комплекс (схема 10).^{321, 325–327}

Схема 10

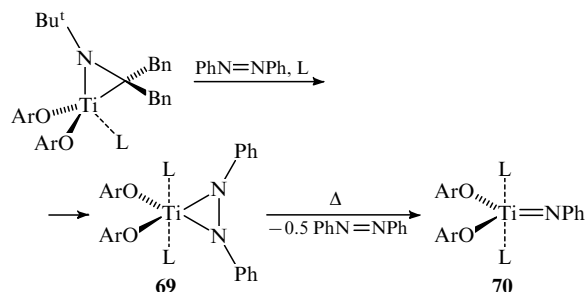


Однако известны примеры, когда имидирование протекает по иному механизму. Так, в ходе систематического изучения реакции комплекса Cr₂TaMeL с азобензолом рентгенографически было подтверждено образование диазаметаллациклопропанового продукта **66**, который не претерпевает превращения в имидный комплекс **67**. Изучив кинетику процесса, авторы предположили, что истинным интермедиатом на пути к имидному продукту **67** в данном случае является аддукт **68**.³²⁸



L = Cr₂Ta(S)Me, C₂H₄, PMe₃.

Найдено, что моноядерные бисимидные комплексы образуются по пути *b* только исходя из d⁴-комплексов, тогда как моноимидные продукты (путь *a*) получают, действуя азосоединениями на d²-комплексы. Так, под действием азобензола d²-комплекс (η²-Bu^tN=CN₂)Ti(OC₆H₃Prⁱ-2,6)₂L превращается в η²-азокомплекс **69**. Последний термически нестабилен и при нагревании переходит в d⁰-имидный комплекс **70**.³²⁵

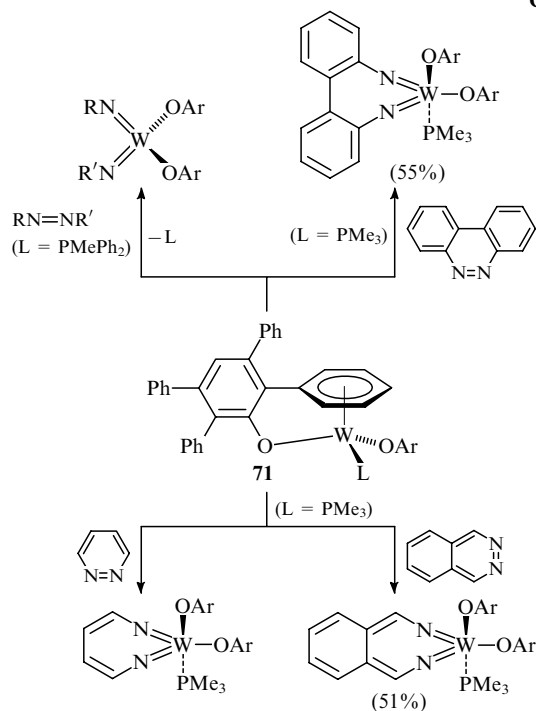


Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, L — 4-пирролидинопиридин.

d²-Комплекс (TTP)Ti(η²-EtC≡CEt) и азобензол, взятые в соотношении 2:1, взаимодействуют аналогичным образом. На первой стадии происходит замещение молекулы диэтил-ацетилена на азолиганд с образованием комплекса (TTP)Ti(η²-PhN=NPh), который был выделен и охарактеризован. На второй стадии азокомплекс вступает во взаимодействие с другой молекулой (TTP)Ti(η²-EtC≡CEt), превращаясь в моноимидный d⁰-комплекс (TTP)Ti=NPh.^{158, 326}

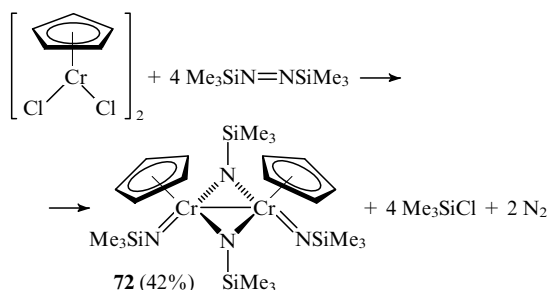
Изучено окислительное присоединение симметричных и несимметричных (в том числе циклических) азосоединений к d⁴-комплексу вольфрама **71** с образованием бисимидных d⁰-комплексов (схема 11), строение которых было подтверждено методом РСА.^{329, 330}

Схема 11

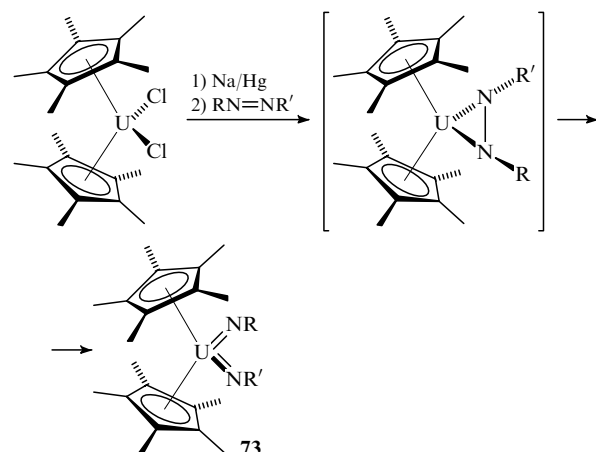


Ar = 2,3,5,6-Ph₄C₆H; L = PMe₃, PMePh₂; R, R' = Ph, 4-MeC₆H₄, Mes.

Реакция димерного d³,d³-комплекса [CpCrCl₂]₂ с четырьмя эквивалентами Me₃SiN=NSiMe₃ приводит к биядерному d¹,d¹-комплексу **72**, в котором, согласно рентгеноструктурному анализу, присутствуют как терминальные, так и мостиковые лиганды.³³¹



Двухстадийный метод синтеза симметричных и несимметричных бисимидных комплексов урана **73** основан на реакции соответствующих азосоединений с комплексом [(η⁵-C₅Me₅)₂UCl₂(NaCl)], который образуется *in situ* при вос-

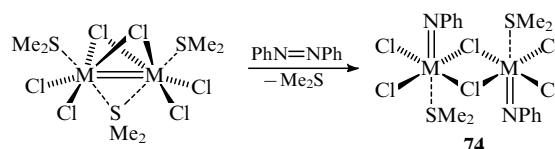


R = R' = Ph (92%); R = Ph, R' = SiMe₃ (70%).

становлении декаметилураноцендихлорида амальгамой натрия.³²¹

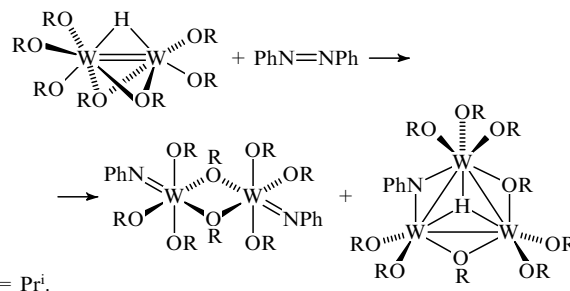
Комплексы **73** могут быть также получены путем имидирования комплекса (η⁵-C₅Me₅)₂UCl₂ азидами или дифенилгидразином.

Процесс имидирования биядерных комплексов, содержащих кратносвязанные атомы металлов, протекает иначе, чем имидирование моноядерных комплексов. Так, реакция азобензола с биядерными комплексами M₂Cl₆(SMe₂)₃ идет как метатезис кратных связей M=M и N=N с образованием димерных имидных комплексов **74**.^{332, 333}



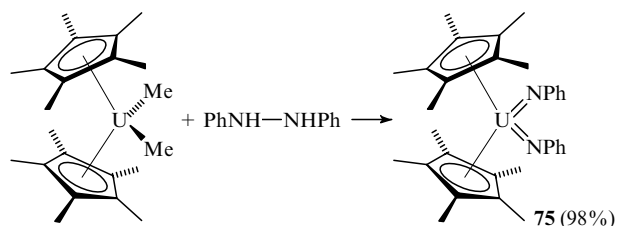
M = Nb (55%), Ta (58%).

Реакция азобензола с биядерными комплексами W₂(μ-H)(OPrⁱ)₇ и W₂(OPrⁱ)₆(py)₂,³³⁴ также имеющими кратные связи металл–металл, протекает более сложно, на что указывает образование смеси продуктов, в том числе и кластерной природы.

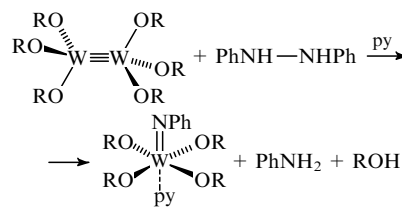


R = Prⁱ.

Имидирование производными гидразина обычно протекает как окислительно-восстановительный процесс. В тех случаях, когда в реакции присутствуют другие восстановители или происходит автоокисление гидразинов, возможно сохранение исходной электронной конфигурации металла (см. раздел II.1.3), однако чаще наблюдается увеличение его степени окисления. Так, окислительное имидирование комплексов переходных металлов производными гидразина можно проиллюстрировать на примере одностадийного синтеза диимидного комплекса **75**.³¹⁹

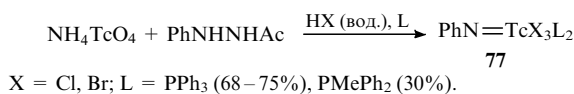


Процесс имидирования биядерного комплекса W₂(OCH₂Bu^t)₆ под действием 1,2-дифенилгидразина сопровождается окислительным расщеплением тройной связи металл–металл с образованием имидного комплекса **76**.³³⁴



R = CH₂Bu^t. **76** (59%)

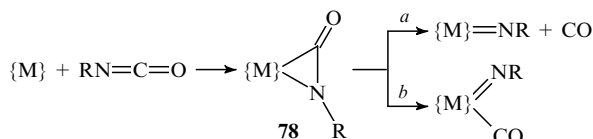
В противоположность этому, взаимодействие пертехнета аммония с фенилгидразидом в присутствии фосфинов и небольшого количества галогеноводородной кислоты протекает с восстановлением технеция и образованием d^2 -комплексов **77**.^{335, 336}



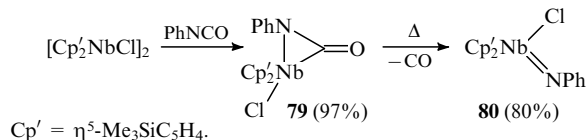
в. Имидирование органическими изоцианатами

Реакции имицирования изоцианатами, как правило, имеют метатезисный характер и протекают без изменения формальной степени окисления металла в комплексе (см. раздел II.1.г), однако известны примеры, когда комплексы металлов в низких степенях окисления внедряются по связи $\text{N}=\text{C}$ изоцианатов с образованием азаметаллациклопропановых производных **78** (окислительное внедрение, схема 12), которые далее могут превращаться в имидные комплексы с элиминированием оксида углерода (путь *a*) или образовывать имидокарбонильные комплексы (путь *b*).

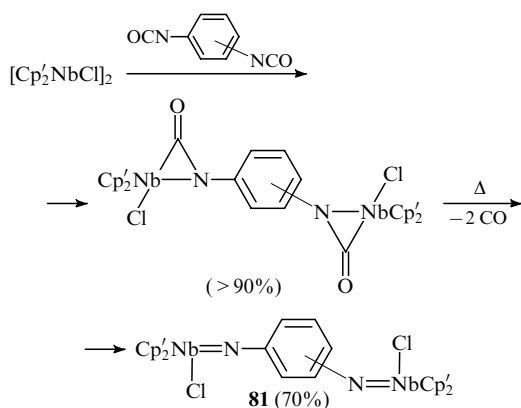
Схема 12



Так, d^2 -комплекс $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NbCl}]_2$ координирует фенилизоцианат PhNCO с образованием устойчивого соединения **79** (охарактеризованного методом PCA). Термоллиз комплекса **79** протекает с элиминированием оксида углерода(II) и приводит к имидному комплексу **80**.^{337–339}

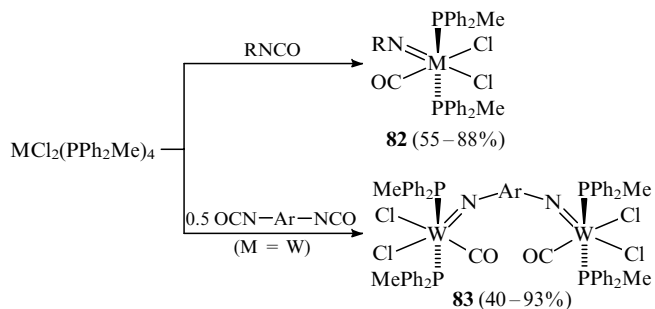


При использовании диизоцианатов (1,3- или 1,4- $(\text{OCN})_2\text{C}_6\text{H}_4$) протекают аналогичные процессы, сопровождающиеся образованием биядерных имидных комплексов **81**.



$\text{Cp}' = \eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$.

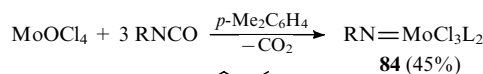
d^4 -Комплексы молибдена и вольфрама MCl_2L_4 тоже реагируют с различными изоцианатами RNCO , однако в этом случае внедрение комплекса по связи $\text{C}=\text{N}$ не сопровождается выделением оксида углерода, а приводит к образованию d^2 -имидокарбонильных комплексов **82**.^{340–342} Этим способом с использованием различных диизоцианатов OCN-Ar-NCO была также получена серия биядерных комплексов вольфрама **83**.^{343, 344}



$\text{M} = \text{Mo, W; R} = \text{Bu}^t, \text{SiMe}_3, \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ar} = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4, 1,4\text{-(2-MeC}_6\text{H}_3), 1,4\text{-(2,3-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2), 1,4\text{-(2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2), 1,4\text{-C}_6\text{Me}_4, 1,3\text{-(4-MeC}_6\text{H}_3), 1,3\text{-C}_6\text{H}_4, 1,5\text{-C}_{10}\text{H}_6, (4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4}), 1,1'\text{-(2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-4)}_2, 1,1'\text{-(2-MeOC}_6\text{H}_3\text{-4)}_2$.

