

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Бушков Николай Сергеевич

**ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА,
ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO₂, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА**

1.4.8. – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель Зарубин Дмитрий Николаевич

кандидат химических наук, руководитель Группы гетерогенного металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1. Общие замечания	14
1.2. Краткий обзор реакций стехиометрического гетерометатезиса	15
<i>1.2.1. Стехиометрический имидо-имидный гетерометатезис.....</i>	<i>16</i>
<i>1.2.2. Стехиометрический оксо-имидный гетерометатезис.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.2.1. Имидные комплексы в реакциях имидо-переноса.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.2.2. Реакции с образованием имидных комплексов.....</i>	<i>22</i>
<i>1.2.3. Прочие стехиометрические реакции «гетеро-енов»</i>	<i>23</i>
<i>1.2.4. Реакции «гетеро-инов»</i>	<i>24</i>
<i>1.2.4.1. Нитридо-нитридный гетерометатезис</i>	<i>24</i>
<i>1.2.4.2. Нитридо-алкилидиновый гетерометатезис</i>	<i>25</i>
<i>1.2.5. Заключительные замечания</i>	<i>26</i>
1.3. Реакции каталитического имидо-имидного гетерометатезиса	28
<i>1.3.1. Метатезис иминов.....</i>	<i>28</i>
<i>1.3.1.1. Метатезис иминов в условиях гомогенного катализа.....</i>	<i>28</i>
<i>1.3.1.2. Метатезис иминов в условиях гетерогенного катализа.....</i>	<i>33</i>
<i>1.3.2. Метатезис карбодиимидов.....</i>	<i>37</i>
1.4. Реакции каталитического оксо-имидного гетерометатезиса.....	40
<i>1.4.1. Гомогенно-катализируемые процессы.....</i>	<i>41</i>
<i>1.4.1.1. Имидирование альдегидов.....</i>	<i>41</i>
<i>1.4.1.2. Самоконденсация изоцианатов.....</i>	<i>44</i>
<i>1.4.1.3. Прочие реакции</i>	<i>46</i>
<i>1.4.2. Гетерогенно-катализируемые процессы.....</i>	<i>48</i>
1.5. Прочие реакции каталитического гетерометатезиса	52
<i>1.5.1. Метатезис дифосфенов</i>	<i>52</i>
<i>1.5.2. Метатезис нитрилов</i>	<i>53</i>

1.5.3. Нитрил-алкиновый метатезис	54
1.6. Заключение.....	56
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	57
2.1. Получение и характеристика нанесенных на SiO ₂ имидных комплексов титана	57
2.1.1. Постановка задачи	57
2.1.2. Синтез и характеристика молекулярных предшественников	60
2.1.3. Графтинг молекулярных предшественников и характеристика полученных материалов	66
2.1.4. Тестирование каталитической активности	72
2.2. Синтетическое применение титанового катализатора в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса	75
2.2.1. Синтез N-сульфиниламинов	75
2.2.2. Имидирование кетонов	76
2.2.3. Имидирование лактонов	79
2.2.4. Имидирование циклических имидов дикарбоновых кислот	84
2.2.5. Самоконденсация N-сульфиниламинов	86
2.2.5.1. Синтез дииминов серы	86
2.2.5.2. Разложение дииминов серы	89
2.2.5.3. Метатезис дииминов серы	90
2.3. Получение и синтетическое применение катализаторов на основе MO _x /SiO ₂	91
2.3.1. Постановка задачи	91
2.3.2. Приготовление катализаторов и первичное тестирование активности.	92
2.3.3. Каталитический синтез кетиминов.	94
2.3.4. Другие реакции оксо-имидного гетерометатезиса.....	98
2.3.5. Стабильность, утечка в раствор и повторное использование.	99
2.3.6. Гетерогенные вольфрамовые катализаторы, полученные с применением подхода SOMC.	101

2.3.6.1. Попытки графтинга известных комплексов.....	101
2.3.6.2. Синтез и иммобилизация имидных комплексов вольфрама	102
2.3.6.3. Тестирование каталитической активности	110
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	111
3.1. Материалы и методы	111
3.2. Синтез молекулярных предшественников	114
3.3. Приготовление гетерогенных катализаторов.....	117
3.3.1. Приготовление гетерогенных катализаторов методом графтинга	117
3.3.2. Приготовление MO_x/SiO_2 методом пропитки.....	119
3.4. Проведение каталитических тестов	119
3.5. Синтетическое применение катализаторов.....	121
3.5.1. Синтезы с использованием Is	121
3.5.1.1. Синтез иминов.....	121
3.5.1.2. Синтез имидатов.....	131
3.5.1.3. Синтез диимидов серы	139
3.5.2. Синтез иминов с использованием WO_3/SiO_2	143
ВЫВОДЫ	163
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	165
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	184

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Alk	произвольный алкил	Ср	циклопентадиенил
Ar	произвольный арил	Ср'	метилциклопентадиенил
Pr	н-пропил	Ср [*]	пентаметилциклопентадиенил
iPr	изопропил	TMS	триметилсилил
tBu	трет-бутил	TBS	трет-бутилдиметилсилил
Np	неопентил	Me ₂ Pyr	2,5-диметилпирролид
Cy	циклогексил	DME	1,2-диметоксиэтан
Ad	1-адамантил	py	пиридин
Tol	пара-толил	thf	тетрагидрофуран
PMp	пара-метоксифенил	DMAP	4-диметиламинопиридин
Xyl	ксилил (2,6-диметилфенил)	bipy	2,2'-бипиридин
Mes	мезитил	DCC	дициклогексилкарбодиимид
Ar ^{iPr}	2,6-диизопропилфенил	DIC	диизопропилкарбодиимид
Nph	неофил (2-фенил-2-метил-пропил)	neat	Проведение реакции без растворителя

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Гетерометатезис (метатезис гетероолефинов и гетероалленов), реализуемый посредством гомогенного или гетерогенного металлокомплексного катализа – относительно молодая ветвь развития в области метатезиса непредельных соединений. Несмотря на богатую химию комплексов переходных металлов с кратносвязанными лигандами (алкилиденовых, имидных, нитридных, фосфиниденовых, оксо-комплексов и т.д.), в частности, разнообразие реакций стехиометрического гетерометатезиса, пока лишь немногие из них легли в основу практически значимых каталитических процессов. В Группе гетерогенного металлокомплексного катализа ИНЭОС РАН инициировано и в данной работе продолжено развитие методологии одной из наиболее актуальных и в прикладном отношении перспективных реакций этого типа – *оксо-имидного гетерометатезиса*, нацеленное на разработку нового общего подхода к органическим имидам/имидам, в особенности труднодоступным классическими методами синтеза.

Степень разработанности темы исследования. Ранее в рамках методологии оксо-имидного гетерометатезиса, были реализованы Re-, Mo-, V- и Ta-катализируемое имидирование карбонильных соединений и ДМФА изоцианатами и N-сульфиниламинами, а также V-, Mo- и Ta-катализируемые реакции самоконденсации последних в карбодиимиды и диимины серы (сульфодиимины) соответственно. При этом качественно нового уровня эффективности, позволившего значительно расширить прикладные возможности метода, в частности, перейти от имидирования альдегидов к разнообразным кетонам, удалось достичь при переходе от гомогенных к гетерогенизированным на SiO₂ катализаторам с использованием подходов «Металлоорганической химии на поверхности» (Surface Organometallic Chemistry, SOMC), подразумевающих ковалентную фиксацию (*графтинг*) молекулярных металлокомплексных предшественников на поверхности подложки. Сопоставление описанных в литературе катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе различных

переходных металлов показало наличие корреляции их активности с реакционной способностью имидных комплексов соответствующих элементов в стехиометрическом оксо-имидном обмене, которая возрастает при движении влево по периоду и вниз по группе Периодической системы. В то же время ассортимент применяемых в гетерогенном катализе металлов ограничен лишь подгруппой ванадия и молибденом без задействования металлов 4 группы, несмотря на то, что, благодаря ярко выраженной оксофильности, именно их соединения обладают наибольшим потенциалом, чтобы проявить высокую каталитическую активность в оксо-имидном гетерометатезисе и расширить круг вступающих в реакцию субстратов. С другой стороны, катализаторы, полученные методами SOMC, трудоёмки в приготовлении и чувствительны к влаге воздуха, однако поиска более простых и практичных аналогов к началу данной работы не предпринималось.

Цель работы. Настоящее исследование является прямым продолжением инициированного в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа ИНЭОС РАН направления по развитию методологии оксо-имидного гетерометатезиса и нацелено на дальнейшую реализацию ее прикладного потенциала, включая следующие **задачи**:

1) Получение подходящих для иммобилизации имидных комплексы титана, их гетерогенизация с использованием частично дегидроксилированного аэросила (SiO_{2-700}) в качестве подложки и полная характеристика полученных материалов физико-химическими методами. Оценка каталитической активности полученных материалов в модельной реакции гетерометатезиса, сопоставление с известными катализаторами.

2) Варьирование L-лигандов в составе привитых комплексов титана для выявления их роли и влияния на каталитическую активность. Определение направления дальнейшего поиска потенциально более эффективных катализаторов на основе анализа совокупности полученных данных.

3) Распространение методологии оксо-имидного гетерометатезиса на различные классы органических оксо-субстратов.

4) Поиск альтернативных, более доступных и устойчивых каталитических систем и оценка диапазона синтетических приложений катализируемых ими реакций гетерометатезиса.

Научная новизна работы. Графтингом молекулярных прекурсоров $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$ (Me_2Pyr = 2,5-диметилпирролид; L = py или dmap , $n = 2$; L = bipy , $n = 1$) на дегидроксилированный при 700°C аэросил (SiO_{2-700}) получены и всесторонне охарактеризованы первые примеры монопривитых к поверхности носителя имидных комплексов титана унифицированного строения $(=\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$. Установлено, что в серии полученных материалов их каталитическая активность коррелирует с лабильностью L -лиганда поверхностных комплексов. С использованием $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ существенно расширены синтетические возможности оксо-имидного гетерометатезиса для получения кетиминов и дииминов серы, а также впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот. Впервые показана каталитическая активность в реакциях гетерометатезиса иммобилизованных на SiO_2 оксидов ранних переходных металлов ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, MO_3/SiO_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)) – распространенных в промышленности материалов. С помощью WO_3/SiO_2 получен широкий круг кетиминов, включая проблемные для “классических” методов синтеза. Впервые выявлены особенности графтинга диимидных комплексов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, Me_2Pyr) на поверхности SiO_{2-700} – показано преимущество использования пирролидного фрагмента по сравнению с алкильными в качестве уходящей при хемосорбции группы.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется, с одной стороны, полученными данными о методах синтеза, строении и каталитической активности иммобилизованных на диоксиде кремния имидных комплексов титана и вольфрама, что представляет ценность для координационной и металлоорганической химии, а также методологии SOMC. В частности:

- Показаны преимущества использования 2,5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы при графтинге
- Определено место титана и вольфрама в ряду активности гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов: $V < Mo < W < Ta < Ti$.
- Выявлен характер влияния лигандов L-типа в закрепленных имидах титана на их активность в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса, что позволило внести важные уточнения в представления о механизме процесса.

С другой стороны, значимость работы определяется разработкой новых оригинальных синтетических подходов на основе каталитического гетерометатезиса к таким классам азотсодержащих соединений, как кетимины (включая функционализированные карбо- и гетероциклические, а также металлоорганические), имидаты, имидины, и диимины серы, что представляет ценность как методы органического и элементоорганического синтеза.

- С использованием $Ti(=NtBu)(Me_2Pyr)_2(py)_2/SiO_{2-700}$, как наиболее активного катализатора среди всех материалов на основе переходных металлов 4–6 групп, полученных в настоящей и предыдущих работах, синтетические возможности методологии оксо-имидного гетерометатезиса выведены на качественно новый прикладной уровень.
- Для промышленного материала WO_3/SiO_2 в качестве катализатора продемонстрирован разносторонний прикладной потенциал в получении разнообразных иминов, что открывает возможность переноса методологии гетерометатезиса из инструментария лабораторного органического синтеза в сектор малотоннажной промышленной химии.

Методология и методы диссертационного исследования базируются на анализе литературы как по теме имидных комплексов переходных металлов, так и по теме SOMC. Исходные молекулярные комплексы синтезировались и наносились на поверхность термически предподготовленного диоксида кремния с использованием стандартной техники Шленка/гловбокса. Полученные материалы охарактеризованы комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопией,

твердотельной ^1H - и ^{13}C -, а в отдельных случаях 2D ^{13}C - ^1H HETCOR ЯМР-спектроскопией, элементным анализом, количественным анализом по внутреннему стандарту ^1H ЯМР-спектров жидкой фракции после нанесения. При оценке каталитической активности состав реакционной смеси анализировался посредством газовой хроматографии с ПИД-детектором. Для очистки органических продуктов реакции использовались перекристаллизация и колоночная флэш-хроматография на силикагеле. Строение полученных органических и металлокомплексных соединений подтверждено данными ^1H -, ^{13}C - а в отдельных случаях и ^{15}N -, 2D ^1H - ^{15}N HMBC ЯМР-спектроскопии, аналитическая чистота подтверждалась данными элементного анализа для новых соединений и сравнением температуры плавления с литературным значением для веществ, описанных ранее. Структурные параметры избранных комплексов определены методом РСА.

Положения, выносимые на защиту:

1) Первые примеры монопривитых к SiO_{2-700} имидных комплексов титана унифицированного строения и состава $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{py}$ или dmap , $n = 2$; $\text{L} = \text{bipy}$, $n = 1$), полученные благодаря выбору 2,5-диметилпирролида как “жертвенного” лиганда, который обеспечил высокую хемоселективность и полноту графтинга $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$.

2) Приложение методологии оксо-имидного гетерометатезиса к синтезу разнообразных кетиминов, имидатов, имидинов и сульфодииминов с использованием $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ как наиболее активного катализатора.

3) WO_3/SiO_2 как более практичная каталитическая система в синтезе широкого круга функционализированных ароматических, гетероциклических и металлоорганических кетиминов.

4) Особенности графтинга имидов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, Mes ; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, Me_2Pyr) на SiO_{2-700} и оценка каталитической активности полученных материалов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, разработке плана исследования, выполнении экспериментальной работы, анализе данных и публикации результатов.

Достоверность результатов обеспечивалась обязательным воспроизведением всех экспериментов, тщательным контролем экспериментальных условий, а также использованием всех стандартных методов характеристики веществ и материалов с необходимой степенью точности приборов.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему руководителю к.х.н. Д. Н. Зарубину, а также сотрудникам Группы гетерогенного металлокомплексного катализа к.х.н. П. А. Жижко, А. А. Жижину и А. В. Румянцеву за дух сотрудничества, взаимопомощи и совместного научного поиска. Также отдельная благодарность специалистам в области спектроскопии, дифрактометрии и микроанализа из ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИОНХ РАН и ETH Zürich, без которых эта работа не могла бы состояться: Т. В. Стрелковой, к.х.н. Д. Ю. Алешину, М. И. Годовиковой, д.х.н. И. А. Годовикову, к.х.н. Р. А. Новикову, к.х.н. Е. И. Гуцулу, З. С. Клеменковой, к.х.н. В. Н. Талановой, к.х.н. Д. Х. Китаевой, О. Л. Лепендиной, Р. У. Таказовой, Л. В. Гумилевой, д.х.н. Ф. М. Долгушину и Florian Allouche.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись в форме устных докладов на конференциях «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023), «Современные тенденции в химии металлоорганических соединений и катализе» (Москва, Россия, 2023) и «Химия элементоорганических соединений и полимеров – 2024» (Москва, Россия, 2024).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования представлено в 11 публикациях (8 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 тезисов докладов).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 185 страницах машинописного текста; включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и содержит 72 схемы, 7 таблиц и 16 рисунков. Список используемой литературы включает 179 наименований.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие замечания

Реакции гетерометатезиса, как каталитического, так и стехиометрического (Схема 1), представляется разумным классифицировать как «X-Y (гетеро)метатезис» в соответствии с природой обмениваемых фрагментов X и Y. Например, т.н. псевдо-реакция Виттига (Схема 1, X, Q = CHR, Y = O), характерная для карбенов Шрока [1], по этой классификации относится к реакциям стехиометрического оксо-алкилиденового (гетеро)метатезиса. В литературе имеются и другие подходы к названию реакций метатезиса “гетеро-енов” (гетероолефинов, гетероалленов, гетерокумуленов). Так, в случае метатезиса непредельных субстратов одного типа название процесса сводится к упоминанию класса этих соединений, например, метатезис иминов, метатезис карбодиимидов, метатезис дифосфенов и т.д.

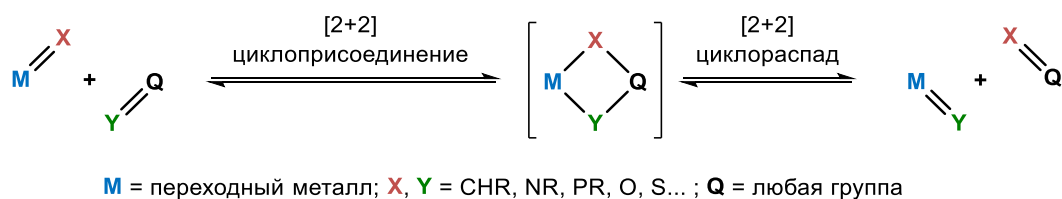


Схема 1. Общий вид реакций стехиометрического X-Y-гетерометатезиса.

Необходимо отметить, что для «симметричного» случая, где фрагменты X и Y имеют одинаковую химическую природу, реакции, как правило, не обладают термодинамической движущей силой. В случае же различной природы групп X и Y равновесие может быть сильно сдвинуто в одну из сторон.

Комбинация двух стехиометрических гетерометатезисных превращений потенциально способна дать каталитический цикл, аналогичный механизму Шовена для метатезиса олефинов и в общем виде представленный на Схеме 2. Катализаторами в данном случае могут выступать комплексы переходных металлов типа $[M]=X/[M]=Y$, имеющие в составе соответствующий кратносвязанный лиганд.

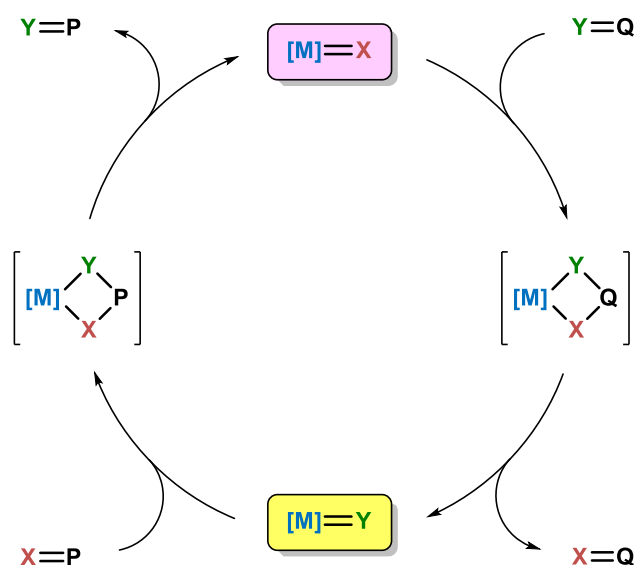


Схема 2. Общий вид каталитического цикла для реакций гетерометатезиса.

В данном литературном обзоре будут освещены в первую очередь различные каталитические процессы гетерометатезиса, стехиометрические превращения оксо-, имидных, нитридных и т.п. металлокомплексов под действием ненасыщенных органических соединений будут затронуты лишь кратко. Кроме того, будут рассматриваться лишь реакции, подразумевающие механизм, представленный на **Схеме 2**. Поэтому за пределами обсуждения находятся процессы, приводящие к обмену кратносвязанными фрагментами и потому причисляемые некоторыми авторами к гетерометатезису по этому формальному признаку, однако протекающие, например, через шестичленное металлациклическое переходное состояние или иным способом [2]. Также не будет рассматриваться т.н. карбонил-олефиновый метатезис [3], включающий стадии [2+2]-циклоприсоединения/циклораспада, однако с переходным металлом, находящимся вне четырехчленного циклического интермедиата и играющим роль кислоты Льюиса.

1.2. Краткий обзор реакций стехиометрического гетерометатезиса

Реакции гетерометатезиса преимущественно характерны для комплексов ранних переходных металлов в электронной конфигурации d^0 , где прочность связи $M=E$ сильно возрастает в ряду $E = CRR' \ll NR \ll O$ (Schrock, 1980), что предопределяет направление протекания обменного процесса: имидо-фрагмент на

металле легко замещается на кислород, а алкилиденный фрагмент – на оксо- либо имидный [4].

К сожалению, на данный момент практически отсутствуют примеры реакций стехиометрического метатезиса, приводящих к превращению оксо- либо имидных комплексов ранних переходных металлов в их алкилиденные аналоги – в единственном подобном случае, описанном в литературе, образование карбенового комплекса нельзя считать строго доказанным [5]. По этой причине процессы алкилиденного гетерометатезиса не удалось реализовать в каталитическом формате, и таким образом, химия карбеновых комплексов, несмотря на ее богатство, оказывается за пределами нашего рассмотрения по причине ее нерелевантности в контексте каталитического гетерометатезиса. Аналогичное замечание относится и к химии сульфидных комплексов и серасодержащих гетероолефинов и гетероалленов.

1.2.1. Стехиометрический имидо-имидный гетерометатезис

Реакции метатезисного типа весьма характерны для имидов переходных металлов, составляя весьма важную часть их химии. По этой причине подобные превращения изучались многими научными коллективами [6-12], среди которых следует особенно отметить группы *Bergman* [8] и *Mountford* [9], создавшие высокореакционноспособные системы преимущественно на основе металлов 4 группы. Наиболее релевантны в плане дальнейшего каталитического применения реакции имидо-имидного и оксо-имидного метатезиса.

Примерами реакций стехиометрического имидо-имидного метатезиса является взаимодействие имидных комплексов с имидами, изоцианатами и карбодиимидами. Для данных процессов, как правило, константа равновесия близка к единице, хотя в некоторых случаях, при обмене алкилимидного фрагмента на арилимидный, последний практически количественно переносится на атом металла.

Имидо-обмен между цирконоценимидами и основаниями Шиффа был открыт группой *Bergman* [13] и впоследствии лег в основу каталитической

реакции метатезиса иминов (см. **Раздел 1.3.1**). Вскоре аналогичные реакции (**Схема 3**) были продемонстрированы и на других металлах. Однако лишь в первом случае [8], где были выделены и охарактеризованы соответствующие диазацирконациклобутановые аддукты, метатезисный механизм можно считать надёжно установленным. В остальных случаях вопрос о возможной реализации альтернативных механизмов с участием примесей свободного амина, аммонийной соли и т.п. остается как минимум неясным, а в некоторых работах [14, 15] кинетические данные однозначно свидетельствуют в пользу механизмов, отличных от метатезисного.

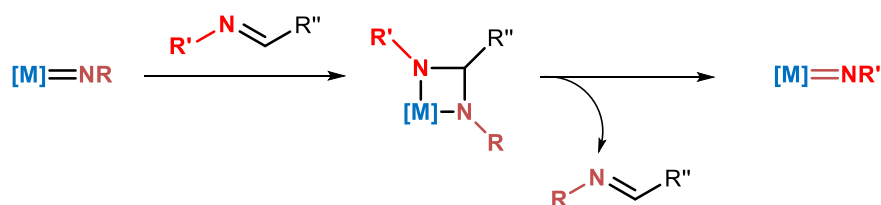


Схема 3. Стехиометрический метатезис между имидным комплексом и имином.

Реакции иминов переходных металлов с карбодиимидами также хорошо известны. Для комплексов металлов 4-й группы равновесие в таких реакциях сильно смещено в сторону образования циклоаддукта – гуанидинатного комплекса. В данном случае протекание второй стадии гетерометатезиса, т.е. циклораспада, термодинамически невыгодно. Тем не менее, о нем можно судить по косвенным признакам, таким, как реакция метallocла с «внешним» карбодиимидом (причем кинетические исследования подтверждают диссоциативный механизм процесса), изомеризация циклоаддукта [16, 17] через последовательность стадий [2+2]-циклораспада/циклоприсоединения (**Схема 4a**), а также возможность осуществления каталитического метатезиса карбодиимидов (см. **Раздел 1.3.2**). В противоположность этому, для полусэндвичевого имида тантала $\text{Cr}^*\text{Ta}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2$ при реакции с карбодиимидом в жестких условиях наблюдается переимидирование с образованием более устойчивого арилимидного комплекса по предположительно классическому метатезисному механизму (**Схема 4b**), однако никаких признаков образования гуанидинатного интермедиата в данной системе не наблюдалось [18].

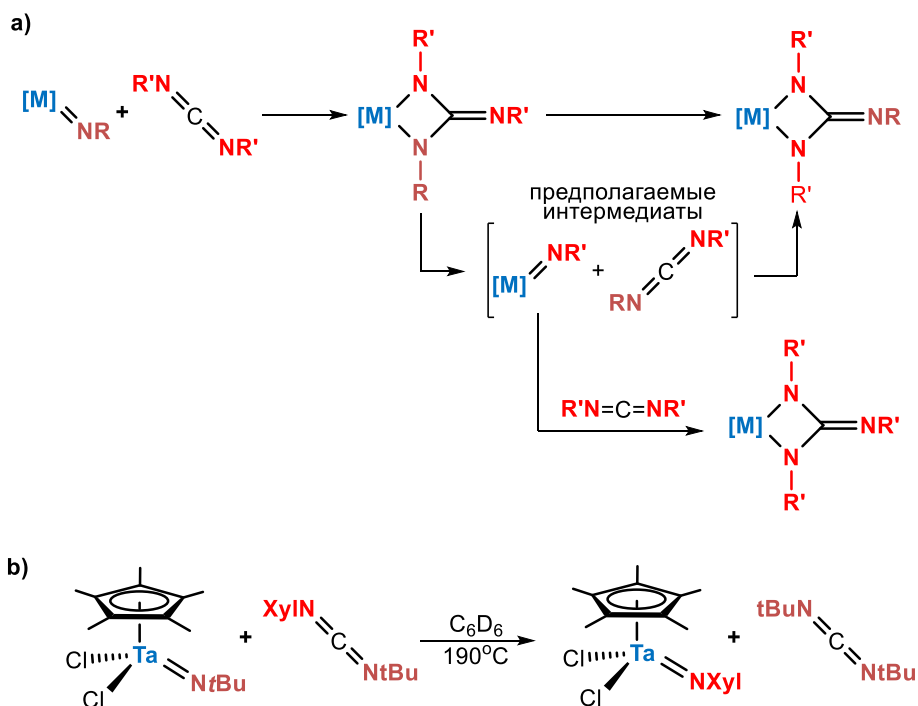


Схема 4. а) Циклоприсоединение карбодиимида к имидному комплексу и дальнейшие превращения гуанидинатного комплекса - изомеризация по предположительно метатезисному механизму и реакция с «внешним» карбодиимидом. б) Переимидирование между карбодиимидом и имидным комплексом тантала.

Для имидных комплексов также описаны реакции гетерометатезисного переимидирования с изоцианатами. Примечательно, что в случае комплексов с мостиковой и терминальной имидной группами в обмен с изоцианатами вступает лишь последняя [19], что в целом типично для реакций гетерометатезиса (**Схема 5**). В то же время, взаимодействие с изоцианатами может протекать и как оксо-имидный гетерометатезис (**Схема 8**).

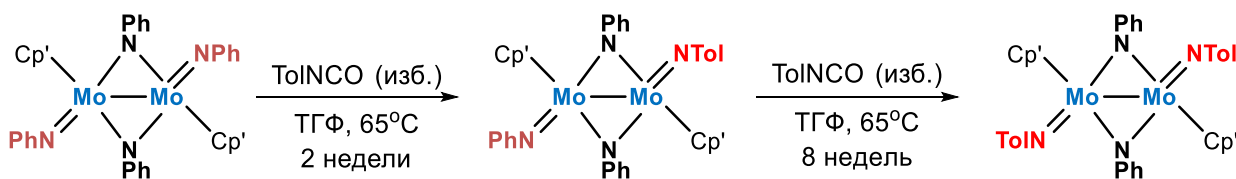


Схема 5. Селективный обмен терминальных имидных групп под действием изоцианата.

1.2.2. Стехиометрический оксо-имидный гетерометатезис

1.2.2.1. Имидные комплексы в реакциях имидо-переноса

Реакции метатезисного переноса имидной группы на разнообразные оксо-субстраты также весьма типичны для имидных комплексов. При этом, в отличие от имидо-имидного, в оксо-имидном обмене равновесие обычно сильно сминуто в сторону оксо-комплексов по причине высокой оксофильности ранних переходных металлов. Подобные процессы подробно рассмотрены в нашем обзоре [11].

Реакционная способность имидных комплексов заметно возрастает при движении влево по периоду и вниз по группе Периодической системы. Причиной этого, с одной стороны, может служить возросшая термодинамическая движущая сила, поскольку в том же направлении возрастает оксофильность металлов. С другой стороны, как было впервые отмечено *Nugent*, в этом же направлении наблюдается увеличение нуклеофильного характера имидного азота, поскольку при этом возрастают энергии d-орбиталей металла, участвующих в образовании π -связи. Это приводит к большей степени локализации ВЗМО на атоме азота и росту ее энергии [20, 21] (**Рисунок 1**), и данный фактор также вносит важный вклад в рост реакционной способности имидного комплекса.

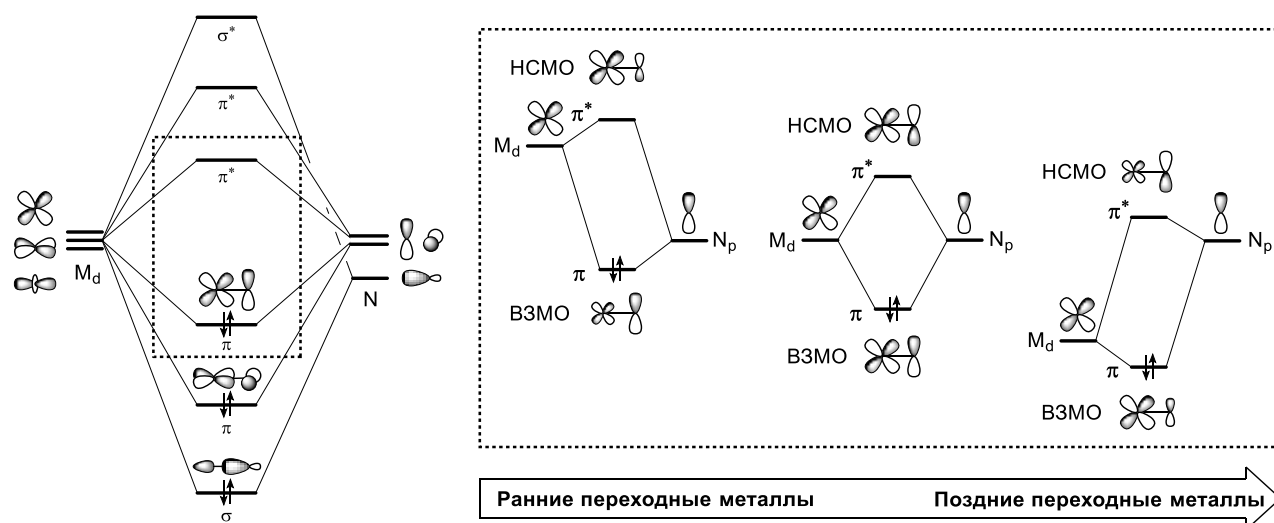


Рисунок 1. Изменение энергий граничных орбиталей имидных комплексов при движении по Периодической таблице.

Сравнение ассортимента оксо-субстратов, с которыми могут взаимодействовать имидные комплексы металлов разных групп, служит отличной иллюстрацией данного тренда (Схема 6).

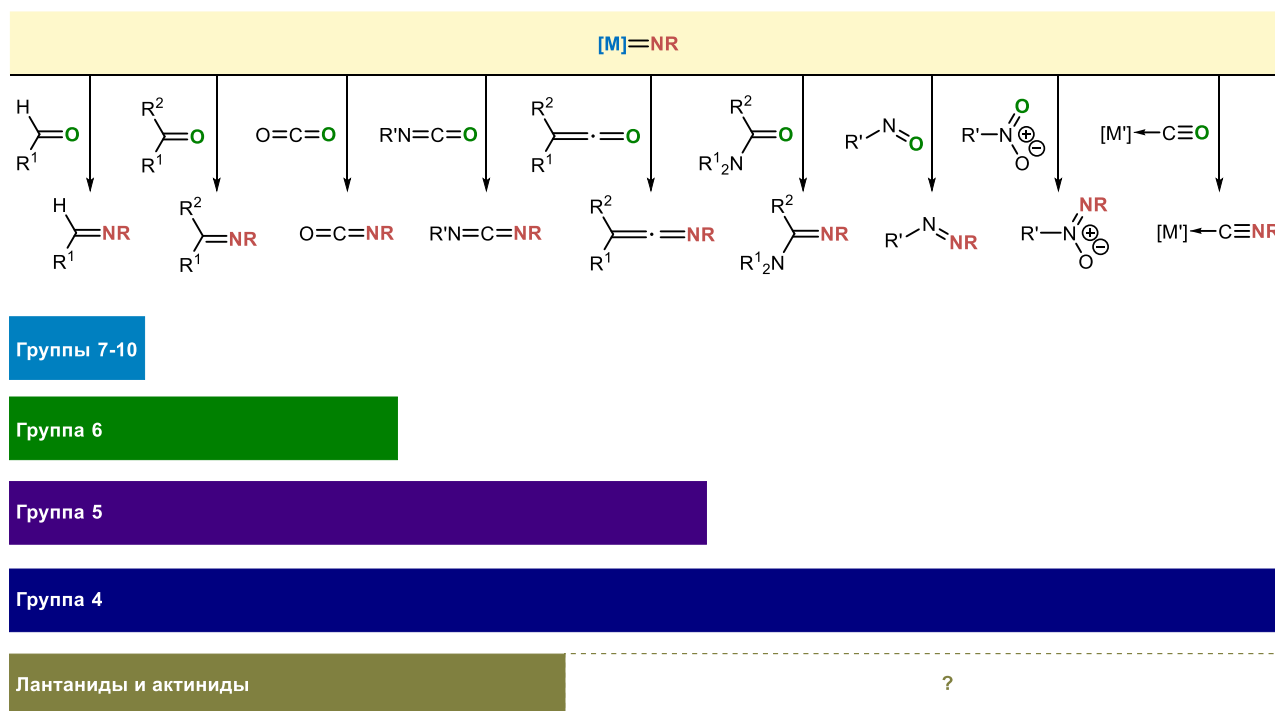


Схема 6. Ряд оксо-субстратов, способных вступать в стехиометрические реакции оксо-имидного метатезиса.

Так, реакции с альдегидами (Схема 7а) – наиболее реакционноспособной оксо-компонентой – с образованием азометинов описаны для металлов практически любых групп, включая группы 7–10 (т.е. средние и даже некоторые поздние переходные металлы) [22-24]. В то же время, взаимодействие с кетонами (Схема 7б) характерно лишь для металлов 4–6 групп, а также актинидов, при этом в 5 и 6 группах примеры немногочисленны и ограничиваются лишь самыми тяжелыми элементами – танталом [25, 26] и вольфрамом [27]. Аналогичное замечание относится и к реакциям с CO₂ (Схема 7с). Для особо «проблемных» субстратов, таких, как нитрозо- [28-32] и нитросоединения [30], амиды кислот [33, 34], а также карбонилы металлов [35, 36], примеры реакций метатезисного имидирования единичны и ограничиваются наиболее реакционноспособными имидами металлов 4 группы.

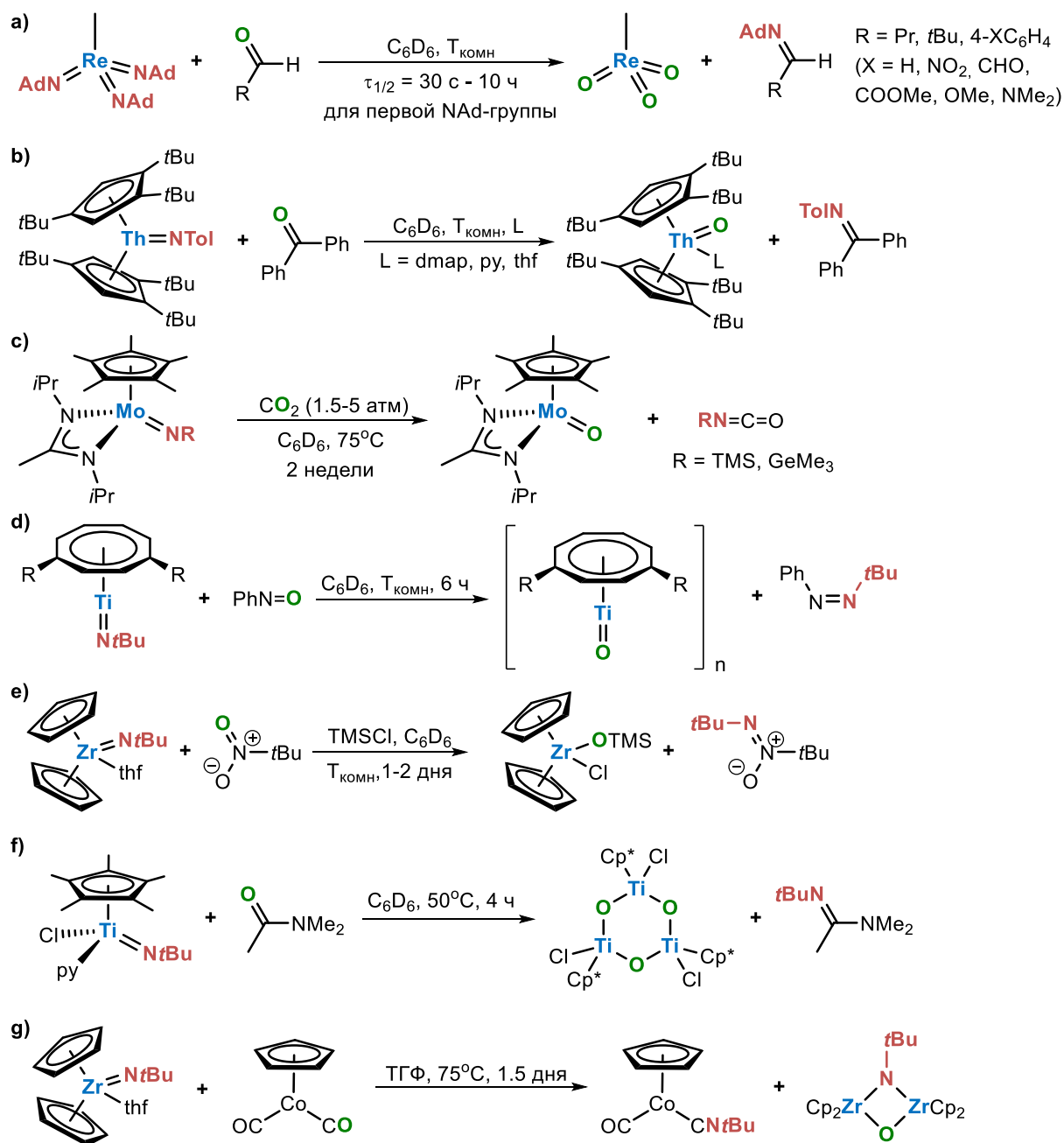


Схема 7. Избранные примеры оксо-имидного метатезиса с участием имидных комплексов и **a)** альдегидов [24]; **b)** кетонов [37]; **c)** CO₂ [38]; **d)** нитрозосоединений [31]; **e)** нитросоединений [30]; **f)** карбоксамидов [33]; **g)** карбонилы металлов [35, 36].

Реакции метатезисного имидирования изоцианатов также хорошо известны, однако следует отметить, что с данным классом субстратов взаимодействие может протекать как по пути оксо-имидного (с образованием *N,O*-уреата и далее карбодиимида), так и по пути имидо-имидного гетерометатезиса (с образованием *N,N*-уреата и дальнейшим переимидированием) (Схема 8), в отдельных случаях наблюдалось параллельное образование обоих продуктов [39].

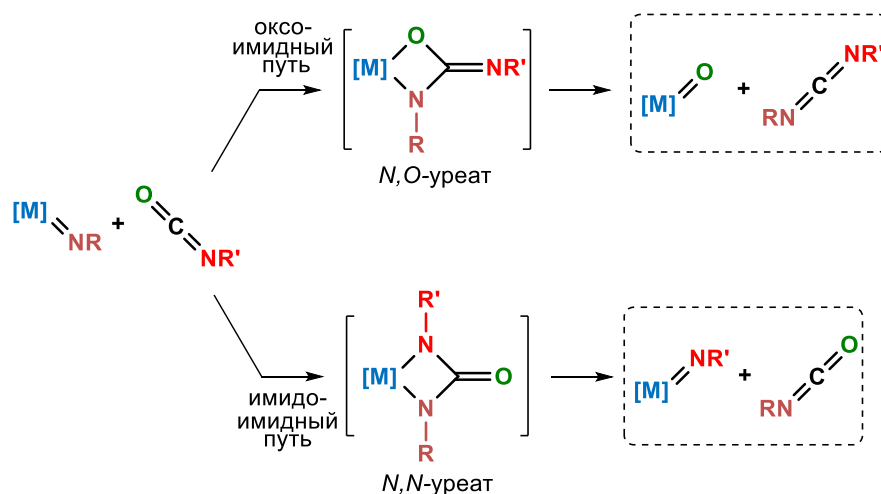


Схема 8. Оксо-имидный и имидо-имидный пути гетерометатезиса изоцианатов.

Перечисленные на **Схеме 6** субстраты подчеркивают богатый синтетический потенциал процессов оксо-имидного метатезиса, который пока далеко не в полной мере удалось реализовать в каталитическом формате (см. **Раздел 1.4**).

Помимо природы металла, на нуклеофильность имидной группы существенное влияние оказывает и лигандное окружение. Следует особенно отметить применяемый *Arnold* и *Bergman* для увеличения реакционной способности имидных комплексов стереоэлектронный эффект, получивший в англоязычной литературе название « π -loading» [12]. Суть данного явления заключается в том, что, с учетом связанных с симметрией ограничений, число d-орбиталей металла, способных к образованию π -связей с лигандами, весьма мало. Поэтому при наличии в координационной сфере большого числа лигандов, являющихся π -донорами, между ними начинается конкуренция за одни и те же вакантные орбитали металла, что приводит к менее эффективному связыванию имидной группы с металлом, увеличению энергии ВЗМО и повышению ее реакционной способности.

1.2.2.2. Реакции с образованием имидных комплексов

Несмотря на то, что для металлов 3–7 групп в целом связь $M=O$ существенно прочнее связи $M=N$, в литературе описано большое число примеров превращения оксо-комплексов металлов в имидные под действием таких

реагентов, как изоцианаты $RN=C=O$ и *N*-сульфиниламины $RN=S=O$ (Схема 9). Отметим, что образование имидирования под действием изоцианата на соответствующий оксо-комплекс, описанное Вольтиным, является первым задокументированным примером реакции стехиометрического гетерометатезиса [40].

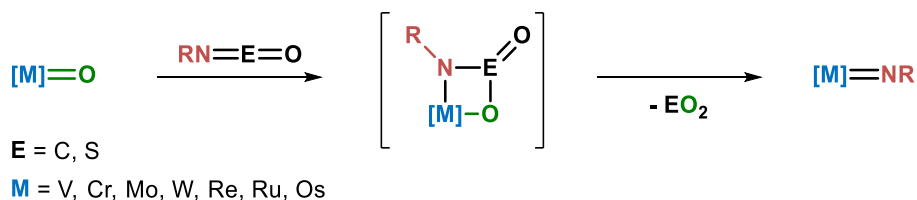


Схема 9. Имидирование оксо-комплексов под действием изоцианатов и *N*-сульфиниламинов.

Имидирование оксо-комплексов изоцианатами стало стандартным методом синтеза имидных комплексов тех металлов, для которых доступны соответствующие мономерные оксо-комплексы [41]. В отдельных случаях данный метод позволял заместить и мостиковые оксо-группы [42], что в целом нетипично для гетерометатезисных процессов, где такие фрагменты, как правило, инертны. Предположительно, в упомянутом случае имеет место обратимая диссоциация с образованием терминального оксо-фрагмента. *N*-сульфиниламины оказались ещё более эффективными источниками имидной группы в данных реакциях, позволяя в отдельных случаях осуществить превращение уже при комнатной температуре [43, 44]. Смещение равновесия в данном случае достигается за счёт удаления газообразного продукта (CO_2 или SO_2) из реакционной массы.

Отметим, что описаны также реакции образования имидных комплексов при взаимодействии оксо-комплексов с иминофосфоранами, однако в силу наличия в этом случае трудноотделимого фосфиноксида в качестве сопродукта, данный метод применяется значительно реже [41].

1.2.3. Прочие стехиометрические реакции «гетеро-енов»

Весьма интересным является наблюдение *Geoffroy* об обмене атомами кислорода между оксо-производным вольфрамоцена $Cr_2W=O$ и органическими карбонильными соединениями, обнаруженное с помощью изотопной ^{17}O -метки

[45]. Наличие выделенных металациклических аддуктов позволяет предположить, что механистически данный процесс является оксо-оксидным гетерометатезисом. Кроме того, $\text{Cr}_2\text{W=O}$ циклоприсоединяется к координированной молекуле CO в карбонильных комплексах переходных металлов, хотя в этом случае процесс необратим и признаков циклораспада не наблюдается (Схема 10)

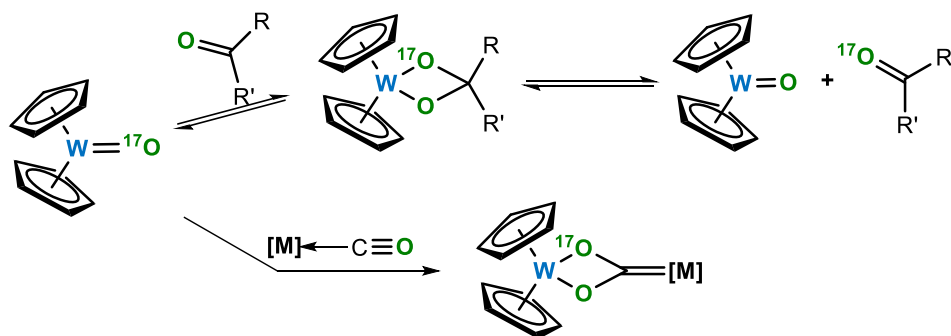


Схема 10. Реакции оксо-оксо гетерометатезиса с участием $\text{Cr}_2\text{W=O}$.

Несмотря на очевидную перспективность создания на основе этой реакции каталитического метода введения изотопных кислородных меток, работа не получила дальнейшего развития.

1.2.4. Реакции «гетеро-инов»

Для комплексов с тройной связью металл-лиганд (карбиновых и нитридных) также весьма характерны реакции метатезисного типа, аналогичные по механизму метатезису алкинов.

1.2.4.1. Нитридо-нитридный гетерометатезис

В отличие от метатезиса «гетеро-енов», где в большинстве случаев стехиометрические реакции были открыты раньше, чем каталитические процессы на их основе, обмен атомами азота между нитридными комплексами и нитрилами (Схема 11) был обнаружен одновременно с каталитической реакцией метатезиса нитрилов (см. Раздел 1.5.2). Поскольку такой процесс изначально является вырожденным, для его наблюдения требуются меченые соединения.

Так, *Chisholm* сообщает об обмене изотопной метки между комплексом вольфрама $\text{W}(\equiv\text{N})(\text{OtBu})_3$ и $\text{CH}_3\text{C}\equiv^{15}\text{N}$ [46], в то время как изоструктурный

комплекс молибдена реагирует лишь при нагревании [47]. Отмечается также, что димерный комплекс $[(\text{TBSO})_3\text{W}]_2(\mu\text{-N})_2$ с мостиковыми нитридными лигандами в эту реакцию не вступает. В то же время, как показано *Johnson*, более электронодефицитные нитриды молибдена $\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{R})_3(\text{L})$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{O}$; $\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$) вступают в обмен с меченым ацетонитрилом и при комнатной температуре, причем даже с несколько большей скоростью, чем $\text{W}(\equiv\text{N})(\text{OtBu})_3$ [48]. Хотя наблюдать металлациклические аддукты в этих реакциях не удалось, квантовохимические расчеты указывают на то, что предполагаемый механизм реализуется с высокой вероятностью, причем энергетические барьеры в случае вольфрама существенно ниже по сравнению с молибденовым аналогом.

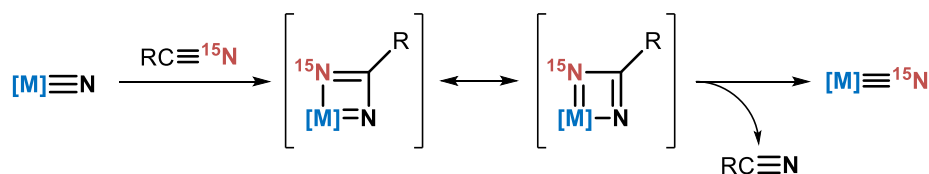


Схема 11. Стехиометрический нитридо-нитридный гетерометатезис.

1.2.4.2. Нитридо-алкилидиновый гетерометатезис

В противоположность алкилиденовым комплексам, образования которых в реакциях гетерометатезисного типа не наблюдалось вследствие термодинамической невыгодности, для алкилидиновых комплексов это вполне возможно. В то время, как для комплексов вольфрама типа $\text{W}(\equiv\text{CR})(\text{OR}')_3$ наблюдается количественное превращение в нитридный комплекс при реакциях с нитрилами, для их молибденовых аналогов *Johnson* обнаружил [49], что равновесие процесса сдвинуто влево: карбиновые комплексы получались при нагревании нитридных комплексов с гексином-3 (**Схема 12**). Благодаря наличию тонкого баланса между образованием переходными металлами тройных связей с азотом и углеродом, процессы нитридо-алкилидинового гетерометатезиса удалось реализовать и в каталитическом формате (см. **Раздел 1.5.3**). Кроме того, данное превращение недавно позволило трансформировать молекулярный азот в нитрил в исключительно мягких условиях [50].

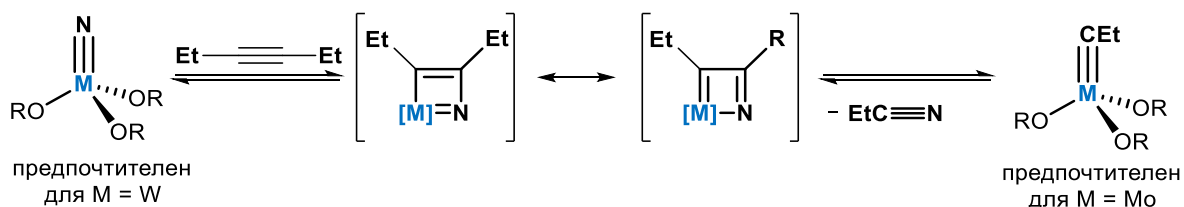


Схема 12. Стехиометрический нитридо-алкилидиновый метатезис.

1.2.5. Заключительные замечания

Таким образом, стехиометрические реакции обмена кратносвязанных фрагментов (гетерометатезис) весьма характерны для комплексов, обладающих кратной связью между металлом и лигандом. Особенный интерес в контексте потенциального каталитического применения представляют процессы переноса имидной группы (имида-имидный и оксо-имида-имидный гетерометатезис), а также реакции нитридо-алкилидинового метатезиса.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что во многих комплексах подобного типа имеются и другие реакционноспособные фрагменты, помимо кратносвязанного лиганда. Поэтому, например, для многих имидамидных и имидаалкильных комплексов при взаимодействии с ненасыщенными субстратами наблюдается в первую очередь внедрение по связям M-C и M-N, а не циклоприсоединение по имидной группе (см. напр. [51, 52]).

Другим источником побочных процессов является высокая основность имидной группы, что особенно характерно для наиболее реакционноспособных производных металлов 4 группы. Так, например, для производного цирконоцена $\text{Cr}_2\text{Zr}(=\text{NtBu})(\text{thf})$ при обработке его енолизуемыми альдегидами и кетонами в зависимости от конкретного субстрата наблюдалась конкуренция между гетерометатезисом и протонированием имидной группы с образованием енолятного комплекса [36]. Весьма схожая картина в этой системе наблюдалась и при взаимодействии с полусэндвичевыми циклопентадиенилкарбонильными комплексами [35, 36], где перенос имидного фрагмента конкурировал с C-H-активацией циклопентадиенильного лиганда по связи $\text{Zr}=\text{N}$ (Схема 13). В последнем случае авторами также отмечалось существенное влияние растворителя на селективность процесса.

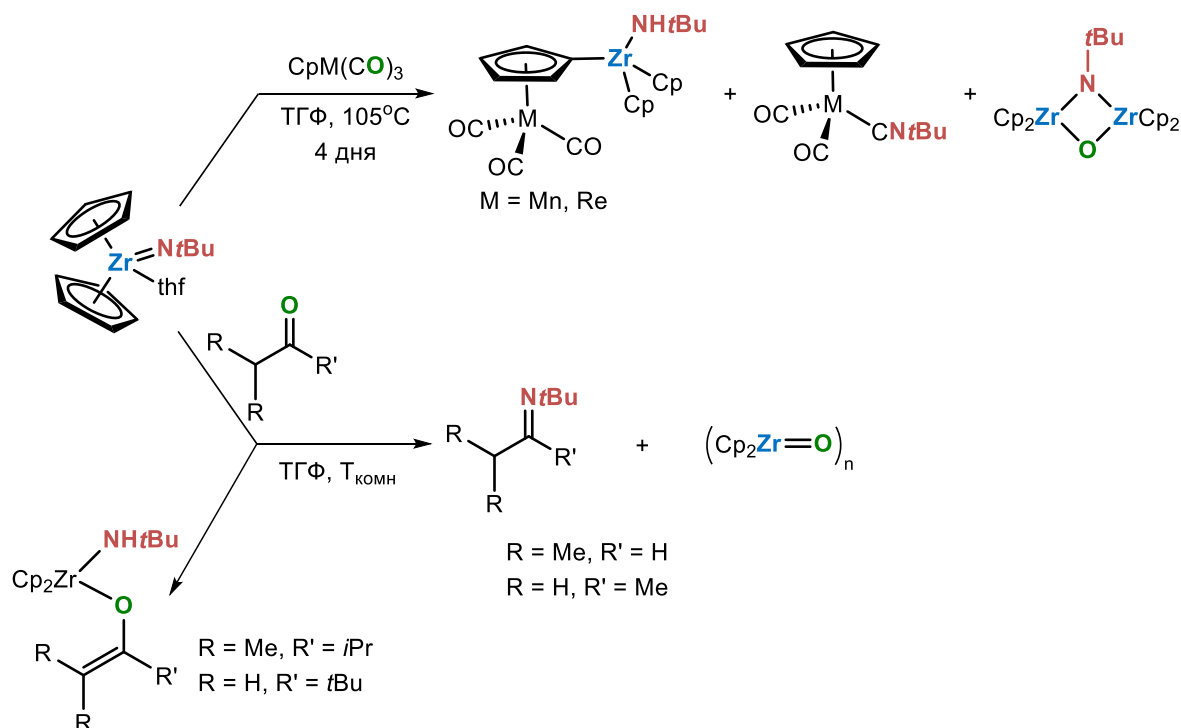


Схема 13. Конкуренция между гетерометатезисом и присоединением по связи $Zr=N$ для цирконоценимида.

Также необходимо упомянуть, что $[2+2]$ -циклоприсоединение далеко не всегда заканчивается гетерометатезисным циклораспадом, дальнейшим направлением процесса может стать, например, внедрение второй молекулы ненасыщенного субстрата в гетерометаллациклобутан с образованием шестичленного цикла (т.н. «двойное внедрение», особенно характерное для реакций имидов металлов с изоцианатами или CO_2 , **Схема 14**) либо остановиться на стадии четырехчленного цикла.

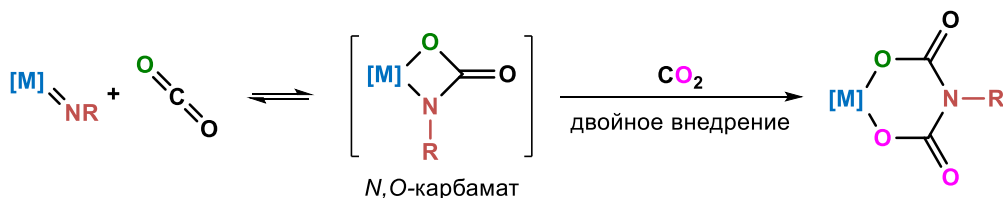


Схема 14. «Двойное внедрение» как побочный процесс на примере реакции между имидным комплексом и CO_2 .

Важно отметить, что выделенные и охарактеризованные циклоаддукты служат важным доказательством механизма гетерометатезиса. Особый интерес в контексте доказательства механизма представляют металациклы, способные далее претерпевать продуктивный циклораспад. К настоящему моменту описаны

такие примеры охарактеризованных рентгеноструктурно циклоаддуктов-интермедиатов, как аддукты имидных комплексов с имидами [53], альдегидами [34], изоцианатами (*N,O*-ураты [16]) и CO_2 [54-56] (Схема 15).

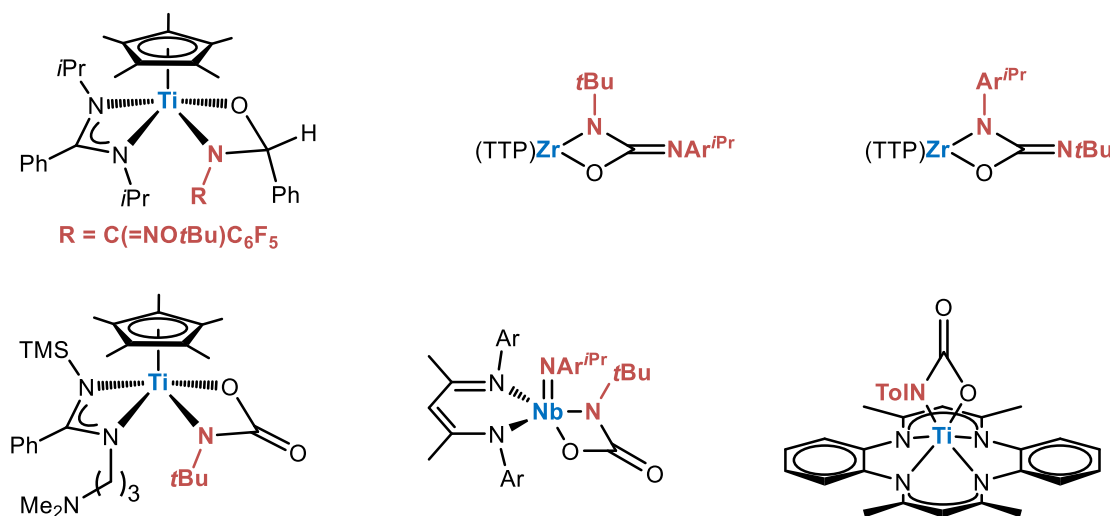


Схема 15. Структурно охарактеризованные аддукты гетерометатезисного циклоприсоединения, способные к дальнейшему циклораспаду.

1.3. Реакции каталитического имидо-имидного гетерометатезиса

1.3.1. Метатезис иминов

1.3.1.1. Метатезис иминов в условиях гомогенного катализа

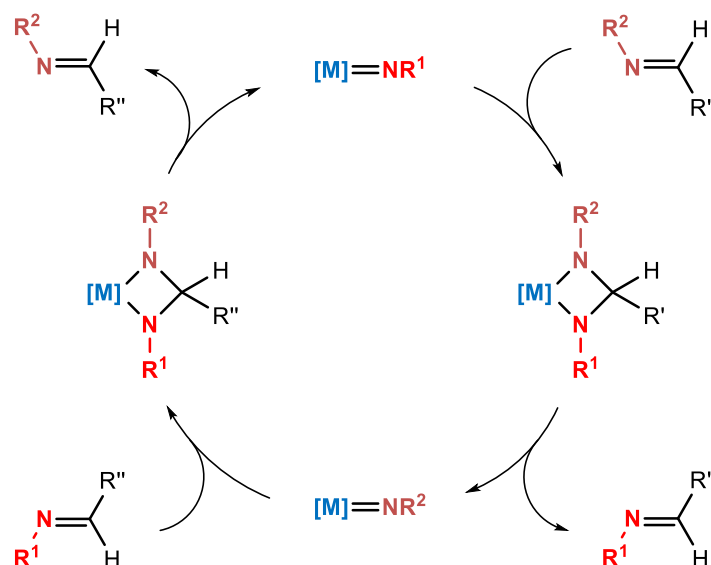


Схема 16. Общий вид каталитического цикла реакции метатезиса иминов.