Известны отдельные примеры, когда в процессе имицирования изоцианаты восстанавливают соединения металлов с ярко выраженными окислительными свойствами. Так, тетраоксид осмия восстанавливается тремя эквивалентами $2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCO}$ с образованием имидного d^2 -комплекса $(2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N=})_3\text{Os}$ с выходом 50%.³⁴⁵ Следует отметить, что аналогичное течение реакции наблюдается и при действии на OsO_4 триметилсилиланилинов (см. раздел II.2.д), тогда как триметилсилильные производные алифатических аминов и иминофосфораны имицируют тетраоксид осмия с сохранением степени окисления.

Процесс имидо-дезоксигенирования оксотетрахлорида молибдена избытком $2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCO}$ в *n*-ксилоле также сопровождается восстановлением молибдена и приводит к имидному d^1 -комплексу **84**.³⁴⁶

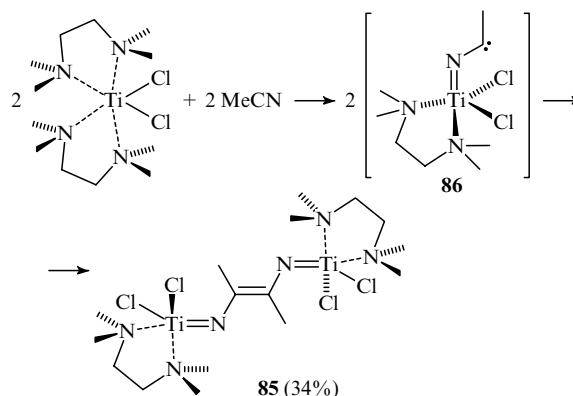


$\text{R} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NHC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})$

г. Имидирование нитрилами

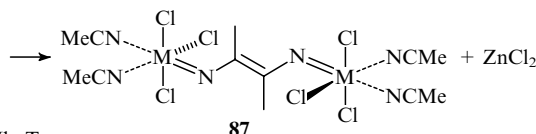
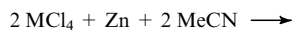
Галогениды переходных металлов 4 и 5 групп в промежуточных степенях окисления могут вступать в окислительно-восстановительные реакции с нитрилами с образованием биядерных имидных комплексов, диимидный фрагмент которых формируется путем сочетания координированных молекул нитрила. Механизм данного многостадийного процесса к настоящему времени подробно не изучен.

Реакция комплекса $(\text{TMEDA})_2\text{TiCl}_2$ с ацетонитрилом является характерным примером реакций этого типа. Высказано предположение, что образование биядерного комплекса **85** является следствием димеризации моноядерных карбеновых интермедиатов **86**,³⁴⁷ однако нельзя исключить и возможности ступенчатого (двухстадийного) сочетания с

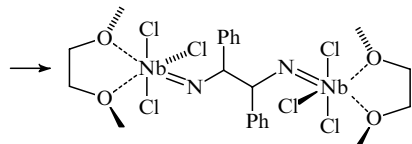


образованием сначала одинарной и затем двойной углерод-углеродной связи.

В процессе восстановления тетрахлоридов ниобия или тантала цинком в ацетонитриле наблюдается аналогичное сочетание двух молекул нитрила с образованием биядерных диимидных комплексов 87.³⁴⁸

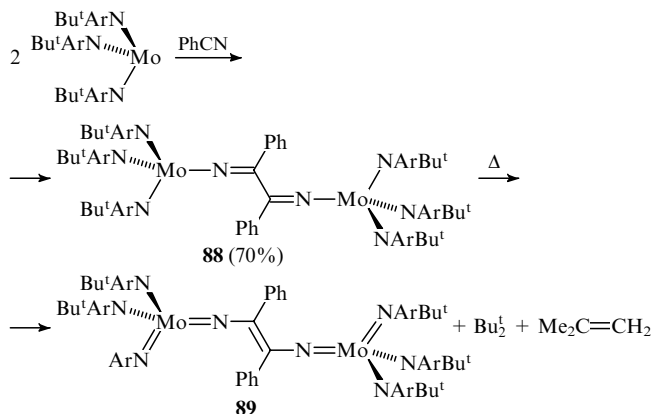

$$M = Nb, Ta.$$

Тетрахлорид ниобия под действием эквимольного количества трибутиловогогидрида в диметоксизтане вызывает гидродимеризацию бензонитрила. Полагают, что реакция протекает через последовательные стадии образования гидрида Cl_3NbH , внедрения бензонитрила по связи $\text{Nb}-\text{H}$ и рекомбинации образующихся при этом радикалов $\text{Cl}_3\text{Nb}=\text{N}-\text{C}^*(\text{Ph})\text{H}$.³⁴⁹



При взаимодействии трисамидного комплекса $\text{Mo}(\text{NBu}^t\text{Ar})_3$ с бензонитрилом происходит образование диминатного комплекса **88** — продукта сочетания нитрила. Термоллиз комплекса **88** сопровождается гомолитическим расщеплением связи $\text{Bu}^t\text{—N}$ амидного лиганда и последую-

щим перераспределением связей в молекуле, приводящим к биядерному имидоамидному комплексу **89**.³⁵⁰ Образование *трет*-бутильных радикалов подтверждается наличием продуктов их рекомбинации и диспропорционирования.


$$\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$$

д. Имидирование аминами, амидами лития и *N*-триметилсилиламинами

Процессы имидирования аминами, их литиевыми и триметилсилильными производными обычно идут без изменения формальной степени окисления металла (см. разделы II.1.а – в). Однако известны примеры реакций, протекающих с повышением степени окисления металла. Такой ход реакций может быть обусловлен действием какого-либо побочного окислителя, процессами диспропорционирования или иными причинами. Примеры окислительного имидирования комплексов переходных металлов с участием аминов и амидов лития приведены в табл. 12.

Таблица 12. Синтез имидных комплексов переходных металлов окислительным имидированием аминами и их литиевыми производными.

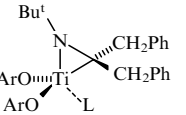
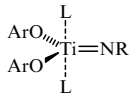
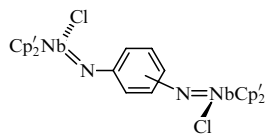
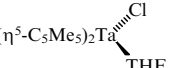
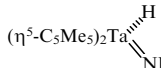
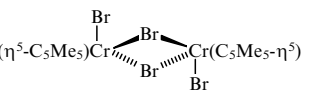
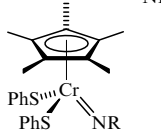
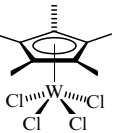
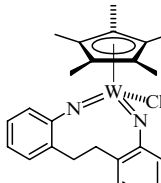
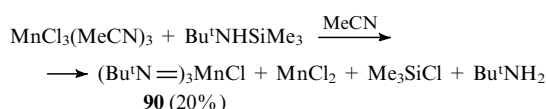
Исходное соединение	Имидирующие агенты	Продукт	Выход, %	Ссылки
 (Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃, L — 4-пирролидинопиридин)	RNH ₂ –L (R = Bu ^t , Ph)		—	325
 (Cp' = η⁵-Me₃SiC₅H₄)	1,3- или 1,4-(H ₂ N) ₂ C ₆ H ₄	 (<i>мета</i> и <i>пара</i>-изомеры)	60–75	339
	RNHLi (R = Bu ^t , Ph)		83–90	318
	(PhS)NRLi (R = Bu ^t , 4-MeC ₆ H ₄ , 2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃ , 2-Bu ^t C ₆ H ₄)		30–59	351, 352
	1,2-(2-NH ₂ C ₆ H ₄) ₂ C ₂ H ₄		46	353

Таблица 12 (окончание).

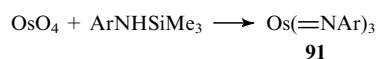
Исходное соединение	Имидирующие агенты	Продукт	Выход, %	Ссылки
	2-NH ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂		30	353
	Bu ^t ₃ SiNHLi		50 – 60	354
	ArNH ₂ (Ar = Ph, 4-ClC ₆ H ₄)		70 – 75	355
ReCl ₄ (OPPh ₃) ₂	2-MeNHC ₆ H ₄ NH ₂	2-MeNHC ₆ H ₄ N=ReCl ₄ (OPPh ₃)	22	356
	2,6-Pr ⁱ ₂ C ₆ H ₃ NHLi – O ₂		16	357

Уникальное, ключевое в химии имидных d⁰-комплексов марганца, соединение **90** было получено по реакции хлорида марганца(III) с Bu^tNHSiMe₃ в ацетонитриле.



Полагают, что образование комплекса **90** является результатом многостадийного диспропорционирования промежуточных соединений марганца.^{358, 359}

Для соединений металлов, обладающих отчетливо выраженными окислительными свойствами, реакции имидирования могут сопровождаться восстановлением металлов. Например, тетраоксид осмия при действии избытка триметилсилильных производных алкиланилинов подвергается восстановительному имидированию с образованием единственного осмийсодержащего продукта реакции — трис(имидного) d²-комплекса **91**.¹⁹⁸



Ar = 2,6-Me₂C₆H₃ (46%), 2,6-Prⁱ₂C₆H₃ (62%).

Интересно, что имидирование тетраоксида осмия алифатическими силиламинами не сопровождается его восстановлением (см. раздел II.1.в).

Пертехнетат аммония также восстанавливается смесью 2,6-диизопропиланилина и триметилхлорсилана в присутствии пиридина до моноимидного d²-комплекса **92** (см. ссылку²¹⁴, с. 268).



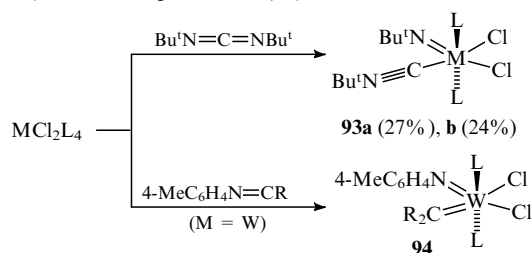
Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃.

Следует отметить, что при имидировании перрената аммония в аналогичных условиях восстановления рения не происходит (см. раздел II.1.в).

е. Имидирование с использованием других азотсодержащих соединений

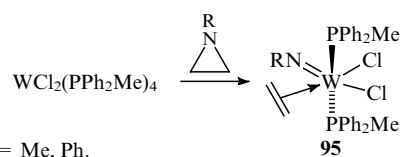
Применение других азотсодержащих органических соединений в качестве источников имидных групп носит частный характер. Известны отдельные примеры окислительного имидирования комплексных соединений металлов в низких степенях окисления такими реагентами, как карбодиимиды, альдимины, кетимины, сульфодиимины, азиридины, 2*H*-азирины и нитрозосоединения.

Так, *N,N'*-ди(*mpet*-бутил)карбодиимид^{341, 342, 360} и кетимин 4-MeC₆H₄N=CR₂ (см.³⁶¹) вступают в реакции окислительного присоединения к дихлоридам молибдена и вольфрама MCl₂L₄ с образованием имидоизоцианидных (**93a,b**) и имидокарбеновых (**94**) комплексов.



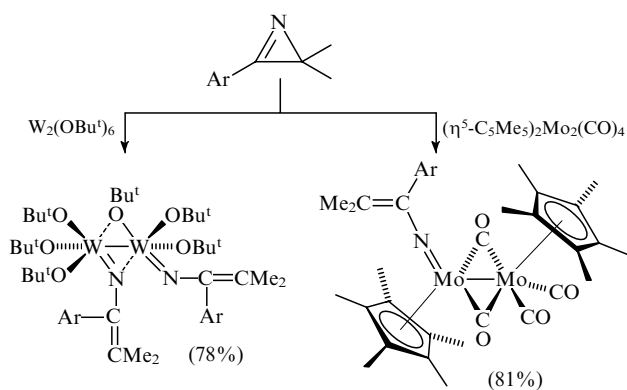
M = Mo (**a**), W (**b**); L = PPh₂Me; R₂ = Me₂, (CH₂)₄ (45%).

Взаимодействие дихлорида вольфрама с *N*-замещенными азиридинами протекает с раскрытием цикла последних и приводит к имидоэтиленовым комплексам **95**.³⁶²

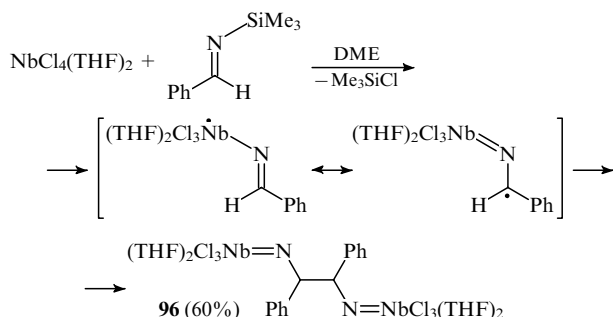


R = Me, Ph.

2*H*-Азирины также могут раскрываться под действием некоторых биядерных комплексов металлов 6 группы с образованием различных имидных комплексов.³⁶³

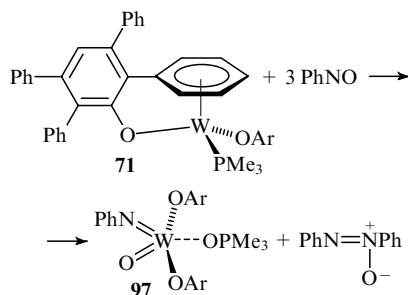


Реакция тетрахлорида ниобия с эквимольным количеством *N*-бензилиден-*N*-триметилсилиламина приводит к образованию биядерного d⁰,d⁰-комплекса с диимидным мостиковым лигандом **96**.³⁴⁹



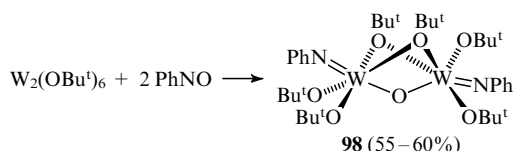
Полагают, что комплекс **96** образуется в результате димеризации моноядерных радикальных интермедиатов.