Объединение двух стехиометрических реакций имидных комплексов с имидами естественным образом даёт каталитический цикл (Схема 16).

Первый пример реакции метатезиса иминов, катализируемой имидными комплексами молибдена, был описан в 1997 г. группой Meyer [57]. Имины PhCH=NPr и $t\text{BuCH=NPh}$ при 85–90°C в присутствии 4 мол% комплексов $\text{Mo(=NR)}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ ($\text{R} = t\text{Bu}, 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) образовывали равновесную статистическую (1:1:1:1) смесь в течение нескольких суток (Схема 17), при этом для алкиламидного катализатора скорость установления равновесия была выше, чем для ариламидного.

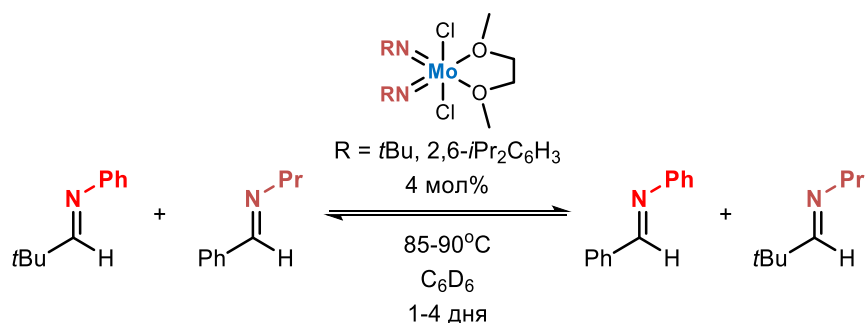


Схема 17. Метатезис иминов, катализируемый $\text{Mo(=NR)}_2\text{Cl}_2$.

При более детальном исследовании процесса [58] было выяснено, что использование в качестве катализаторов «преактивированных» несимметричных комплексов типа $\text{Mo(=NR)(=NR')Cl}_2(\text{dme})$, генерированных *in situ* из симметричных бис-иминов и одного из стартовых иминов, существенно уменьшает (до нескольких часов) время, за которое достигается равновесие. По всей вероятности, более низкая скорость реакции для исходных комплексов связана со стерической нагруженностью заместителей при имидном азоте. В то же время, в реакции не удалось наблюдать никаких признаков образования металациклических интермедиатов, а некоторые косвенные наблюдения, такие, как отсутствие каталитической активности при замене имидохлоридных комплексов на имидоалкоксидные, ставят под сомнение «истинно гетерометатезисный» характер процесса.

Далее той же группой был описан метатезис иминов с участием полусэндвичевого комплекса тантала CpTa(=NtBu)Cl_2 (Схема 18а) в стехиометрическом и каталитическом вариантах [15]. Подробное изучение кинетических закономерностей стехиометрических реакций, включавшее учет

влияния примесей, исследование побочных процессов и применение соединений, содержащих изотопную метку ^{15}N , заставило авторов отказаться от метатезисного механизма. Вероятнее всего, в данной системе реализуется кислотный катализ следами аммониевой соли («замаскированный HCl »), образующейся при реакции комплекса со следами первичного амина в имине (Схема 18b). Отметим, что реакция кислотно-катализируемого метатезиса иминов хорошо известна и протекает достаточно легко [59].

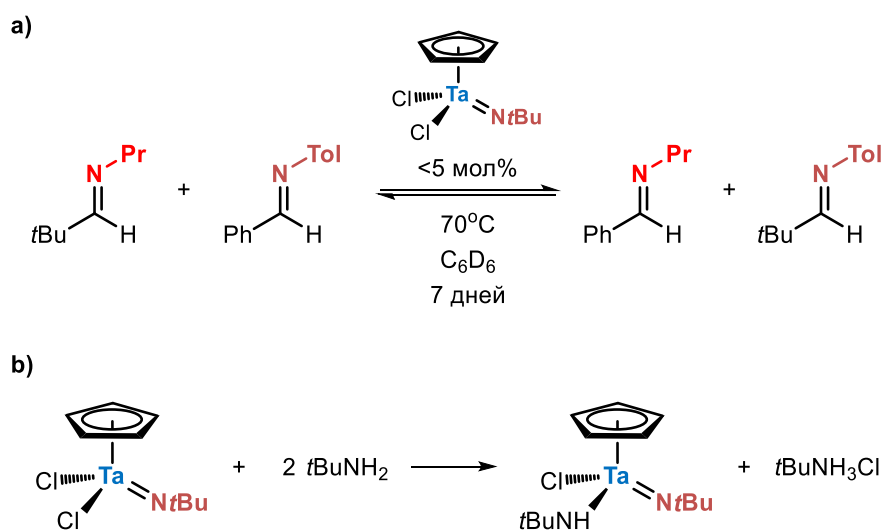


Схема 18. а) Метатезис иминов, катализируемый CpTa(=NtBu)Cl_2 . б) Образование «замаскированного HCl » из примеси амина в альдимине.

Аналогичная ситуация вполне возможна и для молибденовой системы, хотя данных для однозначного вывода недостаточно. Квантовохимические расчеты, проведенные *Bühl* для реакции между частицами $\text{Mo(=NH)}_2\text{Cl}_2$ и $\text{H}_2\text{C=NH}$, моделирующими катализатор и имин, соответственно, показывают умеренный (~ 23 ккал/моль) энергетический барьер для образования металлациклического аддукта, то есть гетерометатезисный механизм, исходя из полученных данных, представляется вполне возможным [60]. В то же время, согласно дальнейшим расчетам, произведенным тем же автором, также возможен еще один альтернативный механизм (Схема 19), подразумевающий катализ амидным комплексом, образующимся при замещении хлоридного лиганда следами свободного амина [61].

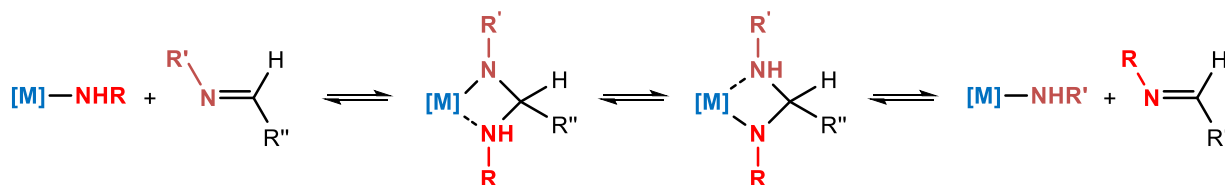


Схема 19. Альтернативный путь обмена имидных групп при посредничестве амидных комплексов.

На основании изучения стехиометрических реакций имидных комплексов группой *Bergman* была разработана система на основе имидов цирконоцена (**Схема 20a**), которая при загрузке катализатора 5 мол% позволяла добиться образования равновесной смеси альдиминов уже в течение нескольких минут при температуре 105°C [62]. Кинетика процесса была подробно изучена, также был выделен и рентгеноструктурно охарактеризован металациклический аддукт из стехиометрической реакции между основанием Шиффа и имидным комплексом, что позволило сделать вывод о метатезисном механизме процесса с высокой степенью достоверности [53]. Основной проблемой, с которой столкнулись авторы при разработке катализатора, была необратимая бимолекулярная дезактивация имидного комплекса в случае недостаточного стерического объёма заместителя при атоме азота (например, для *o*-незамещенных арилов). Для ее преодоления были успешно применены два подхода: увеличение стерической нагруженности вспомогательных лигандов, а именно замена одного из циклопентадиенильных колец на пентаметилциклопентадиенильное; введение в реакционную смесь дифенилацетилена, способного прочно, но обратимо циклоприсоединяться к мономерным имидным комплексам с образованием металациклобутенов и таким образом предохранять катализатор от бимолекулярной дезактивации (**Схема 20b**). Это позволило увеличить TON процесса до значений порядка нескольких сотен, хотя в случае второго подхода скорость реакции снизилась примерно на порядок.

Примечательно, что арилимидные комплексы, в отличие от алкилимидных, не катализируют метатезис *N*-алкилиминов, также ни с одним катализатором не удалось осуществить перекрестный метатезис *N*-алкил- и *N*-арилиминов, хотя присутствие в реакционной смеси *N*-алкилимина не препятствовало

взаимодействию двух *N*-арилиминов. По всей вероятности, данные наблюдения объясняются тем, что при обмене между алкил- и арилимидными группами равновесие сильно сдвинуто в сторону связывания последних с металлом, поэтому арилимидные комплексы не реагируют с *N*-алкилиминами, в результате чего катализ оказывается невозможен. Интересно, что для молибденовой системы, изученной Meyer, данной проблемы не наблюдалось.

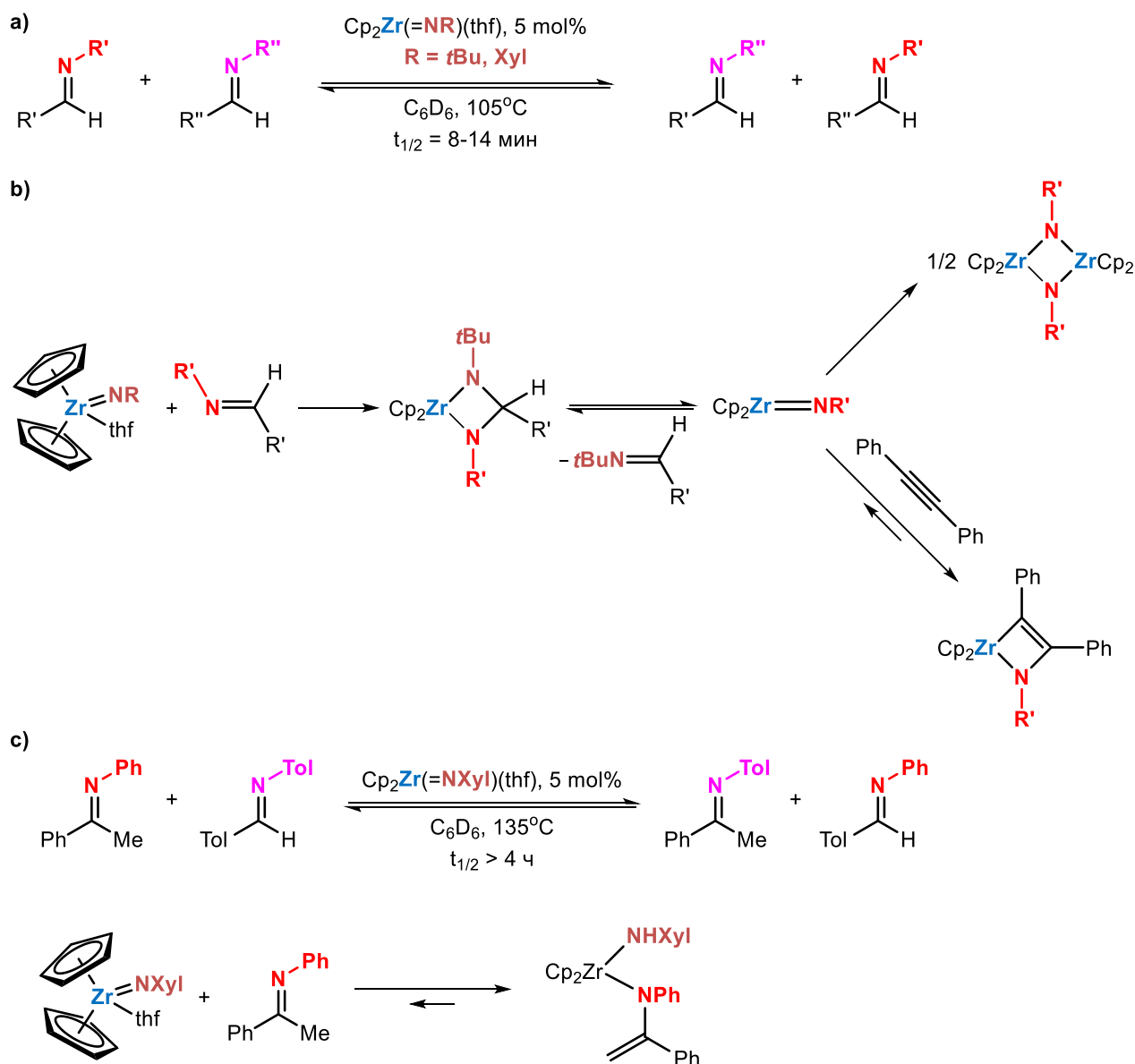


Схема 20. а) Метатезис иминов, катализируемый имидами цирконоцена. б) Димеризация имидного комплекса и ее преодоление за счет циклоприсоединения алкина. в) Метатезис с участием имида ацетофенона и образование енаминатного комплекса.

Следует упомянуть, что помимо альдиминов, в обмен удалось вовлечь и кетимин, однако в данном случае реакция шла в существенно более жестких

условиях. Более детальное исследование показало, что стехиометрическая реакция в этом случае приводит не к диазаметаллациклобутану, а к енаминатному комплексу, однако образование последнего обратимо (**Схема 20с**).

Espenson указывает [24], что комплекс рения MeRe(=NAd)_3 не катализирует метатезис иминов, хотя и вступает с ними в стехиометрические реакции гетерометатезиса. В то же время, MeReO_3 , как гомогенный, так и нанесенный на Nb_2O_5 , катализирует эти превращения уже при комнатной температуре. Метатезисный механизм для этой реакции рассматривается как один из возможных.

Bruno сообщает [63] о катализе метатезиса иминов комплексами ниобия $\text{NbCl}_3(\text{dme})$ и $\text{Nb(=NPh)Cl}_3(\text{dme})$ (для первого из них предполагается окисление в имидную форму в условиях реакции) уже при комнатной температуре. Хотя прямых свидетельств образования диазаметаллациклобутанов в этой системе получено не было, косвенные кинетические данные свидетельствуют против обсуждавшихся выше альтернативных механизмов. Отметим, что помимо альдиминов показана применимость реакции и к гидразонам.

1.3.1.2. Метатезис иминов в условиях гетерогенного катализа

Сравнительно недавно процессы метатезиса иминов были также реализованы группой *Basset* при катализе имидными комплексами, закрепленными на поверхности диоксида кремния, с использованием техники *Surface Organometallic Chemistry* (SOMC).

Идеология данного подхода (**Схема 21**) предполагает создание гетерогенных катализаторов с активными центрами унифицированного строения с помощью иммобилизации тщательно подобранного молекулярного прекурсора на специальном образом подготовленный носитель [64, 65]. При этом гидроксильные группы на поверхности носителя рассматриваются как лиганды, входящие в координационную сферу переходного металла (как правило, за счёт протонолиза одного из лигандов молекулярного прекурсора, называемого уходящей группой или «жертвенным лигандом»). Кроме того, подбор условий дегидроксилирования позволяет получить на поверхности *изолированные* ОН-

группы (для SiO_2 достигается в высоком вакууме при температуре 700°C [66]; в дальнейшем для термически подготовленного диоксида кремния будут использоваться обозначения типа SiO_{2-x} , где x – температура частичного дегидроксилирования), что делает возможным селективное образование монопривитых комплексов.

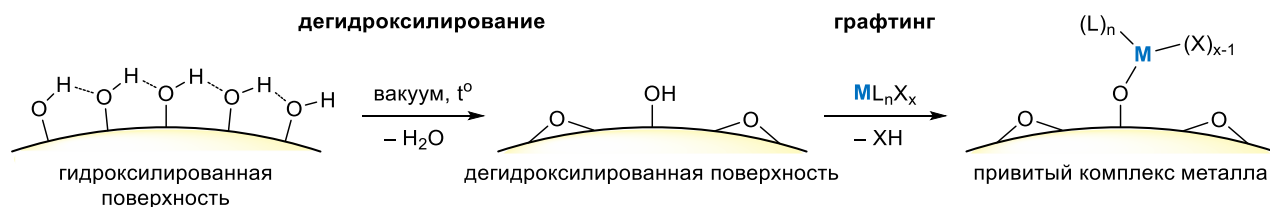


Схема 21. Ключевые этапы получения гетерогенных катализаторов с применением подхода SOMC.

Полученные после графтинга (и, в некоторых случаях, дальнейшей пост-модификации) материалы анализируются разнообразными физико-химическими методами, такими, как элементный анализ, качественное и количественное определение побочных продуктов иммобилизации, ИК-, КР-, и твердотельная ЯМР-спектроскопия, включая многомерные корреляционные методики, рентгеновская спектроскопия (XANES и EXAFS), использование молекул-зондов (например CH_3CN , py , R_3PO) и т.д. Прогресс в развитии этих методов, достигнутый в последние десятилетия, позволяет добиться понимания строения исследуемых материалов на беспрецедентном уровне. Тщательный контроль структуры активных центров, которого удастся добиться в рамках подхода SOMC, позволяет оценивать специфику лигандного влияния и на основании выясненных закономерностей производить направленную модификацию катализатора аналогично тому, как это делается в случае гомогенного катализа.

Применительно к реакции метатезиса иминов, в группе *Basset* при вакуумном термолизе (200°C) нанесенного на поверхность SiO_{2-700} (тетракис)диэтиламида циркония $(\equiv\text{SiO})\text{Zr}(\text{NEt}_2)_3$ был получен материал, представлявший собой, по данным анализа летучих продуктов разложения, элементного анализа и твердотельных ЯМР- и ИК-спектроскопии поверхностный имидный комплекс $(\equiv\text{SiO})\text{Zr}(=\text{NEt})\text{NEt}_2$ (Схема 22) [67]. Его реакция

стехиометрического метатезиса с PhCH=NPh дала продукт $(\equiv\text{SiO})\text{Zr(=NPh)NEt}_2$, строение которого было также подтверждено различными методами, включая многомерную твердотельную ЯМР-спектроскопию.

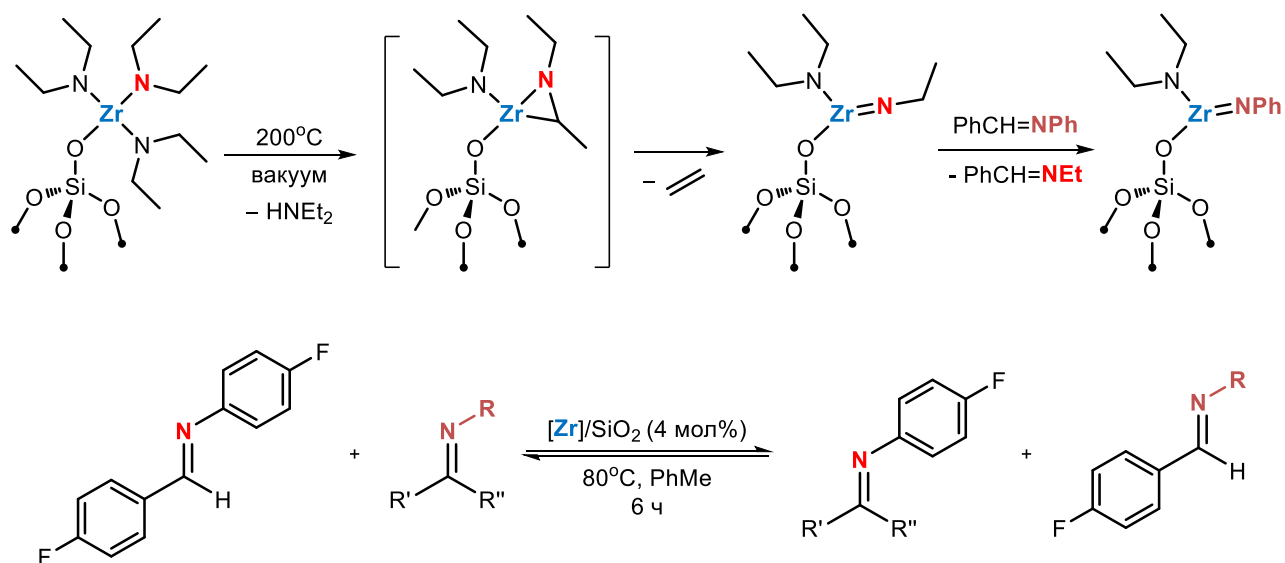


Схема 22. Получение, модификация и каталитическое применение имидного комплекса Zr на поверхности SiO_2 .

Для $(\equiv\text{SiO})\text{Zr(=NPh)NEt}_2$ было показано наличие каталитической активности в реакции метатезиса иминов при загрузке 4 мол% в расчете на атом циркония (Схема 22), при этом примечательны толерантность реакции к N -силилзамещенному субстрату, а также применимость метода к имидам кетонов, которая в случае гомогенного катализа была продемонстрирована лишь для системы, разработанной *Bergman*. В то же время, в отличие от гомогенных циркониевых систем, не наблюдалось никаких препятствий для кросс-метатезиса N -алкил- и N -арилиминов. Кроме того, показано, что возможно повторное использование катализатора вплоть до пяти раз без существенной потери активности.

В следующей работе *Taoufik* и *Basset* [68] в качестве катализаторов были протестированы материалы $(\equiv\text{SiO})_2\text{Mo(=NR)}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, $2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$), полученные путем иммобилизации бис-имида-бис-алкильных комплексов на поверхность SiO_{2-200} (Схема 23) и охарактеризованные стандартным для методологии SOMC набором методов. Продemonстрированная молибденсодержащим материалом каталитическая активность незначительно уступает таковой для циркониевого.

При этом, в отличие от гомогенных молибденовых систем, изученных *Meyer*, разница между алкил- и арилимидными комплексами практически отсутствует. Авторы отмечают, что в реакционной смеси удалось наблюдать имины, содержащие те же заместители при атоме азота, что и в используемом катализаторе, то есть являющиеся продуктами стехиометрического обмена имидными группами с поверхностным комплексом.

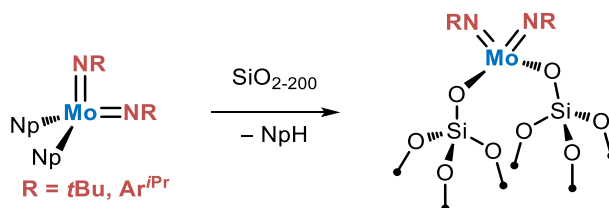


Схема 23. Бис-имидные комплексы молибдена на поверхности $\text{SiO}_2\text{-200}$.

В заключительной работе из серии *Cavallo, Gates, Pelletier* и *Basset* изучили также гетерогенную систему и на основе гафния [69]. Металлаазиридиновый комплекс $(\equiv\text{SiO})\text{Hf}(\eta^2, \pi\text{-MeNCH}_2)(\eta^1\text{-NMe}_2)(\eta^1\text{-HNMe}_2)$, образующийся на поверхности после иммобилизации тетраамидного комплекса $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ на поверхность $\text{SiO}_2\text{-700}$, был далее подвергнут термолизу (200°C) в высоком вакууме (Схема 24).

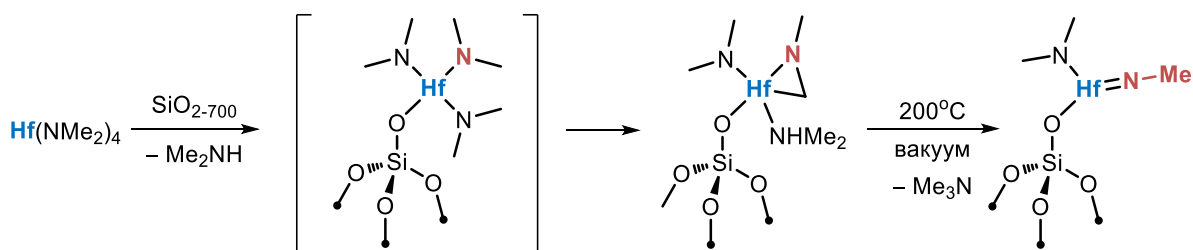


Схема 24. Генерация имидного комплекса гафния на поверхности $\text{SiO}_2\text{-700}$.

Полученный при этом материал был изучен с помощью элементного анализа, твердотельной ИК- и ЯМР-спектроскопии, включая ^{15}N ЯМР с использованием техники динамической поляризации ядер (DNP SENS). На основании этих методов, а также наблюдаемого при термоллизе выделения триметиламина, авторы трактуют результат как соответствующий образованию на поверхности имидного комплекса $(\equiv\text{SiO})\text{Hf}(=\text{NMe})\text{NMe}_2$, хотя данные элементного анализа и ^{15}N ЯМР довольно неоднозначны. Материал, полученный в

ходе термолита, в отличие от исходного металлаазиридина, оказался способным катализировать метатезис иминов, проявив при этом наибольшую среди всех протестированных поверхностных имидных комплексов активность.

1.3.2. Метатезис карбодиимидов

Первый пример реакции метатезиса карбодиимидов при катализе имидными комплексами переходных металлов (**Схема 25а**) был описан Weiss в 1986 г. [70] с использованием простых имидохлоридных комплексов вольфрама $W(=NR)Cl_4$ ($R = Ph, nBu$).

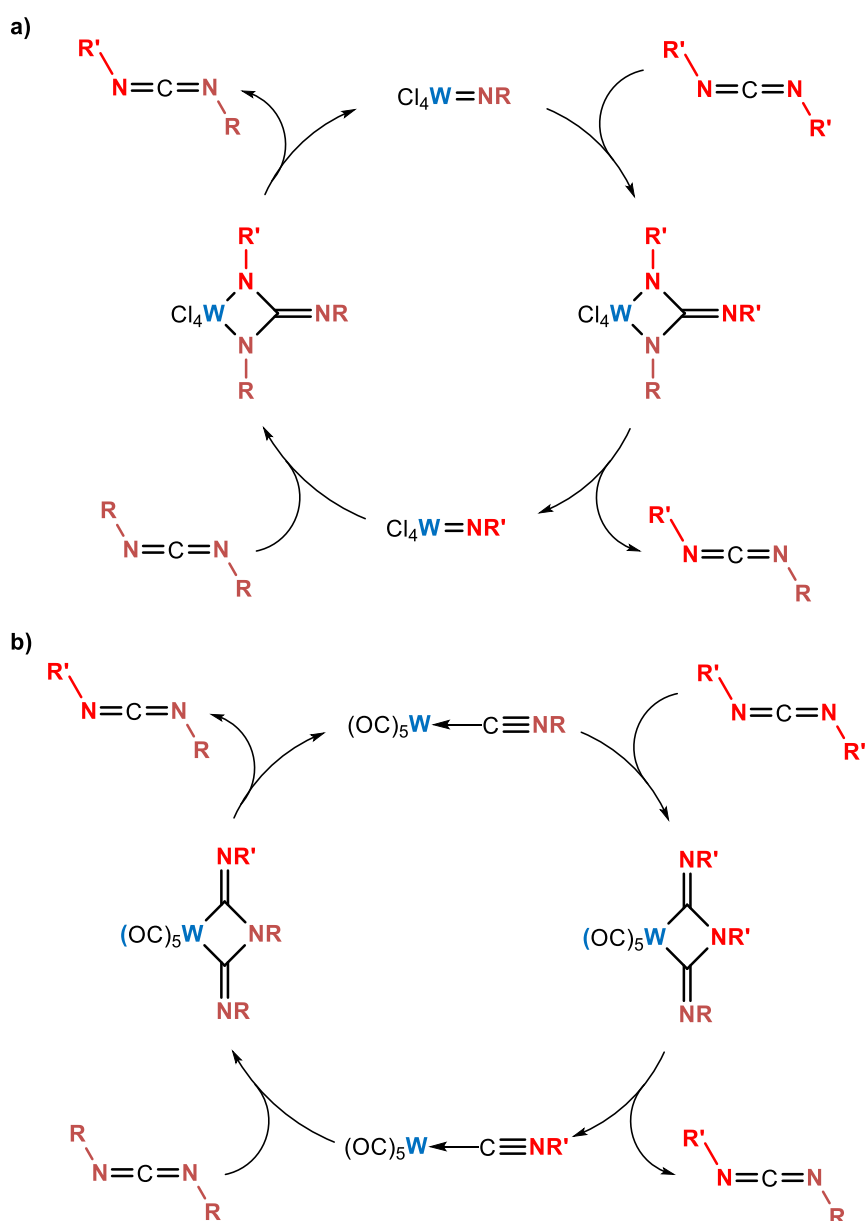


Схема 25. Метатезис карбодиимидов, катализируемый **a)** высоковалентным имидным и **b)** низковалентным изонитрильным комплексом вольфрама: два альтернативных механизма.

Из двух симметричных молекул DCC и DIC при нагревании без растворителя в присутствии катализатора была получена статистическая равновесная смесь (1:1:2) исходных веществ и несимметричного продукта. Важно отметить, что авторам удалось наблюдать в реакционной смеси небольшие количества карбодиимидов, образованных в результате стехиометрического обмена имидными группами с катализатором. Следует упомянуть, что ещё раньше теми же исследователями был обнаружен катализ этой реакции низковалентным изонитрильным комплексом вольфрама, образующимся при реакции карбодиимида с карбеном фишеровского типа [71], предполагаемый механизм этой реакции тоже метатезисный, но не включает в себя перенос имидной группы (Схема 25b). Аналогичный механизм через образование изонитрильных комплексов предполагается и для катализатора на основе «восстановленного катализатора Phillips» - находящихся на поверхности SiO₂ частиц двухвалентного хрома [72].

Birdwhistell продемонстрировал [73], что метатезис карбодиимидов катализируется оксо- и имидными комплексами ванадия (V) и (IV) в загрузках 3–7 мол% (Схема 26a).

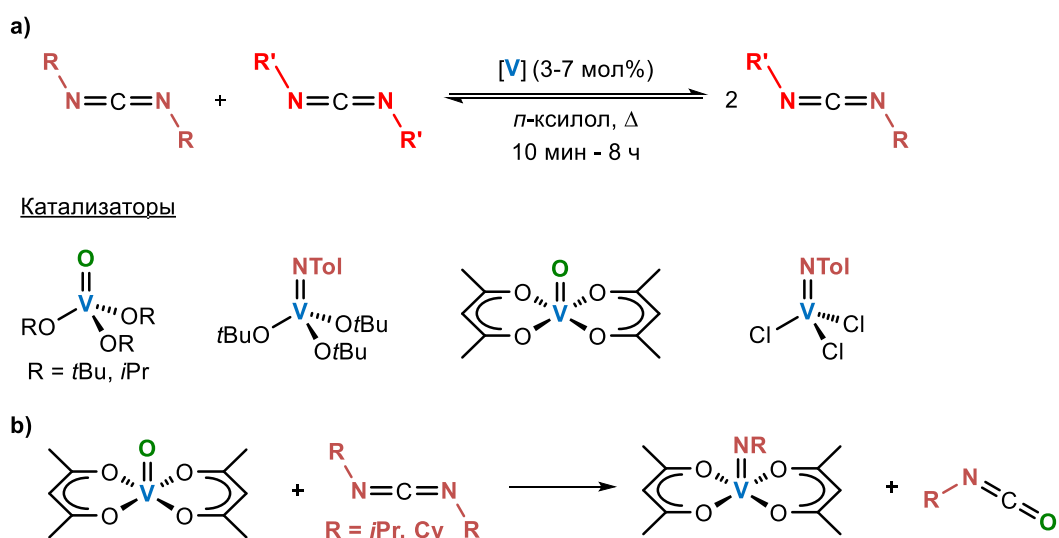


Схема 26. а) Метатезис карбодиимидов, катализируемый комплексами ванадия. б) Стадия инициации для оксо-комплексов.

Условия реакции для подобных систем также достаточно жесткие (кипящий *n*-ксилол). При этом для наиболее активного катализатора V(=NTol)Cl₃

равновесие устанавливается уже в первые 10–20 мин реакции и он может быть повторно использован, сохраняя активность на том же уровне при добавлении новой порции субстратов. Для оксо-комплексов было показано, что при реакции с избытком карбодиимида (оксо-имидный гетерометатезис) происходит образование истинных катализаторов – имидных комплексов (Схема 26b). Отметим, что те же комплексы ранее использовались этим коллективом авторов как катализаторы самоконденсации изоцианатов (см. Раздел 1.4.1).

Наличие каталитической активности в метатезисе карбодиимидов также было продемонстрировано для имидо(бис)гуанидинатных производных титана, циркония и тантала группой *Richeson* в несколько более мягких условиях по сравнению с упоминавшимися выше примерами (Схема 27) [74].

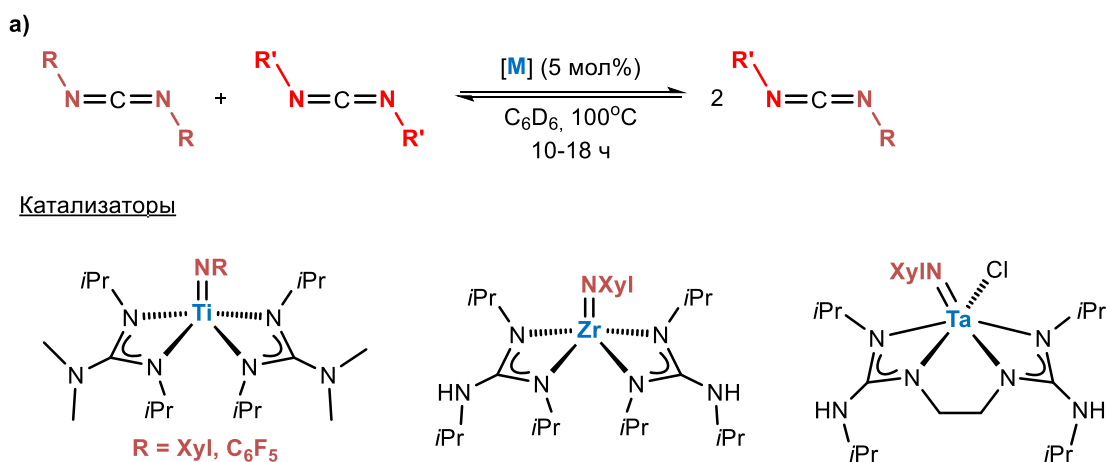


Схема 27. Комплексы Ti, Zr и Ta, катализирующие метатезис карбодиимидов.

В случае титанового комплекса происходил обмен между двумя алкил-, но не между алкил- и арилзамещенными карбодиимидами, в то время как для других металлов данного затруднения не наблюдалось. При этом для простого имидохлоридного комплекса титана $[\text{Ti}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_2]_2$ активность практически отсутствовала. Механизм реакции подтверждает выделенный и рентгеноструктурно охарактеризованный циклоаддукт имида титана с карбодиимидом. Отметим, что тем же коллективом на основе циклоприсоединения карбодиимидов к имидным комплексам была открыта реакция каталитического гуанилирования первичных аминов [75].

Несмотря на несомненную важность реакций ими́до-ими́дного метатезиса с механистической точки зрения, следует подчеркнуть, что образование в этих процессах трудноразделяемых смесей в силу равновесности ставит под вопрос их практическую ценность в синтезе.

[illegible]

Схема 28. Каталитический цикл оксо-имидного гетерометатезиса и избранный круг потенциальных оксо-субстратов.

Объединение стадии имидо-переноса с имидного комплекса на карбонильное соединение или иной оксо-субстрат со стадией имидирования оксо-комплекса изоцианатом, *N*-сульфиниламином или иминофосфораном является весьма логичным продолжением химии стехиометрических реакций переноса имидной группы. Каталитический цикл оксо-имидного метатезиса в общем виде, с перечнем потенциальных оксо-субстратов, подобранных на основании реакционной способности молекулярных имидных комплексов (см. Раздел 1.2.2.1), представлен на Схеме 28.

1.4.1. Гомогенно-катализируемые процессы

1.4.1.1. Имидирование альдегидов

Первым примером гетерометатезисного имидирования альдегидов является работа *Espenson* [24], в которой было показано, что стехиометрическая реакция переноса имидной группы с комплекса $\text{MeRe}(=\text{NAd})_3$ на альдегиды может быть реализована в каталитическом варианте с AdNCO в качестве источника имидной группы (Схема 29). Авторами отмечается, что каталитическая реакция происходит уже при комнатной температуре, хотя и с низкой скоростью.

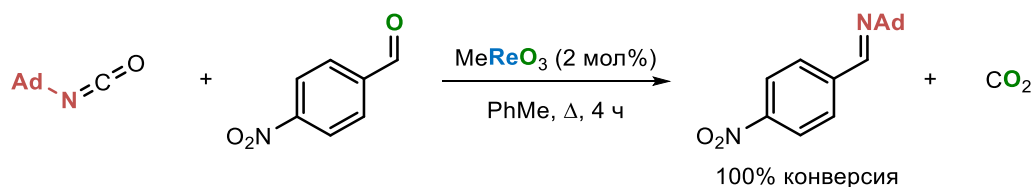


Схема 29. Конденсация между изоцианатом и альдегидом, катализируемая MeReO_3 .

В группе *Sain* были изучены процессы получения тозилиминов из альдегидов при катализе комплексом рутения (II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. В качестве источника имидной группы было предложено использовать иминофосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NTs}$ [78], реакция с которым происходила уже при комнатной температуре (Схема 30). Метод пригоден как для ароматических, так и для алифатических альдегидов, хотя последние проявляют меньшую реакционную способность. Предполагаемый механизм включает в себя окислительный перенос имидной группы на рутений (что подтверждается присутствием в реакционной смеси

свободного трифенилфосфина) с последующим оксо-имидным метатезисом и восстановлением фосфином образовавшегося оксо-комплекса.

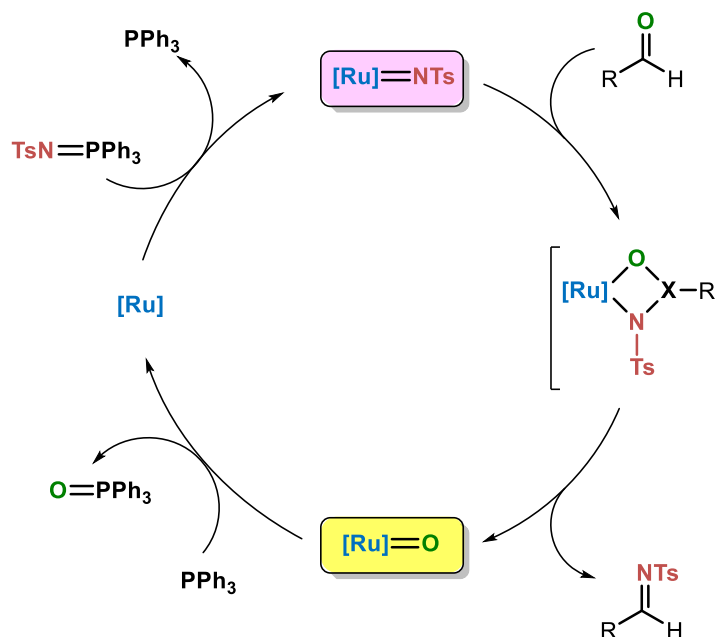
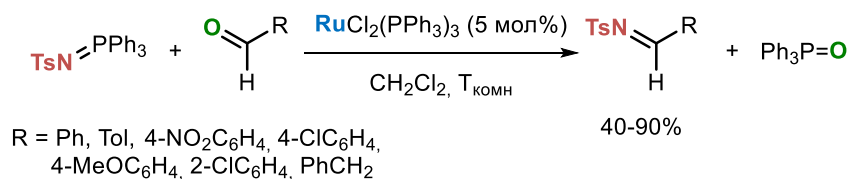


Схема 30. Образование тозилиминов из альдегидов при катализе $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ и предполагаемый каталитический цикл.

В следующей работе этого коллектива авторов [79] в качестве имидирующего агента было предложено использовать комбинацию фенилиминоидинана $\text{PhI}=\text{NTs}$ с трифенилфосфином, где, вероятно, иминофосфоран образуется *in situ*. Отмечается, что помимо рутениевого комплекса, в качестве катализатора реакции также может выступать ацетилацетонат меди, однако со значительно меньшей эффективностью, что авторы связывают с меньшей склонностью промежуточного имидного комплекса меди вступать в гетерометатезис.

В Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН было показано, что в качестве источника имидной группы в каталитическом оксо-имидном гетерометатезисе помимо изоцианатов могут выступать также и *N*-сульфиниламины [80]. Они реагируют с альдегидами в присутствии 3–4 мол%

простых оксохлоридов ванадия и молибдена с образованием соответствующих альдиминов (Схема 31), при этом соединения молибдена проявляют несколько бóльшую активность. Для алифатических альдегидов в качестве катализатора более предпочтительно использовать имидо-арилоксидные комплексы молибдена. Данный метод, в том числе, оказался пригоден и для получения производных слабонуклеофильных анилинов, например, полигалогенированных, что представляет определенный синтетический интерес, поскольку получение таких иминов классическим методом кислотно-катализируемой конденсации между амином и альдегидом сопряжено с трудностями.

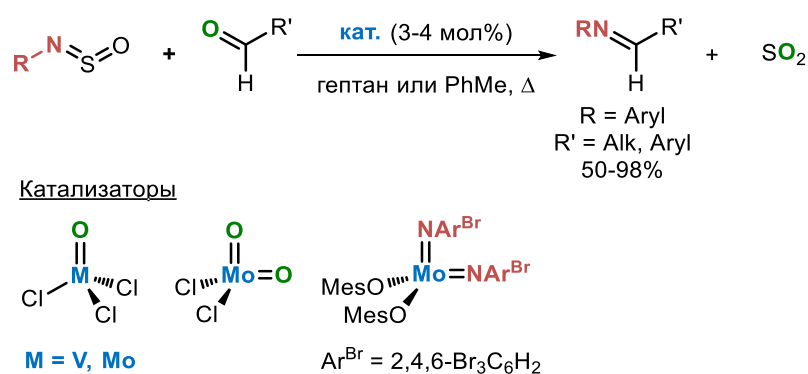


Схема 31. Реакция имидирования альдегидов *N*-сульфиниламинами при катализе соединениями Мо и V.

Необходимо упомянуть, что реакции изоцианатов [81, 82], *N*-сульфиниламинов [83-88] и иминофосфоранов (аза-реакция Виттига [89]) с альдегидами могут происходить и в отсутствие катализатора. В то же время, данные процессы, за исключением аза-реакции Виттига, обычно протекают в крайне жестких условиях [81, 84] либо применимы лишь к отдельным группам субстратов, например, к производным *N*-сульфинилсульфонамидов [82, 83] или перфторированным соединениям [82, 85-88]. Также для реакций изоцианатов с карбонильными соединениями описаны примеры катализа комплексами переходных металлов, однако с механизмом, отличным от гетерометатезисного [90].

1.4.1.2. Самоконденсация изоцианатов

Для изоцианатов хорошо известны стехиометрические реакции гетерометатезиса, где они выступают как в качестве оксо-, так и в качестве имидной компоненты (см. **Разделы 1.2.1** и **1.2.2.2**). Объединение этих двух стадий дает каталитический цикл конденсации изоцианатов, в которой они выступают в качестве оксо- и имидной компоненты одновременно (**Схема 32**).

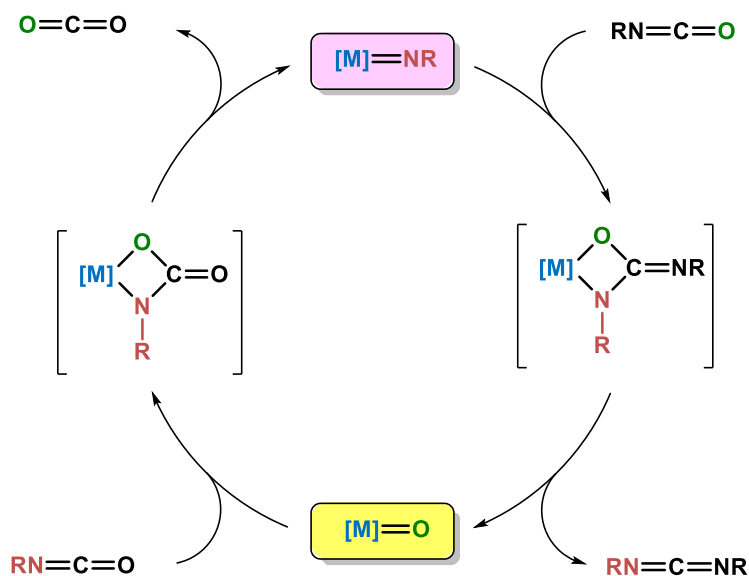


Схема 32. Каталитический цикл гетерометатезисной конденсации изоцианатов.

Birdwhistell продемонстрировал [91], что конденсация арилизоцианатов в соответствующие карбодиимиды (**Схема 33**) катализируется рядом оксо- и имидных комплексов ванадия (IV) и (V) в достаточно жестких условиях (кипячение в *n*-ксилоле либо нагревание без растворителя до 160–170°C). Примечательно, что имеющий наименее донорные лиганды имидотрихлорид ванадия $V(=NTol)Cl_3$ оказался неактивен в этой реакции, в то время как в реакции метатезиса карбодиимидов именно этот комплекс проявил максимальную каталитическую активность (см. Раздел 1.3.2). Следует упомянуть, что при применении в качестве катализатора конденсации $PhNCO$ имидного комплекса $V(=NTol)(OtBu)_3$ в реакционной смеси наблюдался несимметричный карбодиимид $PhN=C=NTol$, что служит косвенным подтверждением механизма реакции. Также важно отметить, что при смешивании данного имидного комплекса с избытком $TolNCO$ образование небольшого количества $TolN=C=NTol$ заметно уже при

комнатной температуре, чего не наблюдается для аналогичного оксо-комплекса $V(=O)(OtBu)_3$. Таким образом, образование карбодиимида при комнатной температуре происходит из стехиометрической, а не каталитической реакции имидо-переноса, что показывает, что в данной системе лимитирующей стадией процесса является имидирование оксо-комплексов.

Schrock обнаружил [92], что при получении имидных производных ванадия с полидентатным N_3N -лигандом по реакции соответствующего оксо-комплекса с изоцианатами необходимо применять многократные (8–100 эквивалентов) избытки последних для достижения количественной конверсии, что связано с побочным протеканием металл-катализируемой самоконденсации изоцианатов. Отдельный каталитический эксперимент (**Схема 33**) показал в конденсации $PhNCO$ несколько более низкую активность по сравнению с системой, разработанной *Birdwhistell*, в сопоставимых условиях (загрузка катализатора 2.5 мол%, кипячение в *m*-ксилоле).

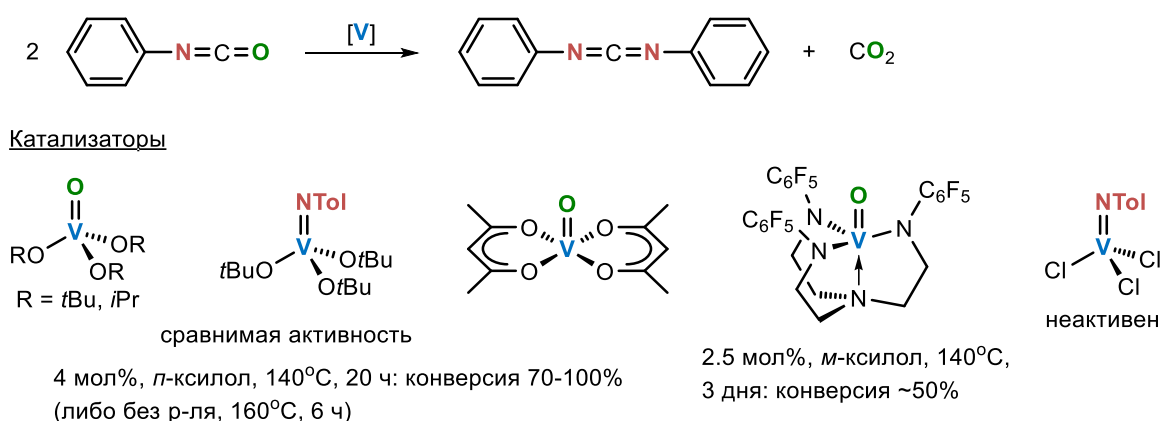


Схема 33. Комплексы ванадия, катализирующие самоконденсацию изоцианатов.

Sundermeyer подробно изучил взаимодействие фталоцианинового комплекса титана $(Pc)Ti(=O)$ – редкого примера терминального оксо-комплекса этого металла – с изоцианатами [93]. В то время как для стерически затрудненного субстрата с 2,6-диизопропилфенильным заместителем конечным продуктом был имидный комплекс, для менее стерически затрудненных арилизоцианатов, таких, как $TolNCO$ и $MesNCO$, основным продуктом был *N,N*-уреат, предположительно образующийся из промежуточного имидного комплекса через

циклоприсоединение (Схема 34). (Pc)Ti(=O) оказался каталитически активен в конденсации изоцианатов, позволяя для субстратов с *o*-незамещенным арильным заместителем достичь количественной конверсии уже при загрузке 0.3 мол%, хотя и в весьма жестких условиях (нагревание до 170–190°C без растворителя в течение нескольких суток). При этом для более стерического затрудненного изоцианата Ar^{iPr}NCO образования карбодиимида не наблюдалось, а для алкильного производного CyNCO конверсия была чрезвычайно низка. Примечательно, что для протекания каталитической реакции необходимо образование *N,O*-уреатного интермедиата (Схема 32), в то время как стехиометрические реакции показывают предпочтительность образования в этой системе *N,N*-уреатных комплексов. Предположительно, в условиях реакции происходит обратимая изомеризация уреатных комплексов через последовательность стадий [2+2]-циклораспада/циклоприсоединения.

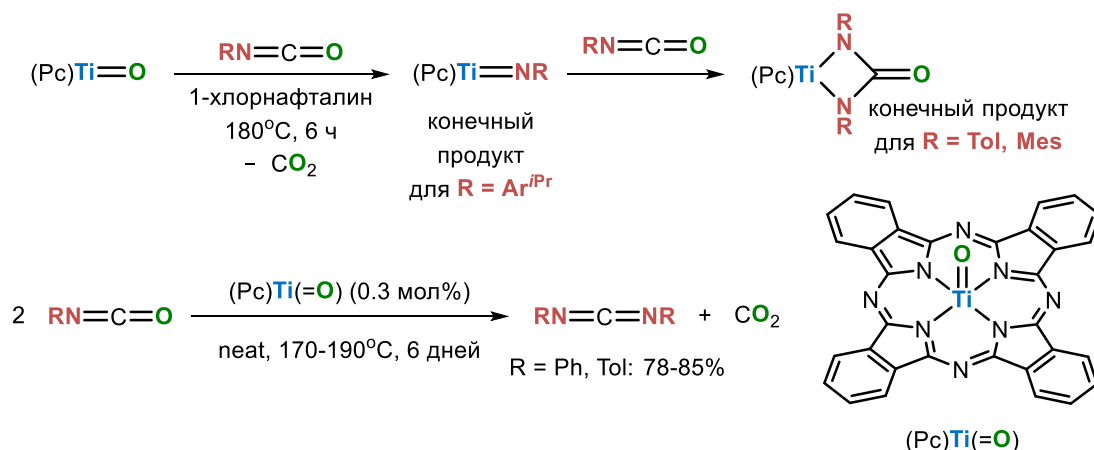


Схема 34. Стехиометрические и каталитические превращения изоцианатов при взаимодействии с фталоцианиновым оксо-комплексом титана.

Отметим, однако, что реакция самоконденсации изоцианатов также может катализироваться органическими производными фосфора (V) – фосфоленоксидами – которые проявляют в данной реакции существенно *большую* активность по сравнению с переходными металлами [94].

1.4.1.3. Прочие реакции

В Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН было показано, что при катализе *бис*-имидными производными молибдена

имидированию под действием сульфениламинов, помимо альдегидов, может подвергаться ДМФА. При этом образуются соответствующие формамидины (Схема 35) [95].

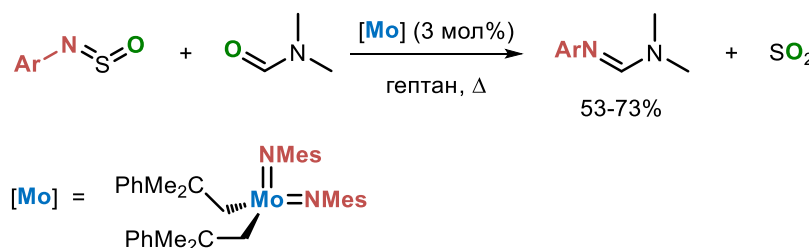


Схема 35. Каталитическое имидирование ДМФА.

Для некоторых субстратов было замечено побочное образование соответствующего диимина серы $\text{ArN}=\text{S}=\text{NAr}$ – продукта гетерометатезисной самоконденсации *N*-сульфениламинов (аналогично самоконденсации изоцианатов), где сульфениламин выступает одновременно как оксо- и имидная компоненты реакции. Нагревание сульфениламинов в отсутствие ДМФА показало, что данный метод может быть использован для препаративного синтеза дииминов серы (Схема 36).

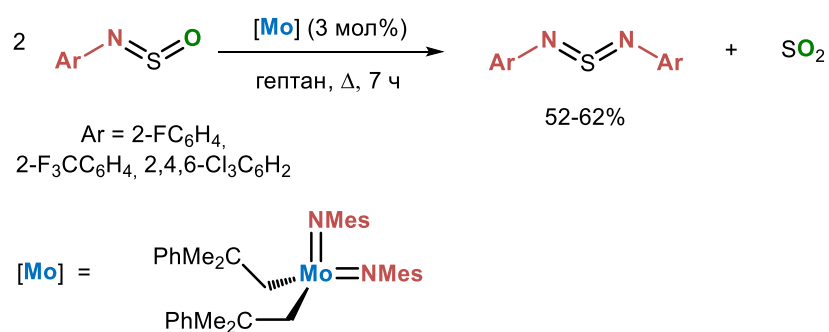


Схема 36. Самоконденсация *N*-сульфениламинов в диимины серы.

Ключевой проблемой для разработки эффективных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса является то, что более высокой активности и наиболее широкого круга вступающих в реакцию субстратов следует ожидать от металлов, образующих наиболее реакционноспособные имидные комплексы, то есть расположенных в левой нижней части Периодической системы (см. Раздел 1.2.2.1). Однако в том же направлении возрастает склонность имидных и в особенности оксо-комплексов к ди- и олигомеризации с образованием

каталитически неактивных мостиковых структур. По этой причине для подавляющего большинства представленных в Разделе 1.4.1 реакций использовались комплексы металлов, для которых «оксо-проблема» отсутствует. Возможным способом преодоления данного затруднения для металлов, чьи оксо-комплексы склонны димеризоваться, является использование чрезвычайно стерически затрудненного лигандного окружения, как, например, в работе *Sundermeyer* [93]. В то же время, избыточно стерически нагруженные комплексы очевидным образом будут и менее реакционноспособны в целевых реакциях, а следовательно и их потенциал каталитической активности не будет до конца раскрыт.

1.4.2. Гетерогенно-катализируемые процессы

Альтернативный подход к получению более активных каталитических систем для оксо-имидного метатезиса был применен в Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН при переходе от гомогенных катализаторов к гетерогенным с использованием методологии SOMC.

Помимо перечисленных в Разделе 1.3.1.2 преимуществ, подход SOMC также в отдельных случаях позволяет гетерогенным катализаторам превзойти по активности гомогенные и даже реализовать процессы, неизвестные в условиях гомогенного катализа. Это достигается за счёт стабилизации на поверхности высокореакционноспособных частиц, неустойчивых в растворе, к примеру, некоторых координационно ненасыщенных гидридов металлов. Среди прочего, в частности, было показано, что иммобилизация на SiO_{2-700} способна резко увеличить активность катализаторов метатезиса олефинов Широковского типа за счет предотвращения бимолекулярных путей дезактивации [96].

По причине того, что и в случае оксо-имидного гетерометатезиса бимолекулярная дезактивация промежуточной оксо-формы, по-видимому, является ключевой проблемой, переход от гомогенных катализаторов к гетерогенизированным был логичным шагом. Уже для простейшей системы –

оксохлорида ванадия – при иммобилизации на SiO_2 наблюдался рост активности в тестовой реакции (**Схема 37**) более чем на порядок [97].

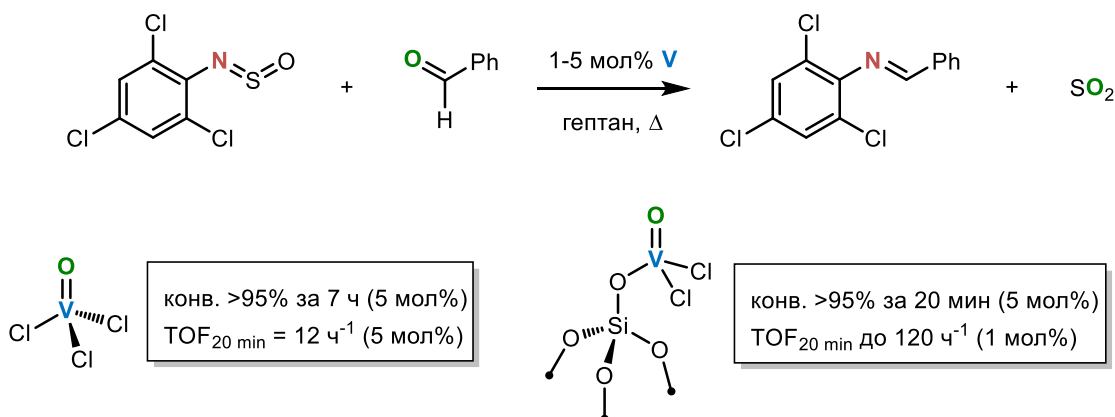


Схема 37. Сопоставление гомогенного VOCl_3 с нанесенным на силикагель аналогом.

Использование силикагелей с разной степенью дегидроксилирования и варьирование содержания ванадия в материале показало, что максимальная активность достигается в случае минимального содержания ванадия и наиболее высокой из опробованных (500°C) температуры предподготовки силикагеля. При этом строение активных центров, по данным элементного анализа, спектроскопии КР и твердотельной ^{51}V ЯМР-спектроскопии, соответствует монопривитым частицам $(\equiv\text{SiO})\text{V}(=\text{O})\text{Cl}_2$. Примечательно, что для привитого ванадиевого катализатора были продемонстрированы первые примеры реакции имидирования кетонов *N*-сульфиниламинами, хотя круг субстратов оказался весьма ограничен, а невысокая активность потребовала повысить загрузку катализатора до 10 мол%. Также следует упомянуть, что с $\text{VOCl}_3/\text{SiO}_2$ удалось продемонстрировать все стехиометрические стадии каталитического процесса, а именно имидирование поверхностного оксо-комплекса *N*-сульфиниламином и последующий перенос имидной группы на альдегид.

Далее был получен гетерогенный катализатор на основе иммобилизованного диимидодиалкильного комплекса молибдена $\text{Mo}(=\text{NMe}_2)_2\text{Nph}_2$ (**Схема 38**), который также заметно превзошел по активности свой молекулярный аналог [98].

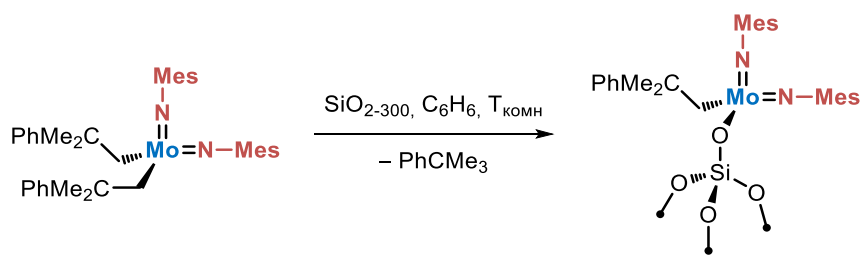


Схема 38. Иммобилизация имидоалкильного комплекса молибдена.

В реакции имидирования кетонов этот катализатор оказался несколько активнее ванадиевого материала, позволив дополнить ассортимент вступающих в реакцию субстратов ацетилфураном и производными ацетофенона. В то же время, со стерически затрудненными кетонами, такими, как бензофенон, реакция происходила весьма медленно. Кроме того, для молибденового катализатора была также показана активность в реакции самоконденсации *N*-сульфиниламинов.

Несколько позднее была продемонстрирована возможность применения в гетерогенном варианте катализатора на основе имида тантала [99], в то время как в гомогенном виде комплексы этого металла малопригодны для катализа по причине высокой склонности его оксо-комплексов к олигомеризации. Найдено, что при иммобилизации имидоалкильного производного $\text{Ta}(=\text{NtBu})\text{Nph}_3$ на поверхность SiO_{2-300} происходит образование преимущественно бис-привитого имидного комплекса $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(=\text{NtBu})\text{Nph}$ с примесью бис-привитого амидного комплекса $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{NHtBu})\text{Nph}_2$, получающегося в результате протонирования имидного лиганда (**Схема 39**).