Образование имидных комплексов в реакциях с нитрозоаренами и сульфодиминами протекает сложным образом и формально носит характер окислительного присоединения металла по связи азот–гетероатом. Так d⁴-комплекс **71** окисляется нитрозобензолом с образованием оксоимидного d⁰-комплекса **97** и азоксибензола.³³⁰

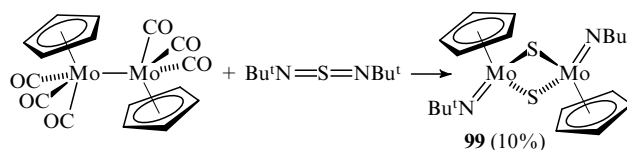


Ar = 2,3,5,6-Ph₄C₆H.

Взаимодействие двух эквивалентов нитрозобензола с d³,d³-комплексом W₂(OBu^t)₆, содержащим кратносвязанные атомы металла, приводит к димерному d⁰,d⁰-комплексу **98** с мостиковыми *трет*-бутоксидными лигандами и атомом кислорода.³⁶⁴ Таким образом, результат процесса — несимметричное окислительное присоединение нитрозобензола к металлическим центрам, сопровождающееся разрывом связи металл–металл.



Длительное кипячение биядерного комплекса [(η⁵-Cp)Mo(CO)₃]₂ с сульфиди(*трет*-бутил)имин в бензоле вызывает окислительное имидо-декарбонилирование с образованием дисульфидного комплекса **99** с низким выходом.³⁶⁵



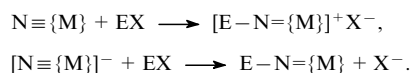
III. Методы внутримолекулярного имидирования

Другая стратегия синтеза имидных комплексов переходных металлов основана на внутримолекулярном образовании имидной группы в металлокомплексе из азотсодержащих лигандов другого типа. Методы внутримолекулярного имидирования не так многочисленны, как методы межмолекулярного имидирования и в синтетической практике применяются реже. В качестве базисных N-лигандов для построения имидной группы используются нитридные, амидные и некоторые другие лиганды.

1. Нитриды переходных металлов

Комплексы переходных металлов 6–8 групп с терминальными нитридными лигандами — удобные исходные субстраты для синтеза нейтральных и катионных имидных комплексов. Синтез имидных комплексов осуществляется путем электрофильной атаки алкилирующих реагентов по атому азота нитридной группы анионных или нейтральных комплексов переходных металлов (схема 13). В качестве алкилирующих реагентов используют тетрафторборат триалкилоксония, метилиодид, алкил- и триметилсилилтрифлаты, тритилгексафторфосфат и др.

Схема 13



Исследование кинетики реакции нитридного комплекса (NBu₄⁺)[N≡Os(CH₂SiMe₃)₄] с метилиодидом показало, что реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов, что указывает на S_N2-механизм протекания процесса.³⁶⁶ Следует отметить, что нуклеофильностью, достаточной для подобной электрофильной атаки, обладают лишь электронообогащенные нитридные комплексы, например нитридные σ- и π-комплексы осмия и рутения, а также комплексы молибдена, вольфрама, рения и осмия с S-, O- и N-лигандами. В табл. 13 представлены примеры использования разнообразных нитридных комплексов переходных металлов 6–8 групп для синтеза соответствующих имидных комплексов.

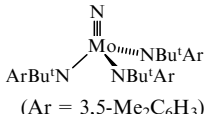
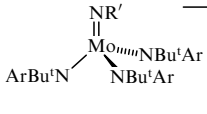
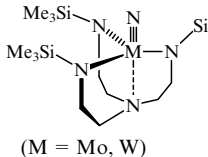
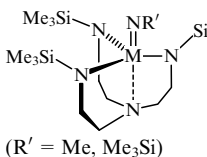
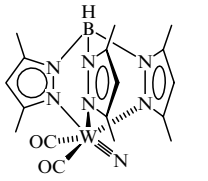
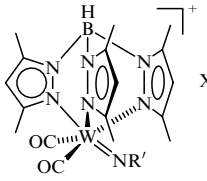
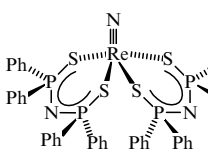
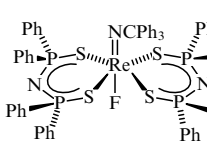
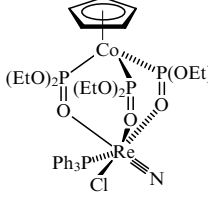
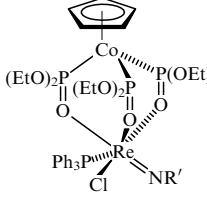
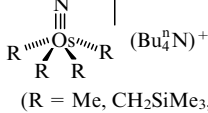
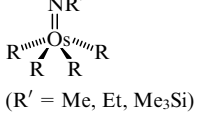
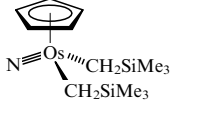
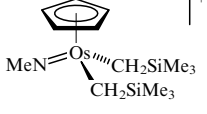
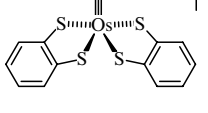
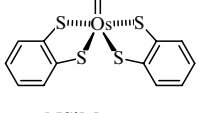
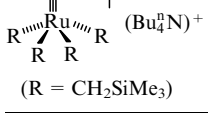
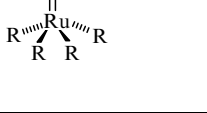
2. Амиды переходных металлов

Известны методы внутримолекулярного имидирования, основанные на превращении амидных лигандов. Имидные лиганды при этом образуются либо за счет 1,2-элиминирования фрагментов исходных амидных групп, либо за счет внутримолекулярного межлигандного переноса атома водорода или триалкилсилильных групп.

а. Синтез имидных комплексов путем элиминирования фрагмента амидной группы

К образованию имидного лиганда из амидного может приводить элиминирование таких молекул, как триалкилсилилгалогениды, первичные и вторичные амины, алканы, галоген-

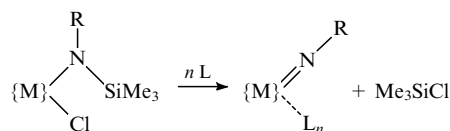
Таблица 13. Синтез имидных комплексов переходных металлов 6–8 групп методом алкилирования нитридов.

Исходное соединение	Алкилирующий агент	Продукт	Выход, %	Ссылки
$N \equiv Mo(S_2CNR_2)_3$ ($R = Me, Et; R_2 = (CH_2)_4$)	$[Me_3O]BF_4$, MeI 2,4-(NO_2) $_2C_6H_3Cl$, Ph_3CBF_4	$[R'N \equiv Mo(S_2CNR_2)_3]^+ X^-$ ($R' = Me, 2,4-(NO_2)_2C_6H_3, Ph_3C$)	—	367, 368
	MeI Me_3SiOTf		$R' = Me$ 92 $R' = Me_3Si$ 89	369 369
	$MeOTf$, Me_3SiOTf		OTf [−] 79–93	370
	$MeOTf$ Ph_3CPF_6		$R' = Me$ 70 $R' = CPh_3$ —	371 372
$N \equiv Re(S_2CNEt_2)_2(PMe_2Ph)$	Ph_3CPF_6	$[Ph_3CN \equiv Re(S_2CNEt_2)_2(PMe_2Ph)]^+ PF_6^-$	85	373
	Ph_3CBF_4		53	374
	Ph_3CBF_4 $MeOTf$ BnBr		$R' = CPh_3$ 60 $R' = Me$ 58 $R' = Bn$ 41	375 375 375
	$R'OTf$ ($R' = Me, Et, Me_3Si$), $[Me_3O]BF_4$, $[Et_3O]BF_4$, MeI		—	366, 376, 377
	$MeOTf$		OTf [−] 90	378
	$(Bu_4N)^+$ Ph_3CPF_6		55	379
	Me_3SiOTf		92	380

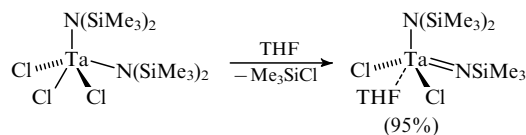
новодороды и др. В зависимости от строения исходного амидного комплекса и природы уходящей молекулы эти реакции могут индуцироваться термически или химически. Иногда используют комбинацию обоих вариантов.

Триметилсилиламидометаллгалогениды легко элиминируют триметилсилилхлорид в присутствии различных *n*-донорных соединений *L*. Движущими силами процесса, по-видимому, являются образование более прочной связи

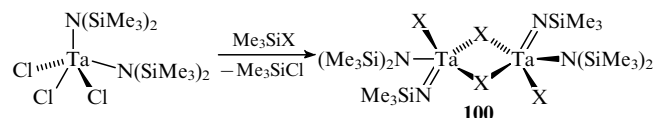
Si—Cl и стерическая «теснота» в координационном окружении металла, возникающая при образовании аддуктов с *n*-донорами.



Так, при действии пиридина на комплекс $\text{TiCl}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ происходит отщепление молекулы Me_3SiCl с образованием имидного комплекса $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{TiCl}_2(\text{py})_2$.³⁸¹ Тот же процесс наблюдался для диаимидного комплекса тантала $\text{TaCl}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в процессе его обработки тетрагидрофураном.³⁸²

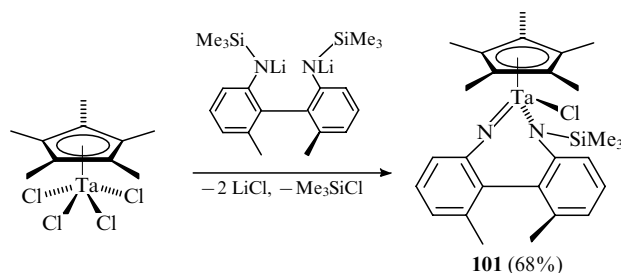


Элиминирование триметилхлорсилана может происходить спонтанно в ходе получения бис(триметилсилил)амидных комплексов или параллельно с другими превращениями. Так, при действии триметилсилилгалогенидов на комплекс $\text{TaCl}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ наряду с лигандным обменом идет элиминирование триметилсилилхлорида, ведущее к образованию димерных имидных комплексов **100**.^{163, 382}

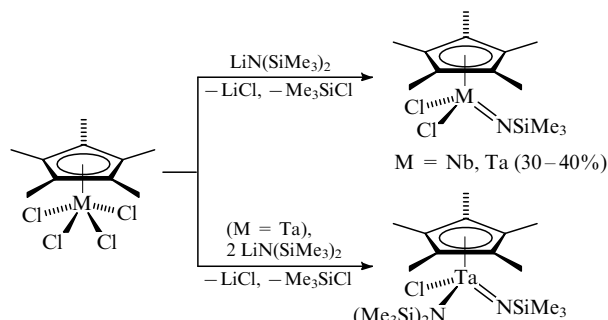


$\text{X} = \text{Br}$ (25%), I (75%).

В реакции эквимольных количеств комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4$ и дилитиевого производного 2,2'-бис(триметилсилиламино)бифенила был выделен амидо-имидный комплекс **101**, который, очевидно, образуется в результате спонтанного элиминирования триметилхлорсилана из интермедиата реакции.³⁸³

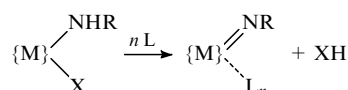


Аналогично протекает реакция комплексов $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) с одним³⁸⁴ или двумя¹⁶⁷ эквивалентами гексаметилдисилазида лития.



Следует отметить, что процесс спонтанного элиминирования триметилхлорсилана, по-видимому, является ключевой стадией при образовании имидных комплексов в реакции полигалогенидов переходных металлов с бис(триметилсилил)аминами (см. раздел II.1.в).

Полиамидные (реже алкиламидные) комплексы при действии *n*-донорных соединений или при нагревании реакционной смеси элиминируют амины (алканы), что приводит к образованию имидных продуктов.



$\text{X} = \text{NHR}, \text{Alk.}$

Примеры применения данного синтетического подхода приведены в табл. 14.

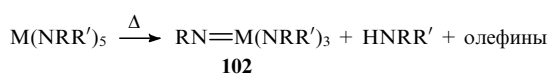
Известны случаи, когда термоллиз полиамидных комплексов протекает с образованием имидных продуктов более сложным образом. Так, при термоллизе гомолептического стерически затрудненного комплекса $\text{Nb}(\text{NMeBu}^n)_5$ происходит элиминирование бутилметиламина и бут-1-ена, в результате чего с низким выходом образуется смешанный амидоимидный комплекс **102**.³⁹¹ Аналогично протекает термоллиз комплексов $\text{Ta}(\text{NR}_2)_5$.^{392, 393}

Таблица 14. Синтез имидных комплексов переходных металлов из амидов элиминированием аминов и алканов.

Исходное соединение	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылки
$(\text{Bu}_3\text{SiNH})_3\text{TiCl}$	THF, Δ	$\text{Bu}_3\text{SiN}=\text{Ti}(\text{NHSiBu}_3)\text{Cl}(\text{THF})$	83	385
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{NHR})_2(\text{NHA}r)_2$ (Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	py, Δ	$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{NHR})_2(\text{NHA}r)_2$	76	386
$(\text{ArHN})_2\text{M}(\text{NHA}r)_2$ (M = Zr, Hf; Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	4-Пирролидинопиридин (L)	$(\text{ArHN})_2\text{M}(\text{NHA}r)_2$	40–70	387, 388
$(\text{PhHN})_2\text{M}(\text{OR})_2$ (M = Ti: R = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2,6- $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$; M = Zr: R = 2,6- $\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	4-Пирролидинопиридин (L)	$(\text{RO})_2\text{M}(\text{NPh})_2$	40 (Zr)	325, 387, 388

Таблица 14 (окончание).

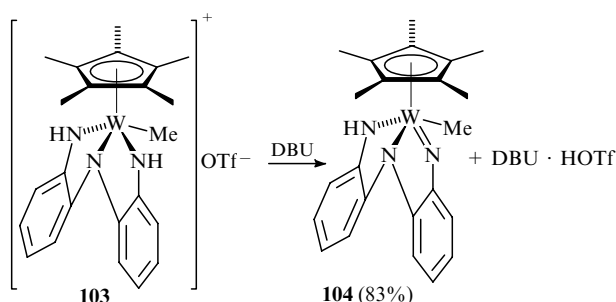
Исходное соединение	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылки
$\text{Cp}_2\text{Zr} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{NHR} \end{array}$ (R = Bu^t, R' = Me; R = 2,6-Me₂C₆H₃, SiMe₂Bu^t, R' = CH₂Bu^t)	THF, Δ	$\text{Cp}_2\text{Zr} \begin{array}{l} \nearrow \text{THF} \\ \searrow \text{NR} \end{array}$	69–72	389
$\text{Bu}_3^t\text{SiHN} \begin{array}{l} \nearrow \text{NSiBu}_3^t \\ \searrow \text{Ta} \begin{array}{l} \nearrow \text{Me} \\ \searrow \text{Me} \end{array} \end{array}$	py, Δ	$\text{Me} \begin{array}{l} \nearrow \text{NSiBu}_3^t \\ \searrow \text{Ta} \begin{array}{l} \nearrow \text{py} \\ \searrow \text{py} \end{array} \end{array}$	68	45
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHR} \\ \searrow \text{NHR} \end{array}$ (R = Bu^t, Et, 2,6-Me₂C₆H₃)	THF, Δ	$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U} \begin{array}{l} \nearrow \text{THF} \\ \searrow \text{NR} \end{array}$	—	390



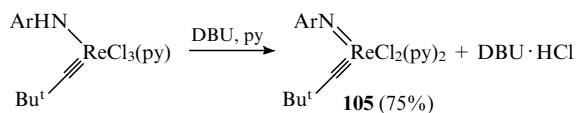
M = Nb: R = Buⁿ, R' = Me;

Me = Ta: R = R' = Et (35–47%), Prⁿ, Buⁿ; R = Buⁿ, R' = Me.

Нейтральные и катионные моноалкил- и моноариламидные комплексы могут депротонироваться под действием азотистых оснований, давая соответствующие имидные продукты. Так, катионный комплекс **103** депротонируется под действием диазабицикло[5.4.0]ундецена (ДБУ) с образованием нейтрального имидного комплекса **104**.¹³²

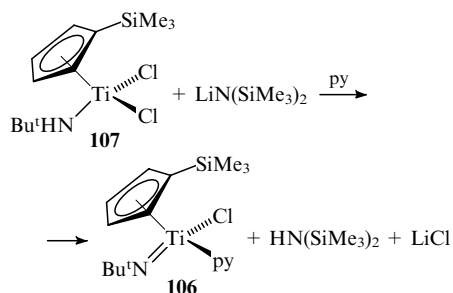


Амидокарбиновый комплекс Bu^tC≡Re(NHC₆H₃Pr₂ⁱ-2,6).Cl₃(py) при действии ДБУ в присутствии пиридина также депротонируется с образованием имидокарбинового комплекса **105**.³⁹⁴

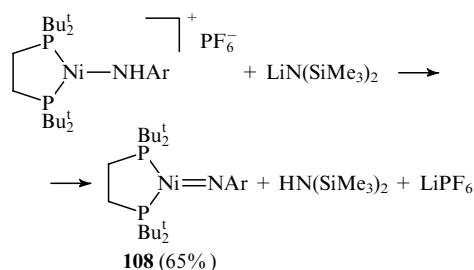


Ar = 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃.

Полусэндвичевый имидный комплекс титана **106** был получен депротонированием *трет*-бутиламидного комплекса **107** гексаметилдисилазидом лития.³⁹⁵

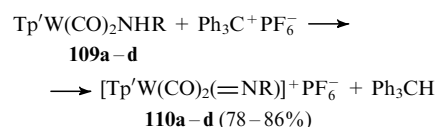


Аналогично был синтезирован единственный, по нашим данным, комплекс никеля **108** с терминальной имидной группой.³⁹⁶



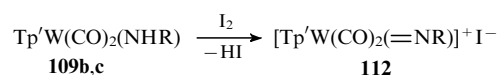
Ar = 2,6-Pr₂ⁱC₆H₃.

Известны примеры превращения моноамидных комплексов в имидные путем отрыва гидрид-иона. Так, амидокарбонильные комплексы **109** под действием тритил-катиона превращаются в катионные имидные продукты **110a–d**.^{372, 397}

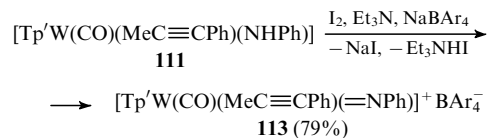


R = Buⁿ (a), Bu^t (b), Ph (c), CH₂Ph (d).

В то же время при действии молекулярного иода комплексы Trp'W(CO)₂(NHR) (**109b,c**) и родственный им комплекс Trp'W(CO)(PhC≡CMe)(NHPh) (**111**) окисляются в соответствующие имидные производные **112** и **113**.³⁹⁸



R = Bu^t (b), Ph (c).

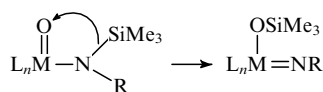


Ar = C₆H₃(CF₃)₂-3,5.

б. Синтез имидных комплексов путем внутримолекулярной миграции фрагмента амидной группы

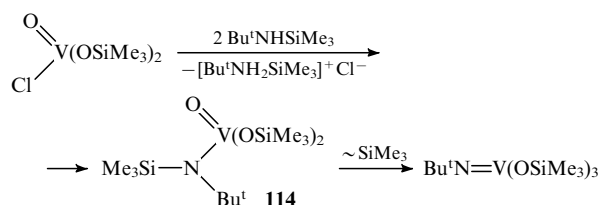
Известны примеры, когда образование имидных комплексов переходных металлов 5–7 групп происходит в результате

внутримолекулярной перегруппировки амидных комплексов, главным образом оксотриметилсилиламидных. В процессе синтеза таких комплексов часто протекает спонтанная 1,3-миграция триметилсилильной группы от атома азота амидного лиганда к оксогруппе.

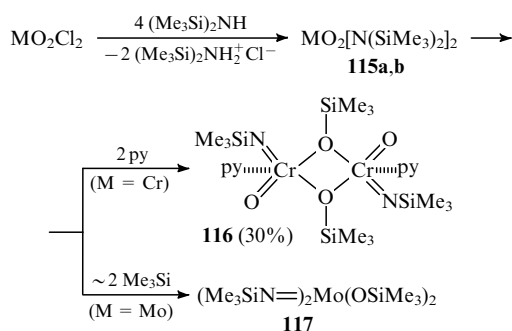


Так, реакция VOCl_3 с тремя эквивалентами $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ приводит к имидному комплексу $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{V}(\text{OSiMe}_3)_3$. $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.³⁹⁹ Полагают, что в качестве промежуточного продукта образуется неустойчивый оксотриамидный комплекс $\text{O}=\text{V}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, который спонтанно перегруппировывается в конечный продукт.

При взаимодействии оксокомплекса $\text{O}=\text{V}(\text{OSiMe}_3)_2\text{Cl}$ с двумя эквивалентами *трет*-бутил(триметилсилил)амин был получен комплекс $\text{Bu}^t\text{N}=\text{V}(\text{OSiMe}_3)_3$. По-видимому, данный продукт образуется в результате 1,3-миграции триметилсилильной группы в промежуточном оксоамидном комплексе **114**.¹⁵⁰



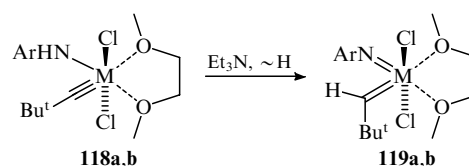
В ходе изучения реакции хлористого хрома с гексаметилдисилазаном найдено, что реакция протекает с образованием диоксоамидного d^0 -комплекса **115a**. Обработка комплекса **115a** избытком пиридина приводит к его восстановлению, которое сопровождается 1,3-миграцией триметилсилильной группы с образованием димерного имидного d^1 -комплекса **116**, строение которого было подтверждено методом РСА.¹⁹⁰ Реакция диоксомолибдендихлорида с гексаметилдисилазаном дает диимидный комплекс **117**, который, как полагают авторы по аналогии с предыдущим случаем, образуется в результате внутримолекулярной перегруппировки диоксодиамидного комплекса **115b**.



M = Cr (a), Mo (b).

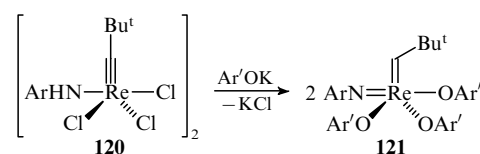
Процесс образования имидного комплекса рения $(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{Re}(\text{OSiMe}_3)_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2])$ в реакции ReO_3X (X = Cl, OSiMe₃) с тремя эквивалентами $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, по-видимому, также включает 1,3-миграцию Me_3Si -группы.⁴⁰⁰

Другой тип внутримолекулярной перегруппировки, приводящей к образованию имидных комплексов, наблюдается в моноариламидокарбиновых комплексах. В частности, показано, что триэтиламин вызывает межлигандную миграцию протона в амидокарбиновых комплексах молибдена (**118a**)¹⁹¹ и вольфрама (**118b**),^{193, 401} приводящую к образованию соответствующих имидокарбеновых комплексов **119a,b**.



M = Mo (a), W (b); Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃.

Аналогично ведут себя амидокарбиновые комплексы рения. Так, при действии шести эквивалентов полигалогензамещенных фенолятов калия на димерный комплекс **120** наряду с замещением атомов хлора наблюдается миграция протона с амидной группы на карбиновую с образованием имидокарбеновых комплексов **121**.⁴⁰²

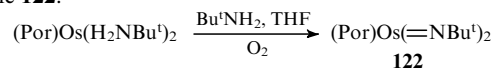


Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃; Ar' = 2,6-Cl₂C₆H₃ (67%), C₆F₅ (78%), C₆Cl₅ (48%).

3. Комплексы переходных металлов с азотсодержащими лигандами других типов

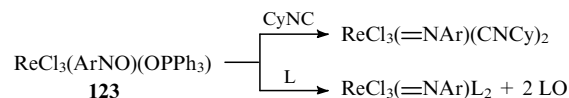
Металлокомплексы с азотсодержащими лигандами других типов также могут использоваться для синтеза имидных комплексов. В частности, описаны примеры превращения в имидные лиганды координационно связанных с металлом первичных аминов, нитрилов, нитрозоарильных, нитрозильных и некоторых других лигандов.

Так, порфириновые комплексы осмия, содержащие координационно связанный *трет*-бутиламин, окисляются в аэробных условиях в соответствующие имидные производные **122**.⁴⁰³



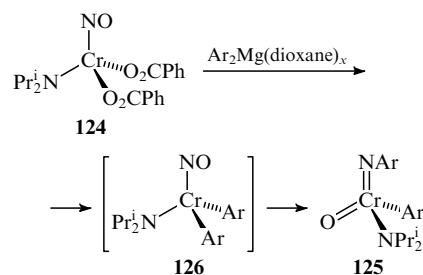
Por = TTP (68%), TPP (70%), 4-Cl-TPP (75%), 3,4,5-(MeO)₃-TPP (72%) (Ar = 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂, см. обозначения в табл. 10).

Нитрозоареновый комплекс рения **123** претерпевает превращение в имидные комплексы под действием оксофильных третичных фосфинов или изоцианидов.⁴⁰⁴



L = Ph₃P, PhEt₂P.

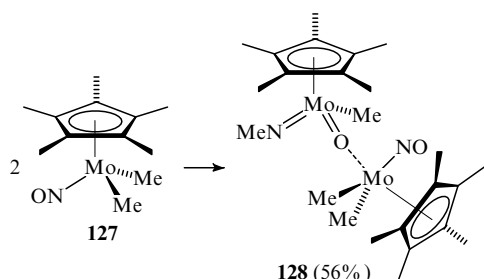
Описаны примеры спонтанных перегруппировок диалкил(арил)нитрозокомплексов металлов 6 группы, протекающих с разрывом связи азот — кислород и приводящих к имидным комплексам. Так, реакция нитрозильного комплекса **124** с диарилмагнием приводит к имидному комплексу



Ar = 2-MeC₆H₄.

125⁴⁰⁵ с одним σ -арильным лигандом, охарактеризованному рентгеноструктурным анализом. Полагают, что он образуется в результате перегруппировки неустойчивого промежуточного бис(σ -арильного) комплекса **126**.

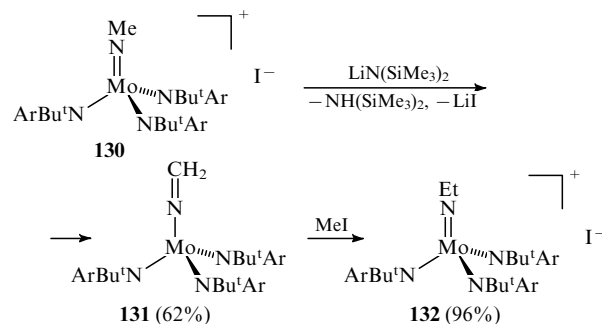
Аналогичное превращение претерпевает и диметилнитрозильный комплекс **127** при стоянии в растворе. По данным РСА, продуктом перегруппировки комплекса **127** является димер **128**, построенный из фрагментов продукта внутримолекулярной перегруппировки и исходного комплекса.⁴⁰⁶



В ходе замены противоиона в катионном комплексе $trans\text{-}[\text{CrCl}(\text{MeCN})(\text{dmpe})_2]^+(\text{BPh}_4)^-$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$) при действии трифлата бария в метаноле наряду с протонированием координированной молекулы ацетонитрила происходит окислительно-восстановительный процесс, приводящий к этилимидному d^2 -комплексу $trans\text{-}[\text{EtN}=\text{CrCl}(\text{dmpe})_2]^+(\text{OTf})^-$ (см.⁴⁰⁷). Образование последнего подтверждено как спектральными данными, так и рентгеноструктурным анализом.

Известны примеры модификации имидного лиганда непосредственно в комплексе. Так, показана возможность использования имидного комплекса **129** в катализируемой палладием реакции кросс-сочетания Соногаширы, открывшей доступ к разнообразным металлокомплексным соединениям, содержащим сопряженные системы кратных связей^{408–410} (схема 14).