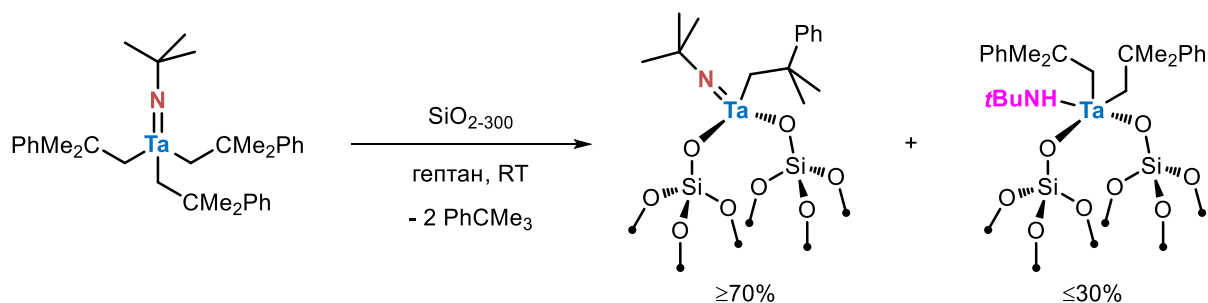


Схема 39. Иммобилизация имидоалкильного комплекса тантала.

Такая селективность графтинга подтверждается данными элементного анализа, количественного анализа жидкой фазы после графтинга, проведением стехиометрических реакций с участием привитого комплекса,

ИК-спектроскопией, а также спектроскопией EXAFS. Особенно информативным в этом случае оказался метод твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии, позволяющей различать *трет*-бутилимидный лиганд от соответствующего амидного по положению сигнала четвертичного углерода, находящегося в районе 70 м.д. для имида и 60 м.д. для амида. Отметим, что конкуренция протонолиза уходящей группы и протонирования кратносвязанного лиганда во время графтинга является типичной ситуацией не только для имидных, но и для карбеновых комплексов, поэтому правильный подбор уходящих групп, селективно подвергающихся протонолизу, является важной задачей.

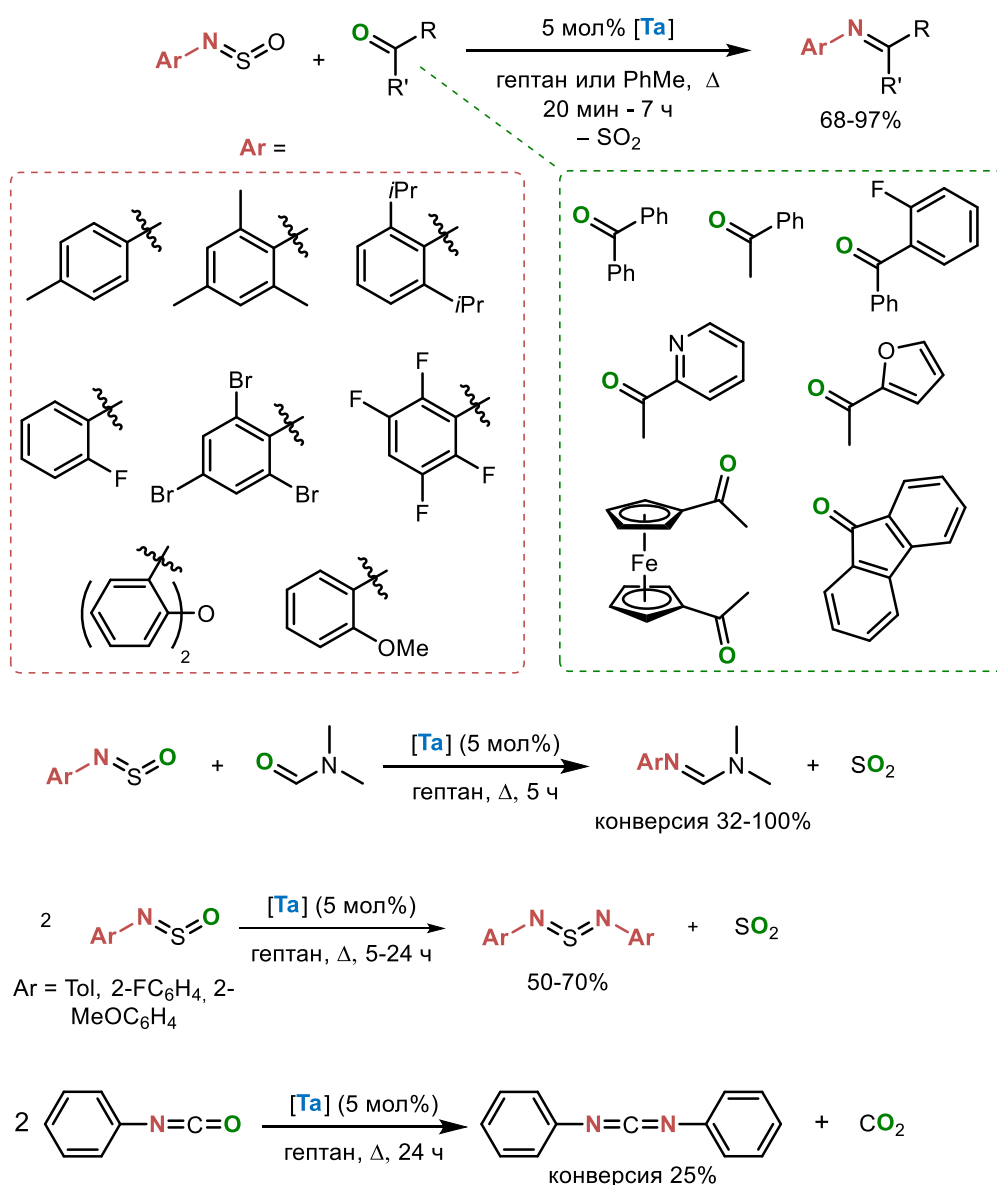


Схема 40. Круг синтетических приложений гетерогенного катализатора на основе тантала.

Танталовый катализатор проявил существенно более высокую активность по сравнению с ванадиевым и молибденовым аналогами, что согласуется с большей реакционной способностью имидных комплексов этого металла в соответствии с моделью *Nugent*. С его помощью удалось получать имины одновременно из стерически затрудненных кетонов (флуоренон, бензофенон и производные, 1,1'-диацетилферроцен) и стерически затрудненных сульфиниламинов (вплоть до 2,6-диизопропилзамещенного) (**Схема 40**). Кроме того, показана применимость этого катализатора для имидирования ДМФА и метатезисной самоконденсации *N*-сульфиниламинов и изоцианатов. В случае последних активность оказалась невысокой, однако следует отметить, что для описанных ранее гомогенных систем температура реакции существенно выше. Таким образом, концепция SOMC, примененная для развития методологии оксо-имидного метатезиса, оказалась весьма плодотворной, позволив значительно повысить каталитическую эффективность.

1.5. Прочие реакции каталитического гетерометатезиса

1.5.1. Метатезис дифосфенов

В литературе имеются единичные сообщения и о метатезисе некоторых экзотических непредельных субстратов, например дифосфенов. Так, *Gibson* сообщает [100], что комплекс нульвалентного вольфрама $W(PMe_3)_6$, способный восстанавливать дихлорфосфины $RPCl_2$ до дифосфенов $RP=PR$, может также в комбинации с $RPCl_2$ выступать как катализатор метатезиса дифосфенов (**Схема 41a**). Хотя авторам не удалось напрямую наблюдать образование фосфиниденовых комплексов в этой системе, их участие в процессе косвенно подтверждается тем, что при обработке реакционной смеси бензальдегидом образуются фосфаалкены – продукты стехиометрического оксо-фосфиниденового метатезиса. Также при более длительном выдерживании реакционной смеси $W(PMe_3)_6 + ArPCl_2$ наблюдается превращение изначально образовавшегося $ArP=PAr$ в трифосфиран $(ArP)_3$, вероятно, как следствие реакции

восстановительного элиминирования из четырехчленного метallocикла (**Схема 41b**).

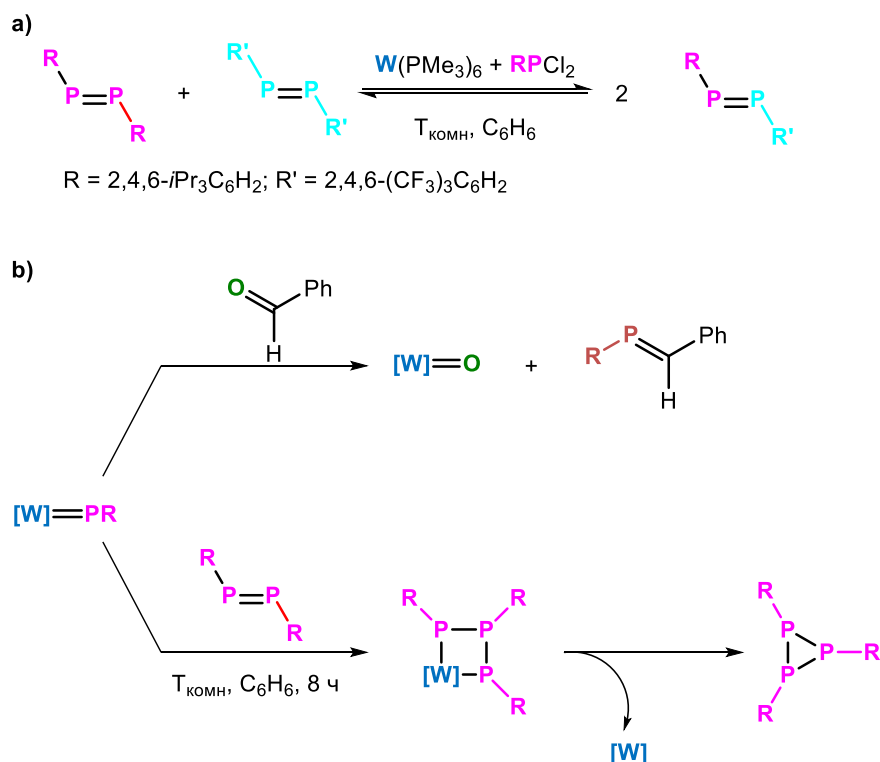


Схема 41. а) Каталитический метатезис дифосфенов. б) Косвенные признаки образования фосфиниденовых комплексов.

1.5.2. Метатезис нитрилов

Метатезис нитрилов вырожден, однако может наблюдаться в случае использования изотопно-меченных субстратов. Так, *Chisholm* указывает [46], что обмен изотопной меткой между $\text{CH}_3\text{C}\equiv^{15}\text{N}$ и $\text{PhC}\equiv\text{N}$ при содействии нитридного комплекса вольфрама происходит уже при комнатной температуре (**Схема 42**), при этом предполагается механизм, аналогичный метатезису алкинов (см. Раздел 1.2.4.1). Изоструктурный молибденовый комплекс в данной реакции при комнатной температуре оказался неактивен. В то же время, аналогичные более электронодефицитные комплексы молибдена с фторированными алкоксидными лигандами, изученные *Johnson*, оказались каталитически активными, при этом активность коррелировала с электроноакцепторностью лигандов [48]. Следует упомянуть, что наблюдаемые тренды в каталитической активности полностью соответствуют изменению реакционной способности в стехиометрическом

нитридном обмене (см. **Раздел 1.2.4.1**). Далее *Chisholm* сообщает, что метод применим к довольно широкому кругу нитрилов и толерантен к галогенам и двойным связям в структуре субстратов [47]. Также отмечается, что среда реакции существенно влияет на каталитическую активность: в дихлорметане процесс протекает значительно медленнее, чем в ТГФ, и полностью ингибируется в пиридине.

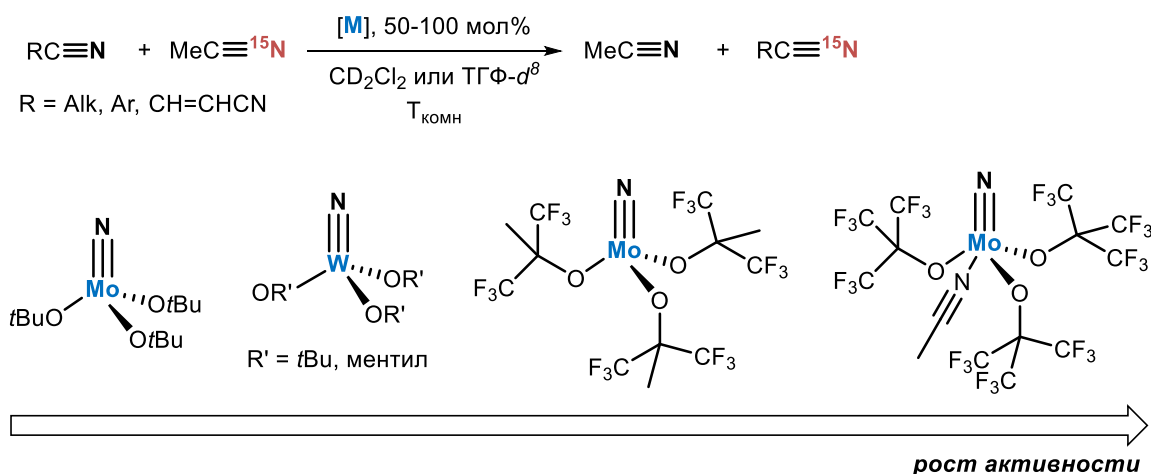


Схема 42. Каталитический метатезис нитрилов.

Метатезис нитрилов, несмотря на очень большие загрузки катализатора (50–100 мол%), представляет интерес как метод введения изотопной метки в нитрильную группу в молекулах сложного строения.

1.5.3. Нитрил-алкиновый метатезис

Описанная в Разделе 1.2.4.2 реакция нитрил-алкинового обмена стала основой для каталитического процесса нитрил-алкинового кросс-метатезиса (NACM), разработанного группой *Johnson* [101, 102]. Данный подход позволяет в присутствии нитридополифторалкоксидных комплексов вольфрама превращать нитрилы в симметричные ацетилены под действием жертвенного алкина, в качестве которого используется гексин-3 (**Схема 43**). Показана толерантность процесса к арилнитрилам с метоксильными, галогенидными, трифторметильными и винильными заместителями, а также к некоторым алкил- и гетарилнитрилам. Реакция начинается с метатезиса между нитрилом и гексином, при этом изначально образуется этилзамещенный несимметричный ацетилен, который

затем симметризуется по реакции метатезиса алкинов (показано, что в этой системе она происходит быстро по сравнению с нитрил-алкиновым метатезисом). Квантовохимические расчеты показывают, что лимитирующей стадией является циклоприсоединение между нитридным комплексом и ацетиленом. Примечательно, что в случае арилнитрилов для достижения высоких конверсий в большинстве случаев нет необходимости использовать избыток жертвенного алкина, поскольку движущей силой процесса, по всей видимости, является удлинение цепей сопряжения. Тем не менее, в качестве побочного продукта фиксируется несимметричный этилзамещенный ацетилен, и в тех случаях, когда для ускорения реакции использовался избыток гексина-3, его количество было довольно высоким в силу равновесности реакции метатезиса алкинов. Однако было показано, что можно сместить равновесие в сторону симметричного продукта путем упаривания, перерастворения и повторного нагревания в силу высокой летучести жертвенного алкина. Также в данной системе побочно протекает полимеризация гексина.

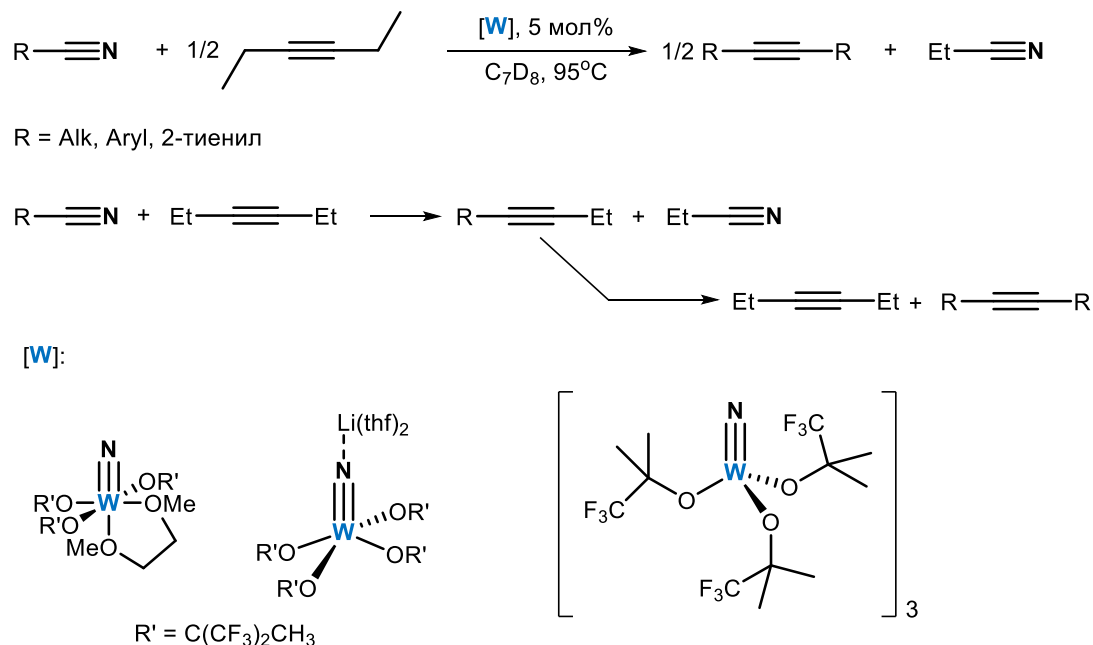


Схема 43. Нитрил-алкиновый кросс-метатезис.

Несколько позднее те же исследователи показали возможность применения для данной реакции молибденового катализатора $\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{OSiPh}_3)_3$ [103], однако в этом случае процесс протекал лишь при температуре 180°C . Отмечается, что в

отличие от вольфрамовых катализаторов, лимитирующей стадией является реакция алкилидинового комплекса с нитрилом, что согласуется с разницей в склонности металлов образовывать тройные связи с углеродом и азотом, как уже упоминалось ранее (см. **Раздел 1.2.4.2**)

1.6. Заключение

Таким образом, в отличие от имидо-имидного гетерометатезиса, который приводит к трудноразделимым равновесным смесям, каталитический оксо-имидный гетерометатезис имеет, бесспорно, больший потенциал практического применения, поскольку позволяет достигать высоких конверсий. Переход к закрепленным на неорганических подложках, например, диоксиде кремния, производным ранних переходных металлов с использованием методологии SOMC решает проблему стабилизации склонных к олигомеризации металлокомплексных оксо-интермедиатов и позволяет создавать существенно более эффективные катализаторы. В то же время, диапазон реакционноспособных органических оксо-субстратов по-прежнему достаточно узок в сравнении с многообразием соединений, способных подвергаться имидированию в стехиометрических процессах (**Схема 6**).

Литературные данные указывают на безусловную перспективность использования имидных комплексов металлов 4 группы, проявляющих наибольшую реакционную способность в стехиометрических превращениях.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Получение и характеристика нанесенных на SiO_2 имидных комплексов титана

2.1.1. Постановка задачи

Процессы каталитического оксо-имидного гетерометатезиса, протекающие на оксо- и имидных комплексах переходных металлов, по сути образованы циклической комбинацией двух стехиометрических реакций имидо-переноса: имидо-дезоксигенирования оксо-комплексов под действием различных производных первичных аминов (*N*-сульфиниламины, органические изоцианаты, иминофосфораны и др.) и оксо-дезимицирования образующихся металлоимидов разнообразными оксо-соединениями (см. **Схему 28**). В случае использования в качестве катализаторов уже готовых имидных комплексов последовательность стехиометрических стадий первого круга каталитического цикла меняется местами, и, если органический заместитель в имидном лиганде и имидирующем реагенте не совпадают, то в реакции образуется примесь побочного минорного продукта, сопоставимого по количеству с загрузкой катализатора. В Группе гетерогенного металлоокомплексного катализа ИНЭОС РАН (ГГМК) в качестве имидирующих реагентов традиционно используются *N*-сульфиниламины, поскольку они эффективнее изоцианатов, синтетически более доступны для широкого круга аминов и в отличие, например, от иминофосфоранов, дают легко удаляющийся из реакционной среды газообразный SO_2 в качестве единственного сопродукта (см. **Схему 28**), что обеспечивает высокие конверсии и простоту выделения целевых иминов. Также, как сообщалось в Литературном обзоре (**Раздел 1.4.2**), ранее нами было найдено, что замена молекулярных металлокомплексных катализаторов на иммобилизованные на неорганических подложках (например, частично дегидроксилированном при высоких температурах SiO_2) аналоги приводит к повышению их активности в оксо-имидном гетерометатезисе на порядок, что довольно нетипично при переходе от гомогенных к гетерогенным катализаторам. При этом такие гибридные материалы

сохраняют все преимущества гетерогенных катализаторов, а именно простоту отделения от продукта и возможность повторного их использования. В то же время, как было отмечено в **Разделе 1.4.2**, активность гетерогенизированных катализаторов коррелирует с реакционной способностью молекулярных имидов соответствующих переходных металлов в стехиометрических реакциях оксо-имидного обмена. Поэтому приоритетными направлениями поиска высокоактивных каталитических систем с более широким диапазоном синтетических приложений являются металлы, чьи имидные комплексы наиболее легко реализуют стехиометрический неокислительный имидо-перенос. Своей высокой реакционной способностью в подобных превращениях особенно выделяются производные металлов 4 группы, способные эффективно имидировать альдегиды, кетоны, CO_2 , изоцианаты, нитрозосоединения, а в отдельных случаях – карбоксамиды, карбонильные комплексы переходных металлов и нитросоединения (см. **Раздел 1.2.2.1**). Имиды металлов 3 группы, лантанидов и актинидов также чрезвычайно реакционноспособны и потенциально превосходят аналоги на основе 4 группы, однако их перспективы в качестве катализаторов оксо-имидного обмена сомнительны, поскольку в данном случае связь $\text{M}=\text{O}$ становится избыточно прочной, и примеров превращения оксо-комплексов данных металлов в имидные в литературе не описано. По этой причине получение гетерогенизированных имидо-производных металлов 4 группы и их апробация в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса представляется логичным и весьма многообещающим продолжением исследований, инициированных в ГГМК ИНЭОС РАН.

В первую очередь было решено сконцентрироваться на производных титана, поскольку синтетическая химия имидов данного элемента хорошо разработана [9, 104, 105] и содержит не только частные методы синтеза индивидуальных соединений, но и общие подходы к получению и модификации имидных комплексов различных структурных типов. Так, исследования группы *Mountford* показали, что наиболее рациональной стратегией является введение имидной функции на первой стадии, а всех остальных целевых лигандов – на

последующих. При этом весьма удобными прекурсорами в имидной химии титана оказались имидодихлоридные комплексы $[\text{Ti}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_m]_n$ ($m = 2, n = 2$; $m = 3, n = 1$), получаемые непосредственно из TiCl_4 в режиме *one-pot*. Дальнейшие реакции солевого обмена позволяют ввести в молекулу разнообразные X- и LX-лиганды [9, 104].

При выборе подходящих молекулярных предшественников для потенциальных гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе титана мы руководствовались определенными критериями отбора структурных элементов лигандного окружения (Схема 44).

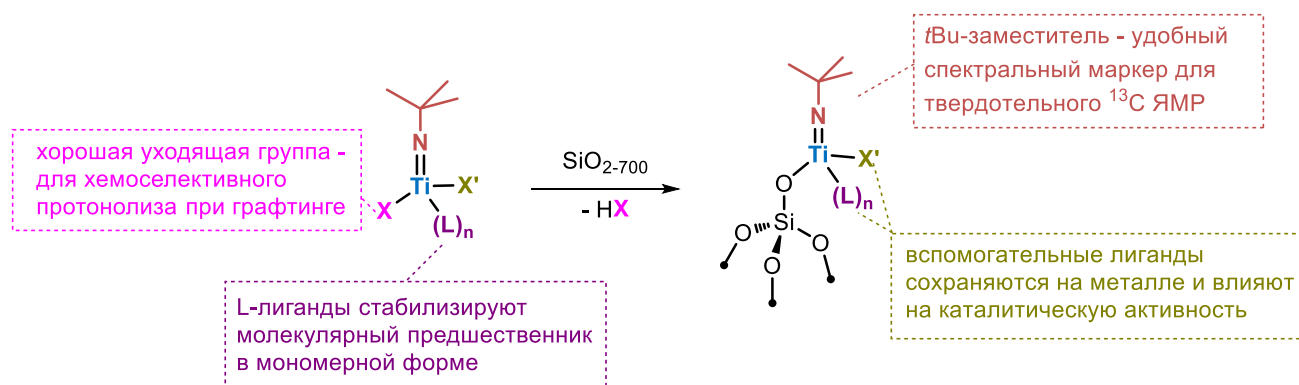


Схема 44. Ключевые структурные элементы молекулярного предшественника для получения катализатора оксо-имидного метатезиса на основе титана.

Так, комплекс должен обладать терминальным имидным фрагментом (ключевым для участия в каталитическом цикле). При этом весьма желательно использование *трет*-бутилимидных комплексов по причине наличия характеристического сигнала в ^{13}C ЯМР-спектре от четвертичного атома углерода, позволяющего проследить “судьбу” имидного лиганда после графтинга. Кроме того, в связи с упомянутой в Разделе 1.4.2 проблемой побочного протонирования имидной группы, хотя бы один из присутствующих лигандов X-типа должен легко подвергаться протоннолизу поверхностными силанольными группами подложки. Лиганды L-типа стабилизируют молекулярный предшественник в мономерной форме, и, кроме того, подбор L-лигандов и остающегося на металле X-лиганда, с варьированием электронных эффектов и стерического фактора, открывает путь к рациональному дизайну катализаторов.

В большинстве работ с применением подхода SOMC (*Surface Organometallic Chemistry*) в качестве «жертвенных» X-лигандов используются алкильные [64, 65, 106]. Однако примеры имидоалкильных комплексов металлов 4 группы единичны и предполагают сборку довольно специфических молекулярных архитектур [107-110]. При попытке же получения «более стандартных» комплексов типа $Ti(=NR)Alk_2L_n$ наблюдается димеризация с потерей L-лиганда [111]. Поэтому в нашей работе было решено опробовать уходящие группы других типов. Так, *Anwander* предложил амидные лиганды как альтернативу алкильным [112], кроме того, известны успешные примеры использования в качестве уходящих групп некоторых родственных лигандов, в частности, пирролидных [113, 114].

В качестве перспективного «жертвенного» лиганда нами был выбран 2,5-диметилпирролидный (Me_2Pyr), поскольку он отличается приемлемой стерической нагруженностью и, кроме того, потенциально способен связываться по полигапто-типу [115], что должно обеспечить мономерность комплекса.

2.1.2. Синтез и характеристика молекулярных предшественников

Реакция $[Ti(=NtBu)Cl_2(py)_2]_2$ с 2 эквивалентами (в расчете на атом титана) Me_2PyrNa , полученного из 2,5-диметилпиррола под действием $NaNH$, в ТГФ при комнатной температуре позволила получить имидопирролидный комплекс $Ti(=NtBu)(Me_2Pyr)_2(py)_2$ (**I**) в виде желто-оранжевого порошка с хорошим выходом (Схема 45).

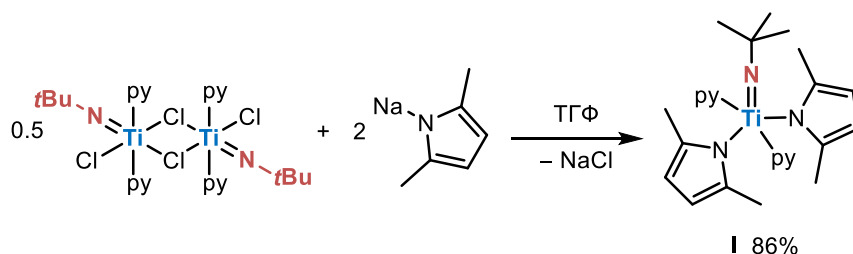


Схема 45. Синтез имидопирролидного комплекса **I**.

Дальнейшие эксперименты по оптимизации условий синтеза **I** подтвердили, что $[Ti(=NtBu)Cl_2(py)_2]_2$ более удобен в качестве предшественника, чем

$\text{Ti(=NtBu)Cl}_2(\text{py})_3$, имеющий проблемы со стехиометричностью состава за счет примеси образующегося на стадии сушки *бис*-пиридинового аддукта. Также было продемонстрировано, что реакцию удобнее проводить в толуоле, что позволяет избежать лишней стадии упаривания/реэкстракции. Модифицированная таким образом методика позволяет повысить выход целевого дипирролида **I** до 92%.

Координированные молекулы пиридина в **I** относительно лабильны и могут быть легко замещены на более прочно связывающиеся лиганды L-типа. Так, обработка **I** 2 экв. ДМАП или эквимольным количеством 2,2'-бипиридина (Схема 46) быстро приводит к количественному превращению в соответствующие комплексы **II** (желто-оранжевый) и **III** (оранжевый). Однако последующая перекристаллизация с целью получения аналитически чистых продуктов приводит к некоторому снижению их выхода.

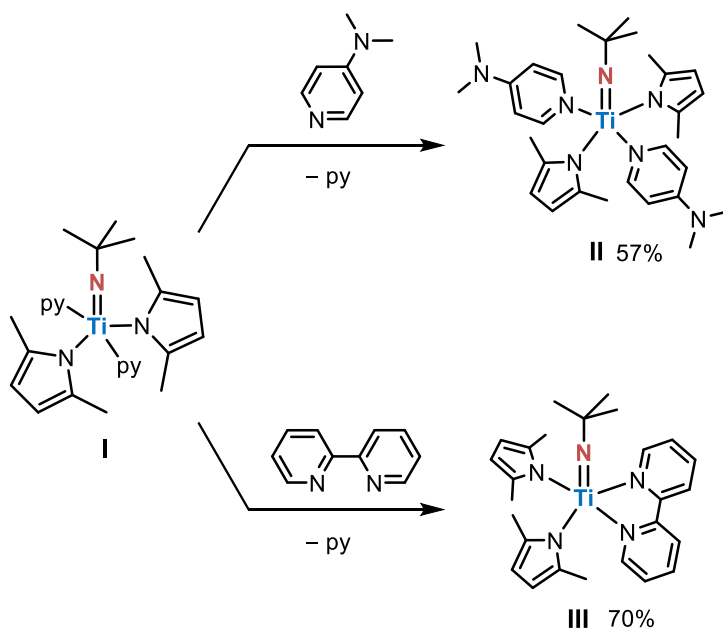
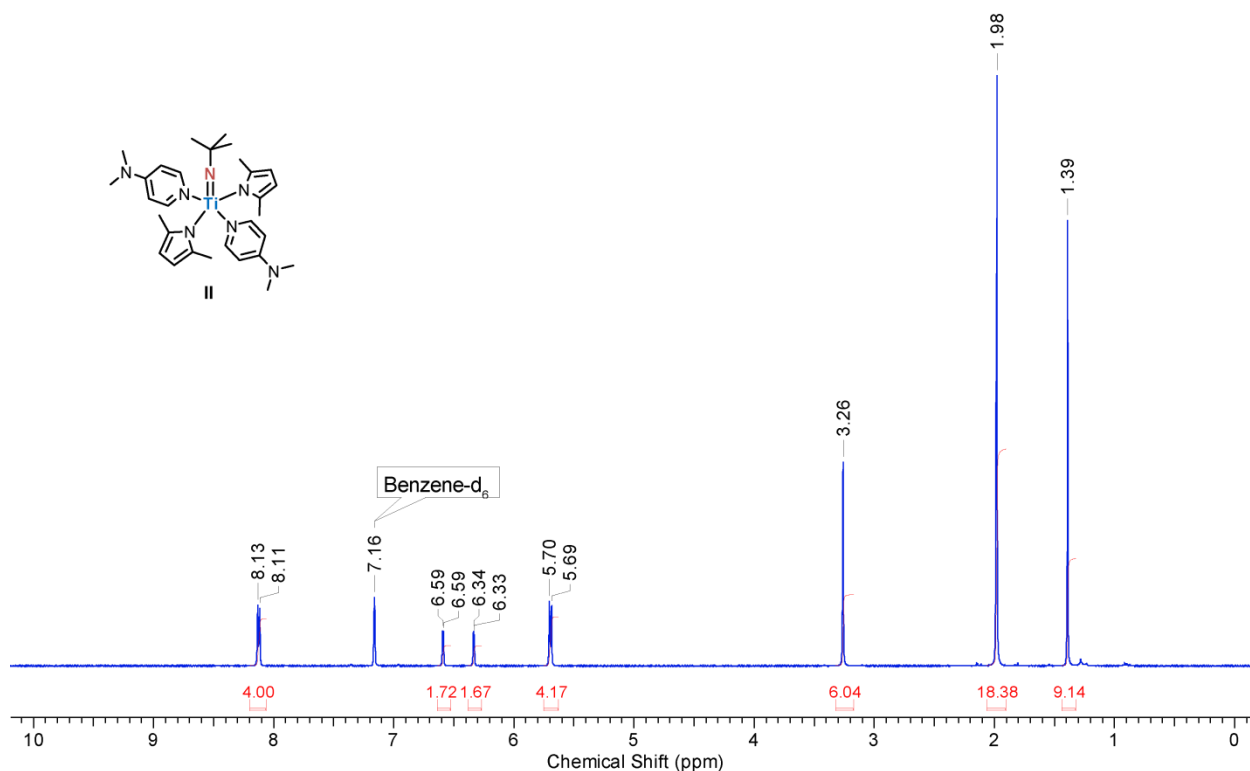
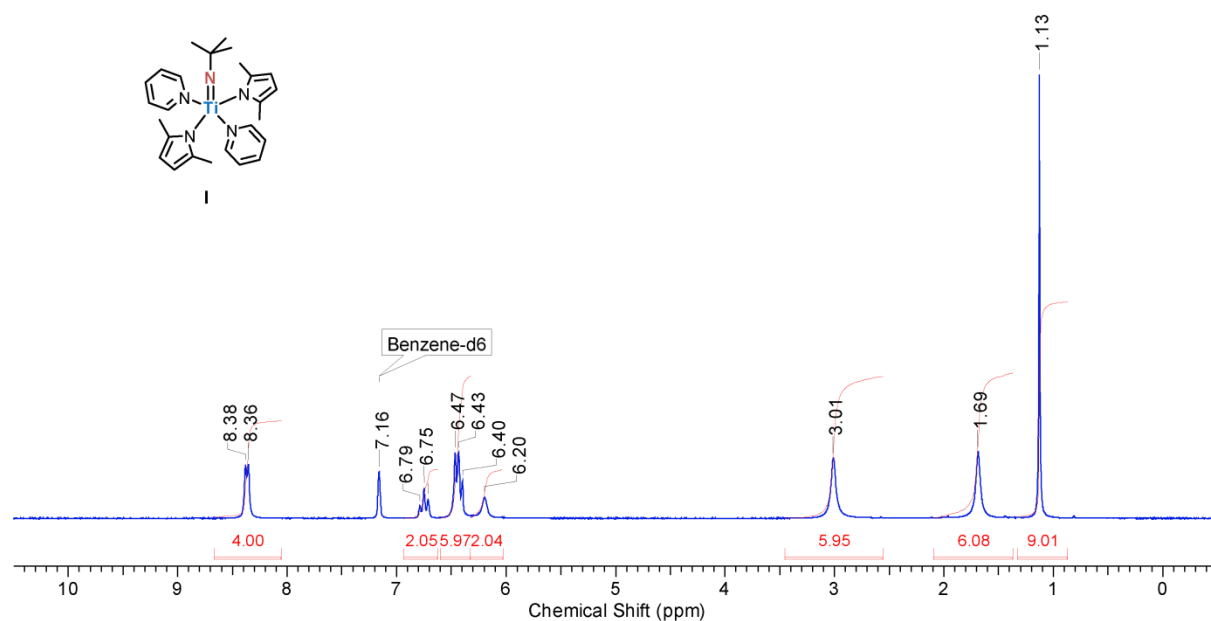


Схема 46. Синтез имидопирролидных комплексов **II** и **III**.

Полученные комплексы спектрально (ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ для **I-III**; ^{15}N и ^1H - ^{15}N HMBC для **I**) и рентгеноструктурно (**I** и **III**) охарактеризованы. Спектральная картина (Рисунок 2, Таблица 2) соответствует ожидаемым молекулярным структурам C_{2v} (**I**, **II**) и C_s (**III**) симметрии. В то же время ее характер указывает на затрудненность вращения пирролидных лигандов вокруг связи Ti-N для всех трех комплексов – резонансные сигналы, соответствующие CH и CH_3 в алифатической

и ароматической областях ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров, проявляются в виде двух наборов (узких сигналов в случае **II**¹ и уширенных в случае **I** и **III**).



¹ Один из резонансных сигналов CH_3 перекрывается с сигналами $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -групп ДМАП.

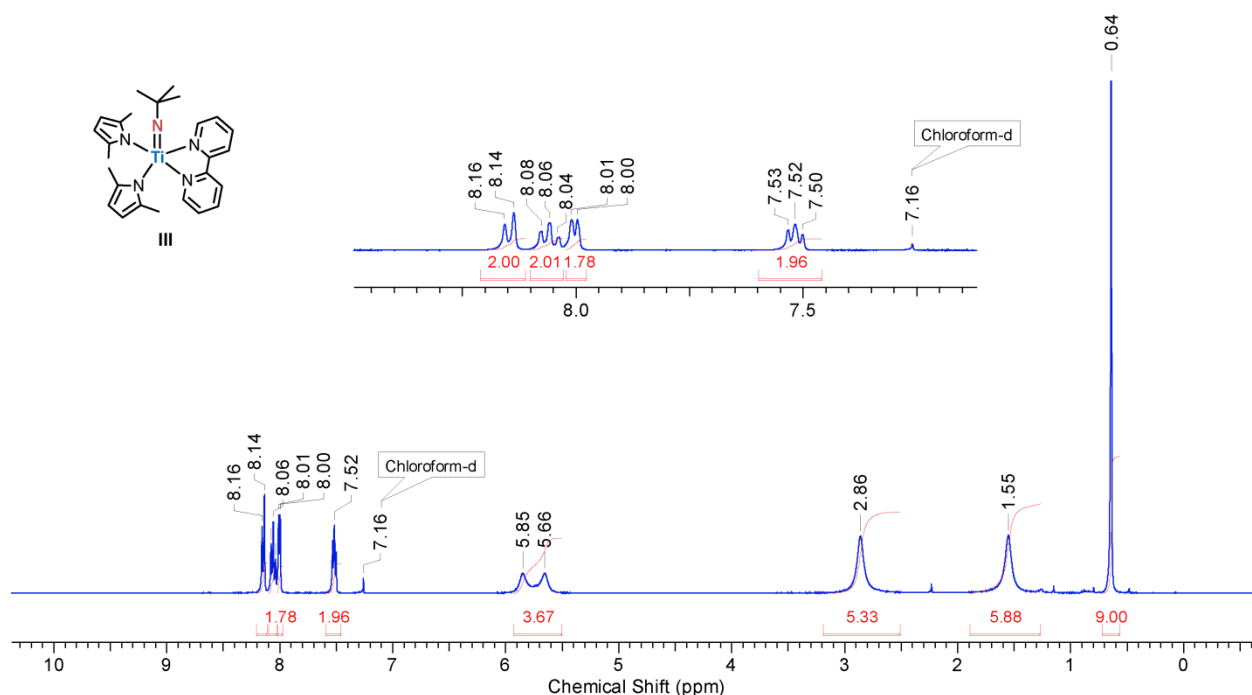


Рисунок 2. Спектры ^1H ЯМР имидопирролидных комплексов I–III.

В рамках исследования трендов реакционной способности имидов разных металлов (см. **Раздел 1.2.2.1**) *Nugent* предложил использовать в качестве индикатора нуклеофильности имидной группы $\Delta\delta_{\alpha\beta}$ – разность химических сдвигов в спектрах ^{13}C ЯМР для четвертичного атома углерода (α -углерод) и для метильных групп (β -углерод) *трет*-бутилимидного фрагмента [20]. Более низкие значения данного параметра соответствуют более высокой нуклеофильности имидной группы. Сопоставление $\Delta\delta_{\alpha\beta}$ для полученных нами соединений показывает несколько более нуклеофильный характер имидо-фрагмента в комплексе с более донорными ДМАП-лигандами ($\Delta\delta_{\alpha\beta} = 39.9$ для II, в то время как для I и III – 41.5 и 41.8, соответственно).

Для комплекса I был также записан двумерный ^1H - ^{15}N НМВС ЯМР-спектр на естественном содержании изотопа ^{15}N (**Рисунок 3**). В одномерной проекции наблюдаются химические сдвиги при 468, 279 и 257 м.д., соответствующие имидному, пиридиновому и пирролидному лигандам, соответственно, что подтверждается положениями соответствующих кросс-пииков. Отметим, что в единственном имеющемся в литературе примере измерения химического сдвига имидного азота в комплексах титана сообщается о значениях в диапазоне 400–500 м.д. [116].

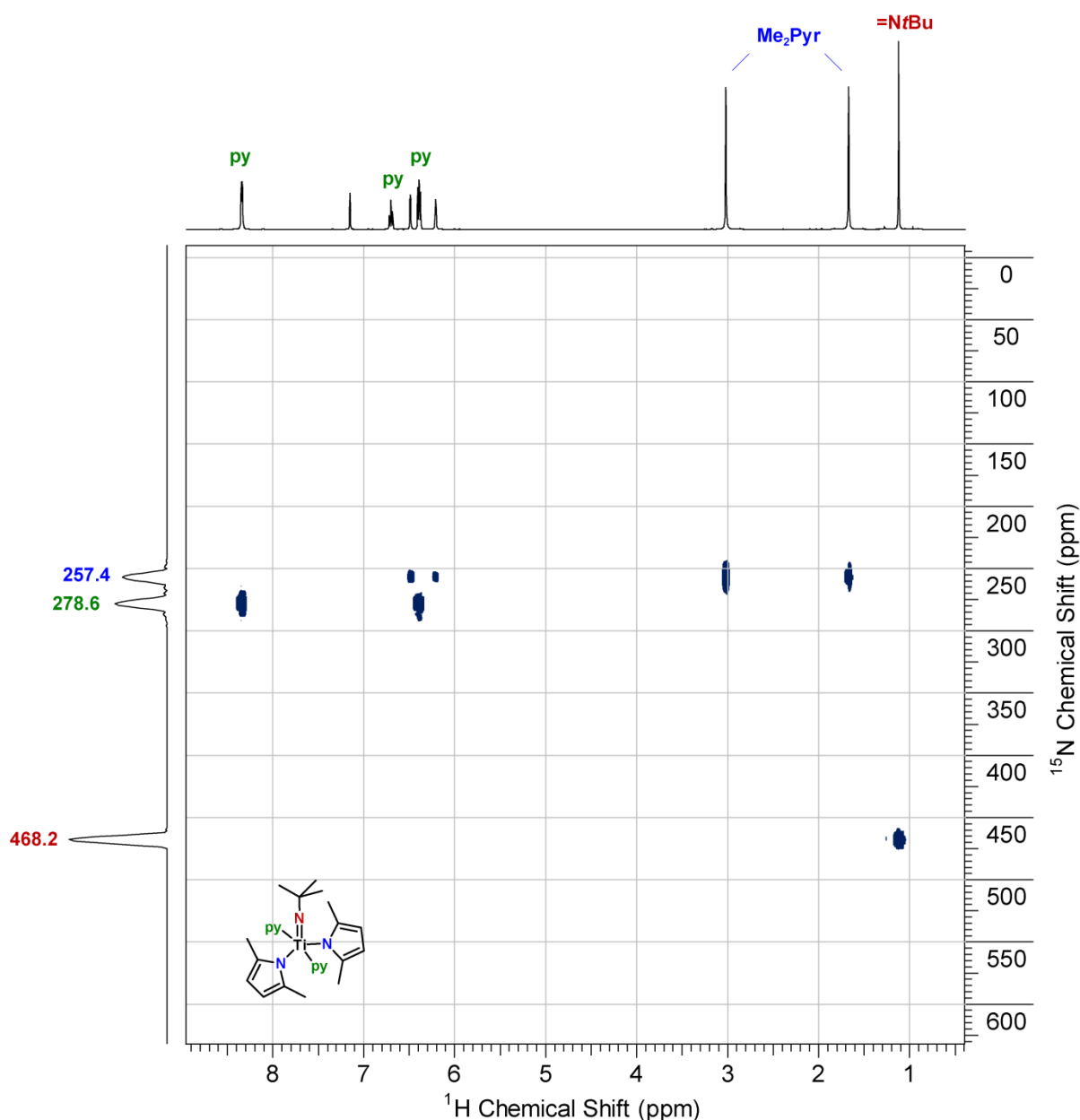


Рисунок 3. Двумерный ^1H - ^{15}N HMBC ЯМР-спектр $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2$ (**I**).

Рентгеноструктурное исследование комплексов **I** и **III**, подтвердило их мономерное строение (**Рисунок 4**). **Таблица 1** представляет сопоставление их основных структурных параметров. Оба соединения являются пятикоординационными комплексы с азотистыми лигандами трех типов. Геометрия **I** соответствует сильно искаженной тригональной бипирамиде (τ -параметр [117] составляет 0.54) с молекулами пиридина в апикальном положении. В то же время комплекс **III** с вынужденным цис-расположением пиридиновых фрагментов является тетрагональной пирамидой (τ -параметр 0.024) с имидным

лигандом в апикальном положении, атом титана находится примерно на 0.5 Å выше базальной плоскости.

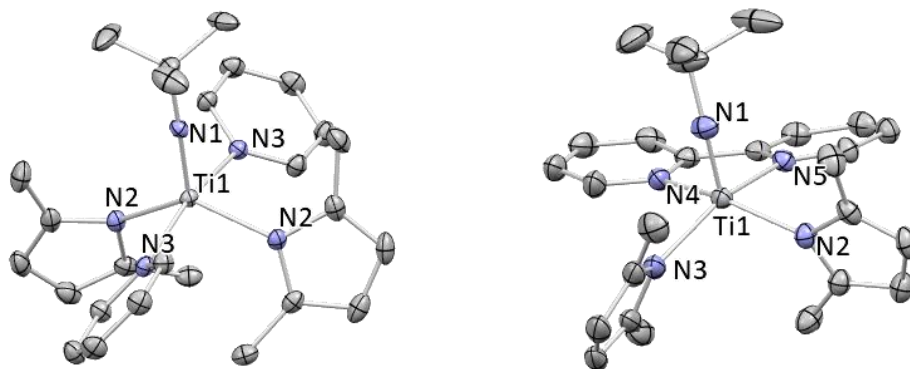


Рисунок 4. Структуры $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2$ (**I**) и $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{bipy})$ (**III**) в виде термических эллипсоидов на уровне вероятности 50%. Атомы водорода и молекулы растворителя скрыты.

Таблица 1. Основные структурные параметры комплексов **I** и **III**.

Структурный параметр ^[a]	I	III
$d(\text{Ti}=\text{N})$	1.695(2)	1.690(2)
$d(\text{Ti}-\text{N}_{\text{Me}_2\text{Pyr}})$	2.0964(12)	2.0699(19); 2.102(2)
$d(\text{Ti}-\text{N}_{\text{py}})$	2.2254(12)	2.2238(19); 2.2062(19)
$\angle \text{Ti}-\text{N}-\text{C}$	177.5(9)	164.80(19)
$\angle \text{N}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}-\text{Ti}-\text{N}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$	134.69(7)	99.77(8)
$\angle \text{N}_{\text{py}}-\text{Ti}-\text{N}_{\text{py}}$	167.15(6)	71.99(7)
$\angle \text{N}_{\text{imido}}-\text{Ti}-\text{N}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$	115.9(4)	108.27(9); 108.78(9)
$\angle \text{N}_{\text{imido}}-\text{Ti}-\text{N}_{\text{py}}$	93.0(3)	95.20(9); 98.62(8)
		86.38(8); 89.19(8) (<i>цис</i>)
$\angle \text{N}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}-\text{Ti}-\text{N}_{\text{py}}$	86.70(4)	149.95(8); 148.51(8) (<i>транс</i>)

[a] Расстояния приведены в ангстремах (Å), углы приведены в градусах

Длины связи $\text{Ti}=\text{N}$ близки и составляют 1.695(2) Å для **I** и 1.690(2) Å для **III**, что попадает в диапазон типичных значений для терминальных имидов титана. Для комплекса **I** геометрия имидного лиганда практически идеально линейная ($\angle \text{Ti}-\text{N}-\text{C} = 177.5(9)^\circ$), в то время как для **III** она несколько более изогнутая ($\angle \text{Ti}-\text{N}-\text{C} = 164.80(19)^\circ$). Пирролидные лиганды в обоих случаях координированы по η^1 -типу; для комплекса **I** они структурно эквивалентны, в отличие от

комплекса **III**. Сравнительно большая $d_{\text{Ti-N}} = 2.070\text{--}2.102 \text{ \AA}$ типична для этих лигандов и отражает их относительно слабую π -донорную способность.

2.1.3. Графтинг молекулярных предшественников и характеристика полученных материалов

В рамках методологии SOMC для иммобилизации комплексов используется большое количество различных подложек, специфика их поверхности подробно изучалась с помощью разнообразных физико-химических методов. Вероятно, одной из наиболее простых и однородных с точки зрения химического строения является поверхность SiO_2 по причине наличия на ней только бренстедовских кислотных центров. Выдерживание диоксида кремния в высоком вакууме при 200°C позволяет полностью избавиться от физически адсорбированной воды, оставляя только изолированные и вицинальные гидроксильные группы. При дальнейшем нагревании доля последних уменьшается, и при 700°C остаются только изолированные силанольные группы с поверхностной концентрацией $\sim 0.7 (\equiv\text{SiOH})/\text{nm}^2$ [66], что позволяет рассматривать поверхность SiO_{2-700} как «идеальный гетерогенный монодентатный лиганд» и обеспечивает при последующем графтинге молекулярных прекурсоров равномерное распределение изолированных монопривитых поверхностных форм.

Отметим также, что подложки на основе SiO_{2-700} сильно отличаются по морфологии, и в рамках методологии SOMC чаще всего используется *аэросил* – пирогенные наночастицы SiO_2 . Частицы аэросила обладают практически идеальной сферической формой и отсутствием пор и выступов на поверхности, в отличие от разнообразных пористых модификаций диоксида кремния (таких, как силикагели и мезопористые структуры), что обеспечивает им максимальную однородность поверхности. Это имеет существенное значение для достижения унифицированного строения гетерогенизированных комплексов и дальнейшего исследования полученных материалов физико-химическими методами.

Детальное понимание строения каталитически активных частиц на поверхности является одной из важнейших наших целей. Кроме того, в

проведенных ранее в нашей группе исследованиях не было замечено никакого положительного влияния на каталитическую активность от применения подложек, например Al_2O_3 , обладающих льюисовской кислотностью. По этим причинам мы решили использовать в качестве подложки именно частично дегидроксилированный при 700°C аэросил (здесь и далее SiO_{2-700}).

Иммобилизация **I–III** на SiO_{2-700} дала материалы **Is–IIIs** в виде светло-желтых аморфных порошков, чувствительных к влаге воздуха (**Схема 47**). Количественный анализ жидкой фазы и летучих продуктов графтинга методом ЯМР-спектроскопии с использованием C_6Me_6 или ферроцена в качестве внутренних стандартов во всех случаях показал выделение >0.85 экв. 2,5-диметилпиррола и практически количественную хемосорбцию молекулярных предшественников (лишь в случае **II** наблюдалось $\sim 7\%$ непрореагировавшего исходного комплекса), что свидетельствует об очень высокой селективности графтинга, не затрагивающего имидную группу.

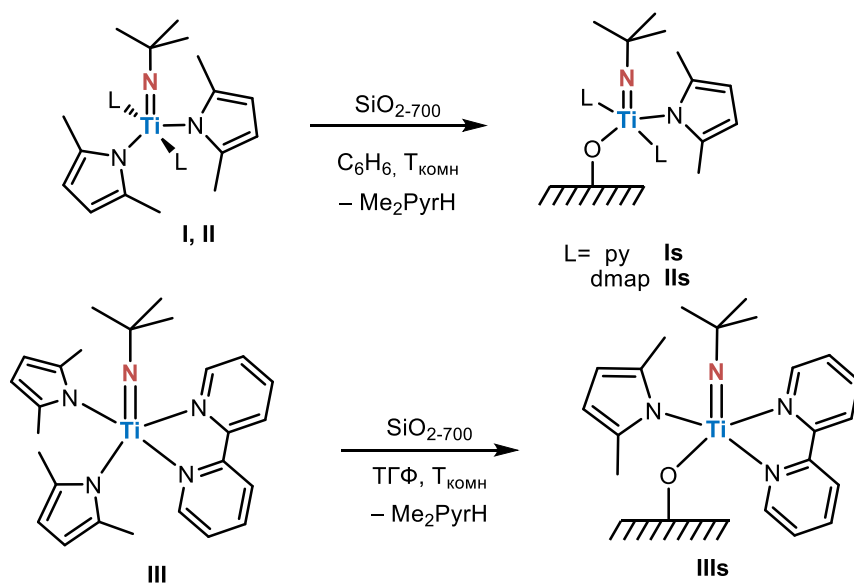


Схема 47. Иммобилизация комплексов **I–III** на аэросиле SiO_{2-700} .

ИК-спектры полученных материалов $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{L})_2/\text{SiO}_{2-700}$ (**Рисунок 5**) демонстрируют полное исчезновение полосы при 3747 см^{-1} , соответствующей изолированным силанольным группам на поверхности аэросила, и появление полос в районе 3000 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) и 1600 см^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$, $\delta_{\text{C-H}}$), соответствующих появлению органических фрагментов в составе материалов.

Элементный анализ показывает соотношения Ti/N/C/H = 1/3.9/19.1/33.9 (**Is**), 1.0/6/26.7/39.1 (**IIIs**) и 1.4/4/20.0/24.2 (**IIIIs**), что близко к ожидаемым значениям 1/4/20/27, 1/6/24/37 и 1/4/20/25, соответственно, для монопривитых имидопирролидных комплексов $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{py}$, dmap , $\frac{1}{2} \text{bipy}$).

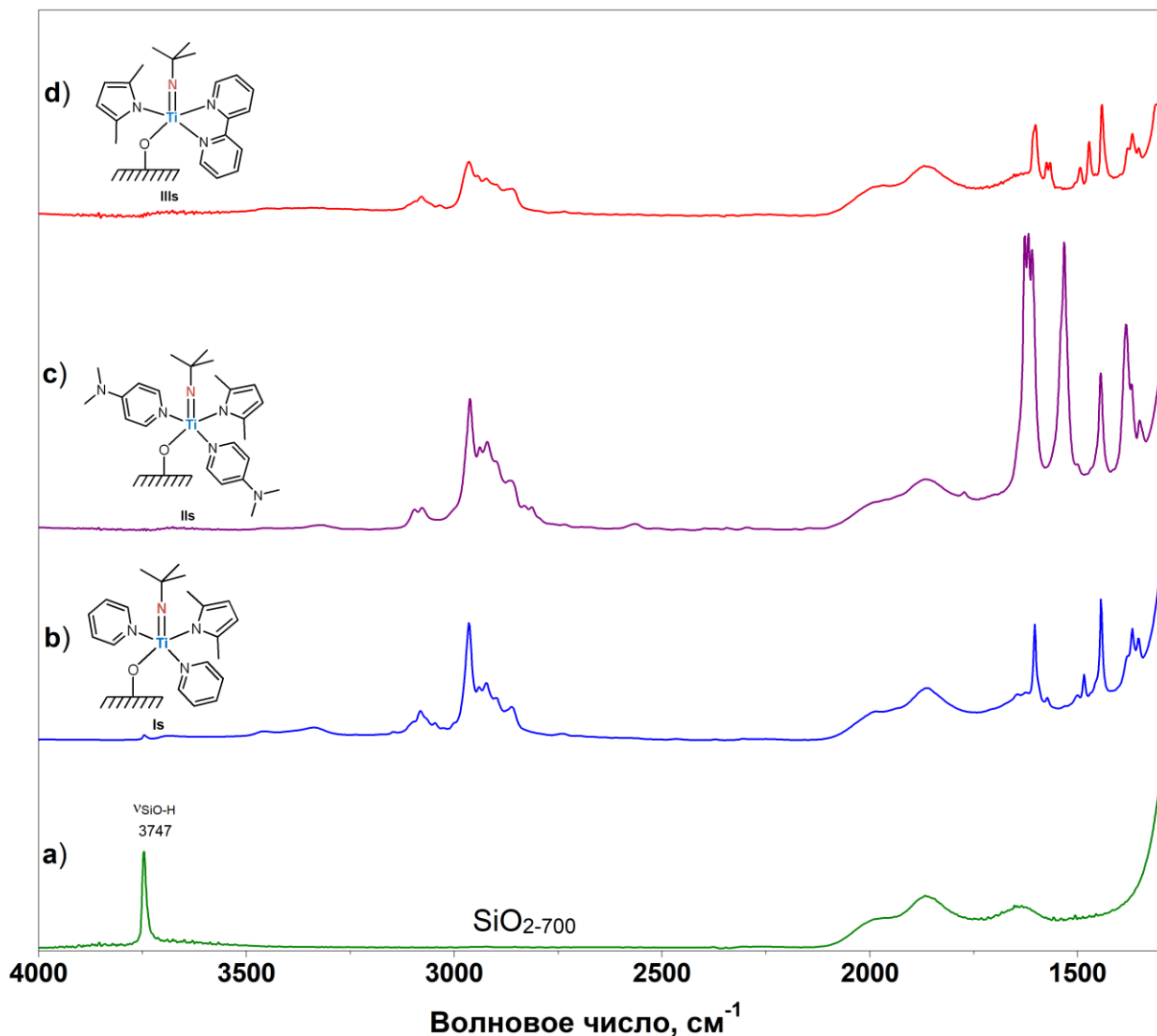


Рисунок 5. ИК-спектры а) исходного $\text{SiO}_2\text{-700}$; материалов б) **Is**; в) **IIIs**; г) **IIIIs**.

Наиболее детальную информацию о строении поверхностных форм в материалах **Is–IIIIs** позволяет получить твердотельная спектроскопия ЯМР, в особенности на ядрах ^{13}C (Рисунок 6). Во всех спектрах наблюдаются отдельные сигналы для метильных групп пирролидного лиганда (~ 16 м.д.) и *трет*-бутильного фрагмента (29–30 м.д.), также для **Is** и **IIIIs** полностью разрешаются

пики, соответствующие ароматическим СН для пирролида (~105 м.д.), в то время как для **IIs** данный сигнал перекрывается с резонансом от СН-группы в *м*-положении диметиламинопиридинового лиганда. Для материала **Is** также полностью разрешаются сигналы ароматических СН-групп пиридина (~124, 134 и 151 м.д. для *м*-, *п*- и *о*-положений, соответственно), в то время как у **IIs** наблюдаются сигналы от ДМАП (~37 м.д. для диметиламино-группы; ~150 и 155 м.д. для *о*- и *п*-положений пиридинового цикла, соответственно). Кроме того, в случае материалов **IIs** и **IIIIs** удастся наблюдать сигнал четвертичного атома углерода пирролидного лиганда в районе 133–134 м.д. (для **Is** данный пик, по всей видимости, скрыт резонансным сигналом от СН в *п*-положении пиридина).

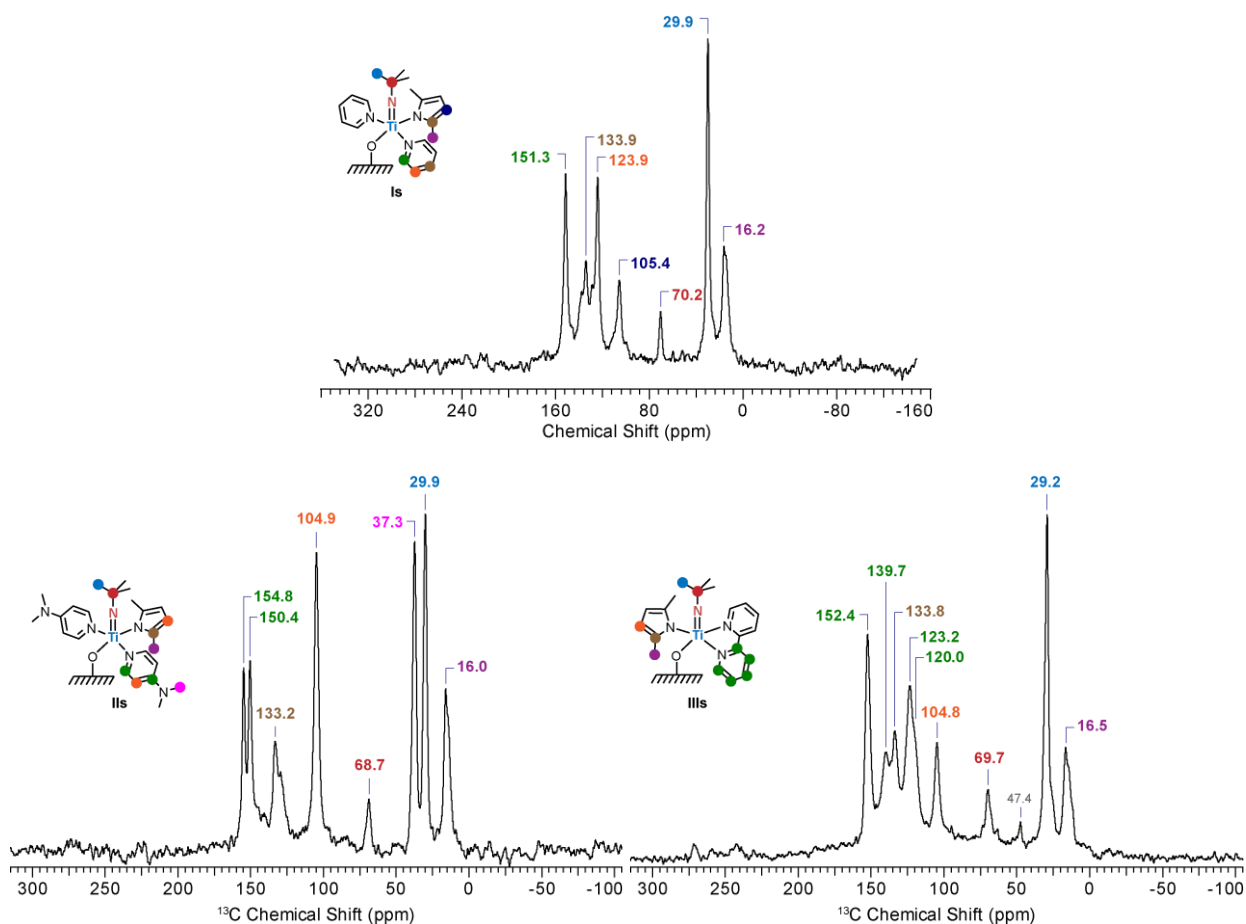


Рисунок 6. Твердотельные ЯМР ^{13}C CP MAS спектры материалов **Is**–**IIIIs**.

Особенно показательно наличие во всех спектрах сигнала четвертичного атома углерода *трет*-бутилимидной группы около 70 м.д. и практически полное отсутствие пиков в области 40–60 м.д., где проявился бы соответствующий сигнал для амидной либо amino-формы (для **IIIIs** наблюдается слабый сигнал при 47 м.д.,

вероятно, соответствующий следовым количествам свободного *трет*-бутиламина, образовавшимся в результате частичного гидролиза образца в процессе регистрации спектра). Это указывает на то, что имидный лиганд в процессе графтинга не затрагивается.

Для материала **II_s** дополнительным подтверждением структуры служит твердотельный 2D ^{13}C – ^1H HETCOR ЯМР-спектр (**Рисунок 7**), все наблюдаемые корреляции в котором соответствуют представленному выше отнесению сигналов.

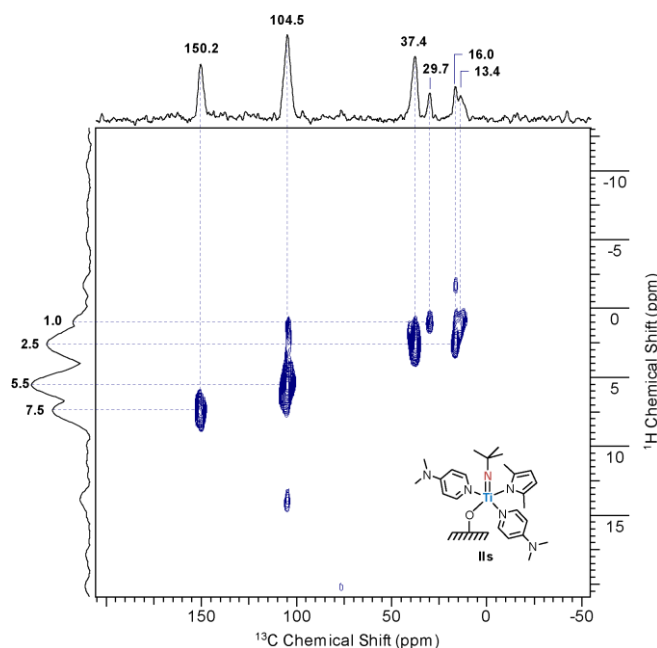


Рисунок 7. Твердотельный ^{13}C – ^1H HETCOR 2D ЯМР-спектр материала **II_s** вместе с соответствующими одномерными проекциями.

Важно отметить также, что наблюдается полное соответствие между твердотельными спектрами и соответствующими жидкофазными спектрами молекулярных предшественников (**Таблица 2**), как это продемонстрировано на примере пары **I–I_s** (**Рисунок 8**).

Таблица 2. Сопоставление химических сдвигов в жидкофазных ^{13}C ЯМР спектрах комплексов **I–III** и в твердотельных ^{13}C ЯМР спектрах их иммобилизованных производных **I_s–III_s**.

Отнесение	I	I_s	II	II_s	III	III_s
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	32.1 ^[a]	29.9	32.8	29.9	31.2	29.2
$\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	73.6	70.2	72.3	68.7	73.1	69.7
CH_3 Me2Pyт	17.2, 20.6	16.2	17.5, 21.0	16.0	17.1, 19.3	16.5

Отнесение	I	Is	II	IIs	III	IIIs
$\text{CH}_{\text{Me2PyT}}$	107.7, 108.7	105.4	107.0, 108.1	104.9 ^[b]	105.2, 106.3	104.8
четв. C_{Me2PyT}	131.8, 134.8	133.9 ^[b]	132.1, 134.8	133.2	132.3, 136.9	133.8
L-лиганды						
<i>o</i> -C	151.8	151.3	151.6	150.4	153.5 (CH), 152.6 (четв.)	152.4
<i>m</i> -C	123.9	123.9	105.7	104.9 ^[b]	120.9, 126.6,	120.0, 123.2,
<i>n</i> -C	138.1	133.9 ^[b]	154.4	154.8	140.6	139.7
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	—	38.0	37.3	—	—

^[a]Химические сдвиги приведены в м.д.; ^[b]Перекрывается с другим сигналом

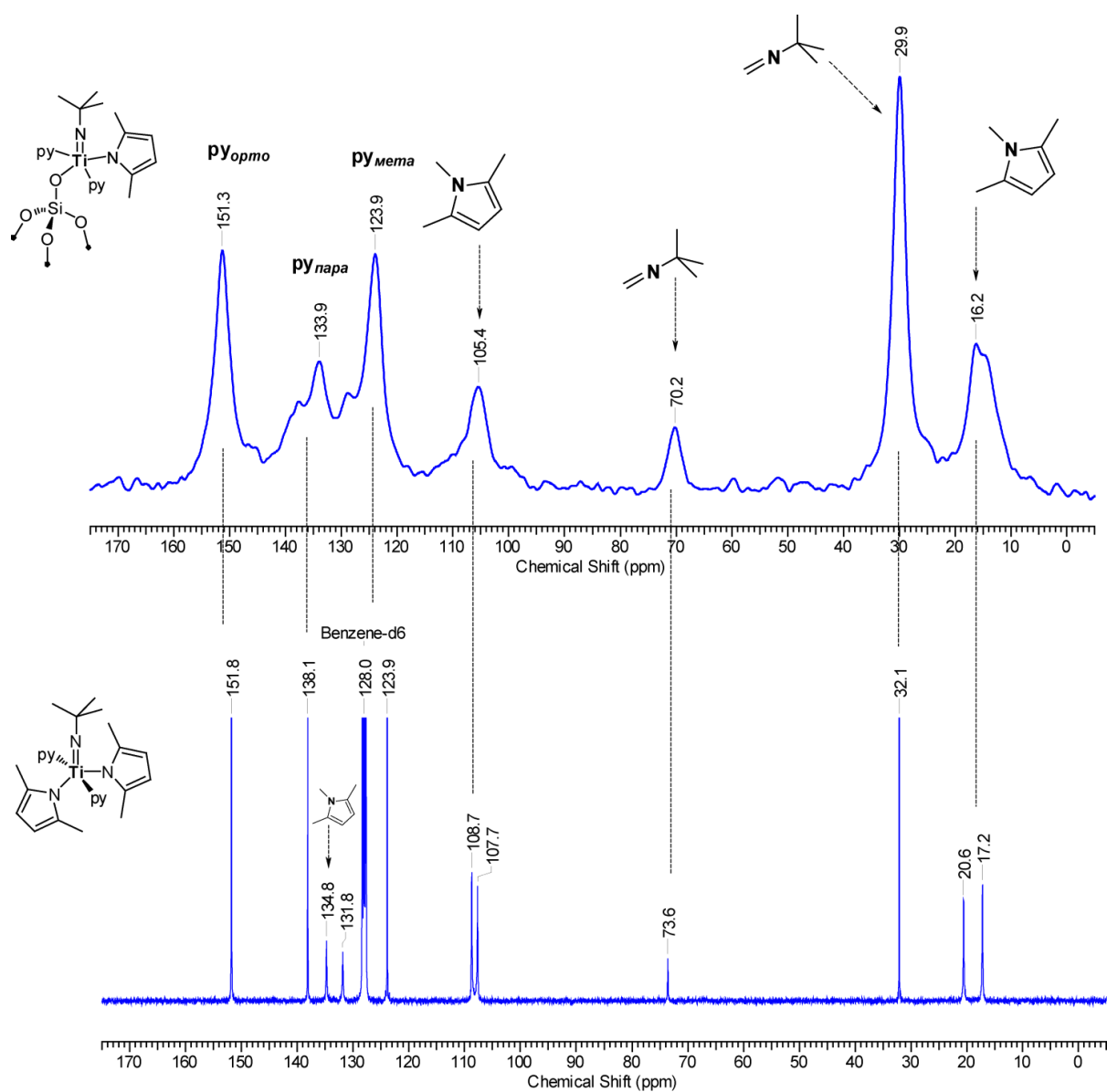


Рисунок 8. Сопоставление твердотельного ¹³C ЯМР спектра Is со спектром I в растворе.

Таким образом, с применением методологии SOMC нами были получены и полностью охарактеризованы иммобилизованные на SiO_{2-700} имидные комплексы титана **Is–IIIs**, имеющие строение $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{py}$, dmap , $\frac{1}{2} \text{bipy}$), что является первым примером имидов титана на поверхности твердого носителя.

2.1.4. Тестирование каталитической активности

В качестве модельной реакции для сопоставления полученных в работе материалов с ранее изученными в нашей лаборатории гетерогенными катализаторами было решено использовать реакцию имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином (**Схема 48**), поскольку: а) бензофенон является достаточно стерически затрудненным, что позволяет дифференцировать даже наиболее активные катализаторы; б) бензофенон не енолизуется, что позволяет исключить влияние побочных реакций; в) бензофенон легко очищается путем перекристаллизации или вакуумной сублимации, что позволяет минимизировать эффекты микропримесей, в частности, следов влаги.

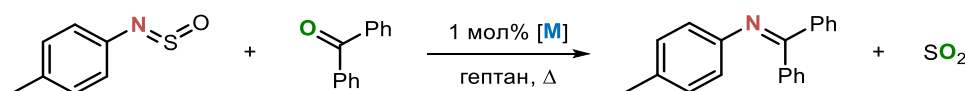


Схема 48. Стандартная тестовая реакция имидирования бензофенона

Таблица 3. Кинетические параметры реакции имидирования бензофенона^a для различных гетерогенных катализаторов.

Катализатор	$\tau_{1/2}^b$	$\text{TOF}_{15 \text{ мин}}^c, \text{ ч}^{-1}$
$(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{py})_2$ (Is)	< 15 мин	315
$(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{dmap})_2$ (IIIs)	60 мин	82
$(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{bipy})$ (IIIs)	45 мин	114
$(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(=\text{NtBu})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})$ [99]	30 мин	116
$(\equiv\text{SiO})\text{Mo}(=\text{NMes})_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})^d$	2 ч	18
$(\equiv\text{SiO})\text{V}(=\text{O})\text{Cl}_2$ [97]	~ 12 ч	7

^a Реакция, изображённая на **Схеме 48**. ^b Время полуконверсии. ^c Среднее значение TOF за первые 15 мин реакции. ^d См. **Раздел 2.3.6**.

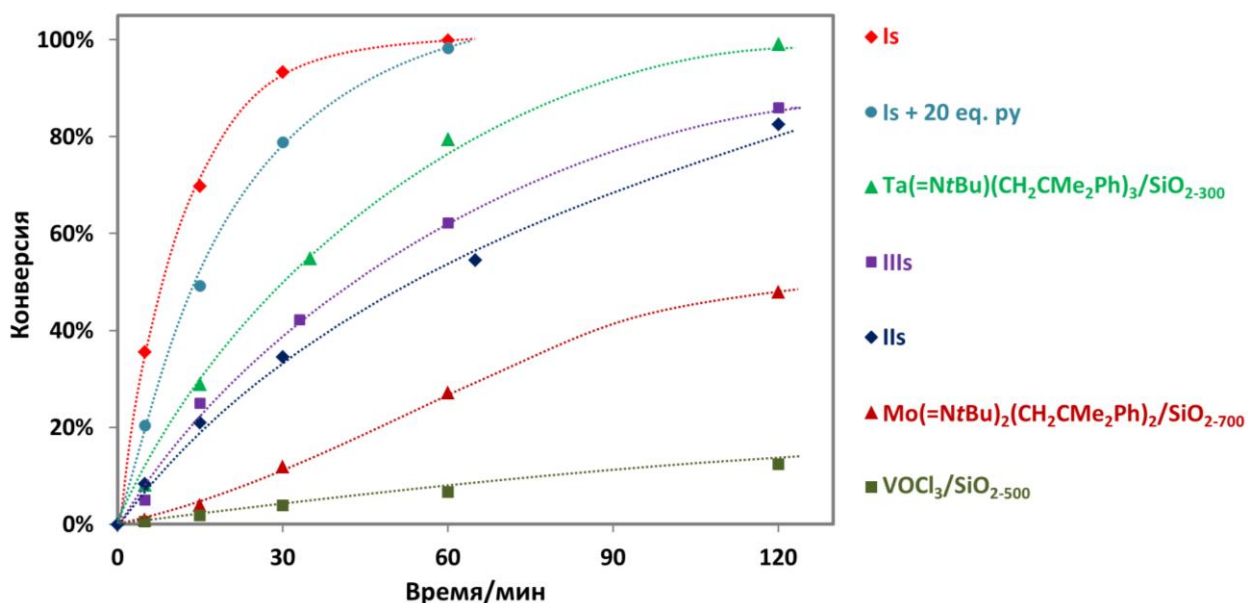


Рисунок 9. Кинетические кривые реакции имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином для различных гетерогенных катализаторов.

Полученные кинетические данные (Таблица 3; Рисунок 9) четко свидетельствуют, что титановый катализатор **Is** является существенно более активным по сравнению с материалами на основе других металлов, заметно превосходя даже $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(=\text{NtBu})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})$. Молибденовый и в особенности ванадиевый катализаторы для имидирования бензофенона оказываются малоэффективны. Таким образом, по активности металлы выстраиваются в ряд $\text{V} < \text{Mo} \ll \text{Ta} < \text{Ti}$, что соответствует тенденциям изменения реакционной способности имидных комплексов в стехиометрических реакциях имидо-переноса на органические оксо-соединения.

Сопоставление титансодержащих катализаторов **Is-III**s между собой также позволяет сделать важный вывод и касательно роли и влияния *L*-лигандов в полученном нами ряду изоэлектронных комплексов. Помимо стабилизирующей функции для мономерной формы молекулярных прекурсоров и высокореакционноспособных поверхностных интермедиатов, более донорные *L*-лиганды должны снижать и степень донирования неподеленной пары имидного азота на вакантные орбитали металла подходящей симметрии. Это делает ее более лигандоцентрированной и тем самым способствует повышению нуклеофильности имидо-группы и, как следствие, улучшению реакционной способности имидного

комплекса на ключевой стадии каталитического цикла, а именно имидо-дезоксигенирования оксо-субстратов, в частности карбонильных соединений (**Схема 28**). С другой стороны, в случае реализации классического диссоциативного механизма каталитического процесса, наличие более прочно связывающихся моно- и бидентатных L-лигандов может оказывать негативное влияние на скорость реакции из-за трудностей с их замещением на субстраты в координационной сфере металла. Полученные нами привитые к поверхности металлокомплексы представляют собой 5-координационные 14-электронные соединения. Учитывая то, что в координационной химии титана его КЧ может достигать 8, а 6-координационные производные достаточно распространены, изначально предполагалось, что в нашем случае возможен и ассоциативный механизм с координацией субстратов и образованием октаэдрических интермедиатов предшествующих стадии [2+2]-циклоприсоединения. Однако катализаторы **IIs**-**IIIs**, демонстрирующие существенно меньшую нежели **Is** активность, свидетельствуют в пользу того, что путь, включающий взаимный переход 5-/6-координационных интермедиатов в нашем случае не реализуется и для реакции со слабокоординирующимися субстратами – карбонильными соединениями и N-сульфиниламинами – необходима предварительная диссоциация L-лиганда, чтобы открыть путь для 4-/5-координационных форм. Независимым подтверждением этого является и ингибирующий эффект избытка свободного L-лиганда – так при добавлении 20 или 50 экв. пиридина к катализатору **Is** его активность ($\text{TOF}_{15\text{мин}}$) падает до 200 и 100 ч^{-1} соответственно. Кроме того, мониторинг тестовой реакции методом ГХ всегда обнаруживает наличие свободного пиридина в количестве 0,8–1,2 экв./[Ti]_{Is}, тогда как при катализе материалами **IIs** и **IIIs** в растворе наблюдается появление свободного ДМАП или *biru* соответственно в количестве не превышающем 0,1 экв./[Ti]. Таким образом для создания еще более активных катализаторов следует вести поиск среди комплексов с более лабильными лигандами L-типа, например, O-донорными. В то же время, описанная в литературе химия имидов титана на текущий момент в подавляющем большинстве случаев оперирует комплексами с

пиридиновыми или другими *N*-донорными L-лигандами. Примеры других комплексов единичны и непригодны в качестве молекулярных предшественников для иммобилизации (не имеют подходящего «жертвенного» лиганда). По этой причине создание титановых катализаторов с легко диссоциирующими лигандами L-типа является отдельной нетривиальной синтетической задачей, выходящей за рамки данной работы.

Таким образом, полученный нами материал **Is** значительно превосшел по активности все изученные ранее системы, подтверждая гипотезу о высоком потенциале применения в катализе имидных комплексов титана. По этой причине далее представлялось весьма актуальным и значимым в прикладном аспекте рассмотреть вопрос о возможности расширения круга вступающих в реакцию оксо-имидного гетерометатезиса субстратов за счет применения этого наиболее эффективного катализатора.

2.2. Синтетическое применение титанового катализатора в реакциях оксо-имидного гетерометатезиса

2.2.1. Синтез *N*-сульфиниламинов

В исследованиях по оксо-имидному гетерометатезису, проводящихся в ЛМОС ИНЭОС РАН, в качестве имидирующих агентов традиционно применяются *N*-сульфиниламины. Помимо высокой реакционной способности, их преимуществом является также легкая синтетическая доступность [80, 118, 119] по реакции соответствующих анилинов с тионилхлоридом. В рамках данного исследования нами был синтезирован широкий ряд сульфиниламинов с различными арильными и алкильными заместителями (**Схема 49**) с целью оценки толерантности реакции оксо-имидного гетерометатезиса к функциональным группам.

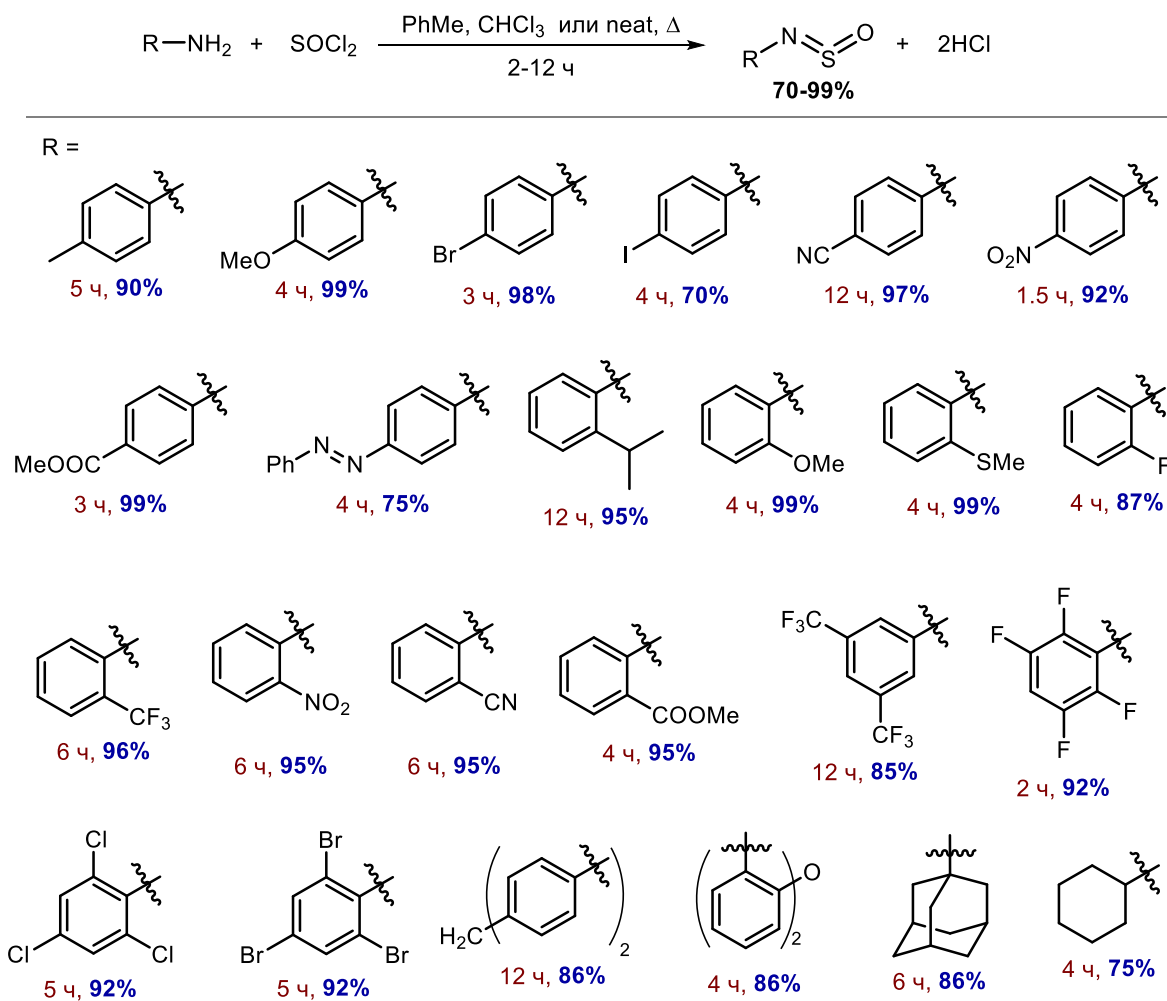


Схема 49. Синтез N-сульфиламинов.

2.2.2. Имидирование кетонов

Для оценки диапазона реакционноспособных субстратов было осуществлено препаративное имиदирование ряда кетонов (Схема 50). Контроль полноты протекания реакции производился методом ИК-спектроскопии по убыли полосы C=O либо с помощью газовой хроматографии. Приоритет отдавался наиболее «проблемным» с точки зрения получения классическим методом кислотно-катализируемой конденсации кетиминам – производным стерически нагруженных кетонов и/или слабонуклеофильных, в частности, полигалогенированных анилинов. Отметим, что для таких кетонов, как бензофенон [120, 121], флуоренон [122] и 2,6-диацетилпиридин [123-125], синтез иминов зачастую требует проведения реакции в течение длительного времени (вплоть до нескольких суток) и приводит к низким выходам.

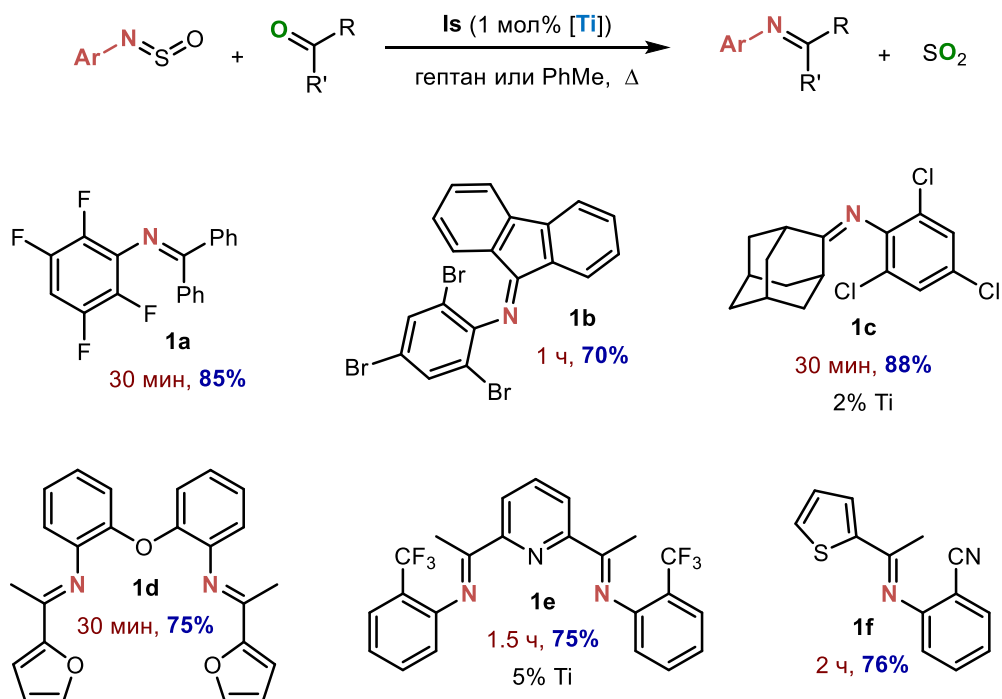


Схема 50. Препаративный синтез кетиминов с использованием **Is**. Загрузка указана в расчете на одну C=O-группу.

Важно подчеркнуть, что высокая активность позволила в большинстве случаев снизить загрузку катализатора до 1 мол% в пересчете на металл, в то время как для ранее описанных систем загрузки составляли не ниже 5 мол% даже в случае материала на основе имида тантала. Выделение продуктов в аналитически чистом виде благодаря достигаемой в реакции количественной конверсии, отсутствию побочных процессов и гетерогенной природе катализатора, удалось осуществить путем простой кристаллизации после концентрирования отфильтрованного раствора, и лишь в отдельных случаях потребовалась дополнительная перекристаллизация. Отметим применимость реакции к гетероциклам, включая ацидофобные (фуран, **1d**), серасодержащие (тиофен, **1f**) и координирующие (пиридин, **1e**), хотя в последнем случае скорость реакции была низкой, что потребовало значительно увеличить загрузку катализатора. При этом на танталовом катализаторе ранее наблюдалось разложение ацетилтиофена с образованием неустановленных продуктов раскрытия цикла [126]. Также наблюдалась толерантность к нитрильной функциональной группе (**1f**). В то же время, карбонильные соединения, содержащие гидроксильную группу, в реакцию не вступали, что, по всей

видимости, связано с дезактивацией катализатора вследствие протонирования высокоосновных иминов титана.

Особое внимание было уделено дииминам 1,1'-диацетилферроцена (Схема 51), поскольку данные, весьма труднодоступные с помощью классических подходов [127-129] соединения представляют интерес как редокс-активные бидентатные металлалиганды и как прекурсоры для получения ферроценсодержащих полимеров с целью создания на их основе аэрогелей с сенсорными свойствами².

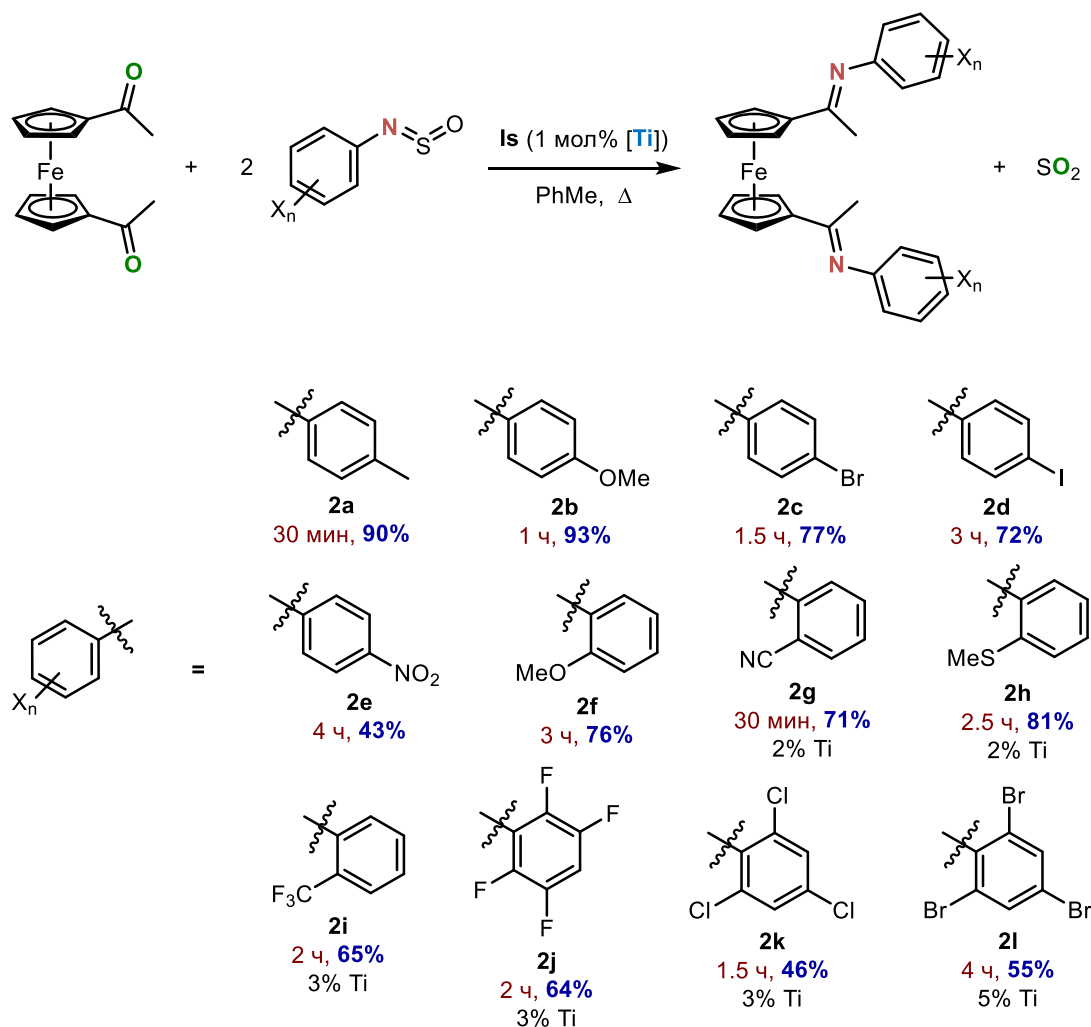


Схема 51. Синтез иминопроизводных диацетилферроцена с использованием катализатора **Is** (загрузка указана в расчете на одну C=O-группу).

Как уже было отмечено в нашей группе ранее на других системах, и в этой реакции при катализе **Is** влияние электронных эффектов заместителей в

² Данная часть работы выполнена в сотрудничестве с Лабораторией координационных металлоорганических соединений (Химический факультет МГУ)

N-сульфиниламине не вполне однозначно, в то время как стерический фактор играет доминирующую роль. Если с *o*-незамещенными субстратами (**2a–e**) реакция быстро достигает количественной конверсии при загрузке 1 мол%, то с *o*-замещенными сульфиниланилинами (**2f–l**) практически во всех случаях требуется увеличение загрузки вплоть до 5 мол%, в частности, для особо стерически затрудненного 2,4,6-трибромзамещенного субстрата (**2l**). Несколько сниженные выходы для производных более акцепторных анилинов, несмотря на то, что и для них достигались высокие конверсии, связаны, по всей видимости, с увеличенной склонностью этих веществ к гидролизу. Также отметим толерантность метода к нитро- и сульфидной функциональным группам.

Таким образом, в реакции имидирования кетонов титановый катализатор показал свою перспективность, позволяя осуществлять экспресс-синтез многих «проблемных» с точки зрения классических подходов иминов. В свете рекордной активности материала **Is** вопрос о потенциальном расширении методологии оксо-имидного метатезиса на новые классы субстратов вызывает особый интерес.

2.2.3. Имидирование лактонов

Несмотря на многообразие оксо-субстратов, способных вступать в стехиометрический оксо-имидный метатезис (см. **Раздел 1.2.2.1**), примеры подобных реакций для производных карбоновых кислот исключительно редки. Так, в литературе известно лишь два примера имидирования карбоксамидов [33, 34], а для сложных эфиров такие реакции неизвестны. Поскольку имидаты (иминоэфиры), с одной стороны, весьма важны в контексте синтеза разнообразных гетероциклов, а с другой – в отличие от оснований Шиффа, не могут быть получены прямой реакцией соответствующих оксо-субстратов с аминами [130, 131], мы обратились к изучению реакционной способности сложных эфиров относительно оксо-имидного метатезиса.

При нагревании простейших ациклических субстратов (этилбензоат, фенилбензоат) с TolNSO в присутствии 5 мол% **Is** в течение 24 ч признаков имидирования не наблюдается даже при проведении реакции в кипящем *n*-декане

(174°C). В то же время, известно, что из-за стереоэлектронных эффектов лактоны во многих процессах проявляют заметно бóльшую реакционную способность по сравнению со своими ациклическими аналогами [132].

Таблица 4. Каталитическое имидирование лактонов *N*-сульфиламинами: скрининг оксо-компоненты.

№	Лактон	Имидат	Время, ч	Конверсия (%) ^a
1			2	>95 (78)
2			4	>95 (96)
3		—	24	— ^b
4		—	24	— ^b
5			24	≤10
6		—	24	— ^b
7			24	~50
8			20	>95 (92)
9			24	87 ^c

^a Конверсия по ГХ (выход выделенного продукта в скобках). ^b Продукт имидирования не обнаружен. ^c Общая конверсия, включая побочные продукты.

Тестирование показало (**Таблица 4**), что для таких субстратов, как кумарин (п.1) и 3,4-бензокумарин (п.2), в кипящем толуоле при загрузке катализатора 5 мол% достигается количественная конверсия в соответствующие имидаты **3a,b** в пределах нескольких часов. Дальнейшее варьирование оксо-компоненты реакции показало, что в случае лактонов с 4- и 7-членными циклами (β -бутиролактона (п.3) и ϵ -капролактона (п.4)) вместо имидирования происходит превращение в сложную смесь продуктов, по всей видимости, за счет характерной для подобных напряженных субстратов реакции олиго-/полимеризации с раскрытием цикла (известно, что она может катализироваться, в том числе, имидными комплексами [133]). Для насыщенного аналога кумарина – дигидрокумарина (п.5) – реакция протекает исключительно медленно, и продукт имидирования **3c** обнаруживается лишь в следовых количествах. Для изомерного изохроман-3-она (п.6), несмотря на значительную конверсию лактона, имидат среди продуктов не обнаружен. Подобное поведение, предположительно, связано с наличием в данных субстратах активного метиленового звена, способного депротонироваться под действием имидного комплекса (имиды металлов 4 группы являются достаточно сильными основаниями для этого, см. **Раздел 1.2.5**) с енолизацией молекулы, что ведет к переводу катализатора в неактивную форму и побочным процессам конденсации. Для неенолизуемого дигидроизокумарина (п.7) наблюдалось образование имидата **3d**, однако скорость была значительно ниже, чем в случае кумарина и 3,4-бензокумарина, что, вероятно, связано с большей электрофильностью *O*-арилзамещенных лактонов по сравнению с *O*-алкилзамещенными. В случае фталида (п.8) – пятичленного аналога дигидроизокумарина – реакция протекала заметно быстрее, достигнув количественной конверсии в имидат **3e** за сутки. Вероятно, повышенная реакционная способность по сравнению с шестичленным аналогом связана с большей напряженностью цикла. Примечательно, что и для енолизуемого 5-членного γ -валеролактона (п.9) имидирование (**3f**) является основным направлением превращения, хотя реакция протекает достаточно медленно, не достигая полной конверсии даже за сутки, и в спектре ЯМР наблюдается

значительное количество неидентифицируемых побочных продуктов. Соединения **3a** и **3f** по данным ЯМР идентифицируются как смесь *E*- и *Z*-изомеров с небольшим доминированием одного из них.

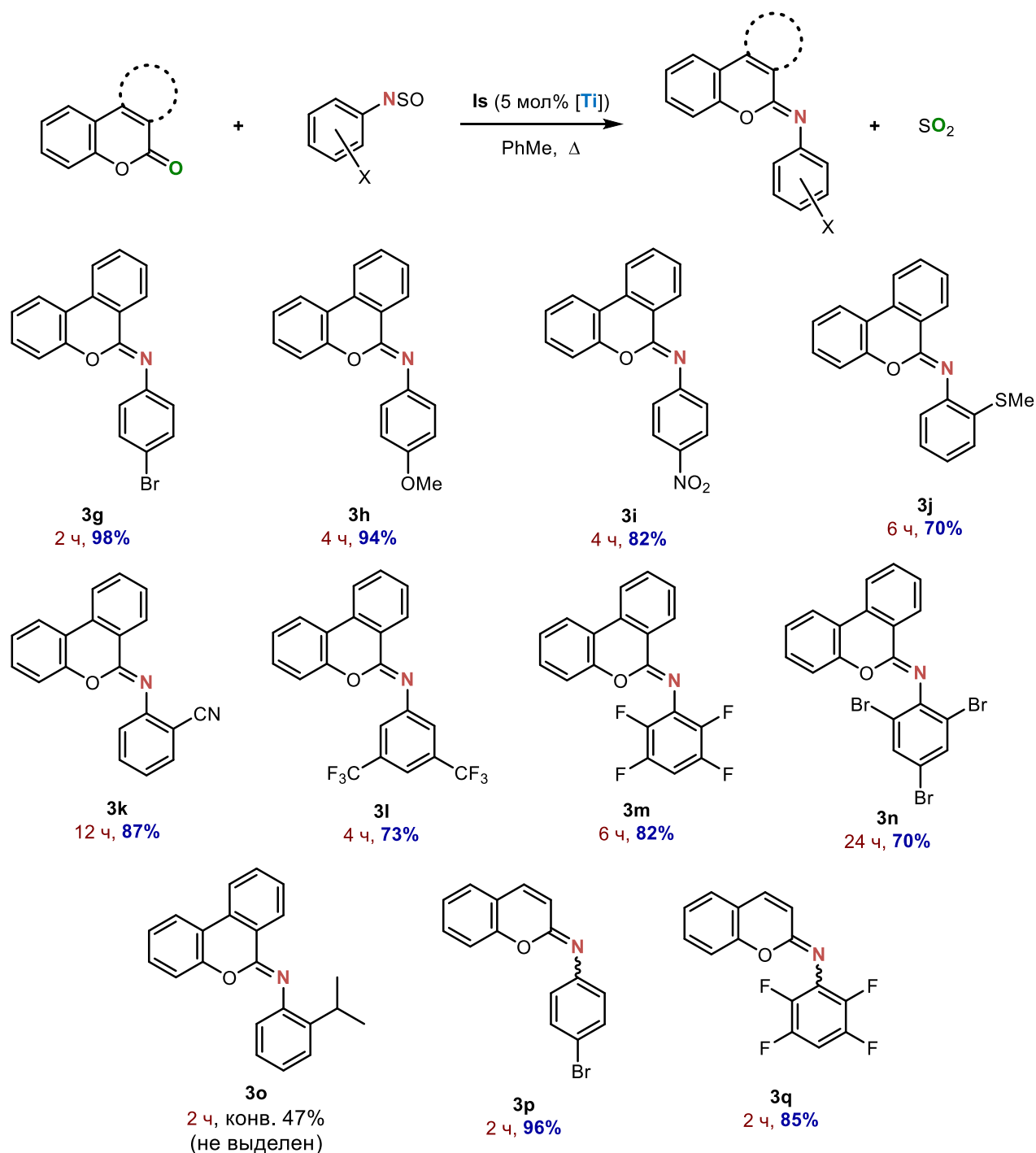


Схема 52. Каталитическое имидирование лактонов *N*-сульфиниламинами: скрининг имидо-компоненты

Далее на примере имидирования 3,4-бензокумарина (для этих целей он оказался более удобен, чем кумарин, по причине образования имидатов

последнего в виде смеси *Z*-/*E*-изомеров, что затрудняет идентификацию и характеризацию продуктов) нами произведено варьирование *N*-сульфиниламинов (Схема 52). Как и в случае имидирования кетонов (см. Раздел 2.2.2), влияние электронных эффектов в имидной компоненте реакции довольно незначительно и ключевую роль играет стерический фактор. С *o*-незамещенными субстратами (**3g-i**) количественная конверсия достигается за 2–4 ч, в то время как для более затрудненных сульфиниламинов (**3j-n**) требуется увеличение времени реакции, и в случае *o*-изопропилзамещенного субстрата (**3o**) добиться высокой конверсии уже не удастся. Отметим, что для имидирования кумарина (**3p,q**) обычно требуются меньшие времена реакций, чем для его бензаннелированного аналога, что согласуется с его меньшей стерической нагруженностью. Также мы обнаружили, что в случае особо акцепторных, например, полигалогенированных сульфиниламинов (**3m,n**), в начале реакции основным продуктом является сульфодиимин – продукт самоконденсации (см. Раздел 1.4.1.3), который затем расходуется, имидируя лактон (отметим, что для карбодиимидов способность выступать в качестве источника имидной группы известна (Схема 26b)).

В случае алифатических аминов, *N*-сульфинил-производные которых термически нестабильны, в качестве имидирующего агента могут быть использованы диимины серы (Схема 53).

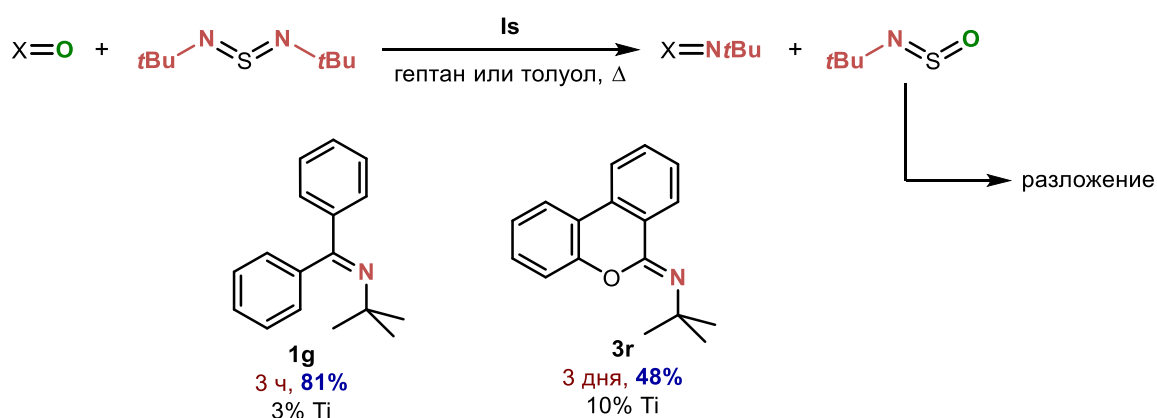


Схема 53. Применение диимина серы в качестве источника имидной группы

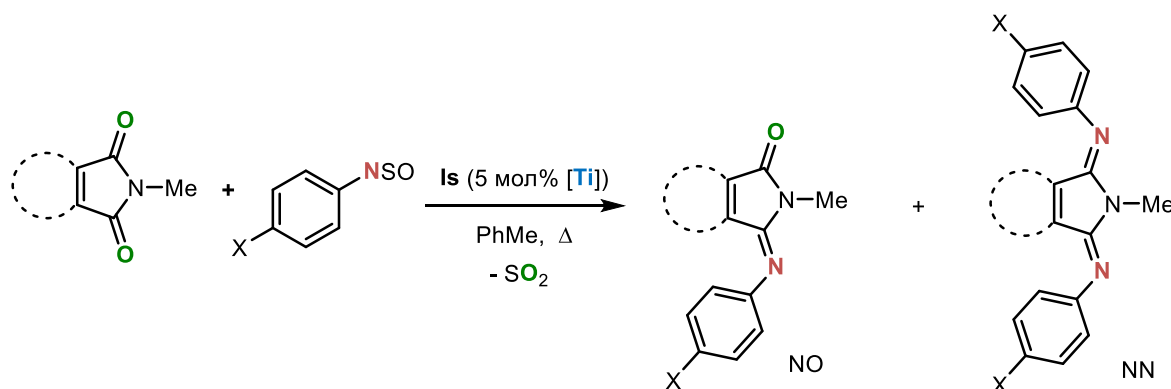
Таким путем могут быть получены как кетимины, так и имидаты, что было продемонстрировано на примере бензофенона (**1g**) и 3,4-бензокумарина (**3r**), хотя

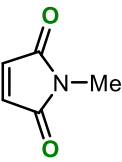
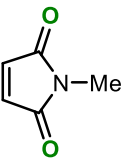
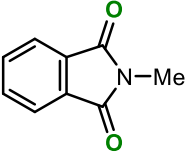
в случае последнего удалось достичь лишь умеренного выхода продукта даже при повышении загрузки катализатора до 10 мол% и значительном увеличении продолжительности реакции. Отметим, что термолабильность образующегося в качестве сопродукта *N*-*tert*-бутилсульфиниламина препятствует переносу второй имидной группы, поэтому необходимо применение 1 эквивалента диимина серы.

2.2.4. Имидирование циклических имидов дикарбоновых кислот

Успешное имидирование лактонов побудило нас рассмотреть в качестве оксо-компоненты и другие циклические карбонилсодержащие соединения. Для сходных по строению лактамов (*N*-метилпиридон-2 и его бензаннелированные аналоги) при их кипячении в толуоле с TolNSO в присутствии 5 мол% **Is** реакции не наблюдалось. Однако более электрофильные циклические имиды дикарбоновых кислот, такие, как малеимид и фталимид, проявили в этих условиях реакционную способность. Их имидирование происходит постадийно, и хотя разница в соответствующих стадиях скоростях значительна, но, тем не менее, недостаточна для селективного получения полупродукта NO (Таблица 5). Для достижения же высокой конверсии в продукты NN потребовалось весьма продолжительное время во всех рассмотренных случаях.

Таблица 5. Каталитическое имидирование избранных имидов *N*-сульфиниламинами.



№	Органический имид	X	Продукт	Время, ч	Конверсия имида	Соотношение имидинов NO:NN
1		CH ₃	4a	1	98	3:1
				24	100	1:12
2		OCH ₃	4b	1.5	79	4:1
				24	100	1:8
3		CH ₃	4c	1	85	3,5:1
				24	100	1:10

Хотя в аналитически чистой форме соединения **4a-c** выделить не удалось, они надежно идентифицируются методом ГХ-МС (**Рисунок 10**) и при сопоставлении спектральной картины реакционных смесей (**Рисунок 11**) с аутентичными образцами соответствующих имидинов, полученных нами в индивидуальном виде с использованием более активных катализаторов.

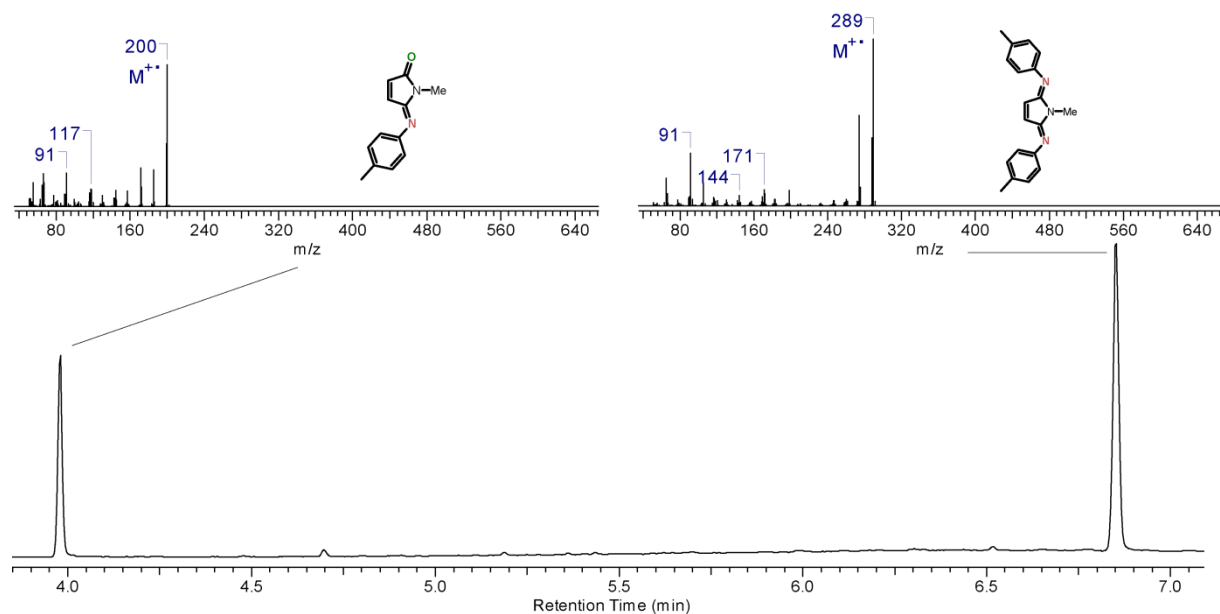


Рисунок 10. ГХ-МС реакционной смеси в реакции N-метилмалеимида и *n*-толил-N-сульфиниламина.

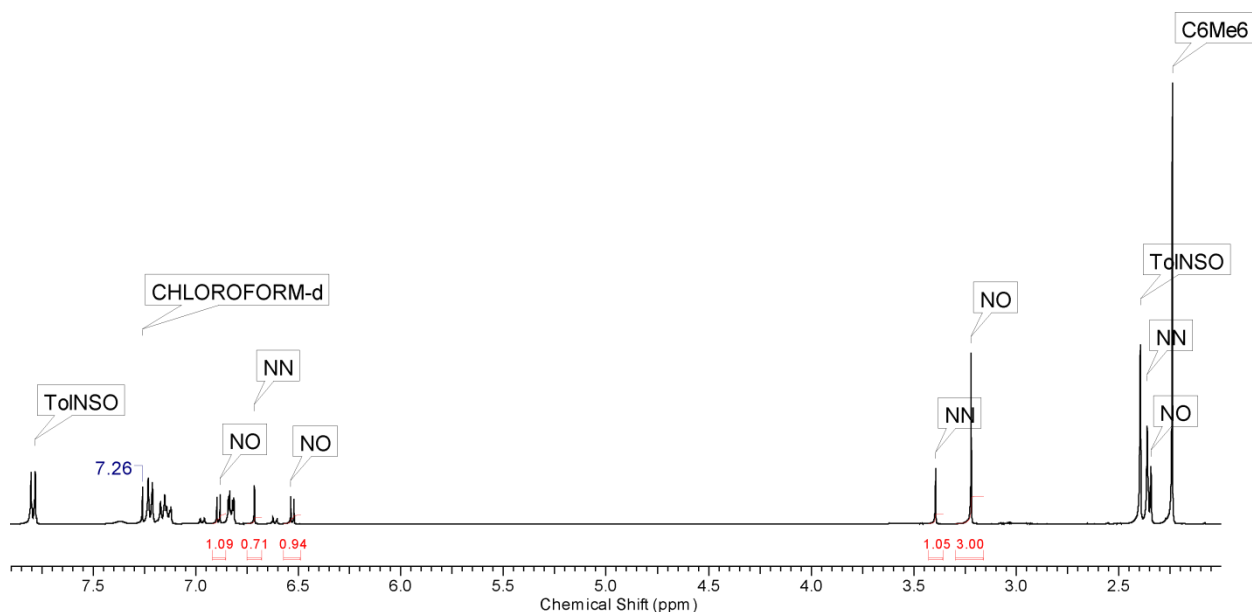


Рисунок 11. ^1H ЯМР спектр реакционной смеси после 1 ч нагревания N-метилмалеимида и *n*-толил-N-сульфиниламина.

Дальнейшее изучение этой реакции представляет безусловный интерес с точки зрения разработки общего метода синтеза имидинов, содержащих разные заместители на эндо- и экзоциклических атомах азота.

2.2.5. Самоконденсация N-сульфиниламинов

2.2.5.1. Синтез дииминов серы

Хотя примеры метатезисной самоконденсации N-сульфиниланилинов с образованием дииминов серы ранее описаны в нашей лаборатории на нескольких каталитических системах, включая даже сравнительно малоактивные гомогенные молибденовые катализаторы, подробного изучения синтетических возможностей метода не проводилось. Кроме того, описанные в литературе синтетические подходы к $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ (Схема 54), включающие в себя конденсацию RNSO с применением стехиометрических количеств металлического натрия [134, 135] либо алкоголятов щелочных металлов [136] (Схема 54a), обработку литированного N-силиламина тионилхлоридом [137] (Схема 54b) и реакции первичных аминов с такими реагентами, как S_2Cl_2 [138] (Схема 54c) и SF_4 [139] (Схема 54d), весьма разрознены. По этим причинам оценка диапазона применимости гетерометатезисного синтеза дииминов серы с использованием материала **Is** представляется интересной задачей.

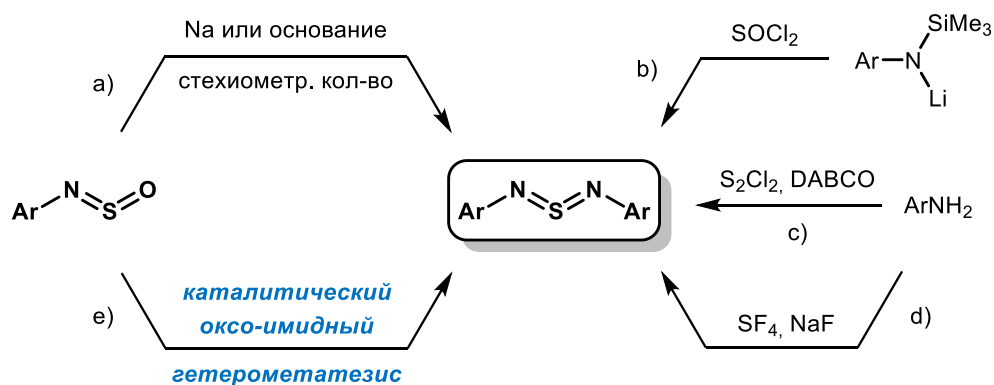


Схема 54. Существующие подходы к синтезу дииминов серы

Тестирование материала **Is** в реакции самоконденсации TolNSO как модельного субстрата при загрузке катализатора 1 мол% показывает полупревращение за 2–4 ч, однако затем реакция сильно замедляется, достигая за сутки лишь конверсии порядка 60–80%. Варьирование *N*-сульфиниламинов (**Схема 55**) показало, что для большинства субстратов удается добиться степени превращения, позволяющей выделить продукты с хорошим либо умеренным выходом. Особенно легко реагируют полигалогенированные субстраты (**5j–m**), для которых количественная конверсия достигается в пределах 2 ч, в том числе и для стерически нагруженного *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилина (**5l**). Другие акцепторные группы, такие, как нитро- (**5e**) и нитрильная (**5c,f**), по всей видимости, также способствуют быстрому протеканию реакции. В то же время, для донорных *o*-метокси- (**5i**) и *o*-тиометоксизамещенных (**5h**) субстратов также удастся достичь высоких выходов, хотя в случае первого необходимо увеличение времени реакции. Подобная тенденция сильно отличается от описанных выше примеров, где электронные эффекты заместителей в сульфиниланилине не оказывали существенного влияния на скорость реакции. В то же время, в описанных выше превращениях сульфиниламины выступали как имидирующие агенты, в то время как в самоконденсации они выполняют двойную роль – имидирующего агента и оксо-субстрата – и, вероятно, перенос имидной группы на более электрофильные субстраты протекает легче.

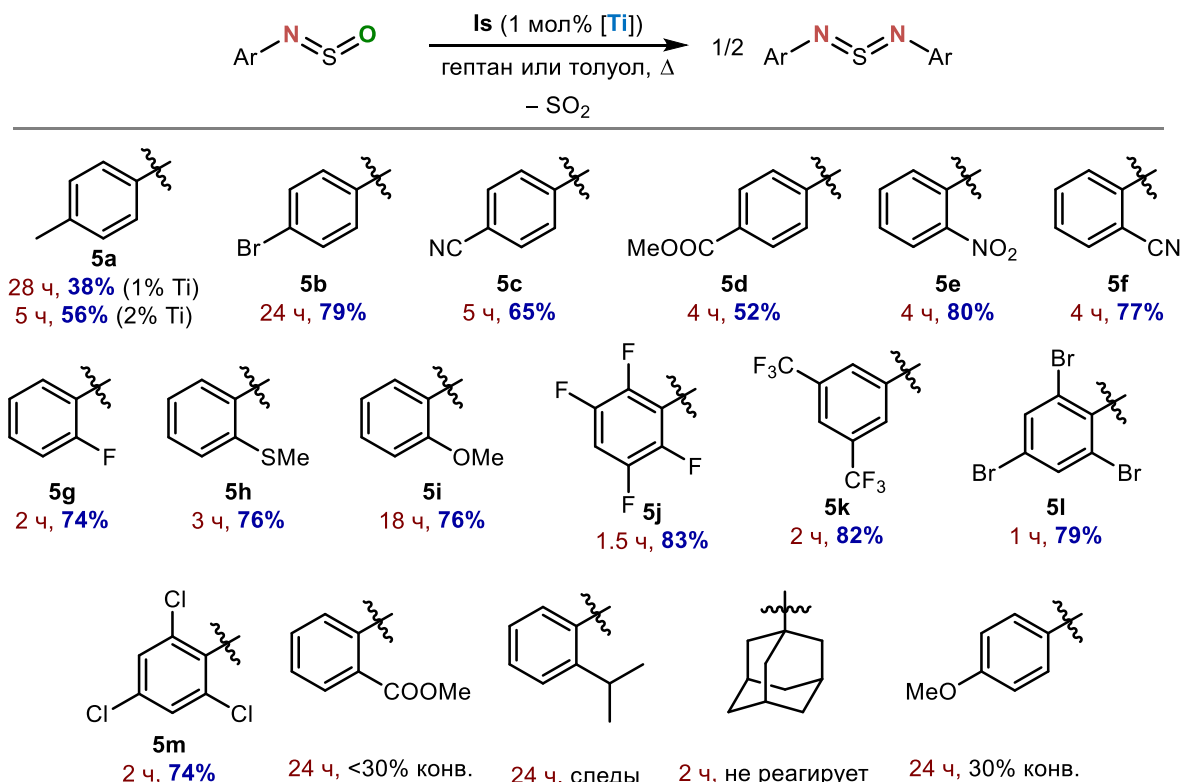


Схема 55. Синтез дииминов серы с использованием материала **Is**.

Некоторые *N*-сульфиниламины проявили весьма низкую реакционную способность в этом превращении. В то время как для *o*-замещенных субстратов это можно связать со стерической нагруженностью, несколько неожиданна существенно более низкая конверсия для *p*-метоксизамещенного субстрата по сравнению с *o*-замещенным аналогом. При этом дополнительный эксперимент с нагреванием эквимольной смеси двух субстратов в присутствии катализатора показал, что присутствие PMPNSO не снижает скорость превращения *o*-замещенного субстрата, что свидетельствует в пользу того, что разница в реакционной способности не связана ни с наличием микропримесей, ни с ингибирующим действием PMPNSO либо PMPN=S=NPMP. Наиболее вероятным объяснением в таком случае служит эффект содействия от координирующего заместителя в *o*-положении, хотя данное предположение не является строго доказанным. Отметим также отсутствие реакции в случае производного 1-адамантиламина.

2.2.5.2. Разложение дииминов серы

Для выявления факторов, препятствующих достижению количественной конверсии, самоконденсация TolNSO была изучена более подробно. В начале реакции в пределах 4х часов количество образовавшегося TolN=S=NTol пропорционально соответствовало убыли исходного соединения, однако затем конверсия TolNSO начала превосходить оцененный по ГХ выход диимина серы, выход которого за 24 ч достиг максимальное значение (~80%). При этом в хроматограмме наблюдалось нарастание пика нового соединения, которое, согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии и ГХ-МС, является азотолуолом TolN=NTol. Его содержание можно оценить как 2–3% через 24 ч и как 10–15% спустя несколько суток реакции (Схема 56).