Недавно продемонстрирована возможность увеличения углеродной цепи в алкилимидной группе на одно метиленовое звено путем последовательного депротонирования и алкилирования катионного метилимидного комплекса **130**. Было показано, что комплекс можно депротонировать до кетимидного производного **131**, которое, в свою очередь, легко алкилируется метилиодидом с образованием соединения **132** — гомолога исходного комплекса.³⁶⁹



$\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Следует добавить, что впервые возможность превращения кетимидов металлов в имидные комплексы была продемонстрирована на примере комплекса **133**. В частности, было показано, что комплекс **133** легко метилируется метилфторсульфатом с образованием катионного комплекса **134**.⁴¹¹

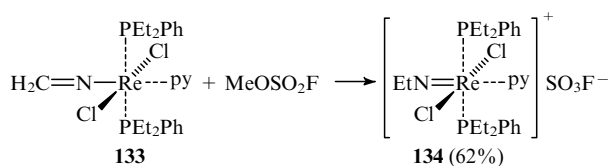
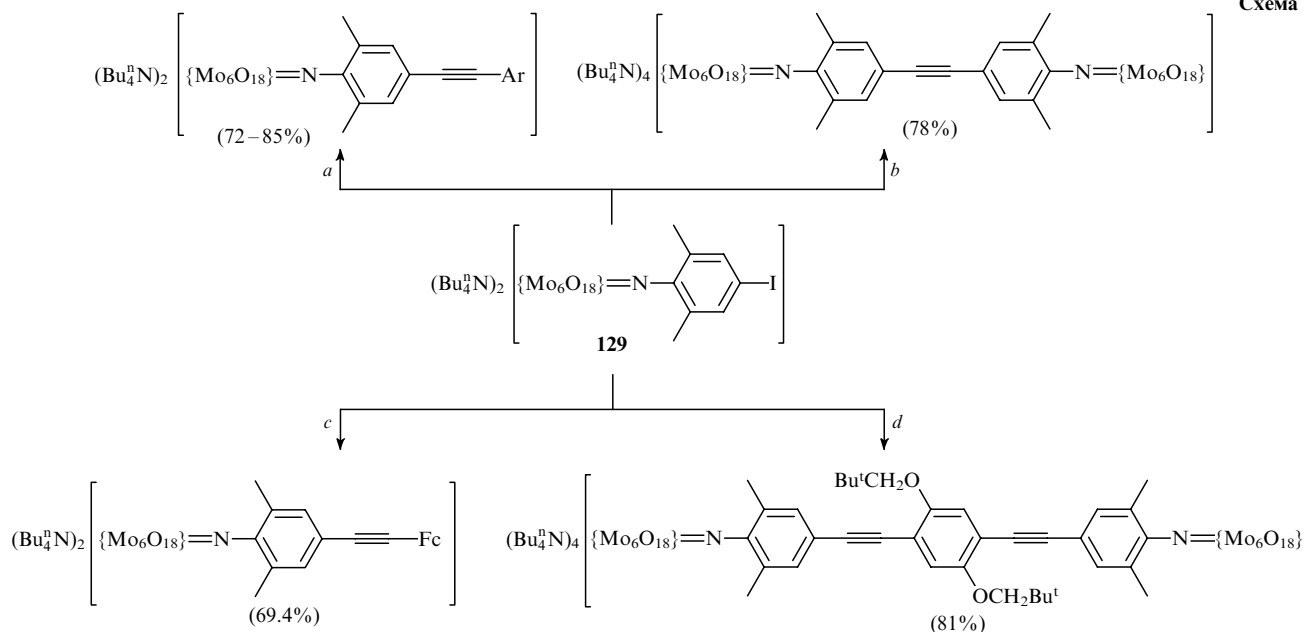


Схема 14

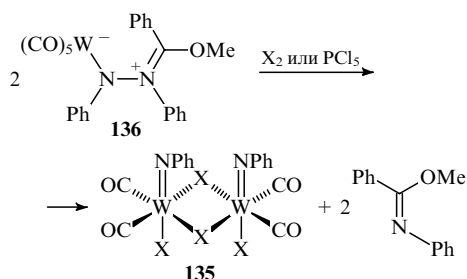


a — $\text{HC}\equiv\text{Ar}-\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ar} = 3,5\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$), CuCl , Et_3N ;

b — $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}=\text{N}(\text{4-HC}\equiv\text{C-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)]-\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_3N , K_2CO_3 ;

c — $\text{HC}\equiv\text{CFc}-\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_3N ; d — $3,6\text{-(HC}\equiv\text{C)}_2\text{-1,4-(Bu}^t\text{CH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_2-\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_3N , K_2CO_3 .

Для синтеза имидокарбонилов вольфрама **135** можно использовать цвиттер-ионный комплекс **136**. Последний легко окисляется иодом, бромом или пентахлоридом фосфора с расщеплением связи N—N, давая биядерные комплексы **135** с мостиковыми атомами галогенов.^{412–415}



X = I (76%), Br (13%), Cl (63%).

IV. Заключение

Химия имидных комплексов переходных металлов долгое время вызывала особый интерес благодаря удивительной способности имидных лигандов стабилизировать переходные металлы в высших степенях окисления. Введение имидных лигандов в координационное окружение позволило, например, получить и охарактеризовать металлоорганические соединения хрома(VI) и марганца(VII), т.е. таких элементов, оксиды которых являются классическими окислителями в органической химии.

За последние 15 лет акцент в этой области сместился в сторону прикладного использования имидов переходных металлов, что, в свою очередь, стимулировало разработку новых методов синтеза имидных металлокомплексных соединений самых разнообразных структурных типов. В настоящее время достаточно подробно изучено взаимодействие широкого набора азотсодержащих реагентов с различными соединениями металлов, что позволило выявить закономерности этих реакций и оценить их синтетический потенциал.

Широкого разнообразия имидных комплексов удалось достичь в первую очередь благодаря использованию различных методов межмолекулярного имидирования. В настоящее время трудно ожидать расширения круга имидирующих реагентов, и дальнейшее развитие методов межмолекулярного имидирования возможно главным образом за счет привлечения новых металлосодержащих субстратов и введения имидных лигандов нового типа, в частности гетероарил-имидных. Развитие данной области может быть также связано с проведением современных квантово-механических расчетов фрагментов поверхностей потенциальной энергии. Такие расчеты в настоящее время практически отсутствуют, и детальное строение переходных состояний во многих процессах остается невыявленным.

Методология внутримолекулярного имидирования разработана не столь масштабно, как межмолекулярного, поэтому есть основания ожидать плодотворного развития именно этого направления. Здесь наиболее интересные перспективы, на наш взгляд, связаны с селективной внутрикомплексной модификацией имидного лиганда, например с его функционализацией, наращиванием органического радикала, созданием на его основе полимерных и дендримерных молекул. Примеры подобной модификации пока единичны, но дальнейшее развитие исследований в этом направлении будет способствовать получению новых перспективных соединений и материалов на их основе.

Литература

1. K.B.Sharpless, D.W.Patrick, L.K.Truesdale, S.A.Buller. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2305 (1975)
2. A.O.Chong, K.Oshima, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3420 (1977)
3. D.W.Patrick, L.K.Truesdale, S.A.Biller, K.B.Sharpless. *J. Org. Chem.*, **43**, 2628 (1978)
4. S.Cenini, S.Tollari, A.Penoni, C.Cereda. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **137**, 135 (1999)
5. S.-M.Au, J.-S.Huang, W.-Y.Yu, W.-H.Fung, C.M.Che. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9120 (1999)
6. R.Waterman, G.L.Hillhouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13350 (2003)
7. T.-G.Ong, G.P.A.Yap, D.S.Richeson. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8100 (2003)
8. L.L.Anderson, J.Arnold, R.G.Bergman. *Org. Lett.*, **6**, 2519 (2004)
9. P.J.Walsh, A.M.Baranger, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1708 (1992)
10. P.L.McGrane, M.Jensen, T.Livinghouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5459 (1992)
11. M.Nobis, B.Drießen-Hölscher. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 21, 3983 (2001)
12. C.Lorber, R.Choukroun, L.Vendier. *Organometallics*, **23**, 1845 (2004)
13. E.W.Harlan, R.H.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 186 (1990)
14. K.Korn, A.Schorm, J.Sundermeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 2125 (1999)
15. W.-H.Leung, T.S.M.Hun, H.-W.Hou, K.-Y.Wong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 237 (1997)
16. S.-M.Au, W.-H.Fung, J.-S.Huang, K.-K.Cheung, C.M.Che. *Inorg. Chem.*, **37**, 6564 (1998)
17. J.A.Smieja, M.Borneman, K.Kittilstved, D.Edwards, E.Borda. *Polyhedron*, 1889 (2002)
18. W.-H.Leung, A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2051 (1991)
19. B.Moubaraki, K.S.Murray, P.J.Nichols, S.Thomson, B.O.West. *Polyhedron*, **13**, 485 (1994)
20. W.-H.Leung, M.-C.Wu, K.-Y.Wong, Y.Wang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1659 (1994)
21. W.-H.Leung, M.-C.Wu, T.-C.Lau, K.-Y.Wong. *Inorg. Chem.*, **34**, 4271 (1995)
22. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **15**, 873 (1996)
23. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **16**, 2631 (1997)
24. K.R.Birdwhistell, T.Boucher, M.Ensminger, S.Harris, M.Johnson, S.Toporek. *Organometallics*, **12**, 1023 (1993)
25. I.Meisel, G.Hertel, K.Weiss. *J. Mol. Catal.*, **36**, 159 (1986)
26. K.R.Birdwhistell, J.Lanza, J.Pasos. *J. Organomet. Chem.*, **584**, 200 (1999)
27. G.K.Cantrell, T.Y.Meyer. *Chem. Commun.*, 1551 (1997)
28. G.K.Cantrell, T.Y.Meyer. *Organometallics*, **16**, 5381 (1997)
29. G.K.Cantrell, T.Y.Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8035 (1998)
30. M.C.Burland, T.W.Pontz, T.Y.Meyer. *Organometallics*, **21**, 1933 (2002)
31. R.L.Zuckerman, S.W.Krska, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 751 (2000)
32. H.Olivier, P.Laurent-Gérot. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **148**, 43 (1999)
33. M.P.Coles, V.C.Gibson. *Polym. Bull.*, **33**, 529 (1994)
34. D.M.Antonelli, A.Leins, J.M.Stryker. *Organometallics*, **16**, 2500 (1997)
35. S.Scheuer, J.Fischer, J.Kress. *Organometallics*, **14**, 2627 (1995)
36. M.P.Coles, C.I.Dalby, V.C.Gibson, W.Clegg, M.R.J.Elsegood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1709 (1995)
37. M.P.Coles, C.I.Dalby, V.C.Gibson, I.R.Little, E.L.Marshall, M.H.Riberio da Costa, S.Mastroianni. *J. Organomet. Chem.*, **591**, 78 (1999)
38. U.Siemeling, L.Kölling, A.Stammler, H.-G.Stammler, E.Kaminski, G.Fink. *Chem. Commun.*, 1177 (2000)
39. S.G.Feng, G.R.Roof, E.Y.X.Chen. *Organometallics*, **21**, 832 (2002)
40. M.Said, D.L.Hughes, M.Bochmann. *Dalton Trans.*, 359 (2004)
41. J.Z.Jin, W.R.Mariott, E.Y.-X.Chen. *J. Polym. Sci., Part A*, **41**, 3132 (2003)