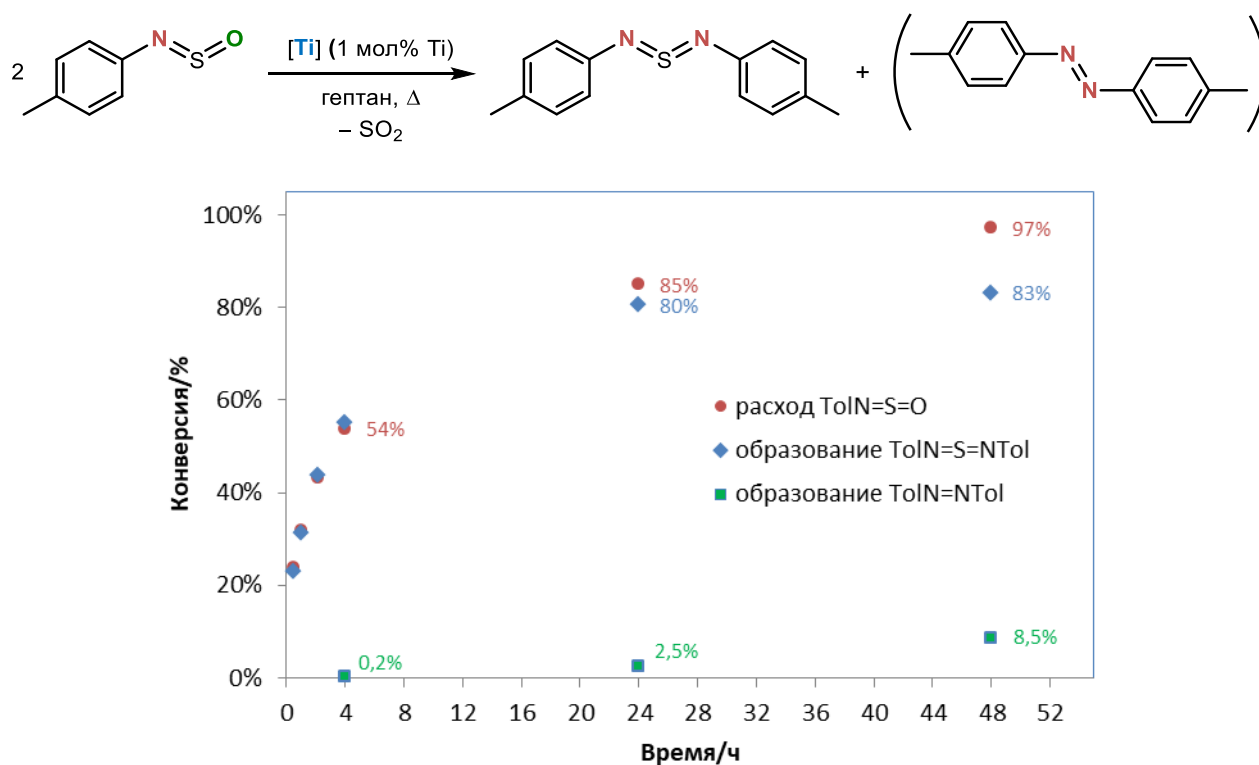


Схема 56. Самоконденсация *N*-сульфинил-*n*-толуидина и образование азотолуола.

Отметим, что для некоторых других субстратов в ГХ также наблюдались пики побочных продуктов, однако их строение не устанавливалось. По причине образования азосоединений дальнейшее увеличение времени реакции нецелесообразно, и для достижения большего выхода предпочтительнее прибегать к повышению загрузки катализатора. Нагревание чистого диимина

серы в C_6D_6 до $100^\circ C$ в течение 48 ч показало лишь следовые количества азосоединения, в то время как при добавлении 4 мол% катализатора в аналогичных условиях образовалось ~7% TolN=NTol за 72 ч. Таким образом, азотолуол является продуктом дезульфуризации TolN=S=NTol при активном содействии катализатора. Хотя механизм процесса неясен, эти данные весьма важны для методологии оксо-имидного гетерометатезиса с участием *N*-сульфиниламинов в целом, поскольку данный побочный процесс может быть одним из путей дезактивации катализатора.

2.2.5.3. Метатезис дииминов серы

Как показано выше, диимины серы могут служить источниками имидной группы в реакциях оксо-имидного метатезиса. Поэтому представляется вполне возможной и реакция имидо-имидного кросс-метатезиса между двумя дииминами серы, аналогично метатезису карбодиимидов. При нагревании в C_6D_6 до $80^\circ C$ эквимольной смеси ди-*n*-толилсульфодиимина и ди-2,4,6-трибромфенилсульфодиимина наблюдается образование нового соединения, ЯМР-спектр которого соответствует несимметричному продукту (Схема 57).

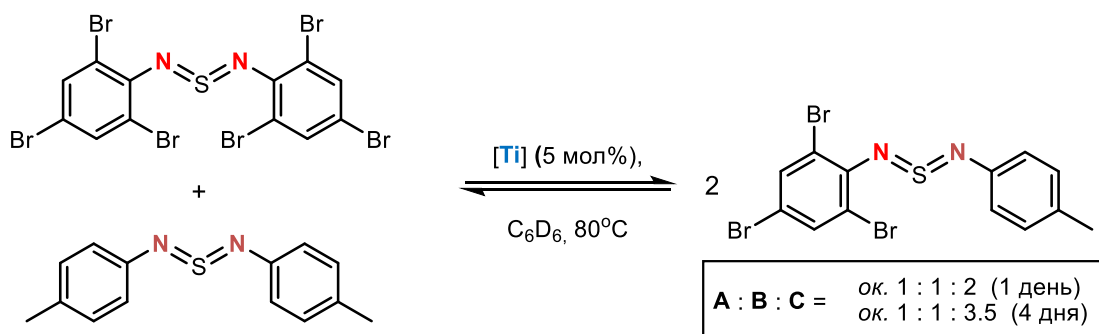


Схема 57. Метатезис дииминов серы

Примечательно, что равновесие реакции существенно сдвинуто в сторону несимметричного продукта, через 4 дня отношение продукта к исходным соединениям достигает 3.5 : 1 : 1 (при дальнейшем нагревании начинается разложение), что, по всей видимости, связано с заметной разницей между заместителями по донорности/акцепторности.

2.3. Получение и синтетическое применение катализаторов на основе MO_x/SiO_2 .

2.3.1. Постановка задачи

Описанные в разделе 2.2 результаты показывают, что применение иммобилизованных на диоксиде кремния титановых катализаторов позволило вывести оксо-имидный гетерометатезис на качественно новый уровень синтетических приложений. С другой стороны, приготовление гетерогенных катализаторов в рамках методологии SOMC предполагает особые требования к технике работы: предподготовка подложки при высоких температурах в глубоком (порядка 10^{-5} мм рт. ст.) вакууме, работа в инертной атмосфере высокой степени очистки, тщательное абсолютирование растворителей, в некоторых случаях многостадийный синтез молекулярных предшественников и т.д. Кроме того, сами катализаторы также отличаются высокой чувствительностью к следам атмосферной влаги. Таким образом, к настоящему моменту трудоемкость приготовления гетерогенных катализаторов на основе имидов титана [140, 141] заметно снижает прикладную привлекательность реакций оксо-имидного гетерометатезиса. По этой причине представляется интересным создание альтернативных систем, более доступных и/или отличающихся повышенной устойчивостью.

В качестве перспективных объектов были выбраны диспергированные на SiO_2 оксиды ранних переходных металлов (ванадия, молибдена и вольфрама),готавливаемые путем *пропитки* носителя водными растворами соответствующих аммонийных солей с последующим кальцинированием на воздухе. Данные материалы, обозначаемые далее для краткости как MO_x/SiO_2 , широко применяются как промышленные катализаторы метатезиса олефинов (Mo [142, 143], W [142-144]) либо разнообразных реакций окисления (V [145, 146]). По этой причине они подробно изучались с помощью широкого круга физико-химических методов (РФЭС, XANES/EXAFS, ИК- и КР-спектроскопия, спектроскопия в УФ и видимой области) позволивших с высокой степенью

надежности установить строение поверхностных металлсодержащих частиц [147-149]. В частности, во всех материалах имеется терминальный оксо-фрагмент $M=O$ (Схема 58), ключевой для потенциального применения в оксо-имидном метатезисе (Схема 28).

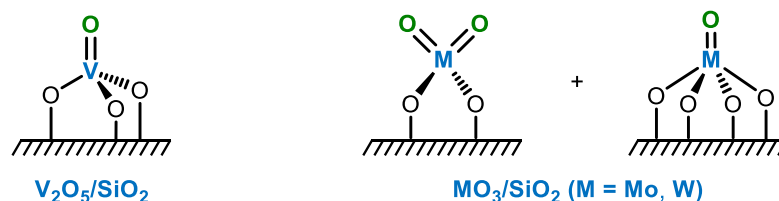


Схема 58. Строение металлсодержащих фрагментов, превалирующих на поверхности материалов MO_x/SiO_2 .

Кроме того, эти материалы относительно медленно гидратируются при контакте с влагой воздуха, а после использования могут быть регенерированы путем кальцинирования в токе воздуха (что также приводит к дегидратации). Таким образом, диспергированные оксиды MO_x/SiO_2 отвечают всем нашим требованиям к потенциально стабильному и легкодоступному катализатору гетерометатезиса.

2.3.2. Приготовление катализаторов и первичное тестирование активности.

Целевые материалы (Схема 59) были получены по модифицированной литературной методике [150] путем пропитки коммерческого силикагеля для колоночной хроматографии (Macherey-Nagel, размер пор 60 Å, размер частиц 63–200 мкм, удельная поверхность 480–540 м²/г) водными растворами соответствующих металлатов аммония (NH_4VO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, соответственно) в количестве, взятом из такого расчета, чтобы добиться содержания металла ~5 масс% в конечном материале (что примерно соответствует максимальной загрузке, при которой металлсодержащие фрагменты на поверхности остаются изолированными). После отжига на воздухе и охлаждения в динамическом вакууме материалы хранились в сухой атмосфере. Точное содержание металла устанавливалось с помощью рентгеновской флуоресцентной спектроскопии [151].

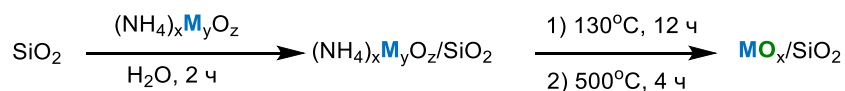


Схема 59. Приготовление оксидных катализаторов методом пропитки

Материалы были протестированы в стандартных условиях (**Схема 48**), полученные кинетические параметры (TOF и периоды полуреакций) сопоставлены с таковыми для аналогов, полученных с применением подхода SOMC (**Таблица 3**).

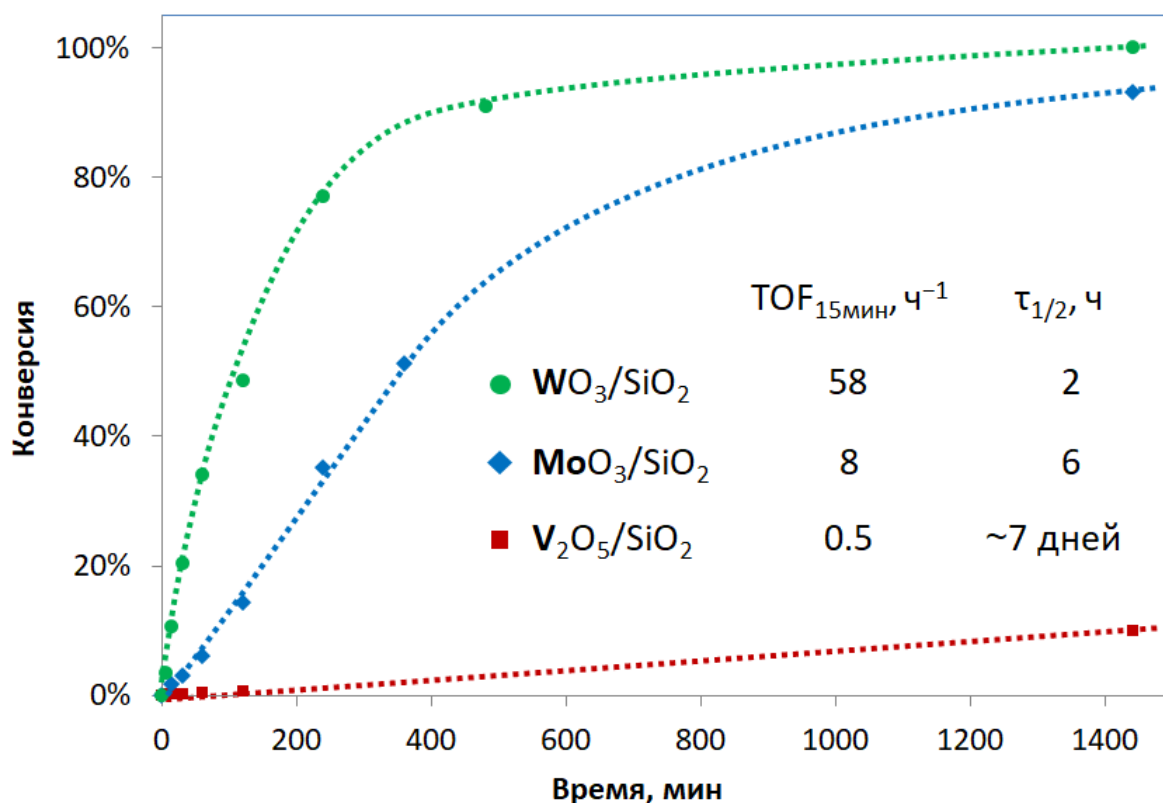


Рисунок 12. Кинетические кривые реакции имидирования бензофенона *N*-сульфинил-*n*-толуидином для MO_x/SiO_2 .

Все нанесенные оксиды показали наличие активности, которая возрастает в ряду $\text{V} \ll \text{Mo} < \text{W}$ (**Рисунок 12**). В то время как $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ сильно уступает по активности своему аналогу, полученному иммобилизацией VOCl_3 на силикагеле, молибденовые катализаторы, полученные методами графтинга и пропитки, оказываются сравнимы по активности. Материал на основе оксида вольфрама превосходит по активности некоторые катализаторы, полученные с применением подхода SOMC, уступая лишь наиболее эффективным танталовым и титановым. Полученные результаты указывают на перспективность вольфрамового

катализатора для синтетического использования, поэтому далее был изучен диапазон его прикладных возможностей в реакции метатезисного имидирования кетонов.

2.3.3. Каталитический синтез кетиминов.

Для оценки синтетических возможностей WO_3/SiO_2 -катализируемого гетерометатезиса был проведен препаративный синтез ряда кетиминов.

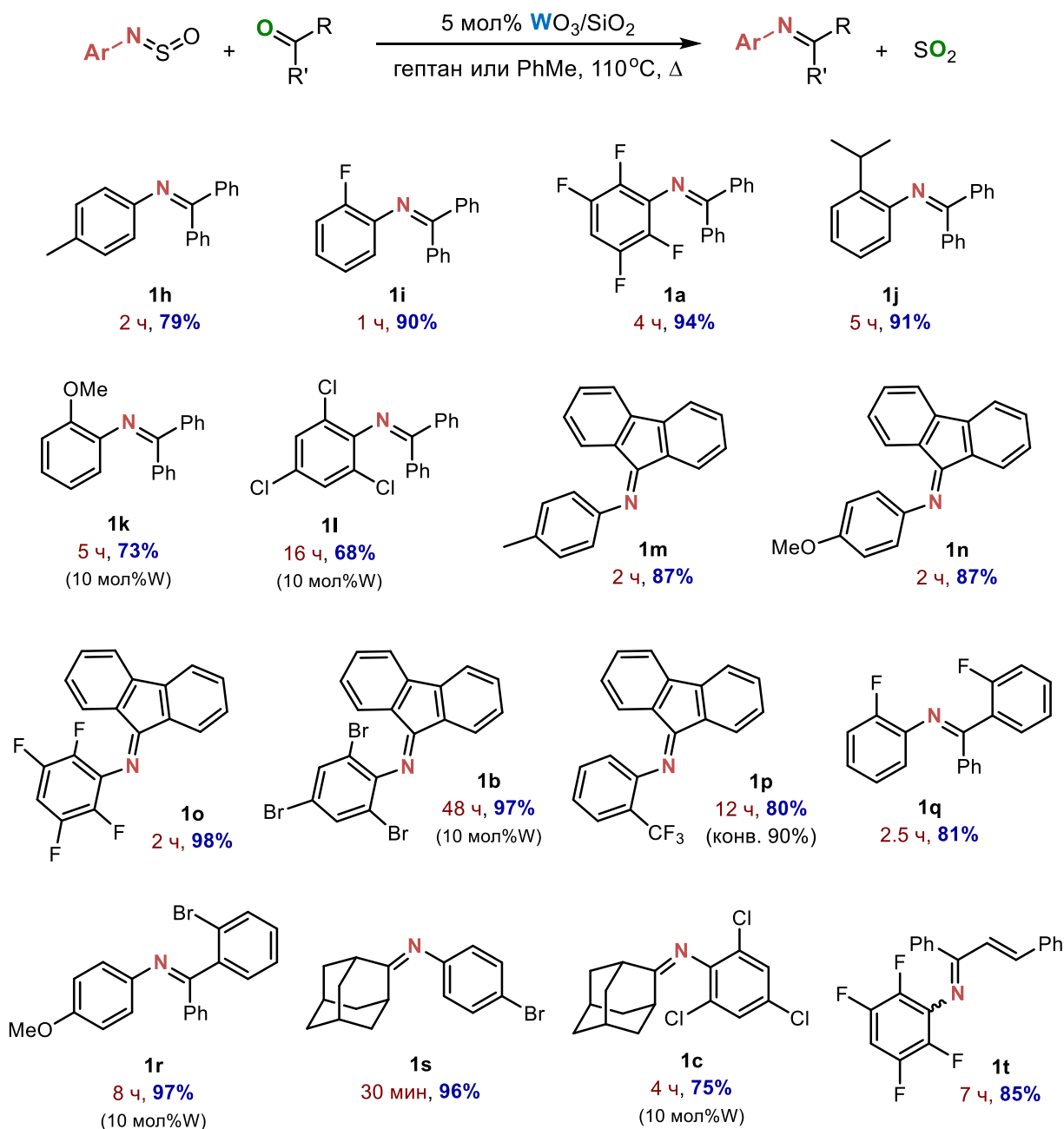


Схема 60. Гетерометатезисный синтез кетиминов с использованием WO_3/SiO_2 . Конверсия количественная, если не указано особо.

Основной акцент был сделан на соединениях, труднодоступных либо недоступных с использованием классических подходов. Кипячение в углеводородных растворителях (гептан или толуол) смеси кетона и *N*-сульфиниламина в присутствии 5 мол% WO_3/SiO_2 (отметим, что простота вольфрамового материала вкупе с отсутствием в его структуре каких бы то ни было вспомогательных органических лигандов позволяет при необходимости прибегать к повышению загрузок катализатора) приводит к образованию соответствующих оснований Шиффа (**Схема 60**). Высокие выходы в большинстве случаев достигаются в пределах нескольких часов даже для таких стерически затрудненных кетонов, как флуоренон (**1b,m-p**) и бензофенон (**1a,h-l**). Как и в описанных выше примерах титан-катализируемого оксо-имидного метатезиса, реакция малочувствительна к электронным факторам заместителей в сульфиниламине, что позволяет легко получать производные слабонуклеофильных, например, полифторированных, анилинов (**1a,o**). В то же время, реакции с *N*-сульфиниланилинами, имеющими электронодонорные заместители, также протекают гладко (**1n**). Подчеркнем также возможность селективного, без конкурирующих процессов типа 1,4-присоединения, синтеза иминопроизводного α,β -ненасыщенного кетона, а именно халкона (**1t**). С другой стороны, реакция оказалась чувствительной к стерическому фактору. Даже умеренно стерически затрудненные заместители в *o*-положении *N*-сульфиниланилина, такие, как хлор (**1c,l**), трифторметильная (**1p**) или метокси- (**1k**) группы, требуют повышенной до 10 мол% загрузки катализатора и/или существенного увеличения времени реакции для достижения высоких конверсий. Стерическая нагруженность кетона также имеет значение: уже для 2-фторбензофенона (**1q**) время реакции существенно увеличивается по сравнению с незамещенным аналогом (**1i**), в то время как 2-бромбензофенон реагирует достаточно медленно даже с *o*-незамещенным сульфиниламином при загрузке катализатора 10 мол% (**1r**). Тем не менее, при достаточном времени реакции удастся получить даже весьма стерически затрудненное 2,4,6-трибромфенилиминопроизводное флуоренона (**1b**).

Как и в случае титанового катализатора, особое внимание было уделено получению иминопроводных моно- и диацетилферроценов (Схема 61). Найдено, что с *o*-незамещенными сульфиниланилинами (**2a–d**) количественная конверсия достигается в пределах 3 ч, в то время как с *o*-метоксизамещенным субстратом (**2f**) реакция протекает значительно медленнее.

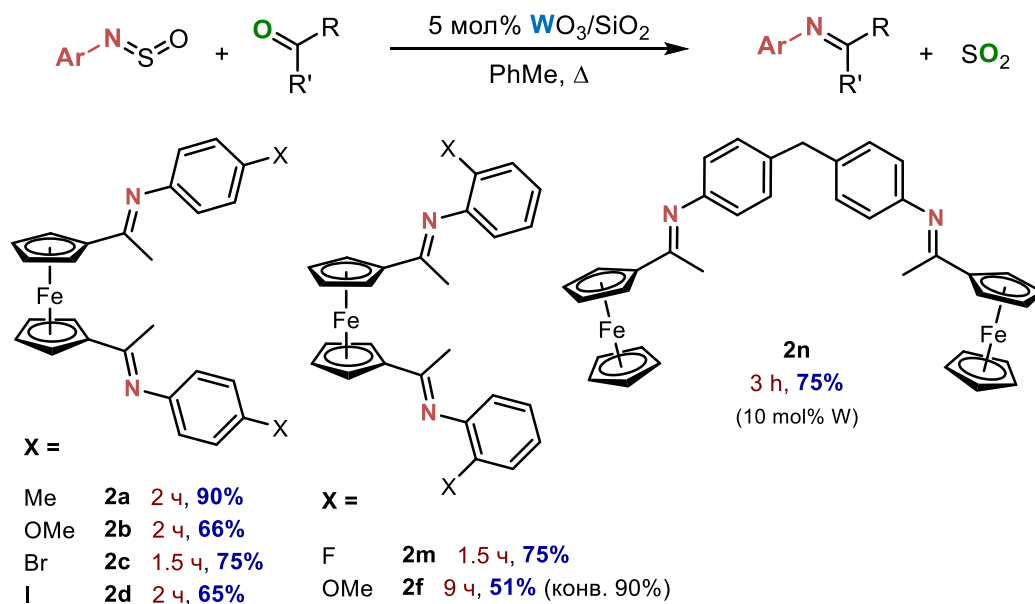


Схема 61. Синтез бис-иминопроводных ферроцена. Загрузка катализатора указана в расчете на карбонильную группу. Конверсия количественная, если не указано особо.

Кроме того, был рассмотрен вопрос об эффективности WO_3/SiO_2 в синтезе иминопроводных гетероциклических кетонов (Схема 62). Метод оказался применим, в том числе, к координирующим (пиридин, **1e,u–w**), ацидофобным (фуран, **1y**) и серасодержащим (тиофен, **1z**) гетероциклам. Следует подчеркнуть, что бис-имины 2,6-диацетилпиридина – очень важный класс лигандов [152], а синтез таких соединений классическим методом в случае фторированных анилинов дает неудовлетворительные результаты [123–125]. В то же время активность вольфрамового катализатора применительно к подобным субстратам оказывается вполне сопоставимой с титановым аналогом (см. Раздел 2.2.2). Ксантон (**1x**) имидируется весьма медленно, однако отметим, что в литературе неизвестны примеры получения его иминов при помощи стандартного подхода кислотно-катализируемой конденсации с амином [153].

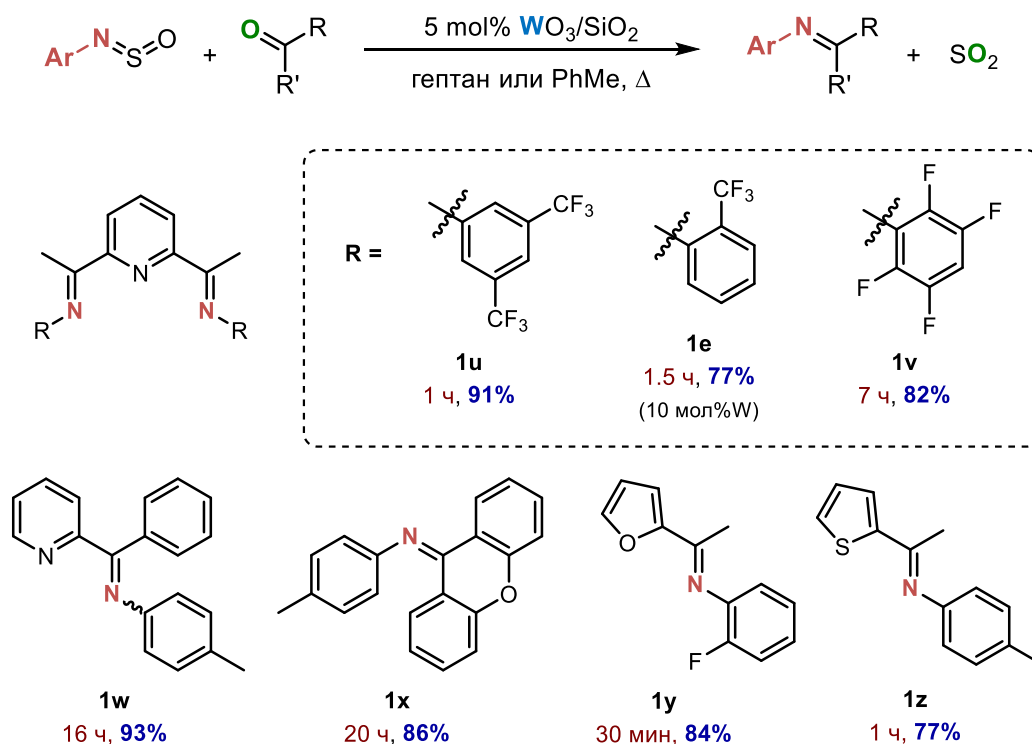


Схема 62. Синтез гетарилзамещенных иминов. Загрузка катализатора указана в расчете на карбонильную группу.

Также была подробно изучена возможность синтеза функционализированных кетиминов (**Схема 63**). Метод оказался совместим с такими функциональными группами, как нитро- (**1ad**), азо- (**1ae**), третичная amino- (**1ah**), сложноэфирная (**1aa,ab**), нитрильная (**1ac**) и сульфидная (**1af**). Также без затруднений удастся получить основание Шиффа и из алициклического амина (**1ag**). Особенно примечательна толерантность реакции к гидроксильной группе (**1ai,aj**), чего не наблюдалось для более чувствительного титанового катализатора.

С другой стороны, для некоторых кетонов все же не удалось добиться хороших препаративных результатов. Это относится к субстратам, содержащим COOH-группу (2-бензоилбензойная кислота), а также к алифатическим и алициклическим кетонам (ацетилацетон, циклопентанон, 2-инданон). Для последних наблюдаемые сложности, предположительно, связаны с енолизацией и дальнейшими побочными процессами, вызванными высокой основностью имидной группы (см. **Раздел 1.2.5**).

Таким образом, WO_3/SiO_2 показал себя как эффективный катализатор оксо-имидного метатезиса, позволяющий синтезировать широкий круг кетиминов, включая труднодоступные классическими методами.

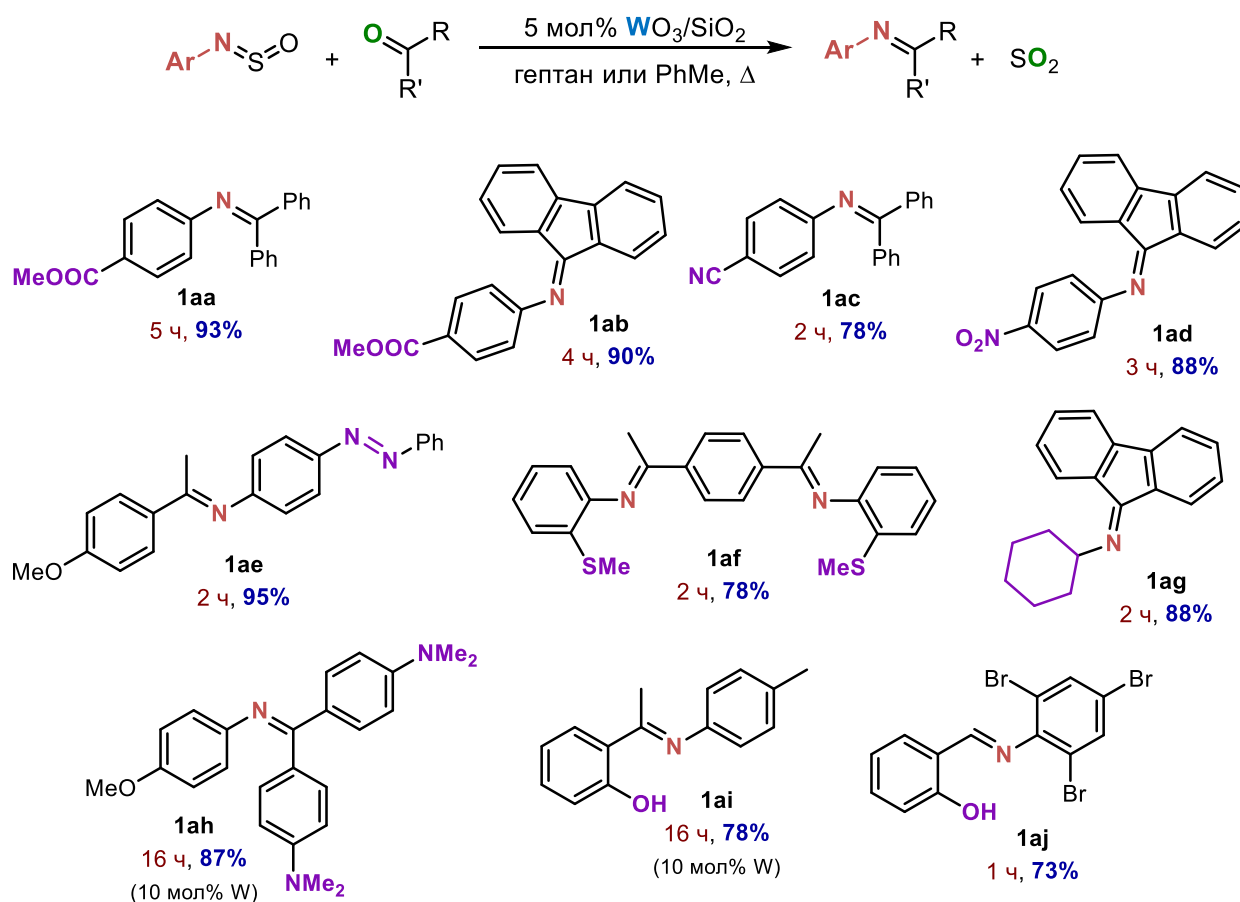


Схема 63. Синтез иминов, содержащих функциональные группы. Загрузка катализатора указана в расчете на карбонильную группу.

2.3.4. Другие реакции оксо-имидного гетерометатезиса.

WO_3/SiO_2 , помимо реакции между кетонами и *N*-сульфиниламинами, был протестирован и в некоторых других гетерометатезисных превращениях. Так, было показано, что применение в реакции имидирования кетонов органического изоцианата вместо *N*-сульфиниламина (**Схема 64a**) бесперспективно вследствие драматического снижения скорости реакции и побочного образования карбодиимида – продукта самоконденсации изоцианата. В последней реакции, проведенной в отсутствие кетона (**Схема 64b**), вольфрамовый катализатор проявил активность, сравнимую с ранее описанными системами [140]. Несмотря на жесткие условия реакции (в особенности в сравнении с фосфоленоксидным

органокатализатором), данный процесс может представлять синтетический интерес в силу легкой доступности и простоты отделения вольфрамсодержащего материала. Также WO_3/SiO_2 проявил способность катализировать реакцию имидирования кумарина (Схема 64с). Хотя эффективность в сравнении с титановым материалом **Is** весьма низкая, сам факт подобного процесса весьма примечателен, поскольку примеров стехиометрического имидирования производных карбоновых кислот комплексами металлов 6 группы в литературе не описано. Также вольфрамовый катализатор проявил умеренную активность в таких процессах, как имидирование ДМФА и самоконденсация *N*-сульфиниламинов.

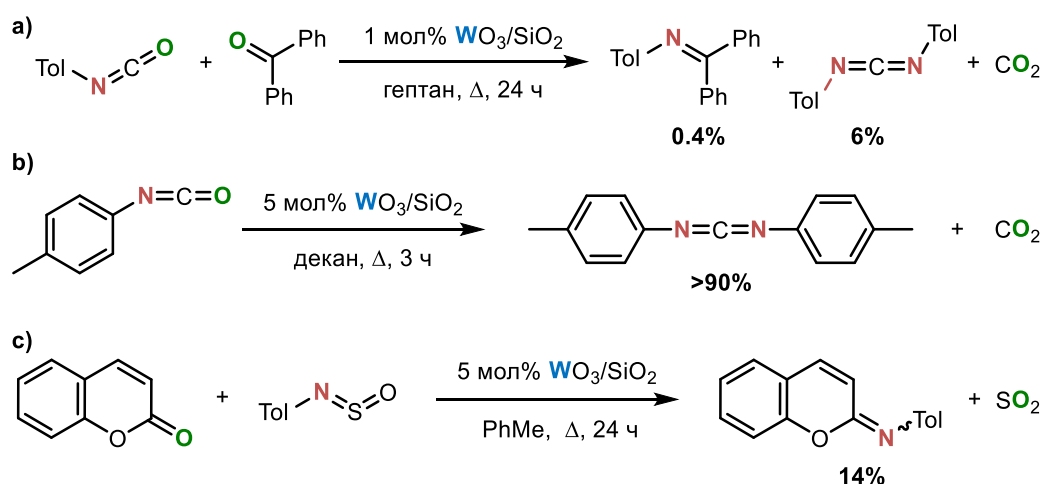


Схема 64. Применение WO_3/SiO_2 в реакциях оксо-имидного метатезиса: **а)** Имидирование кетонов изоцианатами. **б)** Самоконденсация изоцианатов. **с)** Имидирование лактонов. Указаны конверсии, определенные методом ГХ.

2.3.5. Стабильность, утечка в раствор и повторное использование.

Как упоминалось выше, MO_x/SiO_2 при контакте с воздухом медленно гидратируются, конечным продуктом чего являются координационно насыщенные полиядерные структуры, близкие по строению к полиоксометаллатам, наблюдаемым в растворе [154]. По этой причине катализаторы хранились и взвешивались в условиях инертной атмосферы. В то же время, при рутинном применении материала в органическом синтезе это является довольно неудобным, поэтому нами было изучено влияние гидратации WO_3/SiO_2 на каталитические свойства. Образцы, оставленные на воздухе на несколько

недель, ожидаемо проявили лишь следовую активность в тестовой реакции. В то же время при экспозиции образца на воздух в течение ночи сохраняется заметная активность, хотя и значительно более низкая по сравнению со свежеприготовленным катализатором, а для материала, быстро взвешенного на воздухе, изменение значения TOF находится в пределах статистической погрешности. Таким образом, WO_3/SiO_2 при условии хранения в сухой атмосфере может быть быстро взвешен на воздухе без потери активности (это весьма часто применяемый способ работы с чувствительными материалами в органическом синтезе), что существенно упрощает его повседневное применение.

Тест Шелдона на утечку катализатора (горячее фильтрование) показывает, что после фильтрования реакционной смеси спустя 1 ч после начала реакции и кипячения фильтрата в течение следующих 24 часов степень конверсии не изменяется. Этот результат вполне ожидаем по причине наличия как минимум двух прочных ковалентных связей, связывающих вольфрам с поверхностью (Схема 58), применения неполярного растворителя и отсутствия в реакционной смеси каких бы то ни было источников протонов. Таким образом, гетерогенная природа WO_3/SiO_2 и отсутствие «личинга» позволяют рассматривать перспективы применения этого катализатора в фармацевтической химии и иных областях, где присутствие тяжелого металла в конечном продукте недопустимо.

При добавлении новой порции субстратов к отработанному вольфрамовому катализатору он проявляет более низкую активность, что, предположительно, связано с блокированием пор материала. Однако важным преимуществом MO_x/SiO_2 как промышленных гетерогенных катализаторов является возможность их регенерации путем отжига на воздухе. Предварительные эксперименты показали, что после кальцинирования на воздухе использованного вольфрамового катализатора изначальный белый цвет материала восстанавливается, однако его активность не возвращается к исходной. Причины этого явления и поиск оптимальных протоколов регенерации нуждаются в дальнейшем исследовании.

2.3.6. Гетерогенные вольфрамовые катализаторы, полученные с применением подхода SOMC.

Простой катализатор на основе диспергированного на силикагеле оксида вольфрама проявил достаточно высокую активность в оксо-имидном метатезисе, превзойдя некоторые материалы, полученные с применением подхода SOMC. В то же время, гетерогенные катализаторы с заданной структурой на основе вольфрама до сих пор в нашей лаборатории не исследовались. Поэтому заключительная часть нашей работы была посвящена получению таких материалов и сопоставлению их каталитической активности как с WO_3/SiO_2 , так и с гетерогенизированными комплексами других металлов.

2.3.6.1. Попытки графтинга известных комплексов

В первую очередь в качестве перспективных молекулярных прекурсоров нами были рассмотрены известные из литературы бисимидные комплексы $\text{W}(=\text{NAr}^{\text{iPr}})_2\text{Np}_2$ (**IV**) [155] и $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2$ (**V**) [156], содержащие в качестве уходящей группы алкильный либо амидный лиганд.

При попытке иммобилизации **IV**, однако, более 50% комплекса остается непрореагировавшим (**Схема 65**), что также подтверждается низким (0.14 ммоль/г) содержанием вольфрама в полученном материале **IVs**. Смешение **IV** и растворимой «молекулярной модели силикагеля» $(\text{tBuO})_3\text{SiOH}$ показывает по данным ЯМР отсутствие признаков реакции через 24 ч при комнатной температуре. Столь низкая реакционная способность этого имидоалкильного производного вольфрама, по всей видимости, связана с большой стерической затрудненностью 2,6-диизопропилфенильного заместителя при азоте. Таким образом, комплекс **IV** нельзя считать удачным молекулярным предшественником по причине низкой степени хемосорбции. Кроме того, неопентильный лиганд в качестве уходящей группы также имеет недостаток в виде высокой летучести неопентана, затрудняющей его «квантификацию».

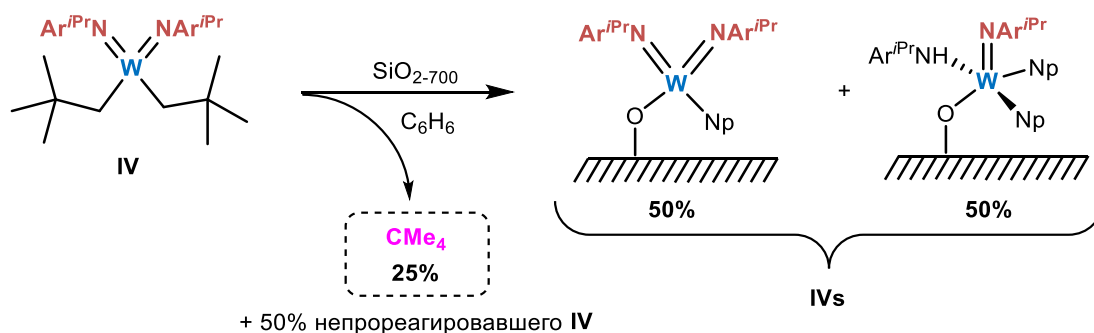


Схема 65. Попытка иммобилизации комплекса IV.

При иммобилизации V наблюдается количественная хемосорбция, однако в промывных жидкостях после графтинга содержится лишь 0.35 экв. *трет*-бутиламина, т.е. в полученном материале Vs основной формой является моно-, а не бис-имидная (Схема 66). Поскольку благодаря эффекту « π -loading» бисимиды более реакционноспособны в реакциях гетерометатеза по сравнению с моноимидными комплексами, мы перешли к направленному синтезу молекулярных предшественников, способных обеспечить на поверхности селективное образование бис-имидной формы.

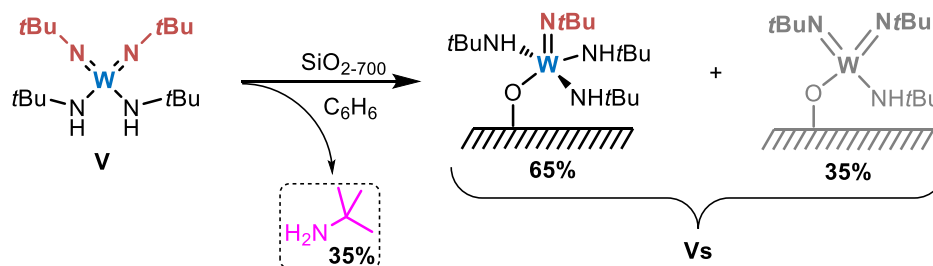


Схема 66. Иммобилизация комплекса V.

2.3.6.2. Синтез и иммобилизация имидных комплексов вольфрама

В качестве приоритетной цели были выбраны бис-имидо-бис-алкильные производные, аналогичные IV, однако содержащие менее стерически нагруженные заместители при имидном азоте. В качестве алкильного лиганда было решено использовать неофильный (Nph). Обработка описанного в литературе биядерного бис-имидодихлоридного производного вольфрама $[W(=NtBu)_2Cl_2(H_2NtBu)]_2$ [157] соответствующим реактивом Гриньяра (Схема 67) позволила получить целевой комплекс $W(=NtBu)_2Nph_2$ (VI) в виде бледно-желтой жидкости, затвердевающей при $-35^\circ C$, с близким к количественному выходом.

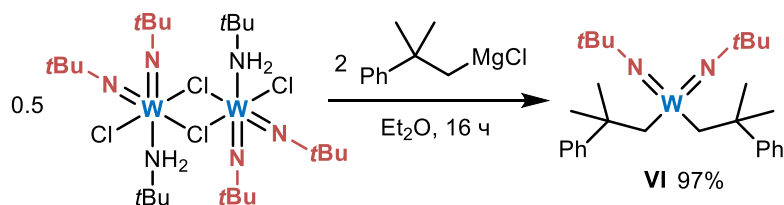


Схема 67. Синтез комплекса VI.

Мезитилимидный аналог $W(=N\text{Mes})_2\text{Nph}_2$ (VII) был получен в виде желтого порошка по реакции соответствующего имидодихлорида $W(=N\text{Mes})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ с диалкилмагниевым реагентом (Схема 68). Данный комплекс представляет особый интерес, поскольку является полностью изоструктурным молибденовому комплексу $\text{Mo}(=N\text{Mes})_2\text{Nph}_2$ (VIII), гетерогенный катализатор на основе которого был изучен в нашей группе ранее [98].

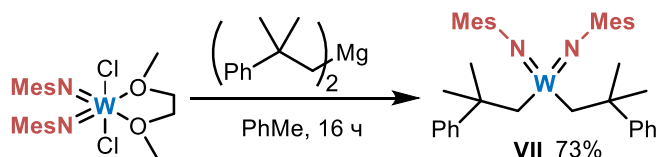


Схема 68. Синтез комплекса VII.

При графтинге VI наблюдается количественная хемосорбция комплекса, однако выделения *трет*-бутилбензола практически не наблюдается, т.е. происходит селективное протонирование имидной группы с образованием на поверхности моно-имидной формы (Схема 69). Данные элементного анализа ($W/N/C/H = 1.4/2/25.9/49.0$) согласуются с теоретическими значениями для этой формы (1/2/28/47).

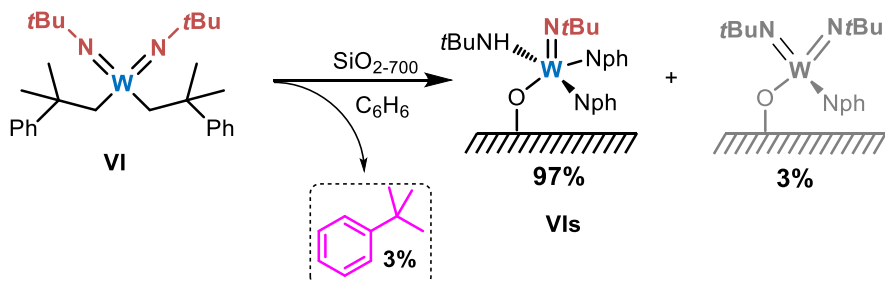


Схема 69. Иммобилизация комплекса VI.

В случае иммобилизации VII также наблюдается весьма малое (13%) количество Ph₂tBu, кроме того, более 20% комплекса остается

непрореагировавшим (**Схема 70**), что подтверждается весьма низким (0.16 ммоль/г) содержанием вольфрама в полученном материале **VII**s. Данные элементного анализа ($W/N/C = 1/1.9/34.8/41.0$) согласуются с преобладанием на поверхности моноимидного комплекса (1/2/38/49 для *моно*-имидной формы и 1/2/28/35 для *бис*-имидной). Кроме того, нами было решено подробнее изучить графтинг молибденового комплекса **VIII**, поскольку в исходной работе [98], во-первых, применялся диоксид кремния с более низкой степенью дегидроксилирования, а во-вторых, основное внимание было уделено синтетическому применению катализатора, а не его физико-химической характеристике. Неожиданным образом в случае молибденового катализатора наблюдается выделение 0.7 экв. углеводорода при 10% непрореагировавшего комплекса, т.е. в полученном материале **VIII**s преобладает *бис*-имидная форма, что согласуется с данными элементного анализа ($Mo/N/C/H = 1/2.6/29.8/31.3$ при теоретическом соотношении 1/2/28/35).

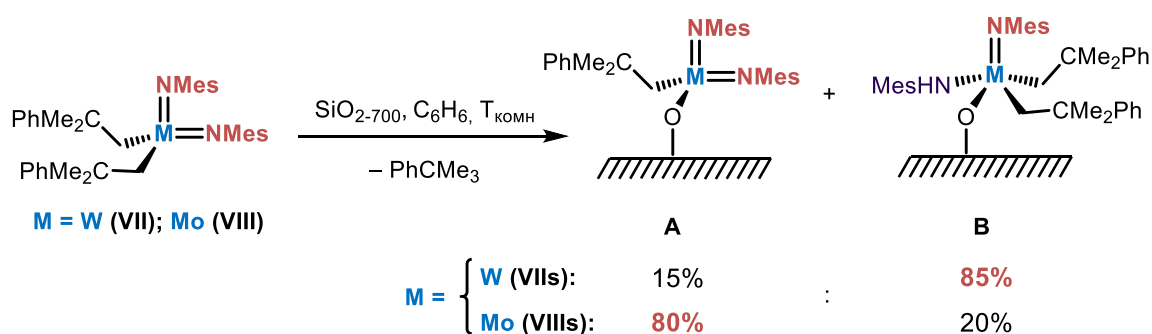


Схема 70. Сравнение иммобилизации изоструктурных вольфрамового (**VII**) и молибденового (**VIII**) имидоалкильных комплексов.

Полученные материалы были охарактеризованы спектральными методами. В ИК-спектрах (**Рисунок 13**) наблюдается заметное уменьшение интенсивности узкой полосы изолированных силанольных групп при 3747 см^{-1} в случае **VII**s и полное ее исчезновение в случае **VIII**s, в то же время возникают широкие полосы в области $3750\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$.

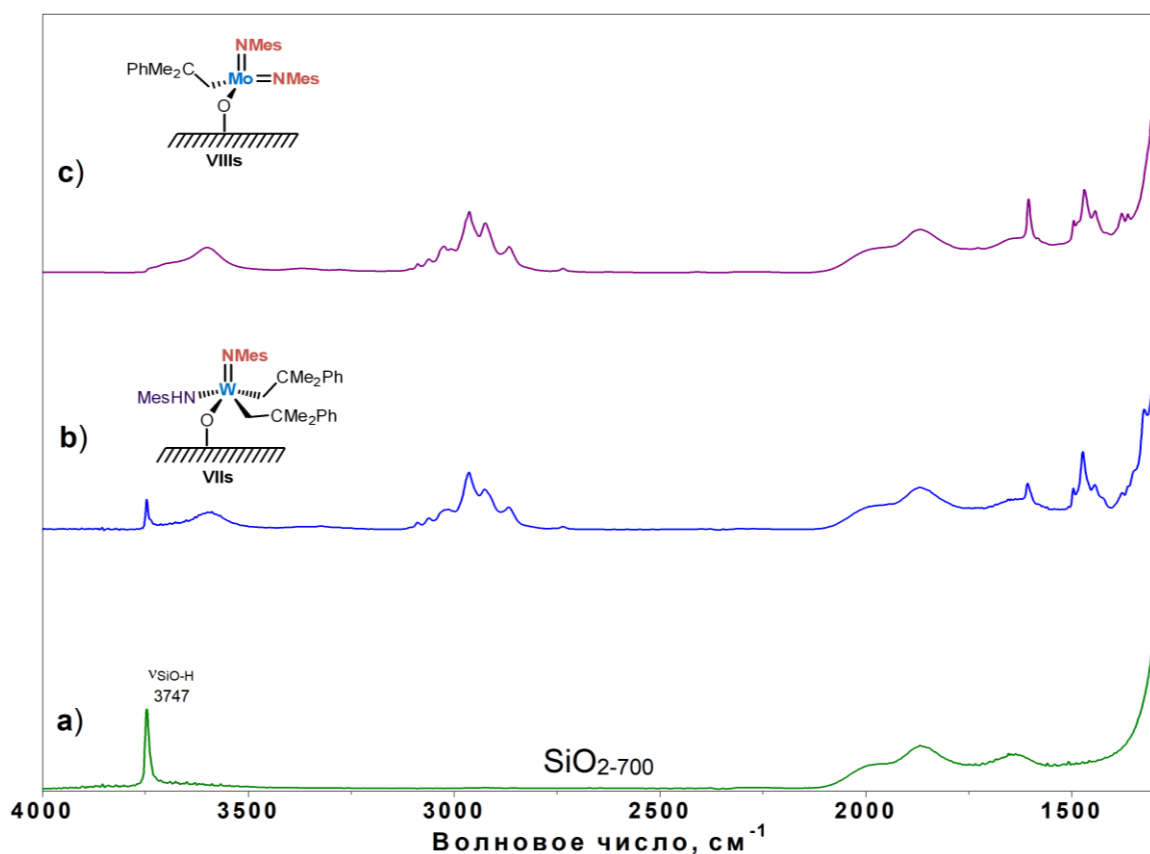


Рисунок 13. ИК-спектры а) исходного $\text{SiO}_2\text{-700}$; материалов б) VIIb; в) VIIIc.

Твердотельная ЯМР-спектроскопия (Рисунок 14, Таблица 6) показывает наличие всех характерных сигналов в углеродном спектре: метильные группы мезитильного фрагмента в районе 17 м.д., метильные группы неофильного лиганда при 29–30 м.д., четвертичные атомы углерода в неофиле в диапазоне 38–41 м.д., интенсивные пики в ароматической области и резонансы от *ipso*-атомов углерода мезитильной и фенильной групп около 150 м.д. Сигналы метиленовых групп неофильного лиганда наблюдать не удастся, что в целом типично для атомов углерода, непосредственно связанных с металлом [158]. Интересно, что углеродные спектры материалов VIIb и VIIIc чрезвычайно похожи (поскольку отсутствуют характерные спектральные маркеры, позволяющие различить мезитилимидную и мезитиламидную группы), однако различное строение поверхностных частиц в вольфрамовом и молибденовом материалах в некоторой степени отражается в протонном спектре, где есть существенная разница в относительной интенсивности сигналов при 1.9 м.д. (метильные группы мезитильного фрагмента) и 1.1–1.3 м.д. (метильные группы неофильного

фрагмента); для материала **VIIIs**, где на два мезитилимидных лиганда приходится один неофильный, последний проявляется лишь в виде плеча.

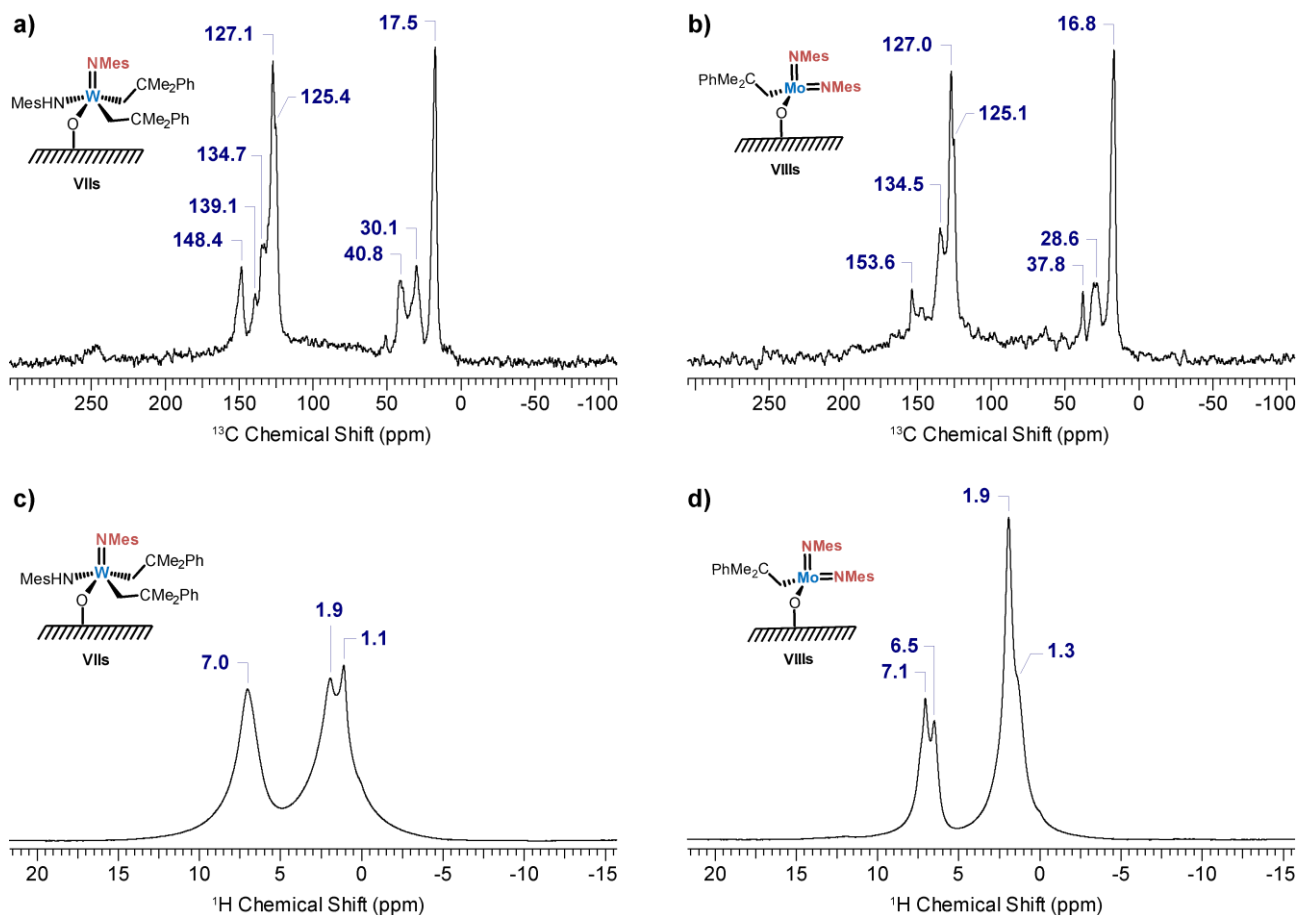


Рисунок 14. Твердотельные ЯМР ^1H MAS и ^{13}C CP MAS спектры материалов **VIIIs** и **VIIIs**.

Столь разное поведение изоструктурных молибденового и вольфрамового комплексов в достаточно простой реакции весьма примечательно и свидетельствует о том, что результат графтинга может быть довольно непредсказуемым даже с применением стандартных подходов. Таким образом, алкильный лиганд в случае имидо-производных вольфрама неожиданно оказался весьма неудачной уходящей группой. По данной причине для получения на поверхности *бис*-имидных форм (от которых ожидается бóльшая активность в катализе с точки зрения эффекта « π -loading»») необходим синтез альтернативных комплексов. Принимая во внимание успешное применение 2,5-диметилпирролидного лиганда, описанного в **Разделе 2.1.3**, было принято решение получить *бис*-имидо-*бис*-пирролидный комплекс вольфрама.

К сожалению, хотя *трет*-бутилимидные комплексы предпочтительны с точки зрения дальнейшей ЯМР-характеризации полученных гетерогенизированных катализаторов, при реакции Me_2PyrNa с такими прекурсорами, как $[\text{W}(=\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NtBu})]_2$ и $\text{W}(=\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2$ образовывались сложные неразделимые смеси. В то же время мезитилимидный комплекс $\text{W}(=\text{NMes})_2(\text{Me}_2\text{Pyr})_2$ (**IX**) был получен в виде желто-оранжевого порошка с хорошим выходом по аналогичной реакции (**Схема 71**), исходя из $\text{W}(=\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$.

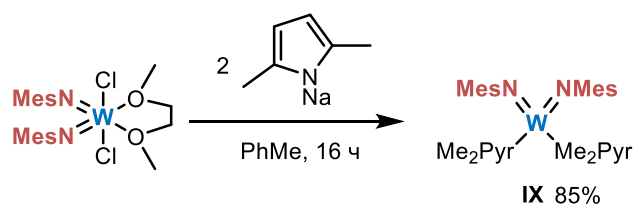


Схема 71. Синтез комплекса **IX**.

Интересно, что в отличие от случая титановых комплексов **I–III**, 2,5-диметилпирролидный лиганд в **IX** показывает в спектрах ЯМР лишь один набор сигналов (**Рисунок 15**), что указывает на его свободное вращение вокруг связи W-N.

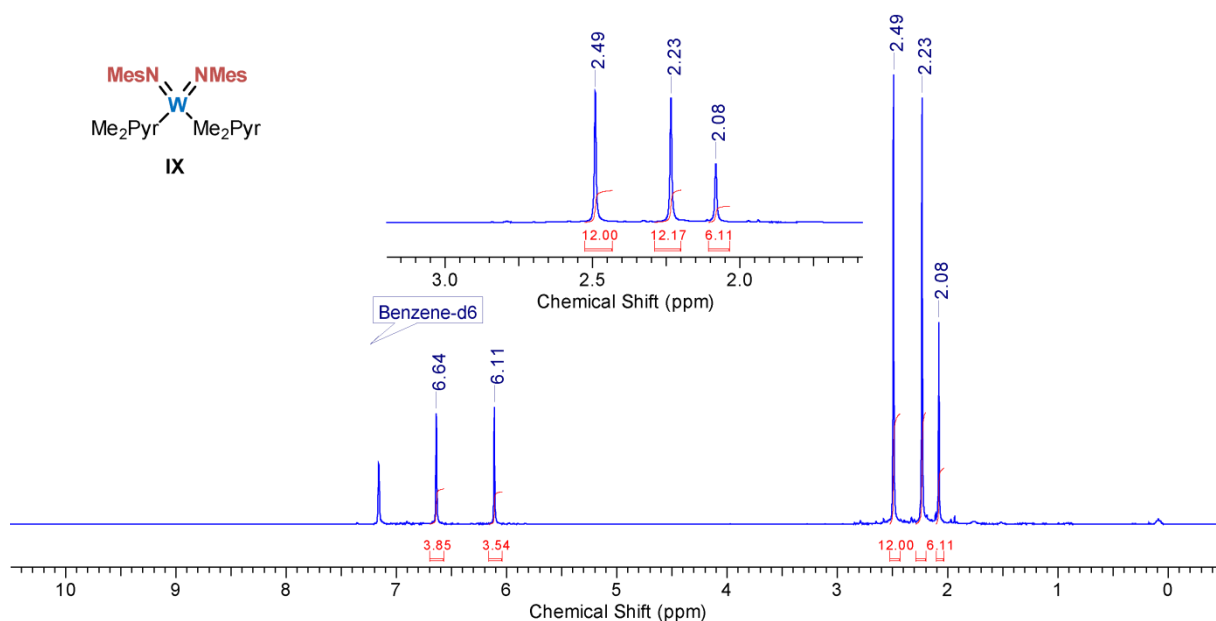


Рисунок 15. ЯМР ^1H спектр комплекса **IX**.