42. M.C.W.Chan, K.C.Chew, C.I.Dalby, V.C.Gibson, A.Kohlmann, I.R.Little, W.Reed. *Chem. Commun.*, 1673 (1998)
43. A.C.A.Casagrande, T.T.D.Tavares, M.C.A.Kuhn, O.L.Casagrande, J.H.Z.dos Santos, T.Teranishi. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **212**, 267 (2004)
44. P.J.Walsh, F.J.Hollander, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8729 (1988)
45. C.P.Schaller, P.T.Wolczanski. *Inorg. Chem.*, **32**, 131 (1993)
46. P.Royo, J.Sanchez-Nieves. *J. Organomet. Chem.*, **597**, 61 (2000)
47. H.M.Hoyt, F.E.Michael, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1018 (2004)
48. D.Jan, F.Simal, A.Demonceau, A.F.Noels, K.A.Rufanov, N.A.Ustyanyuk, D.N.Gourevitch. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5695 (1999)
49. R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4592 (2003)
50. R.R.Schrock. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **213**, 21 (2004)
51. R.R.Schrock, J.Feldman, L.F.Cannizzo, R.H.Grubbs. *Macromolecules*, **20**, 1169 (1987)
52. J.S.Murdzek, R.R.Schrock. *Macromolecules*, **20**, 2640 (1987)
53. R.R.Schrock, S.A.Krouse, K.Knoll, J.Feldman, J.S.Murdzek, D.C.Yang. *J. Mol. Catal.*, **46**, 243 (1988)
54. G.C.Bazan, E.Khosravi, R.R.Schrock, W.J.Feast, V.C.Gibson, M.B.O.Regan, J.K.Thomas, W.M.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8378 (1990)
55. R.R.Schrock. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158 (1990)
56. H.H.Fox, J.K.Lee, L.Y.Park, R.R.Schrock. *Organometallics*, **12**, 759 (1993)
57. J.Broeders, W.J.Feast, V.C.Gibson, E.Khosravi. *Chem. Commun.*, 343 (1996)
58. D.S.La, J.B.Alexander, D.R.Cefalo, D.D.Graf, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9720 (1998)
59. J.B.Alexander, D.S.La, D.R.Cefalo, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4041 (1998)
60. S.S.Zhu, D.R.Cefalo, D.S.La, J.Y.Jamieson, W.M.Davis, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8251 (1999)
61. S.L.Aeilts, D.R.Cefalo, P.J.Bonitatebus Jr., J.H.Houser, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 8, 1452 (2001)
62. G.S.Weatherhead, J.H.Houser, J.G.Ford, J.Y.Jamieson, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *Tetrahedron Lett.*, 9553 (2000)
63. W.C.P.Tsang, K.C.Hultsch, J.B.Alexander, P.J.Bonitatebus Jr., R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6337 (2003)
64. K.C.Hultsch, P.J.Bonitatebus, J.Jernelius, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *Organometallics*, **20**, 4705 (2001)
65. A.F.Kiely, J.A.Jernelius, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2868 (2002)
66. W.C.P.Tsang, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *Organometallics*, **20**, 5658 (2001)
67. S.J.Dolman, E.S.Sattely, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6991 (2002)
68. R.R.Schrock. *Tetrahedron*, **55**, 8141 (1999)
69. S.J.Dolman, K.C.Hultsch, F.Pezet, X.Teng, A.H.Hoveyda, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10945 (2004)
70. U.Anders, O.Nuyken, M.R.Buchmeiser, K.Wurst. *Macromolecules*, 9029 (2002)
71. D.S.La, E.S.Sattely, J.G.Ford, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7767 (2001)
72. W.C.P.Tsang, J.A.Jernelius, G.A.Cortez, G.S.Weatherhead, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2591 (2003)
73. D.S.La, J.G.Ford, E.S.Sattely, P.J.Bonitatebus, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11603 (1999)
74. D.R.Cefalo, A.F.Kiely, M.Wuchrer, J.Y.Jamieson, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3139 (2001)
75. G.S.Weatherhead, J.G.Ford, E.J.Alexanian, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1828 (2000)
76. X.Teng, D.R.Cefalo, R.R.Schrock, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10779 (2002)
77. K.C.Jayaratne, G.P.A.Yap, B.S.Haggerty, A.L.Rheingold, C.H.Winter. *Inorg. Chem.*, **35**, 4910 (1996)
78. N.A.K.Hansen, W.A.Herrmann. *Chem. Mater.*, **10**, 1677 (1998)
79. C.J.Carmalt, A.C.Newport, I.P.Parkin, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4055 (2002)
80. O.J.Bchir, K.M.Green, M.S.Hlad, T.J.Anderson, B.C.Brooks, C.B.Wilder, D.H.Powell, L.McElwee-White. *J. Organomet. Chem.*, **684**, 338 (2003)
81. O.J.Bchir, S.W.Johnston, A.C.Cuadra, T.J.Anderson, C.G.Ortiz, B.C.Brooks, D.H.Powell, L.McElwee-White. *J. Cryst. Growth*, **249**, 262 (2003)
82. C.J.Carmalt, A.Newport, I.P.Parkin, P.Mountford, A.J.Sealey, S.R.Dubberley. *J. Mater. Chem.*, **13**, 84 (2003)
83. W.A.Nugent, B.L.Haymore. *Coord. Chem. Rev.*, **31**, 123 (1980)
84. M.H.Chisholm, I.P.Rothwell. In *Comprehensive Coordination Chemistry. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty). Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 161
85. D.E.Wigley. *Prog. Inorg. Chem.*, **42**, 239 (1994)
86. R.A.Eikey, M.M.Abu-Omar. *Coord. Chem. Rev.*, **243**, 83 (2003)
87. P.R.Sharp. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2647 (2000)
88. U.Anandhi, T.Holbert, D.Lueng, P.R.Sharp. *Inorg. Chem.*, **42**, 1286 (2003)
89. J.K.Brask, T.Chivers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3960 (2001)
90. G.M.Aspinall, M.C.Copsey, A.P.Leedham, C.A.Russell. *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 217 (2002)
91. A.F.Clifford, C.S.Kobayashi. In *Abstracts of the 130th National Meeting*. American Chemical Society, Atlantic City, NJ, 1956. 50R
92. N.A.Milas, M.I.Iliopoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6089 (1959)
93. J.Chatt, G.A.Rowe. *J. Chem. Soc.*, 4019 (1962)
94. C.Imrie, J.R.Dilworth, Y.F.Zheng, A.Abrahams, T.I.A.Gerber, V.O.Nyamori. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2624 (2001)
95. G.Bandoli, T.I.A.Gerber, J.Perils, J.G.H.du Preez. *Inorg. Chim. Acta*, **278**, 96 (1998)
96. S.Das, I.Chakraborty, A.Chakraborty. *Polyhedron*, 901 (2003)
97. S.Banerjee, S.Bhattacharyya, B.K.Dirghangi, M.Menon, A.Chakraborty. *Inorg. Chem.*, **39**, 6 (2000)
98. M.Bakir, B.P.Sullivan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1733 (1995)
99. J.Gangopadhyay, S.Sengupta, S.Bhattacharyya, I.Chakraborty, A.Chakraborty. *Inorg. Chem.*, **41**, 2616 (2002)
100. O.D.Sloan, P.Thornton. *Polyhedron*, **7**, 329 (1988)
101. F.Refosco, C.Bolzati, F.Tisato, G.Bandoli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 923 (1998)
102. F.Refosco, F.Tisato, A.Moresco, G.Bandoli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3475 (1995)
103. C.S.Masui, J.M.Meyer. *Inorg. Chim. Acta*, **251**, 325 (1996)
104. M.W.Baize, J.C.Gallucci, A.Wojcicki. *Inorg. Chim. Acta*, **259**, 339 (1997)
105. C.M.Archer, J.R.Dilworth, P.Jobanputra, R.M.Thompson, M.McPartlin, D.C.Povey, G.W.Smith, J.D.Kelly. *Polyhedron*, **9**, 1497 (1990)
106. J.F.Rowbottom, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 826 (1972)
107. Y.G.Wei, B.B.Xu, C.L.Barnes, Z.H.Peng. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4083 (2001)
108. L.Xu, M.Lu, B.B.Xu, Y.G.Wei, Z.H.Peng, D.R.Powell. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4129 (2002)
109. R.A.Roesner, S.C.McGrath, J.T.Brockman, J.D.Moll, D.X.West, J.K.Swearingen, A.Castineiras. *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 37 (2003)
110. W.Clegg, R.J.Errington, K.A.Fraser, S.A.Holmes, A.Schäfer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 455 (1995)
111. M.Minelli, M.R.Carson, D.W.Whisenhunt Jr., J.L.Hubbard. *Inorg. Chem.*, **29**, 442 (1990)
112. M.Minelli, M.R.Carson, D.W.Whisenhunt, J.W.Imhof, G.Huttner. *Inorg. Chem.*, **29**, 4801 (1990)
113. M.Minelli, M.Le Hoang, M.Kraus, G.Kucera, J.Loertscher, M.Reynolds, N.Timm, M.Y.Chiang, D.Powell. *Inorg. Chem.*, **41**, 5954 (2002)
114. G.Hogarth, T.Norman, S.P.Redmond. *Polyhedron*, **18**, 1221 (1999)
115. S.G.Feng, L.Luan, P.White, M.S.Brookhart, J.L.Templeton, C.G.Young. *Inorg. Chem.*, **30**, 2584 (1991)
116. A.J.Nielson, M.W.Glenny, C.E.F.Rickard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 232 (2001)
117. S.C.Dunn, A.S.Batsanov, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2007 (1994)
118. A.J.Black, P.E.Collier, S.C.Dunn, W.-S.Li, P.Mountford, O.V.Shishkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1549 (1997)
119. J.C.Jones, A.J.Nielson, C.E.F.Rickard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 205 (1984)

120. A.V.Korolev, A.L.Rheingold, D.S.Williams. *Inorg. Chem.*, **36**, 2647 (1997)
121. A.Anticolic, M.Fajardo, C.Huertas, A.Otero, S.Prashar, A.M.Rodriguez. *J. Organomet. Chem.*, **585**, 154 (1999)
122. Ю.В.Кокунов, Ю.Д.Чубар, В.А.Бочкарева, Ю.А.Буслаев. *Коорд. химия*, **1**, 1100 (1975)
123. W.A.Nugent, R.L.Narlow. *Inorg. Chem.*, **19**, 777 (1980)
124. M.L.H.Green, P.C.Konidaris, P.Mountford, S.J.Simpson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 256 (1992)
125. M.L.H.Green, P.C.Konidaris, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2851 (1994)
126. M.L.H.Green, P.C.Konidaris, D.M.Michaelidou, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 155 (1995)
127. F.J.de la Mata, P.Giner, P.Royo. *J. Organomet. Chem.*, **572**, 155 (1999)
128. T.Pedraz, M.A.Pellinghelli, P.Royo, A.Tiripicchio, A.V.de Miguel. *J. Organomet. Chem.*, **534**, 27 (1997)
129. K.Köhler, H.W.Roesky, A.Herzog, H.Gornitzka, A.Steiner, I.Usón. *Inorg. Chem.*, **35**, 1773 (1996)
130. F.J.de la Mata, J.Gomez, P.Royo. *J. Organomet. Chem.*, **564**, 277 (1998)
131. W.A.Herrmann, G.Weichselbaumer, R.A.Paciello, R.A.Fischer, E.Herdtschek, J.Okuda, D.W.Marz. *Organometallics*, **9**, 489 (1990)
132. S.Cai, R.R.Schrock, R.R.Kempe, W.M.Davis. *Polyhedron*, **17**, 749 (1998)
133. J.W.Buchler, S.Pfeifer. *Z. Naturforsch.*, **B**, **40**, 1362 (1985)
134. C.-T.Chen, L.H.Doerrer, V.C.Williams, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 967 (2000)
135. A.K.Burrell, A.J.Steedman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2501 (2000)
136. J.M.Benito, S.Arévalo, E.de Jesús, F.J.de la Mata, J.C.Flores, R.Gómez. *J. Organomet. Chem.*, **610**, 42 (2000)
137. I.Dorado, A.Garcés, C.López-Mardomingo, M.Fajardo, A.Rodríguez, A.Antiñolo, A.Otero. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2375 (2000)
138. N.A.H.Male, M.E.G.Skinner, P.J.Wilson, P.Mountford, M.Schröder. *New J. Chem.*, **24**, 575 (2000)
139. D.Swallow, J.M.McInnes, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2253 (1998)
140. C.L.Boyd, A.E.Guiducci, S.R.Dubberley, B.R.Tyrrell, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4175 (2002)
141. A.E.Guiducci, A.R.Cowley, M.E.G.Skinner, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1392 (2001)
142. S.R.Dubberley, A.Friedrich, D.A.Willman, P.Mountford, U.Radius. *Chem.-Eur. J.*, **9**, 3634 (2003)
143. E.Preuss, W.Towae. *Z. Naturforsch.*, **B**, **36**, 1130 (1981)
144. F.Preuss, W.Kruppa, V.Towae, E.Fuchslocher. *Z. Naturforsch.*, **B**, **39**, 1510 (1984)
145. A.Bell, W.Clegg, P.W.Dyer, M.R.J.Elsegood, V.C.Gibson, E.L.Marshall. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2247 (1994)
146. A.Bell, W.Clegg, P.W.Dyer, M.R.J.Elsegood, V.C.Gibson, E.L.Marshall. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2547 (1994)
147. M.P.Coles, C.I.Dalby, V.C.Gibson. *Polyhedron*, **14**, 2455 (1995)
148. N.A.H.Male, M.E.G.Skinner, S.Y.Bylikin, P.J.Wilson, P.Mountford, M.Schröder. *Inorg. Chem.*, **39**, 5483 (2000)
149. Y.H.Li, Y.H.Shi, A.L.Odom. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1794 (2004)
150. W.A.Nugent. *Inorg. Chem.*, **22**, 965 (1983)
151. W.A.Herrmann, W.Baratta, E.Herdtschek. *J. Organomet. Chem.*, **541**, 445 (1997)
152. C.Lorber, B.Donnadieu, R.Choukroun. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4497 (2000)
153. C.Lorber, R.Choukroun, B.Donnadieu. *Inorg. Chem.*, **41**, 4217 (2002)
154. G.Parkin, A.van Asselt, D.J.Leahy, L.Whinnery, N.G.Hua, R.W.Quan, L.M.Henling, W.P.Schaefer, B.D.Santarsiero, J.E.Bercaw. *Inorg. Chem.*, **31**, 82 (1992)
155. J.Gavenonis, T.D.Tilley. *Organometallics*, **21**, 5549 (2002)
156. D.J.Arney, M.A.Bruck, S.R.Huber, D.E.Wigley. *Inorg. Chem.*, **31**, 3749 (1992)
157. J.L.Thorman, I.A.Guzei, V.G.Young Jr., L.K.Woo. *Inorg. Chem.*, **38**, 3814 (1999)
158. S.D.Gray, J.L.Thorman, L.M.Berreau, L.K.Woo. *Inorg. Chem.*, **36**, 278 (1997)
159. Z.K.Sweeney, J.L.Salsman, R.A.Anderson, R.G.Bergman. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 13, 2339 (2000)
160. W.A.Nugent, R.L.Narlow. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 579 (1978)
161. Y.W.Chao, P.A.Wexler, D.E.Wigley. *Inorg. Chem.*, **29**, 4592 (1990)
162. D.P.Smith, K.D.Allen, M.D.Carducci, D.E.Wigley. *Inorg. Chem.*, **31**, 1319 (1992)
163. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, A.J.Nielson, G.B.C.Vuru. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1069 (1984)
164. T.C.Baldwin, S.R.Huber, M.A.Bruck, D.E.Wigley. *Inorg. Chem.*, **32**, 5682 (1993)
165. J.Gavenonis, T.D.Tilley. *Organometallics*, **23**, 31 (2004)
166. M.J.Humphries, M.L.H.Green, M.A.Leech, V.C.Gibson, M.Jolly, D.N.Williams, M.R.J.Elsegood, W.Clegg. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4044 (2000)
167. M.Herberhold, A.-M.Dietel, A.Goller, W.Milius. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 871 (2003)
168. R.I.Michelman, R.G.Bergman, R.A.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5100 (1991)
169. R.I.Michelman, R.G.Bergman, R.A.Andersen. *Organometallics*, **12**, 2741 (1993)
170. A.K.Burrell, A.J.Steedman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2109 (1995)
171. A.K.Burrell, A.J.Steedman. *Organometallics*, **16**, 1203 (1997)
172. D.S.Glueck, F.J.Hollander, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2719 (1989)
173. D.S.Glueck, J.X.Wu, F.J.Hollander, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2041 (1991)
174. D.M.Antonelli, M.L.H.Green, P.Mountford. *J. Organomet. Chem.*, **438**, C4 (1992)
175. J.M.Benito, E.de Jesús, F.J.de la Mata, J.C.Flores, R.Gómez, P.Gómez-Sal. *J. Organomet. Chem.*, **664**, 258 (2002)
176. C.M.Jones, M.E.Lerchen, C.J.Church, B.M.Schomber, N.M.Doherty. *Inorg. Chem.*, **29**, 1679 (1990)
177. Y.W.Chao, P.A.Wexler, D.E.Wigley. *Inorg. Chem.*, **28**, 3860 (1989)
178. K.S.Heinselman, V.M.Miskowski, S.J.Geib, L.C.Wang, M.D.Hopkins. *Inorg. Chem.*, **36**, 5530 (1997)
179. H.W.Roesky, B.Meller-Rehbein, M.Noltmeyer. *Z. Naturforsch.*, **B**, **46**, 1059 (1991)
180. M.Liang, E.A.Maatta. *Inorg. Chem.*, **31**, 953 (1992)
181. D.N.Williams, J.P.Mitchell, A.D.Poole, U.Siemeling, W.Clegg, D.C.R.Hockless, P.A.O'Neil, V.C.Gibson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 739 (1992)
182. M.J.Humphries, M.L.H.Green, R.E.Douthwaite, L.H.Rees. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4555 (2000)
183. A.Castro, M.V.Galakhov, M.Gómez, F.Sánchez. *J. Organomet. Chem.*, **580**, 161 (1999)
184. Y.W.Chao, P.M.Rodgers, D.E.Wigley, S.J.Alexander, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6326 (1991)
185. G.R.Clark, A.J.Nielson, C.E.F.Rickard. *Polyhedron*, **7**, 117 (1988)
186. D.C.Bradley, R.J.Errington, M.B.Hursthouse, R.L.Short, B.R.Ashcroft, G.R.Clark, A.J.Nielson, C.E.F.Rickard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2067 (1987)
187. A.Slawisch. *Naturwissenschaften*, **56**, 369 (1969)
188. A.Slawisch. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **374**, 291 (1970)
189. M.P.Coles, V.C.Gibson, W.Clegg, M.R.J.Elsegood. *Polyhedron*, **17**, 2483 (1998)
190. H.-W.Lam, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1477 (1993)
191. R.R.Schrock, J.S.Murdzek, G.C.Bazan, J.Robbins, M.DiMare, M.O'Regan. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3875 (1990)
192. U.Radius, J.Sundermeyer, H.Pritzkow. *Chem. Ber.*, **127**, 1827 (1994)
193. R.R.Schrock, R.T.DePue, J.Feldman, K.B.Yap, D.C.Yang, W.M.Davis, L.Park, M.DiMare, M.Schofield, J.Anhaus, E.Walbornsky, E.Evitt, C.Krüger, P.Betz. *Organometallics*, **9**, 2262 (1990)
194. W.A.Nugent, R.L.Narlow. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1105 (1979)
195. R.Toreki, R.R.Schrock, W.M.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3367 (1992)
196. J.Y.K.Cheng, K.K.Cheung, M.C.W.Chan, K.-Y.Wong, C.-M.Che. *Inorg. Chim. Acta*, **272**, 176 (1998)