При иммобилизации комплекса **IX** наблюдается выделение 0.8 экв. 2,5-диметилпиррола (Схема 72), что свидетельствует о достаточно высокой селективности графтинга в сторону образования целевой *бис*-имидной формы $(\equiv\text{SiO})\text{W}(=\text{NMe})_2(\text{Me}_2\text{Pyr})$. Данные элементного анализа материала **IXs** ($\text{W/N/C/H} = 1.1/3/23.7/30.3$ при теоретическом соотношении $1/3/24/30$) также соогласуются с данным предположением.

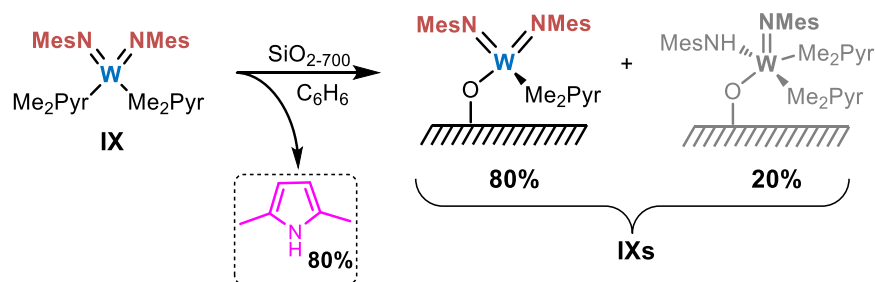


Схема 72. Иммобилизация комплекса **IX**.

В твердотельном ^{13}C CP MAS ЯМР спектре материала **IXs** (Рисунок 16) наблюдаются все характерные резонансы: метильные группы при 17 м.д., СН-группы пирролидного лиганда при 110 м.д., интенсивные сигналы в ароматической области от мезитильных групп и слабый сигнал при 151 м.д. от *ipso*-углерода. Дополнительным подтверждением служит двумерный ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR спектр, в котором наблюдаются все необходимые кросс-пики.

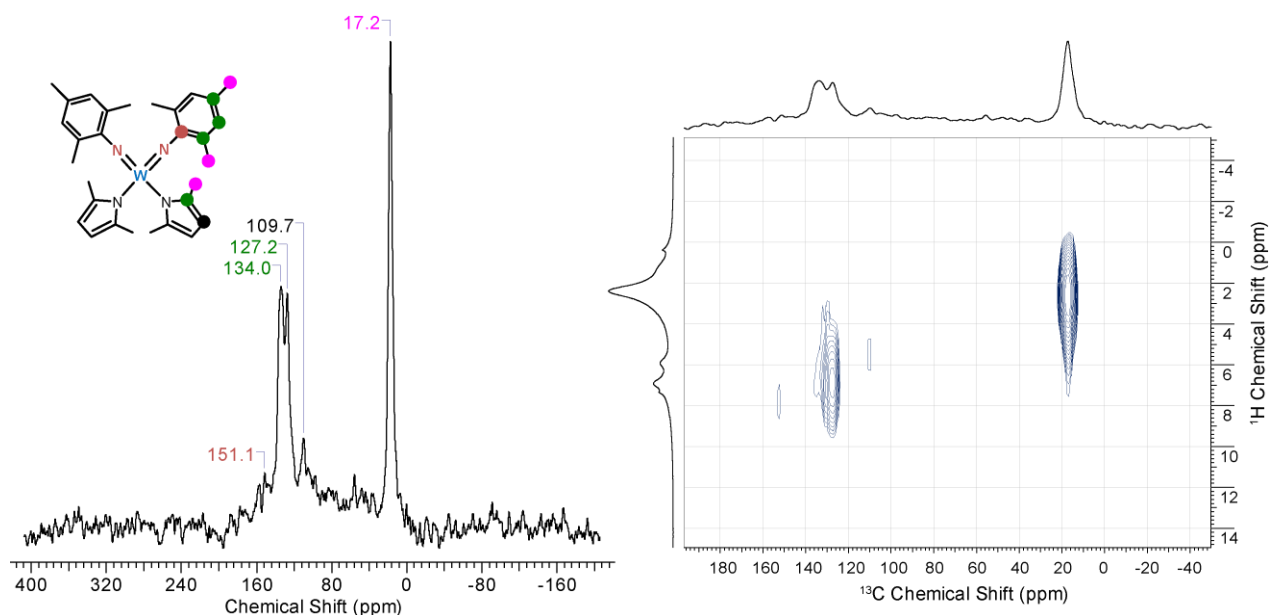


Рисунок 16. Твердотельные спектры материала **IXs**.

Значительно бо́льшая склонность связи W-N к протонолизу по сравнению со связью W-C в изоструктурном комплексе **VII** оказалась несколько неожиданной. Однако анализ литературы показывает, что в некоторых случаях, несмотря на существенно бо́льшую термодинамическую предпочтительность разрыва связи M-C, с кинетической точки зрения более ионные связи M-O и M-N более реакционноспособны [68]. Таким образом, 2,5-диметилпирролидный лиганд показал себя значительно лучшей уходящей группой в сравнении с неофильным, что показывает, что алкильные группы в рамках методологии SOMC не следует рассматривать как «жертвенный лиганд по умолчанию».

Таблица 6. Сопоставление химических сдвигов в жидкофазных ^{13}C ЯМР спектрах комплексов **VII–IX** и в твердотельных ^{13}C ЯМР спектрах их иммобилизованных производных **VII_s–IX_s**.

Отнесение	VII	VII_s	VIII	VIII_s	IX	IX_s
<i>o</i> -CH ₃ _{Mes}	18.8 ^[a]	17.5 ^[b]	18.9	16.8 ^[b]	18.5	17.2 ^[b]
<i>n</i> -CH ₃ _{Mes}	21.0	17.5 ^[b]	21.1	16.8 ^[b]	20.8	17.2 ^[b]
CH _{Mes}	128.7	127.1 ^[b]	128.7	127.0 ^[b]	128.7	127.2
<i>o</i> -CCH ₃ _{Mes}	132.6	134.7,	132.2	134.5	137.0	134.0 ^[b]
<i>n</i> -CCH ₃ _{Mes}	133.6	139.1	134.2		136.3	
CN _{Mes}	153.3	148.4 ^[b]	154.7	153.6 ^[b]	153.5	151.1
X-лиганды						
CH ₂ C(CH ₃) ₂ Ph	33.0	30.1	32.4	28.6	—	—
CH ₂ C(CH ₃) ₂ Ph	87.2	—	76.5	—	—	—
CH ₂ C(CH ₃) ₂ Ph	39.9	40.8	39.7	37.8	—	—
<i>o</i> -CH _{Ph}	126.7,	125.4,	126.7,	125.1,	—	—
<i>m</i> -CH _{Ph}	128.5	127.1 ^[b]	128.7	127.0 ^[b]	—	—
<i>n</i> -CH _{Ph}	126.3		126.3		—	—
четв. C _{Ph}	151.1	148.4 ^[b]	150.8	153.6 ^[b]	—	—
CH ₃ _{Me2Pyr}	—	—	—	—	16.8	17.2 ^[b]
CH _{Me2Pyr}	—	—	—	—	111.6	109.7
четв. C _{Me2Pyr}	—	—	—	—	133.8	134.0 ^[b]

^[a]Химические сдвиги приведены в м.д.; ^[b]Перекрывается с другим сигналом

2.3.6.3. Тестирование каталитической активности

Полученные материалы **IVs–IXs** были протестированы в стандартных условиях (**Схема 48**), полученные кинетические параметры представлены в **Таблице 7**.

Таблица 7. Кинетические параметры реакции имидирования бензофенона для различных гетерогенных катализаторов.

Катализатор	$\tau_{1/2}^a$	TOF _{15 мин} ^b ч ⁻¹
($\equiv\text{SiO}$)W(=NAr ^{iPr}) ₂ (Np)/($\equiv\text{SiO}$)W(=NAr ^{iPr})(NHAr ^{iPr})(Np) ₂ (IVs)	2 ч	32
($\equiv\text{SiO}$)W(=NtBu)(NHtBu) ₃ /($\equiv\text{SiO}$)W(=NtBu) ₂ (NHtBu) ₂ (Vs)	1.5 ч	27
($\equiv\text{SiO}$)W(=NtBu)(NHtBu)(CH ₂ CMe ₂ Ph) ₂ (VI s)	4 ч	12
($\equiv\text{SiO}$)W(=NMes)(NHMes)(CH ₂ CMe ₂ Ph) ₂ (VII s)	<2 ч	25
($\equiv\text{SiO}$)Mo(=NMes) ₂ (CH ₂ CMe ₂ Ph) (VIII s)	2 ч	18
($\equiv\text{SiO}$)W(=NMes) ₂ (Me ₂ Pyr) (IX s)	1 ч	99

^a Время полуконверсии. ^b Средний TOF за первые 15 мин реакции.

Существенная разница в активности, наблюдаемая между материалом **IXs** с преобладанием на поверхности *бис*-имидной формы и другими вольфрамовыми катализаторами, где преобладает *моно*-имидная форма, хорошо согласуется с литературными данными об эффекте « π -loading» и связанной с ним повышенной реакционной способности диимидных комплексов. Примечательно, что для WO₃/SiO₂, где, согласно литературным данным, наблюдается примерно равное соотношение поверхностных *бис*-оксо и *моно*-оксо форм, наблюдается промежуточное значение TOF (58 ч⁻¹). Кроме того, весьма показательно, что несмотря на преобладание *бис*-имидной формы в материале **VIII**s, его вольфрамовый аналог **VII**s оказывается все же несколько более активным, что согласуется с трендами изменения реакционной способности комплексов при движении по периодической системе, обсуждавшимися в **Разделе 1.2.2.1**. Отметим также, что материал **IXs** лишь незначительно уступает по активности танталовому катализатору, что говорит о том, что производные вольфрама имеют достаточно неплохой потенциал в каталитическом оксо-имидном гетерометатезисе.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материалы и методы

Все манипуляции, за исключением выделения и очистки органических продуктов имидирования (иминов и имидатов), выполнялись в атмосфере сухого аргона марки 4.8 (99.998%), дополнительно очищенного пропусканием через колонки с активированными хромитом меди и молекулярными ситами 4Å, с использованием стандартной техники Шленка, либо же в гловбоксе MBraun Unilab. Растворители и дейтерорастворители перегонялись над соответствующими осушающими агентами в атмосфере аргона: Na/бензофенон (гептан, бензол, толуол, декан, ТГФ, диэтиловый эфир, 1,2-диметоксиэтан, гексаметилдисилоксан, C₆D₆, C₇D₈), P₂O₅ (хлороформ), CaH₂ (дихлорметан, пиридин, CDCl₃). После перегонки растворители дегазировались посредством 3 циклов «замораживание-откачивание-размораживание» и хранились над активированными молекулярными ситами 3Å. Растворители, используемые для выделения органических продуктов имидирования (гептан, толуол, петролейный эфир, ацетон, CH₂Cl₂), перегонялись на воздухе.

Исходные органические вещества: 2,2'-бипиридин (Acros), DMAP (Fluorchem), ферроцен, гексаметилбензол (Alfa Aesar), адамантанон (Aldrich), 2,6-диацетилпиридин, кумарин, 3,4-бензокумарин [159], фталид [160], бензовалера [161], дигидроизокумарин [162], *N*-метилмалеимид (Aldrich), 2-бромбензофенон, халкон, ксантон, 2-бензоилпиридин (Aldrich), 1,4-диацетилбензол, кетон Михлера (Acros) очищались путём вакуумной сублимации; бензофенон (Acros) был растворен в сухом толуоле и выдержан над активированными молекулярными ситами 3Å, после чего кристаллизован; 2,5-диметилпиррол (Aldrich), 2-ацетилфуран, 2-ацетилтиофен, дигидрокумарин [163], 2-гидроксиацетофенон, салициловый альдегид, были перегнаны в атмосфере аргона; ацетилферроцен и 1,1'-диацетилферроцен были перекристаллизованы из ацетона; флуоренон, 2-фторбензофенон (Acros), 4-меток시아цетофенон (Acros) и *n*-толилизотиоцианат использовались без дополнительной очистки.

N-сульфиниламины были получены в соответствии с литературными методиками [80, 118, 119] по реакции соответствующих аминов, предварительно перегнанных либо перекристаллизованных, с 1–2 эквивалентами SOCl_2 при кипячении в толуоле либо хлороформе (для слабонуклеофильных полигалогенированных анилинов и 4-нитроанилина реакция велась с 3–5 эквивалентами SOCl_2 без растворителя), очищены вакуумной перегонкой либо перекристаллизацией и хранились в атмосфере аргона.

Исходные металлоорганические и металлокомплексные соединения: Me_2PyrNa [164], Nph_2Mg [165], $\text{Ti}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_3$ [166], $[\text{Ti}(=\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{py})_2]_2$ [166], WOCl_4 [167], $\text{W}(=\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ [168], $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2$ [156], $[\text{W}(=\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NtBu})]_2$ [157], $\text{W}(=\text{NAr}^{\text{iPr}})_2\text{Np}_2$ [155], $\text{Mo}(=\text{NMes})_2\text{Nph}_2$ [95] – были получены по соответствующим литературным методикам.

Для получения катализаторов с использованием подхода SOMC использовался пирогенный диоксид кремния аэросил (Degussa, 200 $\text{м}^2/\text{г}$), который был компактизирован дистиллированной водой и далее подвергнут отжигу на воздухе при 500°C в течение 16 ч и дегидроксилированию в высоком ($<10^{-5}$ мбар) вакууме в течение ≥ 10 ч, далее в методиках он будет обозначаться как SiO_{2-700} . Расчетная концентрация поверхностных силанольных групп для этого материала была принята за 0.26 ммоль/г [65]. Для приготовления оксидных катализаторов использовался стандартный силикагель для колоночной хроматографии Macherey-Nagel (размер пор 60 Å, размер частиц 63–200 мкм, удельная поверхность 480–540 $\text{м}^2/\text{г}$) и коммерчески доступные металлаты аммония (NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ (Roth)).

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометрах Oxford-Diffraction XCalibur и Bruker SMART Photon II (излучение Mo-K_α , графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073$ Å). Структуры были разрешены прямыми методами с использованием программного пакета SHELXL.

Жидкостные спектры ЯМР регистрировались на спектрометрах Bruker Avance III HD 500 (при рабочей частоте 500.13 МГц и 125.76 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно), Avance 400 (при рабочих частотах 400.12 МГц, 376.50 МГц и

100.61 МГц для ядер ^1H , ^{19}F и ^{13}C соответственно), AMX 400 (при рабочей частоте 100.61 МГц для ядер ^{13}C), Avance III 400 WB (при рабочей частоте 40.6 МГц для ядер ^{15}N) и Avance 300 (при рабочих частотах 300.13 МГц и 282.38 МГц для ядер ^1H и ^{19}F соответственно). Химические сдвиги (δ) приведены в миллионных долях (м.д.), константы спин-спинового взаимодействия – в герцах (Гц). Отнесение химических сдвигов проводилось относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя: CDCl_3 (^1H , 7.26; ^{13}C , 77.16), C_6D_6 (^1H , 7.16; ^{13}C , 128.06), C_7D_8 (^1H , 2.08; ^{13}C , 20.43 для метильной группы). Отнесение спектров ^{19}F и ^{15}N осуществлялось с помощью внешних стандартов (CFCl_3 , $\delta = 0$; CH_3NO_2 (10% раствор в CDCl_3), $\delta = 379.0$ м.д. относительно жидкого NH_3). Для металлоорганических и металлокомплексных образцов использовались ампулы с герметичным тефлоновым затвором янговского типа.

Твердотельные спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance III 400 с кристаллическим адамантаном в качестве внешнего стандарта (38.5 м.д. для CH_2 -группы). Образец в виде порошка помещался в 4 мм ротор из оксида циркония в гловбоксе в атмосфере аргона. Во время регистрации спектров образец вращался под «магическим» углом (MAS) с частотой оборотов 10–15 кГц.

ИК-спектры растворов регистрировались на спектрометре Specord M82. ИК-спектры твердых материалов регистрировались на спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в герметичной кювете и нормализовывались относительно полосы поглощения SiO_2 при 1864 см^{-1} . ИК-спектры органических продуктов имидирования регистрировались на том же спектрометре в условиях нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки MIRacle (Pike Technologies). Волновые числа (ν) указаны в см^{-1} .

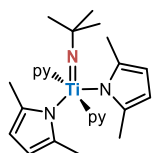
Хроматографический анализ аликвот осуществлялся с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2, снабженного капиллярной колонкой Restek RTX-35 (длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм) с силоксановой неподвижной фазой и пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – аргон марки 4.8 (99.998%). ГХ-МС анализ производился на приборе Shimadzu GCMS-QP2020, снабженном капиллярной колонкой SH-RTx-5MS (длина 30 м,

внутренний диаметр 0.25 мм), газ-носитель – гелий марки 6.0 (99.9999%), электронная ионизация производилась электронами с энергией 70 эВ с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором.

Масс-спектры высокого разрешения записывались на приборе Bruker micrOTOF II в диапазоне m/z 50–1600 в условиях ионизации электрораспылением.

Элементный анализ проводился в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Содержание металлов (Ti, W, V, Mo) в образцах определялось методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) относительно внешнего стандарта при разбавлении пробы эмульсионным полистиролом [151].

3.2. Синтез молекулярных предшественников

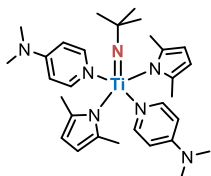


Ti(=N^tBu)(Me₂Pyr)₂(py)₂ (I). К раствору Ti(=N^tBu)Cl₂(py)₃ (4.667 г, 13.41 ммоль) в 40 мл ТГФ, охлажденному до –40°C, прибавили раствор 2,5-диметилпирролида натрия (3.190 г, 27.24 ммоль) в 20 мл ТГФ.

Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель отогнали в вакууме, твёрдый остаток экстрагировали толуолом и отфильтровали через стекловолоконный фильтр, осадок хлорида натрия промыли толуолом. Фильтрат упарили, остаток от упаривания растерли в гептане и сдкантировали, полученный желто-оранжевый порошок промыли гептаном и высушили. Выход 5.343 г (86%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены кристаллизацией из толуола при –30 °С.

ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆): 8.37 (д, ³J=4.1, 4H, *o*-CH, py), 6.74 (т, ³J=7.5, 2H, *n*-CH, py), 6.48 (с, 2H, CH, Me₂Pyr), 6.43 (т, ³J=6.7, 4H, *m*-CH, py), 6.20 (с, 2H, CH, Me₂Pyr), 3.02 (уш. с, 6H, Me₂Pyr), 1.68 (уш. с, 6H, Me₂Pyr), 1.13 (с, 9H, N^tBu).

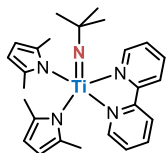
ЯМР ¹³C {¹H} (125 МГц, C₆D₆): 151.9 (*o*-CH_{py}), 138.2 (*n*-CH_{py}), 134.9 (четв. C_{Me2Pyr}), 131.9 (четв. C_{Me2Pyr}), 124.0 (*m*-CH_{py}), 108.8 (CH_{Me2Pyr}), 107.8 (CH_{Me2Pyr}), 73.7 (NCMe₃), 32.2 (NCMe₃), 20.7 (Me₂Pyr), 17.3 (Me₂Pyr). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₃₅N₅Ti), %: C, 66.75 (67.09); H, 7.67 (7.58); N, 15.14 (15.05).



Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)₂(dmap)₂ (II). К раствору **I** (224 мг, 0.481 ммоль) в толуоле (2 мл) при комнатной температуре добавили раствор DMAP (118 мг, 0.966 ммоль) в толуоле (1 мл) при перемешивании.

Цвет раствора мгновенно стал более светлым. Реакционную смесь упарили, твердый остаток трижды промыли гептаном и высушили, получив 260 мг (98%) спектрально чистого продукта в виде желто-оранжевого порошка. Аналитически чистый образец получен путем перекристаллизации из толуола с последующим растиранием в гептане. Выход: 151 мг (57%).

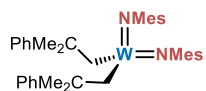
ЯМР ¹H (400 МГц, C₆D₆): δ 8.12 (д, ³J = 7.1, 4H, CH_{dmap}), 6.59 (д, ³J = 2.2, 2H, CH_{Me2Pyr}), 6.33 (д, ³J = 2.2, 2H, CH_{Me2Pyr}), 5.70 (д, ³J = 7.1, 4H, CH_{dmap}), 3.26 (д, 6H, CH₃ Me₂Pyr), 1.98 (с, 18H, N(CH₃)₂ + CH₃ Me₂Pyr), 1.39 (с, 9H, NC(CH₃)₃). Растворимость в бензоле недостаточна для регистрации ¹³C ЯМР спектра приемлемого качества, поэтому он был записан в толуоле-*d*₈: **ЯМР ¹H** (400 МГц, толуол-*d*₈): δ 8.01 (д, ³J = 7.0, 4H, CH_{dmap}), 6.43 (д, ³J = 2.2, 2H, CH_{Me2Pyr}), 6.17 (д, ³J = 1.9, 2H, CH_{Me2Pyr}), 5.67 (д, ³J = 7.0, 4H, CH_{dmap}), 3.16 (с, 6H, CH₃ Me₂Pyr), 2.03 (с, 12H, N(CH₃)₂), 1.88 (с, 6H, CH₃ Me₂Pyr), 1.35 (с, 9H, NC(CH₃)₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, толуол-*d*₈): δ 154.4 (четв CNMe₂), 151.6 (CH_{dmap}), 134.8 (четв C_{Me2Pyr}), 132.1 (четв C_{Me2Pyr}), 108.2 (CH_{Me2Pyr}), 107.0 (CH_{Me2Pyr}), 105.7 (CH_{dmap}), 72.7 (четв C(CH₃)₃), 38.0 (N(CH₃)₂), 32.8 (NC(CH₃)₃), 21.0 (CH₃ Me₂Pyr), 17.5 (CH₃ Me₂Pyr). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₃₀H₄₅N₇Ti), %: C, 65.02 (65.32); H, 8.20 (8.22); N, 17.61 (17.78).



Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)₂(bipy) (III). Метод А. К смеси твердых **I** (323 мг, 0.694 ммоль) и bipy (109 мг, 0.698 ммоль) при комнатной температуре добавили гептан (5 мл) при перемешивании. В течение 15 мин цвет суспензии стал ярко-оранжевым. Реакционную смесь оставили на ночь при перемешивании, затем растворитель упарили, остаток несколько раз промыли гептаном и высушили, получив продукт в виде спектрально чистого оранжевого порошка. Выход: 316 мг (98%). **Метод В.** К смеси твердых **I** (198 мг, 0.425 ммоль) и bipy (67.5 мг, 0.432 ммоль) при комнатной температуре добавили CH₂Cl₂ (10 мл). Цвет раствора мгновенно стал красно-оранжевым. Смесь перемешивали в

течение 2 ч, затем растворитель упарили, твердый остаток перерастворили в 20 мл CH_2Cl_2 , отфильтровали и добавили 2 мл гептана. При -20°C продукт выпал в виде аналитически чистых красных кристаллов (54 мг, 27%). Дальнейшее добавление гептана к маточному раствору позволяет получить дополнительные порции продукта. Суммарный выход: 139 мг (70%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены кристаллизацией из ТГФ при комнатной температуре.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.15 (д, $^3J = 8.0$, 2H, CH_{bipy}), 8.06 (тд, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.3$, 2H, CH_{bipy}), 8.00 (д, $^3J = 5.3$, 2H, CH_{bipy}), 7.52 (т, $^3J = 6.4$, 2H, CH_{bipy}), 5.85 (уш с, 2H, $\text{CH}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 5.66 (уш с, 2H, $\text{CH}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 2.86 (уш с, 6H, $\text{CH}_3_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 1.55 (уш с, 6H, $\text{CH}_3_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 0.64 (с, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 153.5 ($o\text{-CH}_{\text{bipy}}$), 152.6 (четв C_{bipy}), 140.6 (CH_{bipy}), 136.9 (ушир, четв $\text{C}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 132.3 (ушир, четв $\text{C}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 126.6 (CH_{bipy}), 120.9 (CH_{bipy}), 106.3 (ушир, $\text{CH}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 105.2 (ушир, $\text{CH}_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 73.1 (четв $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 19.3 (br, $\text{CH}_3_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$), 17.1 (br, $\text{CH}_3_{\text{Me}_2\text{Pyr}}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Ti}$), %: С, 67.38 (67.46); Н, 7.18 (7.27); N, 15.11 (14.92).

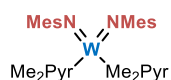


W(=NMe) $_2$ (CH $_2$ CMe $_2$ Ph) $_2$ (VII). К раствору $\text{W}(=\text{NMe})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ (208 мг, 0.34 ммоль) в толуоле (2 мл) при -35°C добавили при

перемешивании $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2$ (99 мг, 0.34 ммоль) в твердом виде. Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры оставили на ночь при перемешивании, затем растворитель упарили, остаток экстрагировали толуолом и отфильтровали. Полученный оранжевый раствор упарили, остаток растерли в гептане, несколько раз промыли гептаном и высушили, получив продукт в виде желтого порошка. Выход: 177 мг (73%).

ЯМР ^1H (400 МГц, C_6D_6): δ 7.40 (д, $^3J = 7.5$, 4H, $o\text{-CH}$), 7.19 (т, $^3J = 7.5$, 4H, $m\text{-CH}$), 7.08 (т, $^3J = 7.3$, 2H, $p\text{-CH}$), 6.76 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.20 (с, 12H, $o\text{-Me}_{\text{Mes}}$), 2.15 (с, 6H, $p\text{-Me}_{\text{Mes}}$), 1.63 (с, 4H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 1.44 (с, 12H, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, C_6D_6): δ 153.25 (четв), 151.08 (четв), 133.59 (четв, $p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 132.58 (четв, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 128.71 (CH), 128.53 (CH), 126.70 (CH), 126.33 ($p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 87.16 (CH_2), 39.91 (четв, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 33.03 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$), 21.02 ($p\text{-Me}_{\text{Mes}}$), 18.81 ($o\text{-Me}_{\text{Mes}}$).

Элементный анализ – Найдено (Рассчитано, $C_{38}H_{48}N_2W$), %: C, 63.74 (63.69); H, 6.60 (6.75); N, 4.08 (3.91).



W(=NMe)₂(Me₂Pyr)₂ (IX). К раствору $W(=NMe)_2Cl_2(dme)$ (91 мг, 0.15 ммоль) в толуоле (1 мл) при $-35^\circ C$ добавили при перемешивании

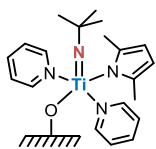
$NaMe_2Pyr$ (37 мг, 0.32 ммоль) в твердом виде. Реакционную смесь отогрели до комнатной температуры и оставили на ночь при перемешивании, затем растворитель упарили, остаток экстрагировали толуолом и отфильтровали. Полученный темно-оранжевый раствор упарили, твердый остаток несколько раз промыли гептаном и высушили, получив продукт в виде желто-оранжевого порошка. Выход: 88 мг (93%).

ЯМР 1H (400 МГц, C_6D_6): δ 6.64 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.11 (с, 4H, CH_{Me_2Pyr}), 2.49 (с, 12H, $CH_3_{Me_2Pyr}$), 2.23 (с, 12H, $o-CH_3_{Mes}$), 2.08 (с, 6H, $p-CH_3_{Mes}$). **ЯМР $^{13}C \{^1H\}$** (100 МГц, C_6D_6): δ 153.49 (четв CN_{Mes}), 136.97 (четв), 136.32 (четв), 133.84 (четв), 128.68 (CH_{Mes}), 111.57 (CH_{Pyr}), 20.82 ($p-CH_3$), 18.52 и 16.83 ($o-CH_3$ и CH_3_{Pyr}). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $C_{30}H_{38}N_4W$), %: C, 56.57 (56.43); H, 6.14 (6.00); N, 8.43 (8.77).

3.3. Приготовление гетерогенных катализаторов

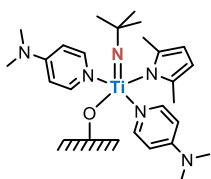
3.3.1. Приготовление гетерогенных катализаторов методом графтинга

К SiO_{2-700} , смоченному бензолом, при комнатной температуре добавлялось необходимое количество молекулярного предшественника в виде раствора в бензоле. Смесь оставлялась на ночь при медленном перемешивании, затем жидкая часть декантировалась, материал 3–5 раз промывался бензолом и высушивался в высоком ($<10^{-5}$ мбар) вакууме в течение ≥ 1 ч, далее промывные жидкости объединялись с летучими компонентами, уловленными во время сушки, к ним добавлялось отмеренное количество внутреннего стандарта (ферроцена), и смесь анализировалась методом ЯМР. Следует подчеркнуть, что в силу очень высокого времени спин-решеточной релаксации для ферроцена задержка между сканами составляла не менее 60 с.



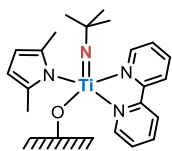
($\equiv\text{SiO}$)Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)(py)₂ (Is). Загрузка: **I** (93 мг, 0.20 ммоль); SiO₂₋₇₀₀ (767 мг, 0.20 ммоль $\equiv\text{SiOH}$). Жёлтый порошок. При графтинге выделилось 0.196 ммоль 2,5-диметилпиррола (0.98 экв./Ti).

Элементный анализ 3 независимо приготовленных порций (ожидаемое соотношение Ti/N/C/H = 1/4/20/27): 1) Ti 1.0% (0.21 ммоль Ti/г), C 4.73%, H 0.66%, N 1.07%; соответствует 18.9 C/Ti, 31.6 H/Ti, 3.7 N/Ti. 2) Ti 1.1% (0.23 ммоль Ti/г), C 5.49%, H 0.68%, N 1.18%; соответствует 19.5 C/Ti, 29.1 H/Ti, 3.6 N/Ti. 3) Ti 1.2% (0.25 ммоль Ti/г), C 5.76%, H 0.85%, N 1.38%; соответствует 19.1 C/Ti, 33.9 H/Ti, 3.9 N/Ti.



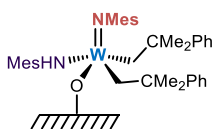
($\equiv\text{SiO}$)Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)(dmap)₂ (IIs). Загрузка: **II** (38.9 мг, 70.5 мкмоль); SiO₂₋₇₀₀ (272 мг, 70.7 мкмоль $\equiv\text{SiOH}$). Жёлтый порошок. При графтинге выделилось 62 мкмоль

2,5-диметилпиррола (0.88 экв./Ti), также наблюдалось 5 мкмоль (7%) непрореагировавшего комплекса. **Элементный анализ:** Ti 1.00% (0.21 ммоль Ti/г), C 6.67%, H 0.82%, N 1.75%; Ti/N/C/H: 1/6.0/26.7/39.1 (ожидаемое: 1/6/24/37).



($\equiv\text{SiO}$)Ti(=NtBu)(Me₂Pyr)(bipy)₂ (IIIs). Загрузка: **III** (26.3 мг, 56.7 мкмоль); SiO₂₋₇₀₀ (203 мг, 52.3 мкмоль $\equiv\text{SiOH}$). По причине нерастворимости комплекса в углеводородах графтинг проводился в

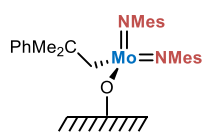
ТГФ. Жёлто-оранжевый порошок. При графтинге выделилось 67 мкмоль 2,5-диметилпиррола (1.18 экв./Ti). **Элементный анализ:** Ti 1.13% (0.24 ммоль Ti/г), C 4.93%, H 0.50%, N 1.15%; Ti/N/C/H: 1.1/4/20.0/24.2 (ожидаемое: 1/4/20/25).



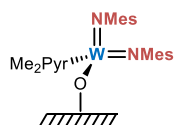
($\equiv\text{SiO}$)W(=NMe2)(NHMe2)(CH₂CMe₂Ph)₂ (VIIs). Загрузка: **VII** (27.0 мг, 37.7 мкмоль); SiO₂₋₇₀₀ (150 мг, 39.0 мкмоль $\equiv\text{SiOH}$).

Желто-оранжевый порошок. При графтинге выделилось 5.0 мкмоль *трет*-бутилбензола (0.13 экв./W), также наблюдалось 8.4 мкмоль (22%) непрореагировавшего комплекса. **Элементный анализ:** (#1) W 3.0% (0.16 ммоль W/г), C 6.27%, H 0.83%, N 0.44%; (#2) C 7.35%, H 0.52%, N 0.43%;

W/N/C/H: 1/1.9/34.8/41.0 (ожидаемое: промежуточное между 1/2/28/35 и 1/2/38/49).



($\equiv\text{SiO}$)Mo(=NMe)₂(CH₂CMe₂Ph) (VIII_s). Загрузка: VIII (96.0 мг, 153 мкмоль); SiO₂₋₇₀₀ (590 мг, 153 мкмоль $\equiv\text{SiOH}$). Оранжевый порошок. При графтинге выделилось 106 мкмоль *трет*-бутилбензола (0.69 экв./Mo), также наблюдалось 17 мкмоль (11%) непрореагировавшего комплекса. **Элементный анализ:** Mo 1.4% (0.15 ммоль Mo/г), C 5.23%, H 0.46%, N 0.53%; Mo/N/C/H: 1/2.6/29.8/31.3 (ожидаемое: 1/2/28/35).



($\equiv\text{SiO}$)W(=NMe)₂(Me₂Pyr) (IX_s). Загрузка: IX (19.7 мг, 30.9 мкмоль); SiO₂₋₇₀₀ (119 мг, 30.9 мкмоль $\equiv\text{SiOH}$). Жёлто-оранжевый порошок. При графтинге выделилось 23.5 мкмоль 2,5-диметилпиррола (0.76 экв./W). **Элементный анализ:** W 4.40% (0.24 ммоль W/г), C 5.97%, H 0.64%, N 0.88%; W/N/C/H = 1.1/3/23.7/30.3 (ожидаемое 1/3/24/30).

3.3.2. Приготовление MO_x/SiO₂ методом пропитки

Приготовление катализаторов осуществлялось по модифицированной литературной методике [150]: к силикагелю, помещённому в одnogорлую колбу, добавляли раствор соответствующего металлата аммония (50 мл раствора на 1 г силикагеля, концентрация раствора соответствовала необходимой для получения материала, содержащего 5 масс% металла) и перемешивали в течение 2 часов. Затем воду отгоняли на роторном испарителе, полученный материал сушили в сушильном шкафу при 130°C в течение 16 ч и прокачивали в кварцевом реакторе при 500°C в течение 4 часов. Затем кварцевый реактор вакуумировался, и полученный материал остывал в вакууме, после чего перемещался в сосуд Шленка и хранился в атмосфере аргона. Содержание металла в материале уточнялось методом рентгенофлуоресцентного анализа [151].

3.4. Проведение каталитических тестов

Тестовые растворы готовились в сухом растворителе в атмосфере аргона и содержали реагенты в концентрации 0.15 М и внутренний стандарт (гексаметилбензол) в концентрации ~ 0.01 М. Необходимый объем заранее

приготовленного раствора добавляли шприцом или мерной пипеткой (либо отбирали пипеткой внутри гловбокса в отдельный сосуд Шленка и затем добавляли через каннулу) к взвешенной порции катализатора (ок. 15 мг при проведении реакций с загрузкой 1 мол% и ок. 50 мг при проведении реакции с загрузкой 5 мол%), находящейся в двугорлом сосуде Шленка, снабжённом магнитным якорем, с обратным холодильником и масляным затвором на одном горле и септой для отбора аликвот на другом,. После этого сосуд помещался в предварительно нагретую масляную баню и реакция далее велась при кипячении. Из реакционной смеси через септу отбирались шприцом аликвоты, которые затем анализировались методом газовой хроматографии.

Анализ данных. Степень конверсии реагентов (R) за время t вычислялась по убыли площадей соответствующих пиков на хроматограмме, нормированных на площадь пика внутреннего стандарта, относительно начальных значений, определённых для тестового раствора. Степень образования продукта (P) вычислялась аналогично относительно теоретического значения площади пика продукта, нормированной на площадь пика внутреннего стандарта при полной конверсии, найденной при помощи кросс-калибровки чистого продукта с исходным карбонильным соединением. Следует подчеркнуть, что различия между всеми тремя значениями конверсий находились лишь в пределах нескольких процентов. Указанные конверсии приведены по продукту (для низких степеней конверсии – <50%) либо по исходному карбонильному соединению (для высоких – >50%).

$$conv_t(R) = 1 - \frac{A_t(R)/A_t(\text{внутр. ст.})}{A_0(R)/A_0(\text{внутр. ст.})} \quad conv_t(P) = \frac{A_t(P)/A_t(\text{внутр. ст.})}{(A(P)/A(\text{внутр. ст.}))_{\infty}}$$

TON и TOF вычислялись относительно общего количества металла в катализаторе (n_M , ммоль), которое вычислялось как $n_M = m_{\text{кат}} \times \omega_M / A_M$, где ω_M (массовая доля металла) определялась при помощи рентгенофлуоресцентного анализа, A_M – атомная масса металла.

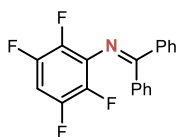
3.5. Синтетическое применение катализаторов

Общая методика: в снабжённый магнитным якорем двугорлый сосуд Шленка с обратным холодильником и масляным затвором на одном горле и септой для отбора аликвот на другом, помещались катализатор (1–10 мол%), реагенты (*N*-сульфиниламин, как правило, использовался в небольшом избытке, 1–1.2 экв.) и растворитель (количество, соответствующее концентрации субстратов ок. 0.15 М). В качестве растворителя в большинстве случаев использовался гептан, в случае плохой растворимости реагентов использовался толуол. Смесь помещалась в предварительно нагретую масляную баню и кипятилась при интенсивном перемешивании, при этом наблюдалось выделение SO₂ через масляный затвор. За ходом реакции следили с помощью анализа аликвот методом газовой хроматографии либо ИК-спектроскопии (по убыванию полосы колебаний C=O и появлению полосы колебаний C=N). После окончания реакции смесь быстро фильтровалась на воздухе через стекловолоконный либо стеклянный пористый фильтр, катализатор промывался 2–3 раза тем же растворителем, в котором велась реакция (если не указано особо). Фильтрат упаривался на роторном испарителе, остаток перекристаллизовывался и высушивался в вакууме. Ферроценсодержащие имины и диимины серы медленно разлагаются при экспозиции на воздух, поэтому их очистка проводилась в инертной атмосфере, а в случае дииминов серы – и с использованием осушенных растворителей (хотя короткий контакт с воздухом, по всей видимости, не ведёт к значительному разложению).

3.5.1. Синтезы с использованием *Is*.

3.5.1.1. Синтез иминов

N-(дифенилметилден)-2,3,5,6-тетрафторанилин (**1a**)



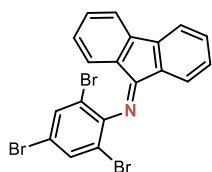
Загрузка: **Ti/SiO₂** (27 мг, 6.2 мкмоль Ti, 1 мол%), бензофенон (113 мг, 0.621 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (131 мг, 0.621 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 30 мин.

Продукт выделен путём упаривания растворителя в виде бесцветных

пластинчатых кристаллов. Выход 174 мг (85%); т.пл. 102°C (лит. [99] 102–104 °C). ИК (CHCl₃, см⁻¹): ν 1628 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.80 (д, ³J = 7.3, 2H), 7.54 (т, ³J = 7.3, 1H), 7.44 (т, ³J = 7.7, 2H), 7.40–7.32 (м, 3H), 7.20 (д, ³J = 7.2, 2H), 6.62 (тт, ³J_{H-F} = 9.9, ⁴J_{H-F} = 7.1, C₆HF₄, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 175.8 (четв C=N), 146.1 (dddd, ¹J_{C-F} = 246, ²J_{C-F} $\approx$ ³J_{C-F} $\approx$ 13, ⁴J_{C-F} = 4, четв CF), 137.9 (четв), 137.4 (dddd, ¹J_{C-F} = 244, ²J_{C-F} = 15, ³J_{C-F} $\approx$ ⁴J_{C-F} $\approx$ 4, четв CF), 136.3 (четв), 132.2 (CH), 130.1 (CH), 129.8 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (CH), 99.5 (т, ²J_{C-F} = 23, CH в C₆HF₄); четв CN перекрывается с сигналом при δ 132.16. **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃): δ -140.54 (дд, ³J_{F-F} = 21, ⁵J_{F-F} = 9, 2F), -151.66 (дд, 2F).

***N*-(2,4,6-трибромфенил)флуоренимин (1b)**

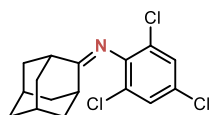


Загрузка: **Ti/SiO₂** (25 мг, 5.8 мкмоль Ti, 1 мол%), флуоренон (104 мг, 0.577 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (216 мг, 0.575 ммоль), толуол (3.8 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен

в виде желтого порошка путём перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 197 мг (70%); т.пл. 219–221°C (лит. [99] 220–221 °C). ИК (CHCl₃, см⁻¹): ν 1652 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.99 (д, ³J = 7.3, 1H), 7.78 (с, 2H, C₆H₂Br₃), 7.59 (д, ³J = 7.3, 2H), 7.50 (т, ³J = 7.3, 1H), 7.42–7.36 (м, 2H), 7.04 (т, ³J = 7.3, 1H), 6.64 (д, ³J = 7.3, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 166.4 (четв C=N), 147.7 (четв CN), 143.7 (четв), 142.6 (четв), 136.8 (четв), 134.8 (четв), 134.7 (м-C₆H₂Br₃), 133.1 (CH), 133.0 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 125.9 (CH), 124.2 (CH), 120.7 (CH), 120.1 (CH), 116.4 (четв *p*-CBr), 113.6 (четв *o*-CBr).

***N*-(2-адамантилиден)-2,4,6-трихлорфениланилин (1c)**



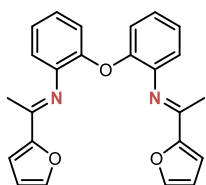
Загрузка: **Ti/SiO₂** (44 мг, 10 мкмоль Ti, 2 мол%), адамантанон (76 мг, 0.51 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-трихлоранилин (123 мг, 0.506 ммоль), гептан (3.5 мл). Время реакции 30 мин. Продукт

выпадает из реакционной смеси, поэтому смесь экстрагировали CH₂Cl₂, отфильтровали катализатор, фильтрат сконцентрировали и закристаллизовали

продукт при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в несколько порций в виде бледно-желтых игольчатых кристаллов. Выход 147 мг (88%); т.пл. $138\text{--}139\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr, cm^{-1}): ν 1667 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.28 (с, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$), 2.90 (с, 1H), 2.26 (с, 1H), 2.15–2.10 (м, 4H), 2.05–1.97 (м, 4H), 1.92–1.82 (м, 4H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 186.8 (четв C=N), 144.3 (четв CN), 128.0 (CH), 127.9 (*p*-CCl), 125.8 (*o*-CCl), 43.1 (C_{Ad}), 39.3 (C_{Ad}), 38.4 (C_{Ad}), 37.7 (C_{Ad}), 36.5 (C_{Ad}), 27.7 (C_{Ad}). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}$, %): C, 58.56 (58.47); H, 5.00 (4.91); N, 4.33 (4.26).

2,2'-оксибис(*N*-(1-(фуран-2-ил)этилиден)анилин) (1d)



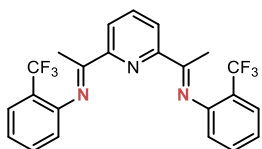
Загрузка: **Ti/SiO₂** (50 мг, 12 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 2-ацетилфуран (127 мг, 1.15 ммоль), 2,2'-оксибис(*N*-сульфиниланилин) (168 мг, 0.575 ммоль), гептан (7.5 мл). Время реакции 30 мин. Продукт был выделен в виде бледно-желтого

порошка путем кристаллизации из гептана. Выход 166 мг (75%); т.пл. $75\text{--}76\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. [99] $74\text{ }^{\circ}\text{C}$). ИК (CHCl_3 , cm^{-1}): ν 1630 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.52 (м, 2H), 7.07–6.92 (м, 6H), 6.87–6.82 (м, 2H), 6.80 (д, $^3J = 3.4$, 2H), 6.49 (дд, $^3J = 3.4$, $^3J = 1.7$, 2H), 1.93 (с, 6H, CH_3).

ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CDCl_3): δ 158.5 (C=N), 153.7 (четв.), 145.6 (четв.), 144.7 (OCH), 141.4 (четв.), 124.4 (CH), 123.5 (CH), 121.8 (CH), 118.6 (CH), 112.9 (CH), 111.7 (CH), 17.0 (CH_3).

N,N'-(1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2-(трифторметил)анилин) (1e)

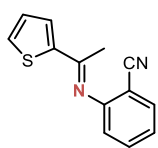


Загрузка: **Ti/SiO₂** (125 мг, 28.8 мкмоль Ti, 5 мол% на карбонильную группу), 2,6-диацетилпиридин (47 мг, 0.29 ммоль), *N*-сульфинил-2-трифторметиланилин (119 мг, 0.574 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 1.5 ч. Реакционная смесь была

отфильтрована в горячем виде, катализатор промыт толуолом. Упаривание фильтрата дало продукт в виде желтых кристаллов. Выход 97 мг (75%); т.пл. $101\text{--}103\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr, cm^{-1}): ν 1645 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.37 (д, $^3J = 7.8$, 2H, 3- и 5- CH_{py}), 7.92 (т, 1H, 4- CH_{py}), 7.69 (д, $^3J = 7.8$, 2H), 7.53 (т, $^3J = 7.6$, 2H), 7.20 (т, $^3J = 7.6$, 2H), 6.82 (д, $^3J = 7.8$, 2H), 2.38 (с, 6H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 168.7 (четв., $\text{C}=\text{N}$), 155.1 (четв. C_{py}), 149.8 (четв. CN), 137.3 (CH), 132.7 (CH), 126.6 (кв, $^3J_{\text{CF}} = 5$, CH), 124.1 (кв, $^1J_{\text{CF}} = 273$, CF_3), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 119.9 (CH), 119.6 (кв, $^2J_{\text{CF}} = 30$, CCF_3), 17.0 (CH_3). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -62.08. **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3$, %): C, 61.45 (61.47); H, 4.03 (3.81); N, 9.35 (9.35).

2-(1-(тиофен-2-ил)этилиденамино)бензонитрил (**1f**)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (35 мг, 8 мкмоль Ti, 1 мол%), 2-ацетилтиофен (107 мг, 0.848 ммоль), *N*-сульфинил-2-аминобензонитрил (131 мг, 0.798 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде бежевых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из смеси гептан/толуол. Выход 145 мг (76%); т.пл. 64–65 °С (лит. [169] 85–87 °С). ИК (KBr, cm^{-1}): ν 2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.62 (д, $^3J = 7.7$, 1H), 7.57–7.50 (м, 3H), 7.15 (т, $^3J = 7.7$, 1H), 7.10 (т, $^3J = 4.4$, 1H), 6.91 (т, $^3J = 8.1$, 1H), 2.28 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 162.8 (четв., $\text{C}=\text{N}$), 153.7 (четв. CN), 145.2 (четв.), 133.6 (CH), 133.1 (CH), 131.4 (CH), 130.0 (CH), 127.8 (CH), 123.8 (CH), 120.9 (CH), 117.3 (четв., $\text{C}\equiv\text{N}$), 103.9 (четв. $\text{CC}\equiv\text{N}$), 18.2 (CH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$, %): C, 68.74 (69.00); H, 4.28 (4.45); N, 12.52 (12.38).

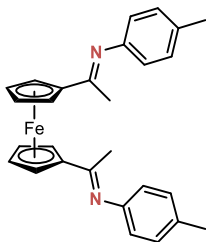
2-(1-(тиофен-2-ил)этилиденамино)бензонитрил (**1f**)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (105 мг, 24.1 мкмоль Ti, 3 мол%), бензофенон (145 мг, 0.804 ммоль), ди-*трет*-бутилсульфодиимин (140 мг, 0.804 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 3 ч. Продукт выделен в виде бледно-желтого масла путём упаривания растворителя. Выход 155 мг (81%).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.56–7.50 (м, 2H), 7.42–7.36 (м, 3H), 7.33–7.24 (м, 3H), 7.23–7.17 (м, 2H), 1.18 (с, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

1,1'-бис[(4-метилфенилимино)этил]ферроцен (2a)



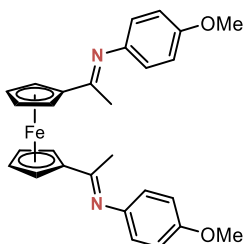
Загрузка: **Ti/SiO₂** (200 мг, 46 мкмоль Ti, 1 мол.% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (620 мг, 2.30 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (729 мг, 4.76 ммоль), толуол (20 мл). Время реакции 30 мин. Продукт выделен в виде крупных оранжевых кристаллов путём перекристаллизации из

небольшого количества кипящего ацетона. Выход 933 мг (90%); т.пл. 142–143 °С (лит. [99] 136–137 °С). ИК (KBr, см⁻¹): ν 1626 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.08 (д, ³*J* = 8.0, 4H, *Tol*), 6.64 (д, 4H, *Tol*), 4.77 (т, ^{3,4}*J* = 2.0, 4H, *Cp*), 4.44 (т, 4H, *Cp*), 2.31 (с, 6H, C₆H₄CH₃), 2.11 (с, 6H, C(CH₃)=N).

ЯМР ¹³C {¹H} (126 МГц, CDCl₃): δ 167.0 (четв C=N), 149.1 (четв CN), 132.5 (четв CC), 129.5 (CH, C₆H₄), 119.8 (CH, C₆H₄), 85.4 (четв, *Cp*), 71.9 (CH, *Cp*), 69.6 (CH, *Cp*), 21.0 (CH₃), 18.2 (C(CH₃)=N).

1,1'-бис[(4-метоксифенилимино)этил]ферроцен (2b)

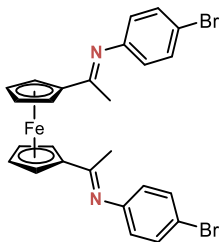


Загрузка: **Ti/SiO₂** (117 мг, 27 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (364 мг, 1.35 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (513 мг, 3.03 ммоль), толуол (15 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен в виде светло-оранжевого порошка путём

перекристаллизации из горячего толуола. Выход 604 мг (93%); т.пл. 177–178 °С (лит. 177–179 °С [129], 182–184 °С [128]). ИК (KBr, см⁻¹): ν 1623 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 6.85 (д, ³*J* = 8.9, 4H, C₆H₄), 6.70 (д, ³*J* = 8.9, 4H, C₆H₄), 4.78 (т, ^{3,4}*J* = 1.9, 4H, *Cp*), 4.45 (т, 4H, *Cp*), 3.80 (с, 6H, OCH₃), 2.15 (с, 6H, C(CH₃)=N). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 167.2 (четв C=N), 155.8 (четв CO), 144.9 (четв CN), 121.1 (CH, C₆H₄), 114.3 (CH, C₆H₄), 85.5 (четв., *Cp*), 71.9 (CH, *Cp*), 69.6 (CH, *Cp*), 55.6 (OCH₃), 18.2 (C(CH₃)=N). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₈FeN₂O₂, %): C, 70.14 (70.01); H, 5.96 (5.88); N, 5.64 (5.83).

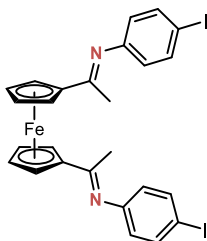
1,1'-бис[(4-бромфенилимино)этил]ферроцен (2с)



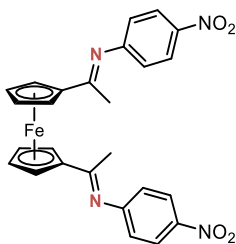
Загрузка: **Ti/SiO₂** (31 мг, 7 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (96 мг, 0.36 ммоль), *N*-сульфинил-4-броманилин (157 мг, 0.71 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 1.5 ч. Продукт выделен в виде темно-оранжевого порошка в несколько порций путём перекристаллизации из толуола. Выход 159 мг (77%); т.пл. 164–165 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1627 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.40 (д, ³*J* = 8.6, 4H, C₆H₄), 6.62 (д, 4H, C₆H₄), 4.77 (т, ^{3,4}*J* = 2.0, 4H, Cp), 4.48 (т, 4H, Cp), 2.11 (с, 6H, CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 167.7 (четв., C=N), 150.7 (четв., CN), 132.0 (CH, C₆H₄), 121.6 (CH, C₆H₄), 116.2 (четв., CBr), 84.9 (четв., Cp), 72.1 (CH, Cp), 69.8 (CH, Cp), 18.3 (CH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₂₂Br₂FeN₂, %): C, 54.20 (54.02); H, 3.89 (3.84); N, 4.85 (4.85).

1,1'-бис[(4-иодфенилимино)этил]ферроцен (2d)



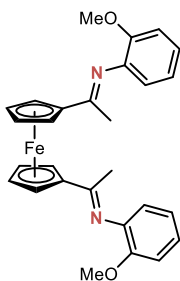
Загрузка: **Ti/SiO₂** (36 мг, 8.3 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (112 мг, 0.414 ммоль), *N*-сульфинил-4-иоданилин (219 мг, 0.83 ммоль), толуол (5.5 мл). Время реакции 3 ч. Продукт выделен в виде темно-красного порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход 200 мг (72%); т.пл. 137–138 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1623 (C=N). **ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃): δ 7.58 (д, ³*J* = 8.6, 4H, C₆H₄), 6.51 (д, 4H, C₆H₄), 4.76 (т, ^{3,4}*J* = 1.9, 4H, Cp), 4.47 (т, 4H, Cp), 2.11 (с, 6H, CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 167.6 (четв., C=N), 151.3 (четв., CN), 138.0 (CH, C₆H₄), 122.1 (CH, C₆H₄), 86.7 (четв., Cp), 84.8 (четв., Cp), 72.1 (CH, Cp), 69.8 (CH, Cp), 18.3 (CH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₂₂I₂FeN₂, %): C, 46.65 (46.46); H, 3.58 (3.30); N, 4.12 (4.17).

1,1'-бис[(4-нитрофенилимино)этил]ферроцен (2e)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (45 мг, 10 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (140 мг, 0.52 ммоль), *N*-сульфинил-4-нитроанилин (200 мг, 1.1 ммоль), толуол (7 мл). Время реакции 4 ч. Конверсия ~85% (ИК).

Продукт выделен в виде темно-оранжевого порошка путем перекристаллизации из горячего толуола. Выход 113 мг (43%); т.пл. >190 °С (разл.) (лит. [129] 212–214 °С). ИК (KBr, см⁻¹): ν 1635 (C=N), 1586 (асимм. NO₂), 1335 (симм. NO₂).

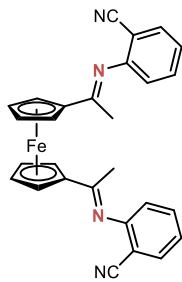
ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 8.17 (д, ³*J* = 8.5, 4H, C₆H₄), 6.83 (д, 4H, C₆H₄), 4.80 (с, 4H, Cp), 4.55 (с, 4H, Cp), 2.13 (с, 6H, C(CH₃)=N). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 167.9 (C=N), 157.7 (четв CN), 143.6 (четв CNO₂), 125.1 (CH, C₆H₄), 119.7 (CH, C₆H₄), 83.8 (четв Cp), 72.4 (CH, Cp), 70.0 (CH, Cp), 18.6 (C(CH₃)=N). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₈FeN₂O₂, %): C, 60.52 (61.19); H, 4.45 (4.35); N, 10.86 (10.98).

1,1'-бис[(2-метоксифенилимино)этил]ферроцен (2f)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (52 мг, 12 мкмоль Ti, 1 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (162 мг, 0.6 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (216 мг, 1.28 ммоль), толуол (8 мл). Время реакции 3 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход

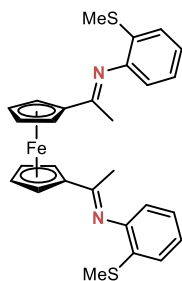
220 мг (76%); т.пл. 136–138 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1626 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.04 (т, ³*J* = 8.0, 2H, C₆H₄), 6.94–6.90 (м, 4H, C₆H₄), 6.73 (д, ³*J* = 8.0, 2H, C₆H₄), 4.87 (т, ^{3,4}*J* = 1.9, 4H, Cp), 4.51 (т, 4H, Cp), 3.82 (с, 6H, OCH₃), 2.05 (с, 6H, C(CH₃)=N). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 168.8 (четв., C=N), 149.1 (четв.), 140.8 (четв.), 124.0 (CH, C₆H₄), 121.0 (CH, C₆H₄), 111.4 (CH, C₆H₄), 84.7 (четв., Cp), 72.5 (CH, Cp), 69.8 (CH, Cp), 55.5 (OCH₃), 18.6 (C(CH₃)=N). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₈FeN₂O₂, %): C, 69.73 (70.01); H, 5.76 (5.88); N, 5.64 (5.83).

1,1'-бис[(2-цианофенилимино)этил]ферроцен (2g)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (72 мг, 17 мкмоль Ti, 2 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (112 мг, 0.414 ммоль), *N*-сульфинил-2-аминобензонитрил (139 мг, 0.85 ммоль), толуол (5.5 мл). Время реакции 30 мин. Продукт выделен в несколько порций в виде красного порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 138 мг (71%); т.пл. 180–182 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 2221 (C≡N), 1625 (C=N).

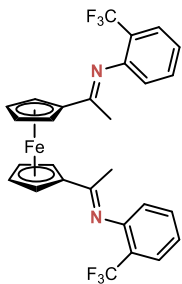
ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.24 (т, ³*J* = 7.6, 2H, C₆H₄), 6.99 (тд, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 1.3, 2H, C₆H₄), 6.53–6.61 (м, 4H, C₆H₄), 5.08 (т, ^{3,4}*J* = 1.9, 4H, Cp), 4.68 (т, 4H, Cp), 1.92 (с, 6H, CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 170.5 (четв., C=N), 155.1 (четв., CN), 133.6 (CH, C₆H₄), 133.1 (CH, C₆H₄), 123.3 (CH, C₆H₄), 120.7 (CH, C₆H₄), 117.9 (четв., C≡N), 103.2 (четв., CC≡N), 83.8 (четв., Cp), 73.5 (CH, Cp), 70.2 (CH, Cp), 18.9 (CH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₂FeN₄, %): C, 71.65 (71.50); H, 4.85 (4.71); N, 11.67 (11.91).

1,1'-бис[(2-(метилтио)фенилимино)этил]ферроцен (2h)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (64 мг, 15 мкмоль Ti, 2 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (99 мг, 0.37 ммоль), *N*-сульфинил-2-(метилтио)анилин (136 мг, 0.74 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 2.5 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде оранжевого порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 152 мг (81%); т.пл. 208–210 °С (разл.). ИК (KBr, см⁻¹): ν 1627 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.20 (дд, ³*J* = 7.4, ⁴*J* = 1.7, 2H, C₆H₄), 7.13–7.04 (м, 4H, C₆H₄), 6.62 (дд, ³*J* = 7.3, ⁴*J* = 1.7, 2H, C₆H₄), 4.93 (т, ^{3,4}*J* = 1.9, 4H, Cp), 4.59 (т, 4H, Cp), 2.45 (с, 6H, SCH₃), 2.09 (с, 6H, C(CH₃)=N). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 168.6 (C=N), 148.8 (четв CN), 128.2 (четв CS), 125.0 (CH, C₆H₄), 124.9 (CH, C₆H₄), 123.7 (CH, C₆H₄), 118.9 (CH, C₆H₄), 84.4 (четв Cp), 72.8 (CH, Cp), 69.6 (CH, Cp), 18.3 (C(CH₃)=N), 14.7 (SCH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₈FeN₂S₂, %): C, 65.71 (65.62); H, 5.53 (5.51); N, 5.23 (5.47).

1,1'-бис[(2-трифторметилфенилимино)этил]ферроцен (2i)

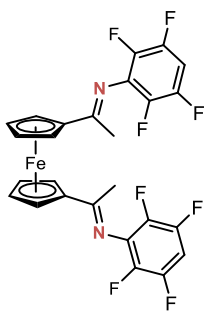


Загрузка: **Ti/SiO₂** (81 мг, 19 мкмоль Ti, 3 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (84 мг, 0.31 ммоль), *N*-сульфинил-2-трифторметиланилин (149 мг, 0.72 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 2 ч, конверсия ~90% (ИК). Продукт

выделен в виде оранжевого порошка путем растирания в гептане, декантации и последующего промывания гептаном. Выход 115 мг (65%); т.пл. 142–144 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1640 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.63 (д, ³J = 7.6, 2H, C₆H₄), 7.45 (т, ³J = 7.5, ⁴J = 1.3, 2H, C₆H₄), 7.12 (т, ³J = 7.5, ⁴J = 1.3, 2H, C₆H₄), 6.70 (д, ³J = 8.0, 2H, C₆H₄), 4.84 (т, ^{3,4}J = 1.9, 4H, Cp), 4.54 (т, 4H, Cp), 2.09 (с, 6H, CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 168.5 (четв., C=N), 150.3 (четв., CN), 132.6 (CH, C₆H₄), 126.5 (кв, ³J_{C-F} = 5.1, CH, C₆H₄), 124.3 (кв, ¹J_{C-F} = 273, четв. CF₃), 122.8 (CH, C₆H₄), 120.6 (CH, C₆H₄), 119.8 (кв, ²J_{C-F} = 30.1, четв., CCF₃), 84.5 (четв., Cp), 72.6 (CH, Cp), 69.6 (CH, Cp), 18.8 (CH₃). **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃): δ -61.59. **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₈H₂₂F₆FeN₂, %): C, 60.36 (60.45); H, 3.88 (3.99); N, 4.90 (5.04).

1,1'-бис[(2,3,5,6-тетрафторфенилимино)этил]ферроцен (2j)



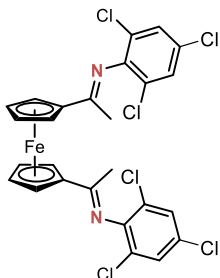
Загрузка: **Ti/SiO₂** (57 мг, 13 мкмоль Ti, 3 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (59 мг, 0.22 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (102 мг, 0.48 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде темно-красного порошка путем перекристаллизации из толуола и двукратного промывания

гептаном. Выход 79 мг (64%); т.пл. 139–141 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1620 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 6.78 (тт, ³J_{HF} = 10.0, ⁴J_{HF} = 7.2, 2H, C₆F₄H), 4.87 (т, ^{3,4}J = 2.0, 4H, Cp), 4.57 (т, 4H, Cp), 2.17 (с, 6H, CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 174.8 (четв., C=N), 146.4 (дддд, ¹J_{C-F} = 248, ²J_{C-F} ≈ ³J_{C-F} ≈ 12.5, ⁴J_{C-F} = 4, четв. CF), 137.6 (дддд, ¹J_{C-F} = 243, ⁴J_{C-F} = 14.5, ³J_{C-F} ≈ ⁴J_{C-F} ≈ 4, четв. CF), 131.2 (тт, ²J_{C-F} = 13, ³J_{C-F} = 2.3 четв., CN), 99.6 (т, ²J_{C-F} = 22.9, CH, CHF₄), 83.1 (четв., Cp), 73.6 (CH,

Cp), 70.7 (CH, *Cp*), 19.7 (CH₃). ЯМР ¹⁹F {¹H} (376.5 МГц, CDCl₃): δ -140.19 (дд, ³J_{FF} = 22.0, ⁵J_{FF} = 11.0, 4F); -152.68 (дд, 4F). Элементный анализ – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₁₆F₈FeN₂, %): C, 54.99 (55.34); H, 3.80 (2.86); N, 4.75 (4.96).

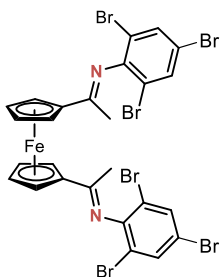
1,1'-бис[(2,4,6-трихлорфенилимино)этил]ферроцен (2k)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (82 мг, 19 мкмоль Ti, 3 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (85 мг, 0.31 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-трихлоранилин (155 мг, 0.64 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 1.5 ч, конверсия 90%. Продукт выделен в виде светло-красного порошка в несколько порций путем перекристаллизации из толуола.. Выход 91 мг (46%); т.пл. 186–188 °С. ИК (KBr, см⁻¹): ν 1631 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.35 (с, 4H, C₆H₂Cl₃), 4.93 (т, ^{3,4}J = 1.8, 4H, *Cp*), 4.61 (т, 4H, *Cp*), 2.05 (с, 6H, CH₃). ЯМР ¹³C {¹H} (100 МГц, CDCl₃): δ 172.3 (четв., C=N), 144.8 (четв., CN), 128.2 (CH, C₆H₂Cl₃), 125.2 (четв., *o*-CCl), 83.5 (четв., *Cp*), 73.3 (CH, *Cp*), 70.1 (CH, *Cp*), 19.6 (CH₃). Сигнал *n*-CCl перекрывается с сигналом при 128.1 м.д. Элементный анализ – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₁₈Cl₆FeN₂, %): C, 49.98 (49.81); H, 2.95 (2.89); N, 4.39 (4.47).

1,1'-бис[(2,4,6-трибромфенилимино)этил]ферроцен (2l)



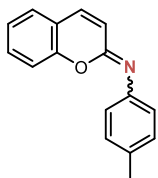
Загрузка: **Ti/SiO₂** (130 мг, 30 мкмоль Ti, 5 мол.% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (82 мг, 0.3 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (248 мг, 0.66 ммоль), толуол (4 мл). Через 2 ч кипячения в реакционную смесь добавлена дополнительная порция *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилина (~30 мг, ~80 мкмоль), далее смесь кипятилась ещё 2 ч. Суммарное время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде светло-красного порошка путем растирания в гептане с последующей перекристаллизацией из смеси гептан/толуол. Выход 148 мг (55%); т.пл. 225–227 °С (разл.). ИК (KBr, см⁻¹): ν 1626 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.69 (с, 4H, C₆H₂Br₃), 4.96 (т, ^{3,4}J = 1.9, 4H, *Cp*), 4.67 (т, 4H, *Cp*), 2.04 (с, 6H, CH₃). ЯМР ¹³C {¹H} (100 МГц, CDCl₃): δ 172.0 (четв.,

C=N), 147.7 (четв., CN), 134.4 (CH, C₆H₂Br₃), 115.7 (четв., *n*-CBr), 114.3 (четв., *o*-CBr), 83.7 (четв., Cp), 73.3 (CH, Cp), 70.0 (CH, Cp), 19.8 (CH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₆H₁₈Br₆FeN₂, %): C, 34.70 (34.94); H, 2.00 (2.03); N, 3.01 (3.13).

3.5.1.2. Синтез имидаатов

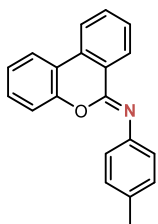
N-(*p*-толил)-2*H*-хромен-2-имин (3a)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (60 мг, 14 мкмоль Ti), кумарин (40 мг, 0.27 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (51 мг, 0.33 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде желто-оранжевого порошка путем растирания в петролейном эфире, декантации и последующего промывания петролейным эфиром. Он представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров с содержанием минорного изомера ~30%. Выход 50 мг (78%); т.пл. 71–72 °С. **ИК**: ν 1638 (C=N). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для C₁₆H₁₄NO⁺ [M+H]⁺ 236.1070; найдено 236.1069.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 7.45–7.00 (м, 9H), 6.51 и 6.36 (2 д, ⁴*J* = 9.9, 1H в сумме), 2.36 и 2.34 (2 с, 3H в сумме). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃). Основной изомер: δ 153.3 (четв), 149.7 (четв), 143.2 (четв), 134.8 (CH), 133.7 (четв), 130.5 (CH), 129.4 (CH), 127.4 (CH), 123.9 (CH), 123.2 (CH), 121.8 (CH), 120.0 (четв), 116.0 (CH), 21.2 (CH₃). Минорный изомер: δ 155.5 (четв), 150.2 (четв), 144.5 (четв), 136.3 (CH), 133.1 (четв), 131.4 (CH), 130.0 (CH), 127.5 (CH), 123.6 (CH), 121.5 (CH), 119.5 (четв), 116.5 (CH), 112.6 (CH), 21.0 (CH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₁₆H₁₃NO, %): C, 81.59 (81.68); H, 5.91 (5.57); N, 5.68 (5.95).

(*Z*)-*N*-(*p*-толил)-6*H*-бензо[с]хромен-6-имин (3b)

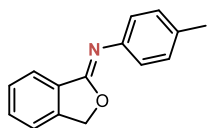


Загрузка: **Ti/SiO₂** (84 мг, 19 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (76 мг, 0.39 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (63 мг, 0.41 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде бежевого порошка путем растирания в гептане, декантации и

последующего промывания гептаном. Выход 107 мг (96%); т.пл. 104–105 °С. **ИК:** ν 1643 (C=N). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для $C_{20}H_{16}NO^+$ $[M+H]^+$ 286.1226; найдено 286.1226.

ЯМР 1H (400.1 МГц, $CDCl_3$): δ 8.51 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.97 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.94 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.63 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.48 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.32 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.24–7.17 (м, 5H), 7.09 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 2.39 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$** (100.6 МГц, $CDCl_3$): δ 151.2 (четв), 148.3 (четв), 143.7 (четв), 133.4 (четв), 132.3 (CH), 131.4 (четв), 129.9 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 128.6 (CH), 124.9 (четв), 123.8 (CH), 123.2 (CH), 122.7 (CH), 121.4 (CH), 118.7 (четв), 117.0 (CH), 21.2 (CH_3).

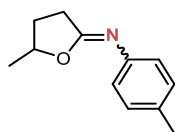
(Z)-N-(p-толил)изобензофуран-1(3H)-имин (3e)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (77 мг, 18 мкмоль Ti), фталид (48 мг, 0.35 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (54 мг, 0.35 ммоль), толуол (2.5 мл). Время реакции 20 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде бежевых кристаллов путем перекристаллизации из толуола. Выход 73 мг (92%); т.пл. 119–120 °С. **ИК:** ν 1669 (C=N). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для $C_{15}H_{14}NO^+$ $[M+H]^+$ 224.1070; найдено 224.1066.

ЯМР 1H (400.1 МГц, $CDCl_3$): δ 7.99 (д, $^3J = 7.4$, 1H), 7.57 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.50 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.41 (д, $^3J = 7.3$, 1H), 7.22 (д, $^3J = 7.9$, 2H), 7.16 (д, $^3J = 7.9$, 2H), 5.39 (с, 2H, CH_2), 2.35 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$** (100.6 МГц, $CDCl_3$): δ 159.2 (четв C=N), 144.2 (четв), 143.3 (четв), 133.6 (четв), 131.9 (CH), 130.9 (четв), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 124.1 (CH), 123.2 (CH), 121.5 (CH), 72.9 (CH_2), 21.1 (CH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $C_{15}H_{13}NO$, %): C, 80.64 (80.69); H, 5.77 (5.87); N, 6.29 (6.27).

5-метил-N-(p-толил)дигидрофуран-2(3H)-имин (3f)

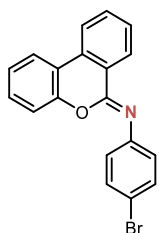


Загрузка: **Ti/SiO₂** (154 мг, 35 мкмоль Ti), γ -валеролактон (71 мг, 0.71 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (126 мг, 0.83 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 24 ч. Продукт выделен в виде желтого масла путем вакуумной перегонки и содержит в качестве примеси ~10% TolNH₂, однако такой чистоты достаточно для однозначной спектральной

характеризации. При попытке колоночной хроматографии наблюдается гидролиз даже при использовании элюента, содержащего NEt_3 . **ИК** (CHCl_3): ν 1691 ($\text{C}=\text{N}$, ушир.). Продукт представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров с содержанием минорного изомера ~40%.

ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.10–7.07 (м, 2H, C_6H_4), 7.02 и 6.76 (2 дублета, $^3J = 8.2$, 2H в сумме, C_6H_4), 4.67–4.65 (м, 1H, OCHMe), 2.81–2.76 и 2.57–2.47 (2 мультиплета, 2H в сумме, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{NTol})$), 2.30 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 2.30–2.20 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{NTol})$), 1.83–1.65 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{NTol})$), 1.43 и 1.36 (2 дублета, $^3J = 6.2$, 3H в сумме, OCHMe). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100.6 МГц, CDCl_3). Основной изомер: δ 163.3 (четв $\text{C}=\text{N}$), 144.5 (четв CN), 133.0 (четв *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.3 (CH_{Ar}), 122.9 (CH_{Ar}), 79.9 (OCH), 30.8 (CH_2), 30.4 (CH_2), 21.0 (2х CH_3). Минорный изомер: δ 168.5 (четв $\text{C}=\text{N}$), 146.6 (четв CN), 132.6 (четв *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.6 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 77.6 (OCH), 31.1 (CH_2), 26.1 (CH_2), 20.9 (CH_3), 20.8 (CH_3).

(*Z*)-*N*-(4-бромфенил)-6*H*-бензо[с]хромен-6-имин (3g)

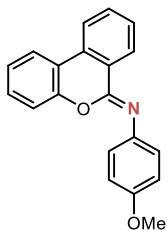


Загрузка: **Ti/SiO₂** (77 мг, 18 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (70 мг, 0.36 ммоль), *N*-сульфинил-4-броманилин (85 мг, 0.39 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде желтого порошка путем растирания в гептане, декантации и последующего

промывания гептаном. Выход 121 мг (98%); т.пл. 146–147 °С. **ИК**: ν 1654 ($\text{C}=\text{N}$).

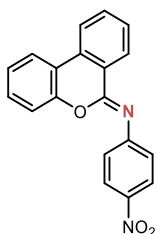
HRMS (электрораспыление): расчетное m/z для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrNO}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 350.0175; найдено 350.0171.

ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 8.49 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.00 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.96 (д, $^3J = 7.8$, 1H), 7.66 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.52–7.47 (м, 3H), 7.34 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.22 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.15 (д, $^3J = 7.8$, 2H), 7.07 (д, $^3J = 8.2$, 1H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100.6 МГц, CDCl_3): δ 151.0 (четв), 149.1 (четв), 145.6 (четв), 132.7 (CH), 131.8 (CH), 131.6 (четв), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 124.9 (CH), 124.4 (четв), 124.1 (CH), 122.8 (CH), 121.5 (CH), 118.6 (четв), 117.0 (CH), 116.8 (четв).

(Z)-N-(4-метоксифенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3h)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (60 мг, 14 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (54 мг, 0.28 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (48 мг, 0.28 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде бежевого порошка путем перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 78 мг (94%); т.пл. 99–101 °С. **ИК:** ν 1653 (C=N). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для C₂₀H₁₆NO₂⁺ [M+H]⁺ 302.1176; найдено 302.1172.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.51 (д, ³ J = 8.0, 1H), 7.99 (д, ³ J = 8.2, 1H), 7.96 (д, ³ J = 8.0, 1H), 7.64 (т, ³ J = 7.6, 1H), 7.49 (т, ³ J = 7.6, 1H), 7.37–7.32 (м, 3H), 7.21 (т, ³ J = 7.6, 1H), 7.13 (д, ³ J = 8.2, 1H), 6.95 (д, ³ J = 8.7, 2H), 3.85 (с, 3H, OCH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 156.4 (четв COMe), 151.2 (четв), 147.8 (четв), 139.2 (четв), 132.2 (CH), 131.3 (четв), 129.8 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 125.0 (четв), 124.9 (CH), 123.8 (CH), 122.7 (CH), 121.4 (CH), 118.7 (четв), 116.9 (CH), 114.0 (CH), 55.6 (OCH₃).

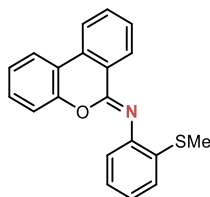
(Z)-N-(4-нитрофенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3i)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (60 мг, 14 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (54 мг, 0.28 ммоль), *N*-сульфинил-4-нитроанилин (53 мг, 0.29 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 4 ч. По причине выпадения продукта из реакционной смеси ее экстрагировали CH₂Cl₂ (10 мл). Продукт выделен в виде ярко-оранжевого порошка путем перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 71 мг (82%); т.пл. 197–198 °С. **ИК:** ν 1638 (C=N), 1572 (асимм. NO₂), 1332 (симм. NO₂). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для C₁₉H₁₃N₂O₃⁺ [M+H]⁺ 317.0921; найдено 317.0919.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.50 (д, ³ J = 7.6, 1H), 8.27 (д, ³ J = 8.9, 2H), 8.06 (д, ³ J = 8.0, 1H), 8.01 (д, ³ J = 8.0, 1H), 7.73 (т, ³ J = 8.0, 1H), 7.55 (т, ³ J = 8.0, 1H), 7.38 (т, ³ J = 8.0, 1H), 7.30–7.25 (м, 3H), 7.07 (д, ³ J = 8.3, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 153.6 (четв), 150.7 (четв), 150.2 (четв), 143.8 (четв), 133.3 (CH), 131.9

(четв), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 124.9 (CH), 124.5 (CH), 123.6 (четв), 123.2 (CH), 122.9 (CH), 121.7 (CH), 118.5 (четв), 117.0 (CH).

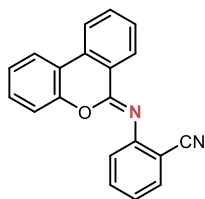
(Z)-N-(2-(метилтио)фенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3j)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (74 мг, 17 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (67 мг, 0.34 ммоль), *N*-сульфинил-2-метилтиоанилин (63 мг, 0.34 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 6 ч. Продукт выделен в виде красных кристаллов путем перекристаллизации из толуола. Выход 76 мг (70%); т.пл. 148–150 °С. **ИК**: ν 1641 (C=N). **HRMS (электрораспыление)**: расчетное m/z для C₂₀H₁₆NOS⁺ [M+H]⁺ 318.0947; найдено 318.0952.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.63 (д, ³*J* = 8.0, 1H), 8.00 (д, ³*J* = 8.0, 1H), 7.96 (д, ³*J* = 8.0, 1H), 7.66 (т, ³*J* = 7.6, 1H), 7.52 (т, ³*J* = 7.6, 1H), 7.34–7.25 (м, 3H), 7.23–7.14 (м, 3H), 7.08 (д, ³*J* = 8.2, 1H), 2.45 (с, 3H, SCH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 151.1 (четв), 149.1 (четв), 143.7 (четв), 132.8 (четв), 132.6 (CH), 131.6 (четв), 129.9 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 125.0 (CH), 124.9 (CH), 124.5 (четв), 124.4 (CH), 123.9 (CH), 122.7 (CH), 121.8 (CH), 121.4 (CH), 118.7 (четв), 117.1 (CH), 15.1 (SCH₃).

(Z)-2-((6H-бензо[с]хромен-6-илиден)амино)бензонитрил (3k)

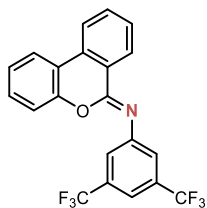


Загрузка: **Ti/SiO₂** (121 мг, 28 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (109 мг, 0.56 ммоль), *N*-сульфинил-2-аминобензонитрил (91 мг, 0.55 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 12 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде бледно-оранжевых кристаллов путем перекристаллизации из толуола. Выход 144 мг (87%); т.пл. 136–137 °С. **ИК**: ν 2225 (C≡N), 1647 (C=N). **HRMS (электрораспыление)**: расчетное m/z для C₂₀H₁₃N₂O⁺ [M+H]⁺ 297.1022; найдено 297.1022.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.61 (д, ³*J* = 8.0, 1H), 8.06 (д, ³*J* = 8.2, 1H), 8.00 (д, ³*J* = 8.0, 1H), 7.74–7.68 (м, 2H), 7.61–7.53 (м, 2H), 7.41–7.34 (м, 2H), 7.28–7.24 (м, 1H), 7.20 (т, ³*J* = 7.6, 1H), 7.09 (д, ³*J* = 8.2, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 150.7 (четв), 150.6 (четв), 150.3 (четв), 133.3 (CH), 133.2 (CH), 133.1 (CH), 131.8 (четв), 130.1 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 124.4 (CH), 123.8 (CH), 123.6 (четв),

123.2 (CH), 122.9 (CH), 121.5 (CH), 118.6 (четв), 118.1 (четв), 117.0 (CH), 107.1 (четв).

(Z)-N-(3,5-бис(трифторметил)фенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3l)

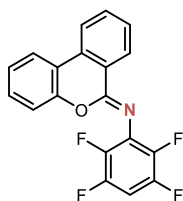


Загрузка: **Ti/SiO₂** (92 мг, 21 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (83 мг, 0.42 ммоль), *N*-сульфинил-3,5-бис(трифторметил)анилин (116 мг, 0.42 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде коричневых кристаллов путем

растирания в гептане, декантации и последующего промывания гептаном. Выход 126 мг (73%); т.пл. 133–134 °С. **ИК:** ν 1645 (C=N). **HRMS (электрораспыление):** расчетное m/z для $C_{21}H_{12}F_6NO^+$ $[M+H]^+$ 408.0818; найдено 408.0815.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.50 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.04 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.00 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.73 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.71 (с, 2H, *o*-C₆H₃(CF₃)₂), 7.65 (с, 1H, *n*-C₆H₃(CF₃)₂), 7.54 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.38 (т, $^3J = 8.0$, 1H), 7.27 (т, $^3J = 8.0$, 1H), 7.06 (д, $^3J = 8.2$, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 150.8 (четв), 150.6 (четв), 148.1 (четв), 133.3 (CH), 132.0 (кв, $^2J_{CF} = 33.0$, четв CCF₃), 131.8 (четв), 130.3 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 124.5 (CH), 123.7 (кв, $^1J_{CF} = 272$, CF₃), 123.6 (четв), 123.6 (м, *o*-C₆H₃(CF₃)₂), 122.9 (CH), 121.7 (CH), 118.6 (четв), 117.2 (септ, $^3J_{CF} \approx 4$, *n*-C₆H₃(CF₃)₂), 117.0 (CH). **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃): δ -62.84.

(Z)-N-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3m)



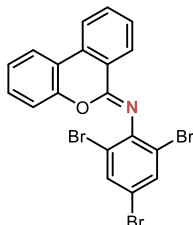
Загрузка: **Ti/SiO₂** (50 мг, 12 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (47 мг, 0.24 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (60 мг, 0.28 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 6 ч. Продукт выделен в виде грязно-белого порошка путем растирания в гептане,

декантации и последующего промывания гептаном. Выход 59 мг (72%); т.пл. 165–166 °С. **ИК:** ν 1658 (C=N). **HRMS (электрораспыление):** расчетное m/z для $C_{19}H_{10}F_4NO^+$ $[M+H]^+$ 344.0693; найдено 344.0689.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 8.57 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.05 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.00 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.74 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.55 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.37 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.27 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.11 (д, $^3J = 8.2$, 1H), 6.84 (тт, $^3J_{HF} = 10.0$, $^4J_{HF} = 7.0$, 1H, C₆F₄H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 153.2 (четв), 150.5 (четв), 146.3 (д, $^1J_{CF} \approx 245$,

четв CF), 139.8 (д, $^1J_{CF} \approx 245$, четв CF), 133.6 (CH), 131.9 (четв), 130.3 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 124.6 (CH), 123.0 (четв), 122.9 (CH), 121.6 (CH), 118.5 (четв), 117.2 (CH), 99.7 (т, $^2J_{CF} = 24$, $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$); четв C–N не наблюдается. **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ –141.10 (дд, $^{3,5}J_{FF} = 11$, 2F), –149.80 (дд, $^{3,5}J_{FF} = 11$, 2F).

(Z)-N-(2,4,6-трибромфенил)-6H-бензо[с]хромен-6-имин (3n)

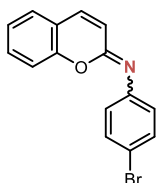


Загрузка: **Ti/SiO₂** (78 мг, 18 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (71 мг, 0.36 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (135 мг, 0.36 ммоль), толуол (2 мл). Время реакции 24 ч. Продукт

выделен в виде желто-оранжевых кристаллов путем растирания в гептане с последующей перекристаллизацией из толуола. Выход 127 мг (70%); т.пл. 187–189 °С. **ИК:** ν 1653 (C=N). **HRMS (электрораспыление):** расчетное m/z для $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{NO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ 505.8385; найдено 505.8387.

ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 8.61 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.07 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 8.01 (д, $^3J = 8.0$, 1H), 7.75 (т, $^3J = 8.0$, 1H), 7.74 (с, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$), 7.57 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 7.36 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.26 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.08 (д, $^3J = 8.3$, 1H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100.6 МГц, CDCl_3): δ 151.1 (четв), 150.7 (четв), 145.1 (четв), 134.2 (CH), 133.5 (четв), 132.0 (четв), 130.2 (CH), 129.2 (2хCH), 124.4 (CH), 123.0 (четв), 122.8 (CH), 121.6 (CH), 118.5 (четв), 117.3 (CH), 117.1 (CH), 115.7 (четв).

N-(4-бромфенил)-2H-хромен-2-имин (3p)



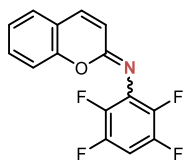
Загрузка: **Ti/SiO₂** (42 мг, 10 мкмоль Ti), кумарин (28 мг, 0.19 ммоль), *N*-сульфинил-4-броманилин (52 мг, 0.24 ммоль), толуол (1 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде желтого порошка путем растирания в гептане, декантации и последующего

промывания гептаном. Он представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров с содержанием минорного изомера ~20%. Выход 55 мг (96%); т.пл. 117–118 °С. **ИК:** ν 1650 (C=N). **HRMS (электрораспыление):** расчетное m/z для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrNO}^+ [\text{M}+\text{H}]^+$ 300.0019; найдено 300.0015.

ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.50–6.80 (м, 9H), 6.51 и 6.31 (2 д, $^4J = 9.7$ и 9.8, 1H в сумме). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100.6 МГц, CDCl_3). Основной изомер: δ 153.2 (четв), 150.3 (четв), 145.2 (четв), 135.5 (CH), 131.6 (CH), 130.8 (CH), 127.5 (CH), 124.9

(CH), 124.2 (CH), 121.4 (CH), 119.9 (четв), 117.0 (четв), 116.0 (CH). Минорный изомер (сигналы от четвертичных атомов C не наблюдаются): δ 137.2, 132.5, 131.8, 127.6, 123.9, 123.5, 116.6, 112.2.

***N*-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-2*H*-хромен-2-имин (3q)**

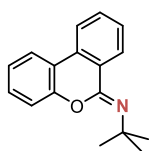


Загрузка: **Ti/SiO₂** (71 мг, 16 мкмоль Ti), кумарин (48 мг, 0.33 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (81 мг, 0.38 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен

в виде бледно-желто-оранжевого порошка путем растирания в гептане, декантации и последующего промывания гептаном. Он представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров с содержанием минорного изомера ~10% (по данным ¹⁹F ЯМР). В спектрах ¹H и ¹³C удалось идентифицировать лишь основной изомер. Выход 92 мг (85%); т.пл. 122–124 °С. **ИК:** ν 1655 (C=N). **HRMS (электрораспыление):** расчетное m/z для C₁₅H₈F₄NO⁺ [M+H]⁺ 294.0537; найдено 294.0534.

ЯМР ¹H (400.1 МГц, CDCl₃). Основной изомер: δ 7.43–7.37 (м, 3H), 7.21 (т, ³*J* = 7.5, 1H), 7.09 (д, ³*J* = 8.2, 1H), 6.81 (тт, ³*J*_{HF} = 10.0, ⁴*J*_{HF} = 7.3, 1H, C₆F₄H), 6.89 (д, ³*J* = 9.5, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100.6 МГц, CDCl₃). Основной изомер: δ 154.1 (четв), 152.9 (четв), 146.2 (д, ¹*J*_{CF} ≈ 245, четв CF), 139.7 (д, ¹*J*_{CF} ≈ 245, четв CF), 137.4 (CH), 131.3 (CH), 127.9 (CH), 124.7 (CH), 119.8 (CH), 119.5 (четв), 116.3 (CH), 99.8 (т, ²*J*_{CF} ≈ 23, *p*-C₆F₄H); четв C–N не наблюдается. **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃). Основной изомер: δ –141.00 (дд, ^{3,5}*J*_{FF} = 11, 2F), –149.52 (дд, ^{3,5}*J*_{FF} = 11, 2F). Минорный изомер: δ –139.95 (дд, ^{3,5}*J*_{FF} = 11, 2F), –151.40 (дд, ^{3,5}*J*_{FF} = 11, 2F).

(*Z*)-*N*-(*трет*-бутил)-6*H*-бензо[с]хромен-6-имин (3r)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (143 мг, 33 мкмоль Ti), 3,4-бензокумарин (65 мг, 0.33 ммоль), ди-*трет*-бутилсульфодиимин (57 мг, 0.33 ммоль), толуол (2.5 мл). Время реакции 3 дня. Конверсия ~ 80% (ГХ).

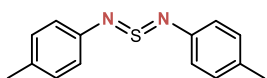
Продукт выделен в виде бесцветного масла, медленно затвердевающего в белое воскообразное вещество, путем колоночной хроматографии на силикагеле при элюировании смесью петролейного эфира с этилацетатом (5:1) с добавкой 3% NEt₃ для предотвращения гидролиза. Выход 40 мг (48%); т.пл. 53–54 °С. **ИК:**

ν 1666 (C=N). **HRMS** (электрораспыление): расчетное m/z для $C_{17}H_{18}NO^+$ $[M+H]^+$ 252.1383; найдено 252.1390.

ЯМР 1H (300.1 МГц, $CDCl_3$): δ 8.31 (дд, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.0$, 1H), 7.91 (д, $^3J = 8.0$, 2H), 7.54 (тд, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.4$, 1H), 7.42–7.31 (м, 2H), 7.20–7.14 (м, 2H), 1.49 (с, 9H, $NCMe_3$). **ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$** (75.5 МГц, $CDCl_3$): δ 151.7 (четв), 146.2 (четв), 131.3 (CH), 130.6 (четв), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 126.2 (четв), 123.3 (CH), 122.8 (CH), 121.2 (CH), 118.8 (четв), 116.7 (CH), 53.9 ($NCMe_3$), 30.3 ($NCMe_3$).

3.5.1.3. Синтез диимидов серы

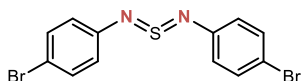
Ди-(4-метилфенил)сульфодиимин (5a)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (41 мг, 9.4 мкмоль Ti, 2 мол%), *N*-сульфинил-4-метиланилин (74 мг, 0.48 ммоль), гептан (3 мл). Время реакции 5 ч. После реакции катализатор дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в виде красно-оранжевых кристаллов путем кристаллизации из гептана. Выход 33 мг (56%); т.пл. 42–43 °С (лит. [99] 40–42 °С).

ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7.36 (уш д, $^3J = 7.8$, 4H), 7.13 (д, 4H), 2.38 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$** (75 МГц, $CDCl_3$): δ 143.65 (четв), 136.92 (четв), 129.60 (CH), 123.30 (ушир, CH), 21.18 (CH_3).

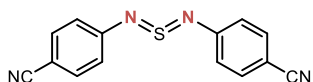
ди-(4-бромфенил)сульфодиимин (5b)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (24 мг, 5.5 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-4-броманилин (125 мг, 0.57 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 24 ч. Продукт выделен в виде оранжевых кристаллов путем перекристаллизации из толуола с последующим промыванием гептаном. Выход 84 мг (79%); т.пл. 106–107 °С (лит. [136] 108 °С).

ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$): δ 7.46 (д, $^3J = 8.7$, 4H), 7.33 (уш д, 4H). **ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$** (126 МГц, $CDCl_3$): δ 144.50 (четв CN), 132.28 (CH), 124.94 (ушир, CH), 120.69 (четв CBr).

ди-(4-цианофенил)сульфодиимин (5c)

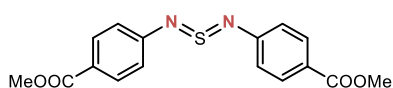


Загрузка: **Ti/SiO₂** (25 мг, 5.8 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-4-аминобензонитрил (96 мг, 0.58 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 5 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде

оранжевого порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 50 мг (65%); т.пл. 159–160 °С.

ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 7.65 (д, $^3J = 8.5$, 4H), 7.52 (уш д, 4H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (126 МГц, CDCl_3): δ 148.15 (четв C–N), 133.34 (CH), 123.90 (ушир, CH), 118.52 (четв $\text{C}\equiv\text{N}$), 110.72 (четв $\text{CC}\equiv\text{N}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$, %): C, 63.02 (63.62); H, 3.28 (3.05); N, 21.04 (21.20).

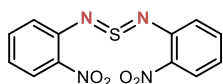
Ди-(4-(метилкарбокси)фенил)сульфодиимин (5d)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (19 мг, 4.4 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-4-аминометилбензоат (87 мг, 0.44 ммоль), толуол (3 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 38 мг (52%); т.пл. 121–122 °С.

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): δ 8.00 (д, $^3J = 8.5$, 4H), 7.41 (д, 4H), 3.92 (с, 6H, COOCH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (126 МГц, CDCl_3): δ 166.46 (четв COOCH_3), 148.76 (четв CN), 130.74 (CH), 128.46 (четв CCOCH_3), 123.06 (ушир, CH), 52.36 (COOCH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, %): C, 57.96 (58.17); H, 4.46 (4.27); N, 8.48 (8.49).

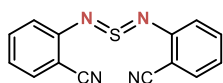
Ди-(2-нитрофенил)сульфодиимин (5e)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (28 мг, 6.4 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2-нитроанилин (122 мг, 0.66 ммоль), толуол (4.5 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде желто-оранжевого порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 81 мг (80%); т.пл. 127–131 °С (лит. [138] 125–127 °С).

ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 7.74 (дд, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.3$, 2H), 7.30 (тд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.4$, 2H), 7.05–7.00 (м, 4H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (126 МГц, CDCl_3): δ 139.66 (четв), 138.08 (четв), 133.82 (CH), 126.00 (CH), 124.91 (CH), 123.38 (CH).

Ди-(2-цианофенил)сульфодиимин (5f)

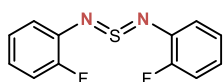


Загрузка: **Ti/SiO₂** (27 мг, 6.2 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2-аминобензонитрил (104 мг, 0.63 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде красно-оранжевого порошка

путем перекристаллизации из толуола с последующим промыванием гептаном. Выход 84 мг (77%); т.пл. 132–133 °С.

ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): δ 7.88 (уш д, $^3J = 6.1$, 2H), 7.65–7.54 (м, 4H), 7.29 (тд, $^3J = 7.7$, $^4J = 0.8$, 2H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (126 МГц, CDCl_3): δ 146.76 (четв C–N), 133.65 (CH), 133.38 (CH), 127.57 (CH), 122.48 (ушир, CH), 116.73 (четв $\text{C}\equiv\text{N}$), 108.10 (четв $\text{CC}\equiv\text{N}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$, %): С, 63.47 (63.62); Н, 2.99 (3.05); N, 21.12 (21.20).

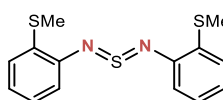
Ди-(2-фторфенил)сульфодиимин (5g)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (31 мг, 7.1 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2-фторанилин (112 мг, 0.713 ммоль), гептан (4.5 мл). Время реакции 2 ч. После реакции катализатор дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в несколько порций в виде оранжевых кристаллов путем кристаллизации из гептана. Выход 67 мг (74%); т.пл. 36–37 °С (лит. [99] 32–34 °С).

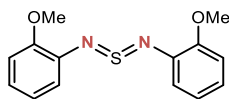
ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.25–7.17 (м, 2H), 7.03–6.95 (м, 4H), 6.83–6.77 (м, 2H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 153.48 (д, $^1J_{\text{C-F}} = 250$, четв CF), 132.56 (д, $^2J_{\text{C-F}} = 14$, четв CN), 127.50 (д, $^3J_{\text{C-F}} = 8$, CH), 123.99 (CH), 123.89 (д, $^3J_{\text{C-F}} = 4$, CH), 115.31 (д, $^2J_{\text{C-F}} = 20$, CH). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ –118.45.

Ди-((2-метилтио)фенил)сульфодиимин (5h)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (26 мг, 6.0 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2-метилтиоанилин (111 мг, 0.60 ммоль), гептан (4.5 мл). Время реакции 3 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде темно-красно-коричневых игольчатых кристаллов путем перекристаллизации из толуола с последующим промыванием гептаном. Выход 70 мг (76%); т.пл. 86–87 °С.

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): δ 7.34 (д, $^3J = 8.0$, 2H), 7.15–7.09 (м, 4H), 6.99–6.90 (м, 2H), 2.43 (с, 6H, SCH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (126 МГц, CDCl_3): δ 142.34 (четв CN), 133.74 (четв CS), 127.21 (CH), 124.45 (CH), 124.40 (CH), 122.25 (ушир CH), 14.97 (OCH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$, %): С, 54.95 (54.87); Н, 4.71 (4.60); N, 9.13 (9.14).

Ди-(2-метоксифенил)сульфодиимин (5i)

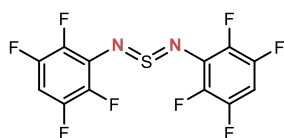
Загрузка: **Ti/SiO₂** (19 мг, 4.4 мкмоль Ti, 1 мол%),

N-сульфинил-2-метоксианилин (72 мг, 0.43 ммоль), гептан

(3 мл). Время реакции 18 ч. После реакции катализатор дважды промыт CH₂Cl₂. Продукт выделен в несколько порций в виде красно-оранжевого порошка путем перекристаллизации из гептана. Выход 44 мг (76%); т.пл. 86–88 °С (лит. [136] 89 °С).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.00 (д, ³*J* = 7.0, 2H), 6.95 (тд ³*J* = 7.8, ⁴*J* = 1.5, 2H), 6.72 (тд, ³*J* = 7.6, ⁴*J* = 1.0, 2H), 6.50 (д, ³*J* = 8.2, 2H), 3.62 (с, 6H, OCH₃).

ЯМР ¹³C {¹H} (75 МГц, CDCl₃): δ 150.24 (четв CO), 134.11 (четв CN), 126.50 (CH), 122.87 (CH), 119.56 (CH), 109.71 (CH), 55.27 (OCH₃).

Ди-(2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфодиимин (5j)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (28 мг, 6.4 мкмоль Ti, 1 мол%),

N-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (136 мг, 0.64 ммоль),

гептан (4 мл). Время реакции 1 ч 15 мин. После реакции

катализатор дважды промыт толуолом. Продукт выделен в несколько порций в виде желто-оранжевых кристаллов путем кристаллизации из гептана. Выход 95 мг (83%); т.пл. 89–91 °С (лит. [170] 78–80 °С).

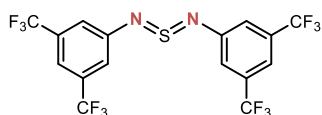
ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 6.84 (тт, ³*J*_{H-F} = 9.6, ⁴*J*_{H-F} = 7.2). **ЯМР ¹³C {¹H}**

(100 МГц, CDCl₃): δ 145.68 (дддд, ¹*J*_{C-F} = 250, ²*J*_{C-F} ≈ ³*J*_{C-F} ≈ 12, ⁴*J*_{C-F} = 4, четв CF),

138.38 (дддд, ¹*J*_{C-F} = 251, ²*J*_{C-F} = 15, ³*J*_{C-F} ≈ 4, ⁴*J*_{C-F} ≈ 2, четв CF), 123.24 (т, ²*J*_{C-F} =

18, четв CN), 103.22 (т, ²*J*_{C-F} = 23, CH). **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃):

δ -139.15 (дд, ³*J*_{F-F} = 21, ⁵*J*_{F-F} = 10, 4F), -144.40 (дд, 4F).

Ди-(3,5-бис(трифторметил)фенил)сульфодиимин (5k)

Загрузка: **Ti/SiO₂** (29 мг, 6.7 мкмоль Ti, 1 мол%),

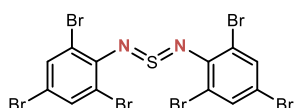
N-сульфинил-3,5-бис(трифторметил)анилин (184 мг,

0.669 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 2 ч. После

реакции катализатор дважды промыт толуолом. Продукт выделен в несколько порций в виде ярко-желтого порошка путем перекристаллизации из гептана. Выход 133 мг (83%); т.пл. 52–53 °С.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.70 (с, 2H, 4-CH), 7.66 (с, 4H, 2- and 6-CH). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 145.26 (четв CN), 132.81 (кв, $^2J_{\text{C-F}} = 34$, четв $\text{C}(\text{CF}_3)$), 122.91 (уш с, 2- and 6-CH), 122.84 (кв, $^1J_{\text{C-F}} = 273$, четв CF_3), 120.68 (септ, $^3J_{\text{C-F}} = 4$, 4-CH). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -63.13. **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}$, %): С, 39.63 (39.52); Н, 1.40 (1.24); N, 5.59 (5.76).

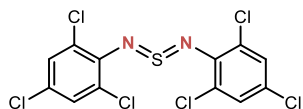
Ди-(2,4,6-трибромфенил)сульфодиимин (5l)



Загрузка: **Ti/SiO₂** (30 мг, 6.9 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (261 мг, 0.69 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путем растирания в гептане, декантации и последующего промывания гептаном. Выход 188 мг (79%); т.пл. 127–128 °С (лит. [171] 120–121 °С).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.55 (с). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 141.21 (четв. CN), 133.97 (CH), 118.85 (четв. *p*-CBr), 117.23 (четв. *o*-CBr).

Ди-(2,4,6-трихлорфенил)сульфодиимин (5m)

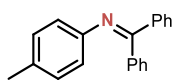


Загрузка: **Ti/SiO₂** (28 мг, 6.4 мкмоль Ti, 1 мол%), *N*-сульфинил-2,4,6-трихлоранилин (164 мг, 0.68 ммоль), толуол (4.5 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде ярко-оранжевого порошка путем перекристаллизации из гептана. Выход 105 мг (74%); т.пл. 98–100 °С (лит. [95] 101–102 °С).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.14 (с). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 137.81 (четв. CN), 131.31 (четв. *p*-CCl), 127.89 (четв. *o*-CCl), 127.47 (CH).

3.5.2. Синтез иминов с использованием WO_3/SiO_2

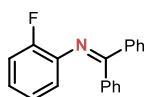
N-(дифенилметилен)-4-метиланилин (1h)



Загрузка: **WO₃/SiO₂** (121 мг, 44 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (159 мг, 0.87 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (143 мг, 0.93 ммоль), гептан (6 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде жёлтых кристаллов путём кристаллизации из гептана. Выход 186 мг (79%); т. пл. 47–49 °С (лит. [99] 47–48 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.75 (д, $^3J = 7.7$, 2H), 7.49–7.39 (м, 3H), 7.29–7.25 (м, 3H), 7.15–7.13 (м, 2H), 6.95 (д, $^3J = 7.7$, 4H, *Tol*), 6.64 (д, $^3J = 7.7$, 2H, *Tol*), 2.24 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (75 МГц, CDCl_3): δ 168.06 (четв $\text{C}=\text{N}$), 148.70 (четв CN), 140.04 (четв), 136.59 (четв), 132.73 (четв), 130.70 (CH), 129.68 (CH), 129.38 (CH), 129.20 (CH), 128.59 (CH), 128.29 (CH), 128.04 (CH), 121.14 (CH), 20.98 (CH_3).

***N*-(дифенилметилден)-2-фторанилин (1i)**



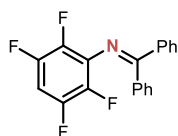
Загрузка: WO_3/SiO_2 (126 мг, 45.9 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (167 мг, 0.92 ммоль), *N*-сульфинил-2-фторанилин (151 мг, 0.96 ммоль), гептан (6.2 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен в виде бледно-жёлтого порошка путём растирания остатка от упаривания с минимальным количеством гептана. Выход 228 мг (90%); т.пл. 84–86 °С (лит. [99] 90–91 °С). ИК (см^{-1}): ν 1622 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.79–7.76 (м, 2H), 7.52–7.47 (м, 1H), 7.43–7.40 (м, 2H), 7.30–7.23 (м, 3H), 7.17–7.15 (м, 2H), 6.95–6.87 (м, 3H), 6.78–6.74 (м, 1H).

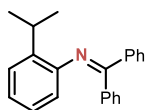
ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CDCl_3): δ 171.29 (четв $\text{C}=\text{N}$), 152.33 (д, $^1J_{\text{C}-\text{F}} = 245$, четв CF), 139.63 (д, $^2J_{\text{C}-\text{F}} = 13$, четв CN), 139.13 (четв), 136.54 (четв), 131.16 (CH), 129.64 (CH), 128.94 (CH), 128.78 (CH), 128.32 (CH), 128.00 (CH), 124.33 (д, $J_{\text{C}-\text{F}} = 7$, CH), 123.95 (д, $J_{\text{C}-\text{F}} = 4$, CH), 122.74 (д, $J_{\text{C}-\text{F}} = 2$, CH), 115.70 (д, $J_{\text{C}-\text{F}} = 20$, CH).

ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (376.5 МГц, CDCl_3): δ –125.39.

***N*-(дифенилметилден)-2,3,5,6-тетрафторанилин (1a)**

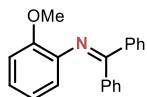


Загрузка: WO_3/SiO_2 (161 мг, 62.1 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (226 мг, 1.24 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (276 мг, 1.31 ммоль), гептан (8 мл). Время реакции 4 ч. После реакции катализатор был дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в несколько порций в виде бесцветных пластинчатых кристаллов путём перекристаллизации из гептана. Выход 382 мг (94%); т.пл. 106–108 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

***N*-(дифенилметилден)-2-изопропиланилин (1j)**

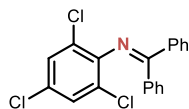
Загрузка: WO_3/SiO_2 (127 мг, 35 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (130 мг, 0.71 ммоль), *N*-сульфинил-2-изопропиланилин (138 мг, 0.76 ммоль), гептан (4.5 мл). Время реакции 5 ч. Продукт выделен в виде жёлтых пластинчатых кристаллов путём растирания с минимальным количеством гептана и промывания петролейным эфиром. Выход 194 мг (91%); т.пл. 84–87 °С. ИК (cm^{-1}): ν 1604 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.78 (дд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.6$, 2H), 7.47–7.38 (м, 3H), 7.25–7.21 (м, 3H), 7.17 (д, $^3J = 7.6$, 1H), 7.12–7.10 (м, 2H), 6.91 (тд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.3$, 1H), 6.86 (тд, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.5$, 1H), 6.36 (дд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.3$, 1H), 3.20 (септ, $^3J = 6.9$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 166.59 (четв. C=N), 148.61 (четв. CN), 139.91 (четв.), 139.33 (четв.), 136.36 (четв.), 130.62 (CH), 129.45 (CH), 129.33 (CH), 128.66 (CH), 128.28 (CH), 127.99 (CH), 125.63 (CH), 125.44 (CH), 123.76 (CH), 119.92 (CH), 28.43 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.07 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$, %): C, 88.15 (88.25); H, 6.92 (7.07); N, 4.77 (4.68).

***N*-(дифенилметилден)-2-метоксианилин (1k)**

Загрузка: WO_3/SiO_2 (272 мг, 75 мкмоль W, 10 мол%), бензофенон (121 мг, 0.66 ммоль), *N*-сульфинил-2-метоксианилин (138 мг, 0.82 ммоль), гептан (4.5 мл). Время реакции 5 ч. Продукт выделен в виде желтого порошка путем кристаллизации из гептана. Выход 139 мг (73%); т.пл. 59–60 °С (лит. [99] 57–58 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1626 (C=N).

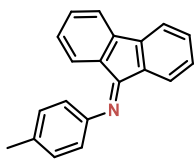
ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.79–7.76 (м, 2H), 7.48–7.44 (м, 1H), 7.41–7.37 (м, 2H), 7.25–7.20 (м, 3H), 7.15–7.12 (м, 2H), 6.93–6.88 (м, 1H), 6.75–6.71 (м, 2H), 6.60–6.57 (м, 1H), 3.69 (с, 3H, OCH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (75 МГц, CDCl_3): δ 169.79 (четв. C=N), 149.59 (четв.), 141.19 (четв.), 139.54 (четв.), 136.96 (четв.), 130.76 (CH), 129.61 (CH), 128.84 (CH), 128.62 (CH), 128.21 (CH), 127.70 (CH), 124.12 (CH), 121.11 (CH), 120.55 (CH), 111.04 (CH), 55.41 (OCH_3).

***N*-(дифенилметилден)-2,4,6-трихлоранилин (1l)**

Загрузка: WO_3/SiO_2 (232 мг, 64 мкмоль W, 10 мол%), бензофенон (118 мг, 0.65 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-трихлоранилин (169 мг, 0.337 ммоль), гептан (4.5 мл). Время реакции 16 ч. Продукт выделен

в виде бледно-желтых кристаллов путем кристаллизации из гептана. Выход 158 мг (68%); т.пл. 88–89 °С. ИК (cm^{-1}): ν 1626 (C=N).

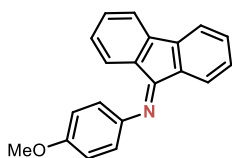
ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.81 (д, $^3J = 7.5$, 2H), 7.53 (т, $^3J = 7.3$, 1H), 7.44 (т, $^3J = 7.6$, 2H), 7.37–7.25 (м, 5H), 7.18 (с, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$). **ЯМР ^{13}C { ^1H }** (100 МГц, CDCl_3): δ 172.88 (четв C=N), 145.60 (четв CN), 138.31 (четв), 136.45 (четв), 131.79 (CH), 130.02 (CH), 129.70 (CH), 128.45 (CH), 128.09 (четв), 128.05 (CH), 127.92 (CH), 127.88 (CH), 125.45 (четв). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}$, %): C, 63.09 (63.28); H, 3.44 (3.35); N, 3.96 (3.88).

***N*-(4-метилфенил)флуоренимин (1m)**

Загрузка: WO_3/SiO_2 (89 мг, 28 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (102 мг, 0.56 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (101 мг, 0.66 ммоль), толуол (4.5 мл). Время реакции 2 ч. Продукт

выделен в виде жёлто-оранжевых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 132 мг (87%); т.пл. 117–118 °С (лит. [97] 118–119 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1644 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.98 (уш. с, 1H), 7.60 (д, $^3J = 7.5$, 2H), 7.47 (тд, $^3J = 7.4$, $^4J = 0.9$, 1H), 7.37–7.31 (м, 2H), 7.22 (д, $^3J = 7.9$, 2H), 6.96–6.91 (м, 3H), 6.66 (д, $^3J = 7.8$, 1H), 2.42 (с, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). **ЯМР ^{13}C { ^1H }** (100 МГц, CDCl_3): δ 167.16 (четв C=N), 143.91 (четв), 141.92 (четв), 134.50 (четв), 133.61 (четв), 131.86 (CH), 131.78 (CH), 130.00 (CH), 128.52 (CH), 127.75 (CH), 127.19 (CH), 123.34 (CH), 120.30 (CH), 119.70 (CH), 118.34 (CH), 112.13 (четв), 21.12 (CH_3).

***N*-(4-метоксифенил)флуоренимин (1n)**

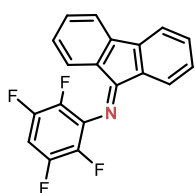
Загрузка: WO_3/SiO_2 (176 мг, 46 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (164 мг, 0.91 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (156 мг, 0.92 ммоль), толуол (6 мл). Время реакции 2 ч.

Продукт выделен в виде жёлто-оранжевого порошка путём перекристаллизации

из кипящего гептана. Выход 227 мг (87%); т.пл. 135–136 °С (лит. [97] 135–136 °С). ИК (см^{-1}): ν 1644 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.91 (д, $^3J = 7.6$, 1H), 7.60 (д, $^3J = 7.3$, 2H), 7.46 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.37–7.31 (м, 2H), 6.99–6.94 (м, 5H), 6.72 (д, $^3J = 7.6$, 1H), 3.87 (с, 3H, OCH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (75 МГц, CDCl_3): δ 163.35 (четв C=N), 156.64 (четв CO), 144.91 (четв CN), 143.77 (четв), 141.78 (четв), 137.63 (четв), 131.75 (CH), 131.70 (CH), 131.15 (четв), 128.40 (CH), 127.69 (CH), 126.90 (CH), 123.18 (CH), 120.24 (CH), 119.72 (CH), 119.61 (CH), 114.56 (CH), 55.48 (OCH_3).

***N*-(2,3,5,6-тетрафторфенил)флуоренимин (1o)**

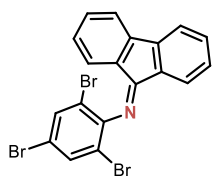


Загрузка: WO_3/SiO_2 (287 мг, 78 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (281 мг, 1.56 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (346 мг, 1.64 ммоль), толуол (10.5 мл). Время реакции 2 ч.

Продукт выделен в несколько порций в виде ярко-жёлтых игольчатых кристаллов путем перекристаллизации из толуола. Выход 502 мг (98%); т.пл. 131–132 °С. ИК (см^{-1}): ν 1658 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.92 (д, $^3J = 7.5$, 1H), 7.59 (т, $^3J = 7.7$, 2H), 7.50 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.42 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.36 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.07 (т, $^3J = 7.6$, 1H), 6.94–6.86 (м, 2H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 168.49 (четв. C=N), 146.59 (дддд, $^1J_{\text{C-F}} = 248$, $^2J_{\text{C-F}} \approx ^3J_{\text{C-F}} \approx 12$, $^4J_{\text{C-F}} = 4$, четв CF), 144.21 (CH), 142.27 (CH), 137.10 (дддд, $^1J_{\text{C-F}} = 246$, $^2J_{\text{C-F}} = 15$, $^3J_{\text{C-F}} \approx ^4J_{\text{C-F}} \approx 4$, четв CF), 136.79 (четв), 133.36 (CH), 133.15 (CH), 131.87 (четв), 130.98 (т, $^2J_{\text{C-F}} = 16$, четв CN), 128.89 (CH), 128.57 (CH), 125.53 (CH), 124.27 (CH), 120.78 (CH), 120.01 (CH), 100.17 (т, $^2J_{\text{C-F}} = 23$, CH в C_6HF_4). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -139.25 (дд, $^3J_{\text{F-F}} = 22$, $^5J_{\text{F-F}} = 11$, 2F), -151.91 (дд, 2F). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}$, %): C, 69.50 (69.73); H, 2.92 (2.77); N, 4.19 (4.28).

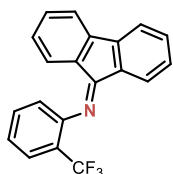
***N*-(2,4,6-трибромфенил)флуоренимин (1b)**



Загрузка: WO_3/SiO_2 (264 мг, 73 мкмоль W, 10 мол%), флуоренон (131 мг, 0.73 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (305 мг, 0.81 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 48 ч. Реакционная смесь

была отфильтрована в горячем виде, катализатор дважды промыт горячим толуолом. Продукт выделен в несколько порций в виде желтого порошка путем перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 349 мг (97%); т.пл. 218–220 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

***N*-(2-трифторметилфенил)флуоренимин (1p)**

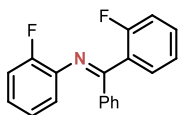


Загрузка: **WO₃/SiO₂** (120 мг, 44 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (158 мг, 0.88 ммоль), *N*-сульфинил-2-трифторметиланилин (191 мг, 0.92 ммоль), гептан (6 мл). Время реакции 12 ч, конверсия ~90% (ИК). Продукт выделен в несколько порций в виде желтого

порошка путём перекристаллизации из гептана. Выход 225 мг (80%); т.пл. 88–90 °С (лит. [97] 90–92 °С). ИК (CHCl₃, см⁻¹): ν 1648 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.92 (д, ³J = 7.3, 1H), 7.75 (д, ³J = 7.6, 1H), 7.60 (д, ³J = 7.3, 2H), 7.55–7.46 (м, 2H), 7.38–7.28 (м, 3H), 6.98 (д, ³J = 8.0, 1H), 6.93 (д, ³J = 7.6, 1H), 6.43 (д, ³J = 7.6, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 163.92 (четв C=N), 150.22 (четв CN), 144.23 (четв), 142.17 (четв), 137.35 (четв), 132.85 (CH), 132.40 (CH), 132.29 (CH), 131.38 (четв), 128.75 (CH), 127.89 (CH), 126.92 (CH), 126.85 (кв, ³J_{C-F} = 5, CH), 124.06 (кв, ¹J_{C-F} = 274, CF₃), 123.85 (CH), 123.70 (CH), 120.57 (CH), 119.83 (CH), 119.55 (CH), 119.23 (четв). **ЯМР ¹⁹F {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃): δ -61.74.

***N*-((2-фторфенил)(фенил)метилен)-2-фторанилин (1q)**



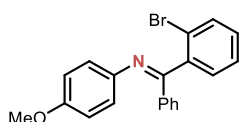
Загрузка: **WO₃/SiO₂** (107 мг, 28.8 мкмоль W, 5 мол%), 2-фторбензофенон (112 мг, 0.56 ммоль), *N*-сульфинил-2-фторанилин (95 мг, 0.60 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 2.5 ч.

Продукт выделен в несколько порций в виде бледно-жёлтого порошка путём перекристаллизации из гептана с добавлением минимального количества толуола. Выход 133 мг (81%); т.пл. 62–65 °С (лит. [99] 64–65 °С). ИК (см⁻¹): ν 1634 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.81 (д, ³J = 7.3, 2H), 7.52–7.49 (м, 1H), 7.45–7.41 (м, 2H), 7.32–7.25 (м, 1H), 7.13 (т, ³J = 6.9, 1H), 7.04 (тд, ³J_{H-H} = 7.5, J_{H-F} = 0.7, 1H), 6.97 (т, ³J = 8.8, 1H), 6.95–6.89 (м, 3H), 6.82–6.78 (м, 1H). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц,

CDCl_3): δ 166.40 (C=N), 159.06 (д, $^1J_{\text{C-F}} = 248$, четв CF), 152.28 (д, $^1J_{\text{C-F}} = 245$, четв CF), 139.35 (д, $^2J_{\text{C-F}} = 13$, четв CN), 138.19 (четв), 131.50 (CH), 131.01 (д, $J_{\text{C-F}} = 8$, CH), 130.02 (д, $J_{\text{C-F}} = 4$, CH), 128.92 (CH), 128.54 (CH), 128.21 (д, $J_{\text{C-F}} = 23$, четв), 124.81 (д, $J_{\text{C-F}} = 7$, CH), 123.96 (2д, $J_{\text{C-F}} = 3$, 2CH), 121.92 (CH), 115.75 (д, $J_{\text{C-F}} = 8$, CH), 115.54 (д, $J_{\text{C-F}} = 6$, CH). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -111.84 (с, $\text{FC}_6\text{H}_4\text{C}$, 1F), -125.51 (с, $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}$, 1F).

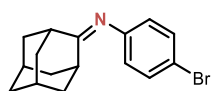
***N*-((2-бромфенил)(фенил)метилен)-4-метоксианилин (1r)**



Загрузка: **WO_3/SiO_2** (156 мг, 60 мкмоль W, 10 мол%), 2-бромбензофенон (162 мг, 0.62 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (112 мг, 0.66 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 8 ч. Продукт выделен в виде жёлто-зелёного порошка путём перекристаллизации из гептана. Выход 220 мг (97%); т.пл. 112–115 °С (лит. [172] 112.9–114.5 °С). ИК (см^{-1}): ν 1606 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.80 (дд, $^3J = 7.1$, $^4J = 1.5$, 2H), 7.54 (д, $^3J = 8.1$, 1H), 7.48–7.44 (м, 1H), 7.42–7.38 (м, 2H), 7.35–7.26 (м, 4H), 7.25 (тд, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.0$, 1H), 7.18 (тд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.7$, 1H), 7.06 (дд, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.5$, 1H), 6.81–6.76 (м, 2H), 6.71–6.69 (м, 2H), 3.71 (с, 3H, OCH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 165.93 (четв. C=N), 156.31 (четв.), 143.89 (четв.), 138.60 (четв.), 138.47 (четв.), 132.83 (CH), 130.77 (CH), 129.93 (CH), 128.52 (CH), 127.29 (CH), 122.18 (CH), 125.82 (четв), 123.60 (CH), 120.57 (CH), 119.98 (CH), 118.26 (CH), 52.17 (OCH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_3\text{ON}$, %): C, 65.68 (65.59); H, 4.52 (4.40); N, 3.83 (3.82).