197. W.A.Nugent, R.L.Harlow, R.J.McKinney. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7265 (1979)
198. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 269 (1991)
199. F.Becker. *J. Organomet. Chem.*, **51**, C9 (1973)
200. H.H.Fox, K.B.Yap, J.Robins, S.Cai, R.R.Schrock. *Inorg. Chem.*, **31**, 2287 (1992)
201. J.H.Oskam, H.H.Fox, K.B.Yap, D.H.McConville, R.O'Dell, B.J.Lichtenstein, R.R.Schrock. *J. Organomet. Chem.*, **459**, 185 (1993)
202. J.T.Ciszewski, B.H.Xie, C.Cao, A.L.Odom. *Dalton Trans.*, 4226 (2003)
203. P.W.Dyer, V.C.Gibson, J.A.K.Howard, B.Whittle, C.Wilson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1666 (1992)
204. R.C.B.Copley, P.W.Dyer, V.C.Gibson, J.A.K.Howard, E.L.Marshall, W.Y.Wang, B.Whittle. *Polyhedron*, **15**, 3001 (1996)
205. G.R.Clark, A.J.Nielson, C.E.F.Rickard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4265 (1996)
206. K.A.Rufanov, D.N.Zarubin, N.A.Ustynyuk, D.N.Gourevitch, J.Sundermeyer, A.V.Churakov, J.A.K.Howard. *Polyhedron*, **20**, 379 (2001)
207. J.B.Alexander, R.R.Schrock, W.M.Davis, K.C.Hultzs, A.H.Hoveyda, J.H.Houser. *Organometallics*, **19**, 3700 (2000)
208. U.Siemeling, B.Neumann, H.-G.Stammler, O.Kuhnert. *Polyhedron*, **18**, 1815 (1999)
209. A.J.Nielson, M.W.Glenny, C.E.F.Rickard, J.M.Waters. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4569 (2000)
210. V.C.Gibson, C.Redshaw, W.Clegg, M.R.J.Elsegood. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3207 (1997)
211. V.C.Gibson, C.Redshaw, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, U.Siemeling, T.Türk. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4513 (1996)
212. U.Siemeling, T.Türk, W.W.Scoeller, V.C.Gibson, C.Redshaw. *Inorg. Chem.*, **37**, 4738 (1998)
213. E.A.Kretzschmar, J.Kipke, J.Sundermeyer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2381 (1999)
214. J.C.Bryan, A.K.Burrell. Personal communication; cited in D.E.Wigley. *Prog. Inorg. Chem.*, **42**, 426 (1994)
215. W.-H.Leung, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2791 (1991)
216. M.Jolly, J.P.Mitchell, V.C.Gibson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1329 (1992)
217. P.Legzdins, E.C.Phillips, S.J.Rettig, J.Trotter. *Organometallics*, **11**, 3104 (1992)
218. A.J.Blake, J.M.McInnes, P.Mountford, G.I.Nikonov, D.Swallow, D.J.Watkin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 379 (1999)
219. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, A.N.de M.Jelfs, R.L.Short. *Polyhedron*, **2**, 849 (1983)
220. E.A.Maatta. *Inorg. Chem.*, **23**, 2560 (1984)
221. J.K.F.Buijink, A.Meetsma, J.H.Teuben, H.Kooijman, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **497**, 161 (1995)
222. D.D.Devore, J.D.Lichtenhan, F.Takusagawa, E.A.Maatta. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7408 (1987)
223. D.E.Wheeler, J.-F.Wu, E.A.Maatta. *Polyhedron*, **17**, 969 (1998)
224. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, K.M.A.Malik, A.J.Nielson, R.L.Short. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2651 (1983)
225. J.P.L.Ny, J.A.Osborn. *Organometallics*, **10**, 1546 (1991)
226. A.A.Danopoulos, C.Redshaw, A.Vaniche, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **12**, 1061 (1993)
227. B.R.Ashcroft, A.J.Nielson, D.C.Bradley, R.J.Errington, M.B.Hursthouse, R.L.Short. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2059 (1987)
228. W.Clegg, R.J.Errington, D.C.R.Hockless, J.M.Kirk, C.Redshaw. *Polyhedron*, **11**, 381 (1992)
229. G.Schoettel, J.Kress, J.A.Osborn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1062 (1989)
230. N.Bryson, M.T.Youinou, J.A.Osborn. *Organometallics*, **10**, 3389 (1991)
231. I.S.Kolomnikov, Y.D.Koreshkov, T.S.Lobeeva, M.E.Volpin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432 (1970)
232. И.С.Коломников, Ю.Д.Корешков, Т.С.Лобеева, М.Е.Вольпин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2065 (1971)
233. J.B.Strong, G.P.A.Yap, R.Ostrander, L.M.Liable-Sands, A.L.Rheingold, R.Thouvenot, P.Gouzerh, E.A.Maatta. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 639 (2000)
234. J.L.Stark, V.G.Young Jr., E.A.Maatta. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2547 (1995)
235. J.L.Stark, A.L.Rheingold, E.A.Maatta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1165 (1995)
236. J.C.Bryan, A.K.Burrell, M.M.Miller, W.H.Smith, C.J.Burns, A.P.Sattelberger. *Polyhedron*, **12**, 1769 (1993)
237. A.D.Horton, R.R.Schrock. *Polyhedron*, **7**, 1841 (1988)
238. M.L.N.Green, K.J.Moynihan. *Polyhedron*, **5**, 921 (1986)
239. M.L.N.Green, G.Hogarth, P.C.Konidaris, P.Mountford. *J. Organomet. Chem.*, **394**, C9 (1990)
240. M.L.N.Green, G.Hogarth, P.C.Konidaris, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3781 (1990)
241. M.R.Cook, W.A.Herrmann, P.Kiprof, J.Takacs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 797 (1991)
242. T.A.Coffey, G.D.Forster, G.Hogarth. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1524 (1993)
243. G.D.Forster, G.Hogarth. *Polyhedron*, **14**, 1401 (1995)
244. T.A.Coffey, G.D.Forster, G.Hogarth. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2337 (1995)
245. T.A.Coffey, G.D.Forster, G.Hogarth. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 183 (1996)
246. P.Barrie, T.A.Coffey, G.D.Forster, G.Hogarth. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4519 (1999)
247. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2111 (1995)
248. G.Hogarth, P.C.Konidaris. *J. Organomet. Chem.*, **339**, 149 (1990)
249. G.La Monica, S.Cenini. *Inorg. Chim. Acta*, **29**, 183 (1978)
250. Д.Н.Зарубин. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 2003
251. D.N.Zarubine, K.A.Rufanov, A.F.Noels, N.A.Ustynyuk. In *Abstracts of Reports of the 35th International Conference on Coordination Chemistry*. Heidelberg, Germany, 2002. P. 536
252. S.Cenini, M.Pizzotti. *Inorg. Chim. Acta*, **42**, 6568 (1980)
253. Д.Н.Зарубин, Д.С.Головко, Н.А.Устынюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 987 (2002)
254. Y.H.Du, A.L.Rheingold, E.A.Maatta. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 345 (1992)
255. A.R.Moore, H.Kwen, A.M.Beatty, E.A.Maatta. *Chem. Commun.*, 1793 (2000)
256. E.A.Maatta, B.L.Haymore, R.A.D.Wentworth. *Inorg. Chem.*, **19**, 1055 (1980)
257. J.Chatt, J.R.Dilworth. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 549 (1972)
258. G.V.Goeden, B.L.Haymore. *Inorg. Chem.*, **22**, 157 (1983)
259. E.A.Maatta, C.Kim. *Inorg. Chem.*, **28**, 623 (1989)
260. N.-S.Choi, S.W.Lee. *J. Organomet. Chem.*, **627**, 226 (2001)
261. R.P.Tooze, G.Wilkinson, M.Motevalli, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2711 (1986)
262. K.E.Meyer, P.J.Walsh, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2669 (1994)
263. K.E.Meyer, P.J.Walsh, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 974 (1995)
264. J.M.McInnes, P.Mountford. *Chem. Commun.*, 1669 (1998)
265. J.M.McInnes, A.J.Blake, P.Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3623 (1998)
266. S.M.Rocklage, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3077 (1982)
267. S.M.Rocklage, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7808 (1980)
268. J.Chatt, J.R.Dilworth, G.J.Leigh. *J. Chem. Soc. A*, 2239 (1970)
269. M.Bishop, J.Chatt, J.R.Dilworth, M.B.Hursthouse, S.A.J.Jayaweera, A.Quick. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 914 (1979)
270. J.E.Hill, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Inorg. Chem.*, **30**, 1143 (1991)
271. K.M.Doxsee, J.B.Farahi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1452 (1990)
272. R.R.Schrock, J.D.Fellmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3359 (1978)
273. C.D.Wood, S.J.McLain, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3210 (1979)
274. K.Mashima, H.Yonekura, T.Yamagata, K.Tani. *Organometallics*, **22**, 3766 (2003)
275. R.E.Cramer, K.Panchanatheswaran, J.W.Gilje. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1853 (1984)
276. J.K.F.Buijink, K.R.Kloetstra, A.Meetsma, J.H.Teuben, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *Organometallics*, **15**, 2523 (1996)
277. S.C.Critchlow, M.E.Lerchen, R.C.Smith, N.M.Doherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8071 (1988)
278. A.Galindo, F.Montilla, A.Pastor, E.Carmona, E.Gutiérrez-Puebla, A.Monge, C.Ruiz. *Inorg. Chem.*, **36**, 2379 (1997)

279. R.Ramnauth, S.Al-Juaid, M.Motevalli, B.C.Parkin, A.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **43**, 4072 (2004)
280. M.Jolly, J.P.Mitchell, V.C.Gibson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1331 (1992)
281. J.Robbins, G.C.Bazan, R.R.Schrock. *Inorg. Chem.*, **32**, 4155 (1993)
282. A.M.LaPointe, R.R.Schrock, W.M.Davis. *Organometallics*, **14**, 2699 (1995)
283. I.J.Blackmore, V.C.Gibson, A.J.Graham, M.Jolly, E.L.Marshall, B.P.Ward. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3242 (2001)
284. R.Rossi, A.Marchi, A.Duatti, L.Magon, P.D.Bernardo. *Transition Met. Chem.*, **10**, 151 (1985)
285. K.W.Chiu, R.A.Jones, G.Wilkinson, A.M.R.Galas, M.B.Hursthouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7978 (1980)
286. K.W.Chiu, R.A.Jones, G.Wilkinson, A.M.R.Galas, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2088 (1981)
287. T.-G.Ong, G.P.A.Yap, D.S.Richeson. *Organometallics*, **21**, 2839 (2002)
288. T.-G.Ong, D.Wood, G.P.A.Yap, D.S.Richeson. *Organometallics*, **21**, 1 (2002)
289. M.V.Galakhov, M.Gómez, G.Jiménez, M.A.Pellinghelli, P.Royo, A.Tiripicchio. *Organometallics*, **13**, 1564 (1994)
290. M.H.Chisholm, J.A.Heppert, J.C.Huffman, W.E.Streib. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1771 (1985)
291. K.Stahl, F.Weller, K.Dehnicke, P.Paetzold. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 93 (1986)
292. J.H.Osborne, W.C.Trogler. *Inorg. Chem.*, **24**, 3098 (1985)
293. J.H.Osborne, A.L.Rheingold, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7945 (1985)
294. M.G.Fickes, W.M.Davis, C.C.Cummins. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6384 (1995)
295. G.Proulx, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6382 (1995)
296. G.Proulx, R.G.Bergman. *Organometallics*, **15**, 684 (1996)
297. C.Y.Chou, J.C.Huffman, E.A.Maatta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1184 (1984)
298. E.A.Maatta, D.D.Devore. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 4, 569 (1988)
299. E.Schweda, K.D.Scherfise, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **528**, 117 (1985)
300. J.D.Lichtenhan, S.C.Critchlow, N.M.Doherty. *Inorg. Chem.*, **29**, 439 (1990)
301. R.L.Eliott, P.J.Nichols, B.O.West. *Polyhedron*, **6**, 2191 (1987)
302. B.L.Haymore, E.A.Maatta, R.A.D.Wentworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2063 (1979)
303. G.L.Hillhouse, B.L.Haymore. *J. Organomet. Chem.*, **162**, C23 (1978)
304. K.Weber, K.Korn, A.Schorm, J.Kipke, M.Lemke, A.Khvorost, K.Harms, J.Sundermeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 744 (2003)
305. M.L.Listemann, R.R.Schrock, J.C.Dewan, R.M.Kolodziej. *Inorg. Chem.*, **27**, 264 (1988)
306. G.Guillemot, E.Solari, C.Floriani, C.Rizzoli. *Organometallics*, **20**, 607 (2001)
307. I.Castro-Rodrigues, K.Olsen, P.Gantzel, K.Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4565 (2003)
308. P.Roussel, R.Boaretto, A.J.Kingsley, N.W.Alcock, P.Scott. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1423 (2002)
309. R.A.Eikey, S.I.Khan, M.M.Abu-Omar. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3592 (2002)
310. D.M.Jenkins, T.A.Betley, J.C.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11238 (2002)
311. S.D.Brown, T.A.Betley, J.C.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 322 (2003)
312. X.Dai, P.Kapoor, T.H.Warren. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4798 (2004)
313. J.A.Smieja, K.M.Omberg, G.L.Breneman. *Inorg. Chem.*, **33**, 614 (1994)
314. J.A.Smieja, K.Shirzad, M.Roy, K.Kittilstved, B.Twamley. *Inorg. Chim. Acta*, **335**, 141 (2002)
315. T.E.Hanna, I.Keresztes, E.Lobkovsky, W.H.Bernskoetter, P.J.Chirik. *Organometallics*, **23**, 3448 (2004)
316. S.Gambarotta, A.Chiesti-Villa, C.Guastini. *J. Organomet. Chem.*, **270**, C49 (1984)
317. N.Wiberg, H.W.Häring, U.Schubert. *Z. Naturforsch., B*, **35**, 599 (1980)
318. D.W.Antonelly, W.P.Schaefer, G.Parkin, J.E.Bercaw. *J. Organomet. Chem.*, **462**, 213 (1993)
319. D.S.J.Arney, C.J.Burns. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9448 (1995)
320. D.S.J.Arney, C.J.Burns, D.C.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10068 (1992)
321. B.P.Warner, B.L.Scott, C.J.Burns. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 7, 959 (1998)
322. J.G.Brennan, R.A.Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 514 (1985)
323. R.K.Rosen, R.A.Andersen, N.M.Edelstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4588 (1990)
324. X.Hu, K.Meyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16322 (2004)
325. J.E.Hill, R.D.Proflet, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 664 (1990)
326. S.D.Gray, J.L.Thorman, V.A.Adamian, K.M.Kadish, L.K.Woo. *Inorg. Chem.*, **37**, 1 (1998)
327. C.H.Zambrano, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Organometallics*, **13**, 1174 (1994)
328. M.A.Aubart, R.G.Bergman. *Organometallics*, **18**, 811 (1999)
329. M.A.Lockwood, P.E.Fanwick, O.Eisenstein, I.P.Rothwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2762 (1996)
330. M.R.Lentz, J.S.Vilardo, M.A.Lockwood, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Organometallics*, **23**, 329 (2004)
331. N.Wiberg, H.W.Häring, U.Schubert. *Z. Naturforsch., B.*, **33**, 1365 (1978)
332. F.A.Cotton, S.A.Duraj, W.J.Roth. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4749 (1984)
333. J.A.M.Canisch, F.A.Cotton, S.A.Duraj, W.J.Roth. *Polyhedron*, **5**, 895 (1986)
334. J.T.Barry, M.H.Chisholm, K.Folting, J.C.Huffman, W.E.Streib. *Polyhedron*, **16**, 2113 (1997)
335. T.Nicholson, A.Davison, A.G.Jones. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 51 (1991)
336. F.D.Rochon, R.Melanson, P.-C.Kong. *Inorg. Chem.*, **34**, 2273 (1995)
337. A.Antiñolo, S.García-Lledó, J.M.de Ilarduya, A.Otero. *J. Organomet. Chem.*, **335**, 85 (1987)
338. A.Antiñolo, P.Espinosa, M.Fajardo, P.Gómez-Sal, C.López-Mardomingo, A.Martin-Alonso, A.Otero. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1007 (1995)
339. A.Antiñolo, F.Carrillo-Hermosilla, A.Otero, M.Fajardo, A.Garcés, P.Gómez-Sal, C.López-Mardomingo, A.Martin, C.Miranda. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 59 (1998)
340. J.C.Bryan, S.J.Geib, A.L.Rheingold, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2826 (1987)
341. F.-M.Su, J.C.Bryan, S.Jang, J.M.Mayer. *Polyhedron*, **8**, 1261 (1989)
342. K.A.Hall, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10402 (1992)
343. G.Hogarth, R.L.Mallors, T.Norman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1721 (1993)
344. G.Hogarth, D.G.Humphrey, N.Kaltsoyannis, W.-S.Kim, M.Y.Lee, T.Norman, S.P.Redmond. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2705 (1999)
345. M.H.Schofield, T.P.Kee, J.T.Anhaus, R.R.Schrock, K.H.Johnson, W.M.Davis. *Inorg. Chem.*, **30**, 3595 (1991)
346. F.J.de la Mata, J.W.Ziller. *J. Organomet. Chem.*, **564**, 85 (1998)
347. R.Duchateau, A.J.Williams, S.Gambarotta, M.Y.Chiang. *Inorg. Chem.*, **30**, 4863 (1991)
348. P.A.Finn, M.Schaefer-King, P.A.Kilty, R.E.McCarley. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 220 (1975)
349. E.J.Roskamp, S.F.Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3152 (1987)
350. Y.-C.Tsai, F.H.Stephens, K.Meyer, A.Mendiratta, M.D.Gheorghiu, C.C.Cummins. *Organometallics*, **22**, 2902 (2003)
351. D.M.Hankin, A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4063 (1996)
352. A.A.Danopoulos, D.M.Hankin, G.Wilkinson, S.M.Cafferkey, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **16**, 3879 (1997)
353. C.Redshaw, V.C.Gibson, W.Clegg, A.J.Edwards, B.Miles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3343 (1997)
354. S.M.Holmes, D.F.Schäfer, P.T.Wolczanski, E.B.Lobkovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10571 (2001)
355. S.Banerjee, B.K.Dirghangi, M.Menon, A.Pramanik, A.Chakravorty. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2149 (1997)
356. L.Wei, J.W.Babich, J.Zubietta. *Inorg. Chem.*, **43**, 6445 (2004)
357. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **11**, 2961 (1992)
358. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 495 (1993)

359. A.A.Danopoulos, G.Wilkinson, T.K.N.Sweet, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1037 (1994)
360. J.M.Mayer. *Adv. Trans. Met. Coord. Chem.*, **1**, 105 (1996)
361. J.C.Bryan, J.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2298 (1990)
362. L.M.Atagi, D.E.Over, D.R.McAlister, M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 870 (1991)
363. M.D.Curtis, M.S.Hay, W.M.Butler, J.Kampf, A.L.Rheingold, B.S.Haggerty. *Organometallics*, **11**, 2884 (1992)
364. F.A.Cotton, E.S.Shamshoum. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3222 (1984)
365. L.F.Dahl, P.D.Frisch, G.R.Gust. *J. Less-Common Met.*, **36**, 255 (1974)
366. P.A.Shapley, Z.-Y.Own. *J. Organomet. Chem.*, **335**, 269 (1987)
367. M.W.Bishop, J.Chatt, J.R.Dilworth, B.D.Neaves, P.Dahlstrom, J.Hyde, J.Zubieta. *J. Organomet. Chem.*, **109**, 213 (1981)
368. M.W.Bishop, J.Chatt, J.R.Dilworth, M.B.Hursthouse, M.Motevalli. *J. Less-Common Met.*, **54**, 487 (1977)
369. E.L.Sceats, J.S.Figueroa, C.C.Cummins, N.M.Loening, P.Van der Wel, R.G.Griffin. *Polyhedron*, **23**, 2751 (2004)
370. N.C.Mösch-Zanetti, R.R.Schrock, W.M.Davis, K.Wanninger, S.W.Seidel, M.B.O'Donoghue. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11037 (1997)
371. P.J.Pérez, L.Luan, P.S.White, M.Brookhart, J.L.Templeton. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7928 (1992)
372. K.R.Powell, P.J.Pérez, L.Luan, S.G.Feng, P.S.White, M.Brookhart, J.T.Templeton. *Organometallics*, **13**, 1851 (1994)
373. U.Abram, A.Voigt, R.Kirmse. *Polyhedron*, **19**, 1741 (2000)
374. W.-H.Leung, J.L.C.Chim, I.D.Williams, W.-T.Wong. *Inorg. Chem.*, **38**, 3000 (1999)
375. W.-H.Leung, E.Y.Y.Chan, T.C.Y.Lai, W.-T.Wong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 51 (2000)
376. P.A.(Belmonte) Shapley, Z.-Y.Own, J.C.Huffman. *Organometallics*, **5**, 1269 (1986)
377. R.W.Marshman, P.A.Shapley. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8369 (1990)
378. P.A.Shapley, J.M.Shusta, J.L.Hunt. *Organometallics*, **15**, 1622 (1996)
379. D.Sellmann, M.W.Wemple, W.Donaubauer, F.W.Heinemann. *Inorg. Chem.*, **36**, 1397 (1997)
380. P.A.Shapley, H.S.Kim, S.R.Wilson. *Organometallics*, **7**, 928 (1988)
381. H.Bürger, U.Wannagat. *Monatsh. Chem.*, **94**, 761 (1963)
382. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, A.J.Howes, A.N.de M.Jelfs, J.D.Runnacles, M.Thornton-Pett. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 841 (1991)
383. T.I.Gountchev, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12831 (1997)
384. A.Schorm, J.Sundermeyer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2947 (2001)
385. C.C.Cummins, C.P.Schaller, G.D.Van Duyne, P.T.Wolczanski, A.W.Edith Chan, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2985 (1991)
386. Y.Bai, H.W.Roesky, M.Noltemeyer, M.Witt. *Chem. Ber.*, **125**, 825 (1992)
387. R.D.Profilet, C.H.Zambrano, P.E.Fanwick, J.J.Nash, I.P.Rothwell. *Inorg. Chem.*, **29**, 4264 (1990)
388. C.H.Zambrano, R.D.Profilet, J.E.Hill, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Polyhedron*, **12**, 689 (1993)
389. P.J.Walsh, F.J.Hollander, R.G.Bergman. *Organometallics*, **12**, 3705 (1993)
390. T.Straub, W.Frank, G.J.Reiss, M.S.Eisen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2541 (1996)
391. D.C.Bradley, I.M.Thomas. *Can. J. Chem.*, **40**, 449 (1962)
392. D.C.Bradley, I.M.Thomas. *Proc. Chem. Soc.*, 225 (1959)
393. D.C.Bradley, I.M.Thomas. *Can. J. Chem.*, **40**, 1355 (1962)
394. I.A.Weinstock, R.R.Schrock, W.M.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 135 (1991)
395. Y.Bai, H.W.Roesky, M.Noltemeyer. *Z. Naturforsch., B*, **46**, 1357 (1991)
396. D.J.Mindiola, G.L.Hillhouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4623 (2001)
397. L.Luan, P.S.White, M.Brookhart, J.T.Templeton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8190 (1990)
398. L.W.Francisco, P.S.White, J.T.Templeton. *Organometallics*, **16**, 2547 (1997)
399. H.Bürger, O.Smrekar. *Monatsh. Chem.*, **95**, 292 (1964)
400. P.Edwards, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2695 (1984)
401. C.J.Schaverien, J.C.Dewan, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2771 (1986)
402. M.H.Schofield, R.R.Schrock, L.Y.Park. *Organometallics*, **10**, 1844 (1991)
403. Z.-Y.Li, J.-S.Huang, M.C.-W.Chan, K.-K.Cheung, C.-M.Che. *Inorg. Chem.*, **36**, 3064 (1997)
404. G.La Monica, S.Cenini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1145 (1980)
405. E.W.Jandciu, P.Ledzins, W.S.McNeil, B.O.Patrick, K.M.Smith. *Chem. Commun.*, 1809 (2000)
406. W.B.Sharp, P.J.Daff, W.S.McNeil, P.Ledzins. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6272 (2001)
407. A.R.Barron, J.E.Salt, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2947 (1987)
408. B.B.Xu, Y.G.Wei, C.L.Barnes, Z.Peng. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2290 (2001)
409. M.Lu, Y.G.Wei, B.B.Xu, C.F.-C.Cheng, Z.H.Peng, D.R.Powell. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1566 (2002)
410. J.Kang, J.A.Nelson, M.Lu, B.Xie, Z.Peng, D.R.Powell. *Inorg. Chem.*, **43**, 6408 (2004)
411. J.Chatt, R.J.Dosser, F.King, G.J.Leigh. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2435 (1976)
412. P.C.McGowan, S.T.Massey, K.A.Abboud, L.McElwee-White. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7419 (1994)
413. N.D.R.Barnett, S.T.Massey, P.C.McGowan, J.J.Wild, K.A.Abboud, L.McElwee-White. *Organometallics*, **15**, 424 (1996)
414. S.T.Massey, N.D.R.Barnett, K.A.Abboud, L.McElwee-White. *Organometallics*, **15**, 4625 (1996)
415. Y.He, P.C.McGowan, K.A.Abboud, L.McElwee-White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3373 (1998)

METHODS OF SYNTHESIS OF GROUPS 4–9 TRANSITION METAL IMIDO COMPLEXES

D.N.Zarubin, N.A.Ustyanyuk

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–5085*

The synthetic routes to Groups 4–9 transition metal imido complexes have been systematically examined including both common and less common approaches. The classification of the methods is based on the features of the imidation processes, the change in the metal oxidation state and the type of imidation reagents.

Bibliography — 415 references.

Received 19th January 2006