***N*-(2-адамантилиден)-2,4,6-трихлорфениланилин (1s)**

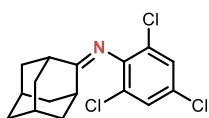


Загрузка: **WO_3/SiO_2** (109 мг, 30 мкмоль W, 5 мол%), адамантанон (89 мг, 0.59 ммоль), *N*-сульфинил-4-броманилин (138 мг, 0.63 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 30 мин. После реакции катализатор был дважды промыт CH_2Cl_2 . Для получения спектрально чистого продукта в виде грязно-белого порошка достаточно упаривания растворителя, выход 174 мг (96%). Аналитически чистый продукт был выделен путём

вакуумной сублимации (115 °C/0.1 мбар), выход 140 мг (78%); т.пл. 76–79 °C. ИК (см^{-1}): ν 1652 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.37 (д, $^3J = 8.4$, 2H, CH_{Ar}), 6.63 (д, 2H, CH_{Ar}), 2.69 (д, $^3J = 9.2$, 2H), 2.09–2.02 (м, 6H), 1.92–1.75 (м, 6H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 182.80 (C=N), 149.91 (четв CN), 131.97 (CH), 121.75 (CH), 115.91 (четв.), 43.20 (CH), 39.38 (CH), 39.13 (CH), 36.54 (CH), 35.42 (CH), 27.71 (CH). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrN}$, %): C, 63.33 (63.17); H, 6.01 (5.96); N, 4.55 (4.60).

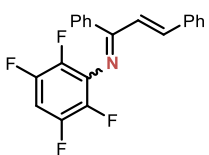
N-(2-адамантилиден)-2,4,6-трихлорфениланилин (**1c**)



Загрузка: WO_3/SiO_2 (150 мг, 40 мкмоль W, 10 мол%), адамантанон (62 мг, 0.41 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-трихлоранилин (100 мг, 0.41 ммоль), гептан (3 мл). Время реакции

4 ч. По причине выпадения продукта из реакционной смеси ее экстрагировали CH_2Cl_2 и дважды промыли им катализатор. Продукт был получен в несколько порций в виде бледно-желтых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 103 мг (75%); т.пл. 138–139 °C. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

(*2E*)-1,3-дифенил-*N*-(2,3,5,6-тетрафторфенил)проп-2-ен-1-имин (**1t**)



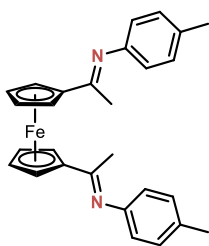
Загрузка: WO_3/SiO_2 (120 мг, 46 мкмоль W, 5 мол%), халкон (185 мг, 0.91 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (215 мг, 1.02 ммоль), гептан (6 мл). Время реакции 7 ч. После

реакции катализатор был дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в несколько порций в виде жёлтого игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего гептана. Он представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров относительно связи C=N ~1:1. Выход 274 мг (85%); т.пл. 87–88 °C. ИК (см^{-1}): ν 1624 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.83–7.81 (м, 1H), 7.58–7.50 (м, 2.5H), 7.39–7.35 (м, 6H), 7.22–7.20 (м, 1H), 7.07 (д, $^3J = 16.3$, 0.5H), 6.92 (д, $^3J = 16.3$, 0.5H), 6.83 (тт, $^3J_{\text{H-F}} = 9.9$, $^4J_{\text{H-F}} = 7.1$, C_6HF_4 , 0.5H), 6.78 (д, $^3J = 16.1$, 0.5H), 6.60 (тт, $^3J_{\text{H-F}} = 10.0$, $^4J_{\text{H-F}} = 7.2$, C_6HF_4 , 0.5H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 176.32 (четв. C=N),

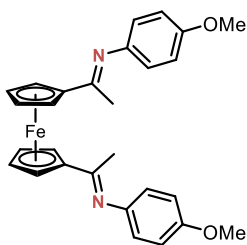
173.06 (четв. C=N), 146.34 (дддд, $^1J_{C-F} = 246$, $^2J_{C-F} \approx ^3J_{C-F} \approx 12$, $^4J_{C-F} = 4$, четв CF), 145.93 (дддд, $^1J_{C-F} = 246$, $^2J_{C-F} \approx ^3J_{C-F} \approx 12$, $^4J_{C-F} = 4$, четв. CF), 144.86 (CH), 144.69 (CH), 137.90 (четв.), 137.76 (дддд, $^1J_{C-F} = 245$, $^2J_{C-F} = 15$, $^3J_{C-F} \approx ^4J_{C-F} \approx 4$, четв CF), 137.29 (дддд, $^1J_{C-F} = 244$, $^2J_{C-F} = 15$, $^3J_{C-F} \approx ^4J_{C-F} \approx 4$, четв CF), 135.37 (четв.), 135.18 (четв.), 135.03 (четв.), 131.79 (т, $^2J_{C-F} = 15$, четв CN), 131.11 (CH), 130.84 (т, $^2J_{C-F} = 16$, четв CN), 130.38 (CH), 130.21 (CH), 130.00 (CH), 129.71 (CH), 129.63 (CH), 129.06 (CH), 129.04 (CH), 128.60 (CH), 128.49 (CH), 128.09 (CH), 128.00 (CH), 127.29 (CH), 120.81 (CH), 100.04 (т, $^2J_{C-F} = 23$, CH в C₆HF₄), 99.65 (т, $^2J_{C-F} = 23$, CH в C₆HF₄). **¹⁹F ЯМР {¹H}** (376.5 МГц, CDCl₃): δ -139.85 (дд, $^3J_{F-F} = 22$, $^5J_{F-F} = 11$, 1F), -140.51 (дд, $^3J_{F-F} = 22$, $^5J_{F-F} = 10$, 1F), -151.37 (дд, 1F), -151.91 (дд, 1F). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, C₂₁H₁₃F₄N, %): C, 71.50 (70.98); H, 4.07 (3.69); N, 3.68 (3.94).

1,1'-бис[(4-метилфенилимино)этил]ферроцен (2a)

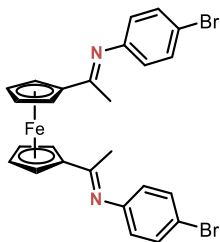


Загрузка: **WO₃/SiO₂** (1.356 г, 0.373 ммоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (1.007 г, 3.73 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (1.250 г, 8.16 ммоль), толуол (15 мл). Время реакции 2 ч. Катализатор после реакции дважды промыт ацетоном. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из кипящего ацетона. Выход 1.502 г (90%); т.пл. 132–134 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

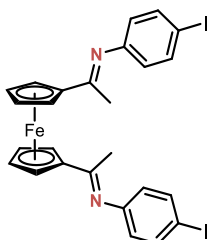
1,1'-бис[(4-метоксифенилимино)этил]ферроцен (2b)



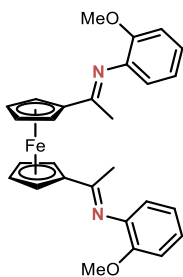
Загрузка: **WO₃/SiO₂** (120 мг, 43.7 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (119 мг, 0.44 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (164 мг, 0.97 ммоль), толуол (6 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход 139 мг (66%); т.пл. 176–178 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

1,1'-бис[(4-бромфенилимино)этил]ферроцен (2с)

Загрузка: WO_3/SiO_2 (142 мг, 51.7 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (138 мг, 0.51 ммоль), *N*-сульфинил-4-броманилин (224 мг, 1.03 ммоль), толуол (7 мл). Время реакции 1.5 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде оранжевого порошка путем перекристаллизации из толуола. Выход 222 мг (75%); т.пл. 160–164 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

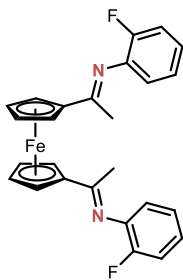
1,1'-бис[(4-иодфенилимино)этил]ферроцен (2d)

Загрузка: WO_3/SiO_2 (88 мг, 32.2 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (86 мг, 0.32 ммоль), *N*-сульфинил-4-иоданилин (177 мг, 0.67 ммоль), толуол (4.5 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде тёмно-красных кристаллов путём перекристаллизации из толуола. Выход 140 мг (65%); т.пл. 138–140 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

1,1'-бис[(2-метоксифенилимино)этил]ферроцен (2f)

Загрузка: WO_3/SiO_2 (90 мг, 32.9 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (91 мг, 0.34 ммоль), *N*-сульфинил-2-метоксианилин (121 мг, 0.72 ммоль), толуол (5 мл). Время реакции 10 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход 83 мг (51%); т.пл. 135–137 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

1,1'-бис[(2-фторфенилимино)этил]ферроцен (2m)

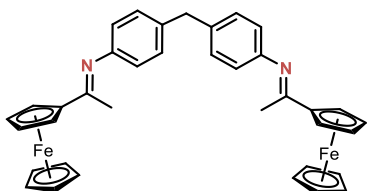


Загрузка: WO_3/SiO_2 (180 мг, 65.5 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,1'-диацетилферроцен (178 мг, 0.66 ммоль), *N*-сульфинил-2-фторанилин (212 мг, 1.35 ммоль), толуол (8 мл). Время реакции 1.5 ч. Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из толуола.

Выход 227 мг (75%); т.пл. 135–138 °С. ИК (см^{-1}): ν 1620 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.11–6.98 (м, 6H, C_6H_4), 6.85 (т, $^3J = 7.8$, 2H, C_6H_4), 4.85 (с, 4H, CH, C_5H_4), 4.52 (с, 4H, CH, C_5H_4), 2.12 (с, 6H, CH_3). **ЯМР ^{13}C { ^1H }** (100 МГц, CDCl_3): δ 170.44 (четв. C=N), 152.00 (д, четв. CF, $^1J_{\text{C-F}} = 243$), 139.16 (д, четв. CN, $^2J_{\text{C-F}} = 13$), 124.47 (д, CH, C_6H_4 , $^3J_{\text{C-F}} = 4$), 124.30 (д, CH, C_6H_4 , $^3J_{\text{C-F}} = 7$), 122.74 (д, CH, C_6H_4 , $^4J_{\text{C-F}} = 3$), 115.98 (д, CH, C_6H_4 , $^2J_{\text{C-F}} = 21$), 84.33 (четв., Cp), 72.74 (CH, Cp), 70.01 (CH, Cp), 18.82 (C(CH_3)=N). **ЯМР ^{19}F { ^1H }** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -126.75. **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{FeN}_2$, %): C, 68.33 (68.44); H, 4.96 (4.86); N, 5.99 (6.14).

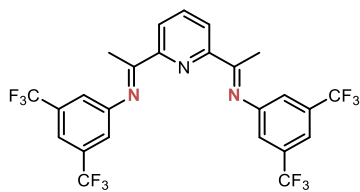
N,N'-ди(1-(ферроценил)этилиден)-4,4'-диаминодифенилметан (2n)



Загрузка: WO_3/SiO_2 (1.702 г, 0.657 ммоль W, 10 мол% на карбонильную группу), ацетилферроцен (1.496 г, 6.56 ммоль), 4,4'-бис(*N*-сульфиниламинофенил)метан (1.050 г, 3.62 ммоль), толуол (20 мл). Время реакции 2

ч, конверсия ок. 90% (ИК). Продукт выделен в виде оранжевого порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход 1.531 г (75%); т.пл. 140–143 °С. ИК (см^{-1}): ν 1622 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.16 (д, 4H, $^3J = 8.2$, CH_{Ar}), 6.71 (д, 4H, CH_{Ar}), 4.80 (т, 4H, $^3,4J = 1.7$, C_5H_4), 4.42 (т, 4H, C_5H_4), 4.21 (с, 10H, C_5H_5), 3.96 (с, 2H, CH_2), 2.11 (с, 6H, CH_3). **ЯМР ^{13}C { ^1H }** (100 МГц, CDCl_3): δ 167.59 (четв. C=N), 149.95 (четв. CN), 136.10 (четв. C_{Ar}), 129.50 (CH_{Ar}), 119.93 (CH_{Ar}), 83.96 (четв. C in C_5H_4), 70.80 (C_5H_4), 69.57 (C_5H_5), 68.44 (C_5H_4), 40.92 (CH_2), 18.20 (CH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{N}_2$, %): C, 71.87 (71.43); H, 5.54 (5.74); N, 4.53 (4.69).

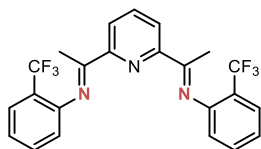
1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(*N*-(3,5-бис(трифторметил)фенил)этан-1-имин) (1u)

Загрузка: WO_3/SiO_2 (148 мг, 41 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 2,6-диацетилпиридин (66 мг, 0.41 ммоль), *N*-сульфинил-3,5-бис(трифторметил)анилин (248 мг, 0.90 ммоль), гептан (6 мл). Время реакции 1 ч. После реакции катализатор был дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в виде ярко-желтых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 216 мг (91%); т.пл. 121–122 °С. ИК (см^{-1}): ν 1644 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.38 (д, $^3J = 7.9$, 2H, 3- и 5- CH_{py}), 7.95 (т, 1H, 4- CH_{py}), 7.65 (с, 2H, 4- $\text{CH}_{\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3}$), 7.31 (с, 2H, 2- и 6- $\text{CH}_{\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3}$), 2.45 (с, 6H, CH_3).

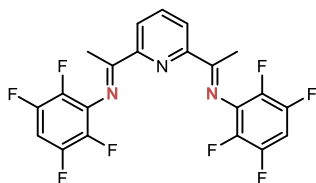
ЯМР ^{13}C { ^1H } (100 МГц, CDCl_3): δ 169.55 (четв C=N), 154.81 (четв), 152.51 (четв), 137.45 (4- CH_{py}), 132.77 (кв, $^2J_{\text{C-F}} = 33$, четв C(CF_3)), 123.44 (кв, $^1J_{\text{C-F}} = 273$, четв CF_3), 123.33 (3- и 5- CH_{py}), 119.73 (м, 2- и 6-CH в $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$), 117.50 (септ, $^3J_{\text{C-F}} = 4$, 4-CH в $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$), 16.77 (CH_3).

ЯМР ^{19}F { ^1H } (282 МГц, CDCl_3): δ -62.89. **Элементный анализ** – Найдено (рассчитано, $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{F}_{12}\text{N}_3$, %): C, 51.37 (51.29); H, 2.84 (2.58); N, 6.56 (7.18).

***N,N'*-(1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2-(трифторметил)анилин) (1e)**

Загрузка: WO_3/SiO_2 (264 мг, 71 мкмоль W, 10 мол% на карбонильную группу), 2,6-диацетилпиридин (59 мг, 0.36 ммоль), *N*-сульфинил-2-трифторметиланилин (162 мг, 0.78 ммоль), гептан (5 мл). Время реакции 1.5 ч. После реакции катализатор был дважды промыт CH_2Cl_2 . Продукт выделен в несколько порций в виде бледно-желтых кристаллов путём перекристаллизации из гептана. Выход 124 мг (77%); т.пл. 103–105 °С. Спектральные характеристики совпадают с данными образца, полученного с использованием **Is** (см. Раздел 3.5.1.1).

***N,N'*-(1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2,3,5,6-тетрафторанилин) (1v)**

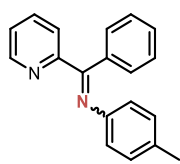


Загрузка: WO_3/SiO_2 (118 мг, 32 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 2,6-диацетилпиридин (54 мг, 0.33 ммоль), *N*-сульфинил-2,3,5,6-тетрафторанилин (157 мг, 0.74 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 7 ч.

По причине выпадения продукта из реакционной смеси ее экстрагировали CH_2Cl_2 и трижды промыли им катализатор. Продукт выделен в виде бежевого порошка путём трёхкратного промывания твёрдого остатка от упаривания петролейным эфиром. Выход 124 мг (82%); т.пл. 201–203 °С. ИК (см^{-1}): ν 1640 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.47 (д, $^3J = 7.9$, 2H, 3- и 5- CH_{py}), 7.97 (т, 1H, 4- CH_{py}), 6.90–6.82 (м, 2H, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$), 2.49 (с, 6H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 173.93 ($\text{C}=\text{N}$), 154.18 (четв C_{py}), 146.39 (дт, $^1J_{\text{C-F}} = 248$, $^2J_{\text{C-F}} \approx ^3J_{\text{C-F}} \approx 12$, четв CF), 137.53 (CH), 137.37 (дд, $^1J_{\text{C-F}} = 247$, $^2J_{\text{C-F}} = 15$, четв CF), 130.56 (брт, $^2J_{\text{C-F}} = 13$, четв CN), 124.22 (CH), 100.36 (т, $^2J_{\text{C-F}} = 23$, CH in C_6HF_4) 18.12 (CH_3). **ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$** (376.5 МГц, CDCl_3): δ -139.76 (дд, $^3J_{\text{F-F}} = 21$, $^5J_{\text{F-F}} = 10$, 2F), -151.92 (дд, 2F). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{F}_8\text{N}_3$, %): C, 55.15 (55.15); H, 2.63 (2.42); N, 8.97 (9.19).

1-фенил-1-(пиридин-2-ил)-*N*-(*n*-толил)метанимин (1w)



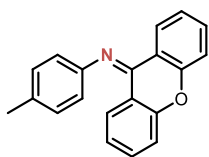
Загрузка: WO_3/SiO_2 (114 мг, 28 мкмоль W, 5 мол%), 2-бензоилпиридин (100 мг, 0.55 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (89 мг, 0.58 ммоль), гептан (4 мл). Время реакции 16 ч.

Продукт выделен в виде желтых кристаллов путём кристаллизации из гептана. Он представляет собой смесь *E*-/*Z*-изомеров ~1:1. Выход 139 мг (93%); т. пл. 68–69 °С. ИК (см^{-1}): ν 1624 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.66–8.63 (м, 1H, 2- CH_{py}), 8.05 (д, $^3J = 8.0$, 0.5H), 7.76 (тд, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.8$, 0.5H), 7.72–7.69 (м, 1H), 7.51 (тд, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.7$, 0.5H), 7.45–7.30 (м, 2H), 7.28–7.12 (м, 3H), 7.00–6.91 (м, 2.5H), 6.66–6.63 (м, 2H), 2.23 и 2.21 (2с, 3H в сумме, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 167.35 (четв $\text{C}=\text{N}$), 166.39 (четв $\text{C}=\text{N}$), 157.49 (четв C_{py}), 155.62 (четв C_{py}), 149.44 (2- CH_{py}), 149.29 (2-

CH_{py}), 148.24 (четв CN), 148.15 (четв CN), 138.56 (четв), 136.52 (CH), 136.00 (CH), 135.58 (четв), 133.21 (четв), 133.14 (четв), 130.83 (CH), 129.81 (CH), 129.18 (CH), 129.12 (CH), 128.75 (CH), 128.34 (CH), 127.93 (CH), 124.80 (CH), 124.53 (CH), 123.91 (CH), 123.14 (CH), 121.12 (CH), 121.03 (CH), 20.96 (CH₃), 20.93 (CH₃).
Элементный анализ – Найдено (рассчитано, C₁₉H₁₆N₂, %): C, 83.58 (83.79); H, 5.99 (5.92); N, 10.18 (10.29).

4-метил-*N*-(9H-ксантен-9-илиден)анилин (1x)

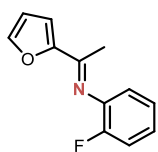


Загрузка: WO₃/SiO₂ (77 мг, 30 мкмоль W, 5 мол%), ксантон (114 мг, 0.58 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (95 мг, 0.62 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 20 ч. Продукт

выделен в несколько порций в виде жёлто-оранжевых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 142 мг (86%); т.пл. 109–111 °С (лит. [153] 111–112.5 °С). ИК (см⁻¹): ν 1626 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 8.40 (д, ³*J* = 7.8, 1H), 7.54 (т, ³*J* = 7.3, 1H), 7.40 (т, ³*J* = 7.3, 1H), 7.35–7.26 (м, 4H), 7.16 (д, ³*J* = 8.2, 2H, *Tol*), 6.83 (т, ³*J* = 7.3, 1H), 6.78 (д, 2H, *Tol*), 2.38 (с, 3H, C₆H₄CH₃). **ЯМР ¹³C {¹H}** (100 МГц, CDCl₃): δ 154.95 (четв. C=N), 153.20 (четв.), 149.97 (четв.), 148.57 (четв. CN), 132.05 (CH), 132.02 (CH), 130.40 (CH, *Tol*), 129.10 (CH), 126.65 (CH), 123.94 (CH), 123.26 (четв), 122.27 (CH), 118.58 (CH, *Tol*), 118.04 (CH), 117.74 (четв.), 117.06 (CH), 21.08 (CH₃).

2-фтор-*N*-(1-(фуран-2-ил)этилиден)анилин (1y)



Загрузка: WO₃/SiO₂ (93 мг, 36 мкмоль W, 5 мол%), 2-ацетилфуран (79 мг, 0.72 ммоль), *N*-сульфинил-2-фторанилин (113 мг, 0.72 ммоль), гептан (2.5 мл). Время реакции 30 мин. Продукт

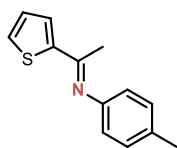
выделен в виде жёлто-оранжевого масла путём упаривания растворителя. Выход 123 мг (84%). ИК (см⁻¹): ν 1634 (C=N).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.58 (д, ³*J* = 0.6, 1H), 7.14–7.02 (м, 3H), 6.99 (д, 2H, ³*J* = 3.5), 6.93 (тд, ³*J* = 8.1, ⁴*J* = 1.4, 1H), 6.53–6.52 (м, 1H), 2.15 (с, 3H, C(CH₃)=N).

ЯМР ¹³C {¹H} (75 МГц, CDCl₃): δ 159.01 (C=N), 153.16 (четв), 152.07 (д, ¹*J*_{CF} = 244, четв CF), 145.08 (CH), 137.86 (д, ²*J*_{CF} = 13, четв CN), 124.76 (д, *J*_{CF} = 7, CH), 124.30 (д, *J*_{CF} = 4, CH), 122.78 (д, *J*_{CF} = 2, CH), 115.87 (д, *J*_{CF} = 20, CH), 113.79

(CH), 111.85 (CH), 17.06 (d, $^5J_{CF} = 3$, CH₃). ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (376.5 МГц, CDCl₃): δ –126.19.

4-метил-*N*-(1-(тиофен-2-ил)этилиден)анилин (1z)

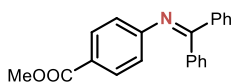


Загрузка: WO_3/SiO_2 (52 мг, 20 мкмоль W, 5 мол%), 2-ацетилтиофен (49 мг, 0.39 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (61 мг, 0.40 ммоль), гептан (2.5 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен

в виде жёлтого масла путём упаривания растворителя. Выход 65 мг (77%). ИК (см⁻¹): ν 1620 (C=N).

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl₃): δ 7.46–7.44 (м, 2H), 7.14 (д, $^3J = 8.0$, 2H, *Tol*), 7.09 (дд, $^3J = 5.0$, $^4J = 3.9$, 1H), 6.73 (д, 2H, *Tol*), 2.34 (с, 3H, C₆H₄CH₃), 2.24 (с, 3H, C(CH₃)=N).

метил 4-((дифенилметилден)амино)бензоат (1aa)

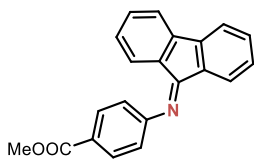


Загрузка: WO_3/SiO_2 (107 мг, 41 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (132 мг, 0.73 ммоль), метил *N*-сульфинил-4-аминобензоат (160 мг, 0.81 ммоль), толуол (5.5 мл). Время реакции 5 ч.

Продукт выделен в виде жёлтого порошка путём перекристаллизации из толуола. Выход 213 мг (93%); т.пл. 127–129 °С. ИК (см⁻¹): ν 1706 (COOMe), 1634 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl₃): δ 7.84 (д, $^3J = 8.6$, 2H), 7.75 (д, $^3J = 7.2$, 2H), 7.52–7.39 (м, 3H), 7.27–7.23 (м, 3H), 7.12–7.08 (м, 2H), 6.75 (д, $^3J = 8.6$, 2H), 3.85 (с, 3H, COOCH₃). ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CDCl₃): δ 169.00 (четв C=N), 167.12 (четв COOMe), 155.89 (четв CN), 139.12 (четв), 135.75 (четв), 131.27 (CH), 130.48 (CH), 129.61 (CH), 129.46 (CH), 129.07 (CH), 128.42 (CH), 128.16 (CH), 124.81 (четв), 120.66 (CH), 51.98 (COOCH₃). Элементный анализ – Найдено (Рассчитано, C₂₁H₁₇O₂N, %): C, 79.93 (79.98); H, 5.47 (5.43); N, 4.57 (4.44).

метил 4-((9H-флуорен-9-илиден)амино)бензоат (1ab)

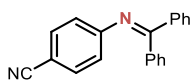


Загрузка: WO_3/SiO_2 (132 мг, 51 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (179 мг, 0.99 ммоль), метил *N*-сульфинил-4-аминобензоат (213 мг, 1.14 ммоль), толуол (6.5 мл).

Время реакции 4 ч. Продукт выделен в виде ярко-жёлтых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 279 мг (90%); т. пл. 172–173 °С (лит. [173] 170 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1704 (COOMe), 1660 (C=N).

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): δ 8.11 (д, $^3J = 8.5$, 2H), 7.88 (д, $^3J = 7.5$, 1H), 7.60 (д, $^3J = 7.4$, 2H), 7.48 (т, $^3J = 7.5$, 1H), 7.38–7.32 (м, 2H), 7.04 (д, $^3J = 8.5$, 2H), 6.92 (т, $^3J = 7.7$, 1H), 6.54 (д, $^3J = 7.7$, 1H), 3.95 (с, 3H, COOCH₃). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 167.14 (COOMe), 162.93 (четв. C=N), 156.23 (четв.), 144.08 (четв.), 142.08 (четв.), 137.18 (четв.), 132.37 (CH), 132.32 (CH), 131.31 (CH), 131.19 (четв.), 128.70 (CH), 127.92 (CH), 127.21 (CH), 125.82 (четв.), 123.60 (CH), 120.57 (CH), 119.98 (CH), 118.26 (CH), 52.17 (COOCH₃). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, %): C, 80.30 (80.49); H, 4.94 (4.82); N, 4.62 (4.47).

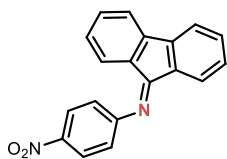
4-((дифенилметилен)амино)бензонитрил (1ac)



Загрузка: WO_3/SiO_2 (114 мг, 44 мкмоль W, 5 мол%), бензофенон (156 мг, 0.87 ммоль), *N*-сульфинил-4-аминобен-зонитрил (160 мг, 0.97 ммоль), толуол (6 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде бледно-желтых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из толуола. Выход 188 мг (78%); т.пл. 125–126 °С (лит. [121] 101–106 °С). ИК (cm^{-1}): ν 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1620 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.75 (д, $^3J = 7.5$, 2H), 7.51 (т, $^3J = 6.9$, 1H), 7.45–7.42 (м, 4H), 7.34–7.24 (м, 3H), 7.09 (д, $^3J = 7.0$, 2H), 6.77 (д, $^3J = 8.6$, 2H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 169.64 (четв C=N), 155.62 (четв CN), 138.71 (четв), 135.37 (четв), 132.90 (CH), 131.58 (CH), 129.68 (CH), 129.37 (CH), 128.49 (CH), 128.32 (CH), 121.51 (CH), 119.46 (четв $\text{C}\equiv\text{N}$), 106.33 (четв $\text{CC}\equiv\text{N}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$, %): C, 85.06 (85.08); H, 5.10 (5.00); N, 9.99 (9.92).

N-(4-нитрофенил)флуоренимин (1ad)

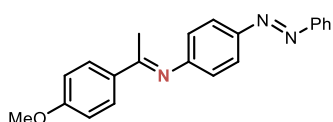


Загрузка: WO_3/SiO_2 (231 мг, 63 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (225 мг, 1.25 ммоль), *N*-сульфинил-4-нитроанилин (230 мг, 1.25 ммоль), толуол (8.5 мл). Время реакции 3 ч. Продукт выделен в виде жёлтого порошка путём растирания остатка от упаривания с минимальным количеством толуола с последующей промывкой

гептаном. Выход 331 мг (88%); т.пл. 187–189 °С (лит. [174] 190 °С). ИК (см^{-1}): ν 1654 (C=N), 1584 (асимм. NO_2), 1336 (симм. NO_2).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.32 (д, $^3J = 8.8$, 2H, C_6H_4), 7.86 (д, $^3J = 6.4$, 1H), 7.61 (д, $^3J = 7.5$, 2H), 7.52–7.49 (м, 1H), 7.37 (уш с, 2H), 7.09 (д, 2H, C_6H_4), 7.00–6.94 (м, 1H), 6.55 (д, $^3J = 7.0$, 1H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 163.17 (четв C=N), 157.80 (четв CN), 144.23 (четв CNO_2), 142.09 (четв), 136.76 (четв), 132.76 (CH), 130.93 (четв), 128.81 (CH), 127.97 (CH), 126.98 (CH), 125.55 (CH), 123.75 (CH), 120.82 (CH), 120.03 (CH), 118.79 (CH). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, %): C, 75.89 (75.99); H, 3.91 (4.03); N, 9.18 (9.33).

(1-(4-метоксифенил)этилиден)-4-(фенилдиазенил)анилин (1ae)

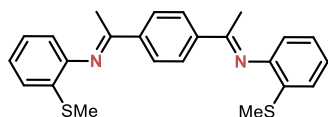


Загрузка: WO_3/SiO_2 (82 мг, 32 мкмоль W, 5 мол%), 4-метоксиацетофенон (88 мг, 0.59 ммоль), *N*-сульфинил-4-(фенилдиазенил)анилин (153 мг, 0.63 ммоль),

толуол (4 мл). Время реакции 2 ч. Продукт выделен в виде ярко-оранжевых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 183 мг (95%); т.пл. 163–165 °С. ИК (см^{-1}): ν 1634 (C=N).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.97 (д, $^3J = 8.3$, 4H), 7.92 (д, $^3J = 7.6$, 2H), 7.54–7.50 (м, 2H), 7.46 (t, $^3J = 7.2$, 1H), 6.97 (д, $^3J = 8.9$, 2H), 6.93 (д, $^3J = 8.5$, 2H), 3.88 (с, 6H, OCH_3), 2.24 (с, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 164.96 (четв. C=N), 161.90 (четв.), 154.95 (четв.), 152.95 (четв.), 149.00 (четв.), 131.83 (четв.), 130.61 (CH), 129.18 (CH), 129.12 (CH), 124.23 (CH), 122.78 (CH), 120.33 (CH), 113.81 (CH), 55.55 (OCH_3), 17.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, %): C, 76.41 (76.57); H, 5.75 (5.81); N, 12.87 (12.76)

***N,N'*-(1,4-фениленбис(этан-1-ил-1-илиден))бис(2-(метилтио)анилин) (1af)**



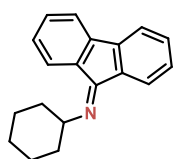
Загрузка: WO_3/SiO_2 (110 мг, 30 мкмоль W, 5 мол% на карбонильную группу), 1,4-диацетилбензол (48 мг, 0.30 ммоль), *N*-сульфинил-2-метилтиоанилин (128 мг, 0.69 ммоль),

толуол (4 мл). Время реакции 2 ч. Реакционная смесь была отфильтрована в горячем виде, катализатор промыт горячим толуолом. Продукт выделен в несколько порций в виде жёлто-оранжевого порошка путем

перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 93 мг (78%); т.пл. 204–205 °С (лит. [175] 202–204 °С). ИК (см^{-1}): ν 1616 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 8.13 (с, 4H, C_6H_4), 7.25 (дд, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.2$, 2H), 7.17 (тд, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.4$, 2H), 7.11 (тд, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.5$, 2H), 6.72 (дд, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.4$, 2H), 2.42 (с, 6H, SCH_3), 2.25 (с, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 166.42 (четв. $\text{C}=\text{N}$), 148.83 (четв. CN), 141.05 (четв.), 128.87 (четв.), 127.53 (CH, C_6H_4), 125.55 (CH), 125.38 (CH), 124.18 (CH), 118.66 (CH), 17.83 (SCH_3), 15.02 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$).

***N*-циклогексил-9*H*-флуорен-9-имин (1ag)**



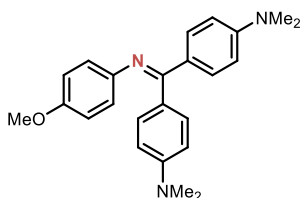
Загрузка: WO_3/SiO_2 (131 мг, 36 мкмоль W, 5 мол%), флуоренон (131 мг, 0.72 ммоль), *N*-сульфинил-циклогексиламин (115 мг, 0.79 ммоль), гептан (5 мл). Время реакции 4 ч. Продукт выделен в

виде бледно-жёлтого порошка путём кристаллизации из петролейного эфира. Выход 167 мг (88%); т.пл. 63–66 °С (лит. [176] 69–72 °С). ИК (см^{-1}): ν 1640 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.84–7.78 (м, 2H), 7.66 (д, $^3J = 7.6$, 1H), 7.56 (д, $^3J = 7.3$, 1H), 7.43–7.38 (м, 2H), 7.30–7.24 (м, 2H), 4.38 (тт, $^3J_{aa} = 10.3$, $^3J_{ae} = 3.7$, 2H, CHN), 2.00–1.89 (м, 4H, CH_{Cy}), 1.76–1.67 (м, 3H, CH_{Cy}), 1.53–1.32 (м, 3H, CH_{Cy}).

ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CDCl_3): δ 160.63 (четв $\text{C}=\text{N}$), 143.83 (четв), 140.82 (четв), 138.86 (четв), 131.70 (четв), 131.02 (CH), 130.67 (CH), 128.34 (CH), 128.10 (CH), 127.41 (CH), 122.72 (CH), 120.43 (CH), 119.25 (CH), 60.34 (CHN), 34.07 (2- и 6- CH_2), 25.90 (4- CH_2), 25.05 (3- и 5- CH_2). **Элементный анализ** – Найдено (рассчитано, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$, %): C, 87.22 (87.31); H, 7.25 (7.33); N, 5.32 (5.36).

4,4'-(((4-метоксифенил)имино)метилен)бис(*N,N*-диметиланилин) (1ah)

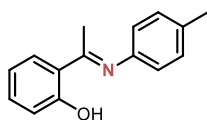


Загрузка: WO_3/SiO_2 (214 мг, 59 мкмоль W, 10 мол%), кетон Михлера (154 мг, 0.57 ммоль), *N*-сульфинил-4-метоксианилин (115 мг, 0.68 ммоль), толуол (4 мл). Время реакции 16 ч. Продукт выделен в виде жёлтых

пластинчатых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего толуола. Выход 187 мг (87%); т.пл. 168–169 °С (лит. [177] 174–175 °С). ИК (см^{-1}): ν 1608 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 7.63 (д, $^3J = 8.9$, 2H), 7.01 (д, $^3J = 8.9$, 2H), 6.70–6.66 (м, 6H), 6.54 (тд, $^3J = 8.8$, 2H), 3.74 (с, 3H, OCH_3), 3.01 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.95 (с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 168.04 (четв. $\text{C}=\text{N}$), 155.11 (четв.), 151.96 (четв.), 150.10 (четв.), 146.06 (четв.), 131.67 (CH), 131.04 (CH), 129.02 (четв.), 124.43 (четв.), 122.95 (CH), 113.85 (CH), 111.26 (CH), 111.02 (CH), 55.44 (OCH_3), 40.40 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.29 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$, %): C, 77.13 (77.18); H, 7.18 (7.29); N, 11.04 (11.25).

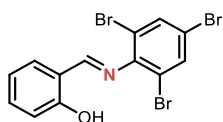
2-(1-(*n*-толилимино)этил)фенол (1ai)



Загрузка: WO_3/SiO_2 (179 мг, 49 мкмоль W, 10 мол%), 2-гидроксиацетофенон (65 мг, 0.48 ммоль), *N*-сульфинил-4-метиланилин (79 мг, 0.52 ммоль), гептан (3.2 мл). Время реакции 16 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде жёлтых кристаллов путём перекристаллизации из кипящего гептана. Выход 85 мг (78%); т.пл. 68–69 °С (лит. [178] 41–42 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1606 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 14.85 (с, OH, 1H), 7.62 (дд, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.4$, 1H), 7.36 (тд, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.6$, 1H), 7.22 (д, $^3J = 7.9$, 2H), 7.01 (дд, $^3J = 8.3$, $^4J = 1.0$, 1H), 6.88 (тд, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.1$, 1H), 6.82 (д, $^3J = 8.3$, 2H), 2.37 (с, 3H, CH_3), 2.34 (с, 3H, CH_3). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 171.23 (четв. $\text{C}=\text{N}$), 162.24 (четв. CO), 144.44 (четв. CN), 134.57 (четв.), 133.06 (CH), 129.75 (CH, *Tol*), 128.99 (CH), 121.40 (CH, *Tol*), 119.96 (четв.), 118.39 (CH), 118.16 (CH), 117.74 (четв.), 117.06 (CH), 21.06 (CH_3), 17.03 (CH_3). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$, %): C, 79.52 (79.97); H, 6.84 (6.71); N, 6.18 (6.22).

(((2,4,6-трибромфенил)имино)метил)фенол (1aj)



Загрузка: WO_3/SiO_2 (192 мг, 49.5 мкмоль W, 5 мол%), салициловый альдегид (121 мг, 0.99 ммоль), *N*-сульфинил-2,4,6-триброманилин (369 мг, 0.98 ммоль), гептан (6.5 мл). Время реакции 1 ч. Продукт выделен в несколько порций в виде бледно-жёлтых игольчатых кристаллов путём перекристаллизации из гептана. Выход 305 мг (73%); т.пл. 96–98 °С (лит. [179] 97–99 °С). ИК (cm^{-1}): ν 1620 ($\text{C}=\text{N}$).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ 12.15 (с, OH , 1H), 8.44 (с, $\text{CH}=\text{N}$, 1H), 7.76 (с, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$), 7.46 (тд, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.6$, 1H), 7.40 (дд, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.3$, 1H), 7.07 (д, $^3J = 8.3$, 1H), 6.98 (т, $^3J = 7.4$, 1H). **ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$** (100 МГц, CDCl_3): δ 170.06 (четв. $\text{C}=\text{N}$), 161.54 (четв. CO), 146.23 (четв. CN), 134.89 (CH), 134.65 (CH), 133.27 (CH), 119.54 (CH), 118.57 (четв.), 118.23 (четв. $n\text{-CBr}$), 117.79 (CH), 116.86 (четв. $o\text{-CBr}$). **Элементный анализ** – Найдено (Рассчитано, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_3\text{ON}$, %): C, 36.26 (35.98); H, 2.06 (1.86); N, 3.15 (3.23).

ВЫВОДЫ

1. Получены первые примеры иммобилизованных на диоксиде кремния имидных комплексов титана с надежно установленным строением поверхностных форм $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{py}$ или dmap , $n = 2$; $\text{L} = \text{bipy}$, $n = 1$). Высокая региоселективность при графтинге и полнота хемосорбции достигнуты благодаря продуманному выбору 2,5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы.

2. Установлено, что в серии материалов $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n/\text{SiO}_{2-700}$ их каталитическая активность снижается с увеличением прочности связывания L -лиганда в поверхностных металлокомплексных формах.

3. С использованием лидирующего среди изученных здесь и ранее каталитических систем материала $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ достигнут качественно новый уровень синтетических приложений методологии оксоимидного гетерометатезиса. Существенно расширены возможности метода применительно к синтезу кетиминов и дииминов серы, впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот N -сульфиниламинами.

4. Найдено, что доступные и практичные промышленные материалы – нанесенные на диоксид кремния оксиды ванадия (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) – проявляют каталитическую активность в реакции имидо-дезоксигенирования кетонов N -сульфиниламинами. Показана перспективность использования WO_3/SiO_2 , как наиболее активной в этом ряду каталитической системы, в синтезе широкого круга функционализированных карбо- и гетероциклических, а также металлоорганических кетиминов.

5. Получены и всесторонне охарактеризованы иммобилизованные на аэросиле *бис*-имиды вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2/\text{SiO}_{2-700}$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, Mes ; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, 2,5- Me_2Pyr) – металлокомплексные аналоги WO_3/SiO_2 . Продemonстрировано преимущество пирролидного лиганда над алкильными в качестве уходящего фрагмента в процессе хемосорбции.

6. Тестирование полученных материалов впервые позволило определить место титана и вольфрама в ряду активности гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов: $V < Mo < W < Ta < Ti$.

Перспективы дальнейшего развития темы

Высокая каталитическая активность гетерогенизированных имидов титана открывает перспективы для дальнейшего развития методологии оксо-имидного гетерометатезиса как в сторону расширения ассортимента труднодоступных классическими методами соединений (имидинов, имидатов, кетиминов, включая металлоорганические), так и в сторону возможного распространения реакции на новые, ранее не рассмотренные классы оксо-соединений, например карбонилы переходных металлов, диоксид углерода, нитро-, нитрозосоединения и т.д., с целью разработки новых подходов соответственно к изонитрильным комплексам, изоцианатам, несимметричным азо- и азокси-соединениям. Эффективность в реакции таких промышленных катализаторов, как WO_3/SiO_2 , создает определенные предпосылки для возможности перехода методологии гетерометатезиса из инструментария лабораторного органического синтеза в сектор малотоннажных химических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agüero, A. Tungsten Wittig reagents: an efficient synthesis of α -functionalised tri- and tetrasubstituted alkenes / A. Agüero, J. Kress, J. A. Osborn // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – № 7. – P. 531–533.
2. Johnson, J. D. Hetero-ene Metathesis / J. D. Johnson, A. V. Zhukhovitskiy // *ACS Catal.* – 2023. – V. 14, № 1. – P. 21–33.
3. Carbonyl–Olefin Metathesis / H. Albright, A. J. Davis, J. L. Gomez-Lopez [et al.] // *Chem. Rev.* – 2021. – V. 121, № 15. – P. 9359–9406.
4. Rocklage, S. M. Tantalum imido complexes / S. M. Rocklage, R. R. Schrock // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 7808–7809.
5. Martin, V. Synthesis and reactivity of an unprecedented osmium(VIII) alkylidene / V. Martin, S. Blakey // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49, № 48. – P. 6800–6803.
6. Wigley, D. E. Organoimido Complexes of the Transition Metals / D. E. Wigley // *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 42* / Ed.: K. D. Karlin. – New York: Wiley, 1994. – P. 239–482.
7. Nugent, W. A. Metal–Ligand Multiple Bonds. / W. A. Nugent, J. M. Mayer – New York: Wiley, 1988. – ISBN 0-471-85440-9.
8. Duncan, A. P. Selective Transformations of Organic Compounds by Imidozirconocene Complexes / A. P. Duncan, R. G. Bergman // *Chem. Rec.* – 2002. – V. 2. – P. 431–445.
9. Hazari, N. Reactions and Applications of Titanium Imido Complexes / N. Hazari, P. Mountford // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38, № 11. – P. 839–849.
10. Reactivity of terminal imido complexes of group 4–6 metals: Stoichiometric and catalytic reactions involving cycloaddition with unsaturated organic molecules / K. Kawakita, B. F. Parker, Y. Kakiuchi [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – V. 407. – P. 213118.
11. Oxo/Imido Heterometathesis: From Molecular Stoichiometric Studies to Well-Defined Heterogeneous Catalysts / P. A. Zhizhko, N. S. Bushkov, A. V. Pichugov, D. N. Zarubin // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 448. – P. 214112.

12. Engendering reactivity at group 5-heteroatom multiple bonds via π -loading / J. I. Fostvedt, J. Mendoza, S. Lopez-Flores [et al.] // *Chem. Sci.* – 2022. – V. 13, № 28. – P. 8224–8242.
13. Meyer, K. E. Zirconium-Mediated Imine Metathesis. Synthesis of 2,4-Diaza-1-zirconiacyclobutanes and the Mechanism of Their Reactions with Imines and Alkynes / K. E. Meyer, P. J. Walsh, R. G. Bergman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116, № 6. – P. 2669–2670.
14. McInnes, J. M. Transition metal imide/organic imine metathesis reactions: unexpected observations / J. M. McInnes, P. Mountford // *Chem. Commun.* – 1998. – № 16. – P. 1669–1670.
15. Burland, M. C. Role of trace amine in the metathesis of imines by CpTa(=NR)Cl_2 / M. C. Burland, T. W. Pontz, T. Y. Meyer // *Organometallics*. – 2002. – V. 21, № 9. – P. 1933–1941.
16. Synthesis, Structure, and Reactivity of Zirconium and Hafnium Imido Metalloporphyrins / J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young, L. K. Woo // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, № 17. – P. 3814–3824.
17. Zuckerman, R. L. Structural Factors that Influence the Course of Overall [2 + 2] Cycloaddition Reactions between Imidozirconocene Complexes and Heterocumulenes / R. L. Zuckerman, R. G. Bergman // *Organometallics*. – 2000. – V. 19, № 23. – P. 4795–4809.
18. Royo, P. Oxo and imido/imido exchange and C–H activation reactions based on pentamethylcyclopentadienyl imido tantalum complexes / P. Royo, J. Sánchez-Nieves // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 597. – P. 61–68.
19. Hogarth, G. Imido ligand exchange at a molybdenum(V) centre / G. Hogarth, P. C. Konidaris // *J. Organomet. Chem.* – 1990. – V. 399, № 1. – P. 149–152.
20. Electrophilic vs. Nucleophilic Reactivity in Complexes Containing Multiply-Bonded (Alkylidene, Imido or Oxo) Ligands. A Conceptual Model / W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasowski, F. A. Van-Catledge // *Inorg. Chim. Acta.* – 1982. – V. 65. – P. L91–L93.

21. Cundari, T. R. Transition metal imido complexes / T. R. Cundari // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114, № 20. – P. 7879–7888.
22. Carbon–Hydrogen Bond Activation, C–N Bond Coupling, and Cycloaddition Reactivity of a Three-Coordinate Nickel Complex Featuring a Terminal Imido Ligand / D. J. Mindiola, R. Waterman, V. M. Iluc [et al.] // Inorg. Chem. – 2014. – V. 53, № 24. – P. 13227–13238.
23. Liu, Y. Synthesis, Structure, and Reactivity of Low-Spin Cobalt(II) Imido Complexes [(Me₃P)₃Co(NAr)] / Y. Liu, J. Du, L. Deng // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, № 14. – P. 8278–8286.
24. Wang, W.-D. Metathesis reactions of tris(adamantylimido)methylrhenium and aldehydes and imines / W.-D. Wang, J. H. Espenson // Organometallics. – 1999. – V. 18, № 24. – P. 5170–5175.
25. Rocklage, S. M. Preparation of organoimido and μ -dinitrogen complexes of tantalum and niobium from neopentylidene complexes / S. M. Rocklage, R. R. Schrock // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V. 104, № 11. – P. 3077–3081.
26. Oxygen-centered hexatantalum tetradecaimido cluster complexes / J. L. Krinsky, L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47, № 3. – P. 1053–1066.
27. Evidence for ambiphilic behavior in (CO)₅W=NPh. Conversion of carbonyl compounds to *N*-phenyl imines via metathesis / B. A. Amdtsen, H. F. Sleiman, A. K. Chang, L. McElwee-White // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113, № 13. – P. 4871–4876.
28. Addition and metathesis reactions of zirconium and hafnium imido complexes / J. L. Thorman, I. A. Guzei, J. V. G. Young, L. K. Woo // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39, № 11. – P. 2344–2351.
29. Thorman, J. L. Synthesis and reactivity of hydrazido(2-) and imido derivatives of titanium(IV) tetratolylporphyrin / J. L. Thorman, L. K. Woo // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39, № 6. – P. 1301–1304.

30. Blum, S. A. Nitro and nitroso metathesis reactions with monomeric zirconium imido complexes / S. A. Blum, R. G. Bergman // *Organometallics*. – 2004. – V. 23, № 17. – P. 4003–4005.
31. Synthesis and reactions of group 4 imido complexes supported by cyclooctatetraene ligands / S. C. Dunn, N. Hazari, A. R. Cowley [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – V. 25, № 7. – P. 1755–1770.
32. Guiducci, A. E. Reactions of cyclopentadienyl-amidinate titanium imido compounds with CS₂, COS, isocyanates, and other unsaturated organic compounds / A. E. Guiducci, C. L. Boyd, P. Mountford // *Organometallics*. – 2006. – V. 25, № 5. – P. 1167–1187.
33. Titanium(IV)-mediated conversion of carboxamides to amidines and implications for catalytic transamidation / D. A. Kissounko, I. A. Guzei, S. H. Gellman, S. S. Stahl // *Organometallics*. – 2005. – V. 24, № 22. – P. 5208–5210.
34. Reactions of a Cyclopentadienyl-Amidinate Titanium Benzimidamido Complex / L. R. Groom, A. F. Russell, A. D. Schwarz, P. Mountford // *Organometallics*. – 2014. – V. 33, № 4. – P. 1002–1019.
35. Lee, S. Y. Reactions of an Imidozirconocene Complex with Cyclopentadienylmetal Carbonyl Complexes: C-H Activation versus Oxygen Atom Abstraction / S. Y. Lee, R. G. Bergman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, № 21. – P. 5877–5878.
36. Lee, S. Y. Generation of oxozirconocene complexes from the reaction of Cp₂(THF)Zr=N-*t*-Bu with organic and metal carbonyl functionalities: Apparently divergent behavior of transient [Cp₂Zr=O] / S. Y. Lee, R. G. Bergman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118, № 27. – P. 6396–6406.
37. Thorium Oxo and Sulfido Metallocenes: Synthesis, Structure, Reactivity, and Computational Studies / W. Ren, G. Zi, D.-C. Fang, M. D. Walter // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, № 33. – P. 13183–13196.
38. Metal-Mediated Production of Isocyanates, R₃EN=C=O from Dinitrogen, Carbon Dioxide, and R₃ECl / A. J. Keane, W. S. Farrell, B. L. Yonke [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54, № 35. – P. 10220–10224.

39. Reactions of Titanium Hydrazinediido Complexes with Unsaturated Organic Substrates / K. Weitershaus, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade // *Organometallics*. – 2009. – V. 28, № 16. – P. 4747–4757.
40. Phenyl isocyanate as a source of phenylimido-ligand / I. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobeeva, M. E. Volpin // *J. Chem. Soc. D*. – 1970. – № 21. – P. 1432.
41. Зарубин, Д. Н. Методы синтеза имидных комплексов переходных металлов 4–9 групп / Д. Н. Зарубин, Н. А. Устынюк // *Успехи химии* – 2006. – Т. 75, № 8. – С. 753–790.
42. Green, M. L. H. Replacement of terminal and bridging oxo groups by phenylimido groups in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{OMo}(\mu\text{-O})_2\text{OMo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ giving $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NPh})\text{Mo}(\mu\text{-NPh})_2\text{Mo}(\text{NPh})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ / M. L. H. Green, K. J. Moynihan // *Polyhedron*. – 1986. – V. 5, № 3. – P. 921–923.
43. Cenini, S. The reaction of molybdenum(VI) dioxo derivatives with heterocumulenes / S. Cenini, M. Pizzotti // *Inorg. Chim. Acta*. – 1980. – V. 42. – P. 65–68.
44. Rufanov, K. A. Sulfinylamine Metathesis at Oxo Metal Species-Convenient Entry Into Imido Metal Chemistry / K. A. Rufanov, J. Kipke, J. Sundermeyer // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, № 9. – P. 1990–1997.
45. Net [2 + 2] cycloaddition reactions of the oxo complexes $\text{Cp}_2\text{M}=\text{O}$ (M = Mo, W) with electrophilic organic and organometallic substrates. Formation of bimetallic $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_2$ complexes / R. S. Pilato, C. E. Housmekerides, P. Jernakoff [et al.] // *Organometallics*. – 1990. – V. 9, № 8. – P. 2333–2341.
46. Nitrogen atom exchange between molybdenum, tungsten and carbon. A convenient method for N-15 labeling / M. H. Chisholm, E. E. Delbridge, A. R. Kidwell, K. B. Quinlan // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 126–127.
47. Metathesis of nitrogen atoms within triple bonds involving carbon, tungsten, and molybdenum / B. A. Burroughs, B. E. Bursten, S. Chen [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, № 12. – P. 5377–5385.

48. Gdula, R. L. Nitrogen-atom exchange mediated by nitrido complexes of molybdenum / R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, N. W. Ockwig // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, № 25. – P. 9140–9142.
49. Gdula, R. L. Highly Active Molybdenum–Alkylidyne Catalysts for Alkyne Metathesis: Synthesis from the Nitrides by Metathesis with Alkynes / R. L. Gdula, M. J. A. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, № 30. – P. 9614–9615.
50. Conversion of Dinitrogen into Nitrile: Cross-Metathesis of N₂-Derived Molybdenum Nitride with Alkynes / J. Song, Q. Liao, X. Hong [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60, № 22. – P. 12242–12247.
51. Reactions of Neutral and Cationic Diamide-Supported Imido Complexes with CO₂ and Other Heterocumulenes: Issues of Site Selectivity / B. D. Ward, G. Orde, E. Clot [et al.] // *Organometallics.* – 2005. – V. 24, № 10. – P. 2368–2385.
52. Neutral and Cationic Alkyl Tantalum Imido Complexes: Synthesis and Migratory Insertion Reactions / L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman // *Organometallics.* – 2006. – V. 25, № 14. – P. 3394–3406.
53. Zuckerman, R. L. Zirconium-Mediated Metathesis of Imines: A Study of the Scope, Longevity, and Mechanism of a Complicated Catalytic System / R. L. Zuckerman, S. W. Krska, R. G. Bergman // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, № 5. – P. 751–761.
54. Cycloaddition reactions of titanium and zirconium imido, oxo and hydrazido complexes supported by tetraaza macrocyclic ligands / A. J. Blake, J. M. McInnes, P. Mountford [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 379–391.
55. 1,2-Addition and cycloaddition reactions of niobium bis(imido) and oxo imido complexes / J. I. Fostvedt, L. N. Grant, B. M. Kriegel [et al.] // *Chem. Sci.* – 2020. – V. 11, № 42. – P. 11613–11632.
56. Pendant arm functionalized benzamidinate titanium imido compounds: Experimental and computational studies of their reactions with CO₂ / C. L. Boyd, E. Clot, A. E. Guiducci, P. Mountford // *Organometallics.* – 2005. – V. 24, № 10. – P. 2347–2367.
57. Cantrell, G. K. Transition-metal-catalyzed imine metathesis / G. K. Cantrell, T. Y. Meyer // *Organometallics.* – 1997. – V. 16, № 25. – P. 5381–5383.

58. Cantrell, G. K. Catalytic C=N Bond Formation by Metal-Imide-Mediated Imine Metathesis / G. K. Cantrell, T. Y. Meyer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, № 32. – P. 8035–8042.
59. Tóth, G. Mechanism of the exchange reaction of aromatic Schiff bases / G. Tóth, I. Pintér, A. Messmer // *Tetrahedron Lett.* – 1974. – V. 15, № 9. – P. 735–738.
60. Bühl, M. Density Functional Calculations of ^{95}Mo NMR Chemical Shifts: Applications to Model Catalysts for Imine Metathesis / M. Bühl // *Chem. Eur. J.* – 1999. – V. 5, № 12. – P. 3514–3522.
61. Bühl, M. The Amide Route in Imine Metathesis with Imidomolybdenum Catalysts: A Model DFT Study / M. Bühl // *J. Mol. Model.* – 2000. – V. 6, № 2. – P. 112–118.
62. Krska, S. W. Use of Steric Hindrance and a Metallacyclobutene Resting State to Develop Robust and Kinetically Characterizable Zirconium-Based Imine Metathesis Catalysts / S. W. Krska, R. L. Zuckerman, R. G. Bergman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, № 45. – P. 11828–11829.
63. Bruno, J. W. Use of niobium(III) and niobium(V) compounds in catalytic imine metathesis under mild conditions / J. W. Bruno, X. J. Li // *Organometallics.* – 2000. – V. 19, № 23. – P. 4672–4674.
64. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry / C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42, № 2. – P. 156–181.
65. Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities / C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley [et al.] // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116, № 2. – P. 323–421.
66. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L. T. Zhuravlev // *Colloids Surf. A.* – 2000. – V. 173, № 1. – P. 1–38.
67. Well-Defined Silica-Supported Zirconium-Imido Complexes Mediated Heterogeneous Imine Metathesis / B. Hamzaoui, J. D. A. Pelletier, E. Abou-Hamad, J.-M. Basset // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52, № 25. – P. 4617–4620.

68. Well-Defined Silica Grafted Molybdenum Bis(imido) Catalysts for Imine Metathesis Reactions / S. Barman, N. Merle, Y. Minenkov [et al.] // *Organometallics*. – 2017. – V. 36, № 8. – P. 1550–1556.
69. Imine Metathesis Catalyzed by a Silica-Supported Hafnium Imido Complex / M. A. Aljuhani, S. Barman, E. Abou-Hamad [et al.] // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8, № 10. – P. 9440–9446.
70. Meisel, I. Investigations of polymerizations and metathesis reactions: Part IX. Metathesis of carbodiimides with tungsten(VI)-imido complexes / I. Meisel, G. Hertel, K. Weiss // *J. Mol. Catal.* – 1986. – V. 36. – P. 159–162.
71. Weiss, K. Stoichiometric and catalytic metathesis of carbodiimides and pentacarbonylcarbenetungsten complexes / K. Weiss, P. Kindl // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1984. – V. 23, № 8. – P. 629–630.
72. Weiss, K. Untersuchungen von Polymerisations-und Metathesereaktionen, X. Mitt. [1] Polymerisation, Trimerisation und Metathese von Allenen und Heteroallen mit reduziertem Phillips-Katalysator / Studies of Polymerisation and Metathesis Reactions, Part X [1] Polymerisation, Trimerisation and Metathesis of Allenes and Heteroallenes with Reduced Phillips Catalyst / K. Weiss, K. Hoffmann // *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* – 1987. – V. 42, № 6. – P. 769–773.
73. Birdwhistell, K. R. Carbodiimide metathesis catalyzed by vanadium oxo and imido complexes via imido transfer / K. R. Birdwhistell, J. Lanza, J. Pasos // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 584. – P. 200–205.
74. Ong, T.-G. Catalytic C=N bond metathesis of carbodiimides by group 4 and 5 imido complexes supported by guanidinate ligands / T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 2612–2613.
75. Ong, T.-G. Catalytic Construction and Reconstruction of Guanidines: Ti-Mediated Guanylation of Amines and Transamination of Guanidines / T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, № 27. – P. 8100–8101.
76. Holland, A. W. Heterocumulene metathesis by iridium guanidinate and ureylene complexes: Catalysis involving reversible insertion to form six-membered metallacycles

- / A. W. Holland, R. G. Bergman // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, № 31. – P. 9010–9011.
77. Bell, S. A. Catalytic Double-Bond Metathesis without the Transition Metal / S. A. Bell, T. Y. Meyer, S. J. Geib // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, № 36. – P. 10698–10705.
78. Jain, S. L. A novel imido-transfer reaction of aldehydes with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NTs}$ using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as catalyst / S. L. Jain, V. B. Sharma, B. Sain // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 45. – P. 4341–4343.
79. Jain, S. L. Ruthenium catalyzed imido-transfer reactions of aldehydes: An easy access to *N*-sulfonyl aldimines under mild reaction conditions / S. L. Jain, V. B. Sharma, B. Sain // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – V. 239. – P. 92–95.
80. Zhizhin, A. A. An Imido-Transfer Reaction of Aldehydes with *N*-Sulfinylamines Using Vanadium and Molybdenum Oxochlorides as Catalysts / A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49, № 4. – P. 699–702.
81. Notiz über eine neue Reaktion von Phenylisocyanat mit tertiären aromatischen Aldehyden / E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka [et al.] // Chem. Ber. – 1966. – V. 99, № 12. – P. 3932–3933.
82. Yagupolskii, L. M. *N*-Trifluoromethylsulfonylimino derivatives of carbonyl-containing donor–acceptor systems / L. M. Yagupolskii, V. N. Petrik, Y. L. Slominskii // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, № 21. – P. 3957–3959.
83. Albrecht, R. Arylsulfonylimine: Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität / R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar // Chem. Ber. – 1964. – V. 97, № 2. – P. 483–489.
84. Зефиров, Н. С. Перегруппировки и циклизации. V. 1,2-циклоприсоединение альдегидов к тиониланилинам / Н. С. Зефиров, Т. М. Позднякова // Журнал органической химии. – 1971. – Т. 7. – С. 951–953.
85. Synthesis of *N*-pentafluorophenyl aromatic aldimines $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{CHAr}$ and an X-ray structure analysis of *N*-pentafluorophenyl-4-methylphenyl aldimine, $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 / A. Li, X. Bin, S.-z. Zhu [et al.] // J. Fluor. Chem. – 1994. – V. 68, № 2. – P. 145–148.

86. Synthesis and cycloaddition reactions of polyfluorinated imines / S. V. Moiseev, V. M. Goncharov, G. V. Zatonsky [et al.] // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 16, № 3. – P. 184–186.
87. Голубев, А. С. Способ получения 2-иминотрифторпропионатов / А. С. Голубев, А. Ф. Коломиец, А. В. Фокин // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – 1990. – Т. 39. – С. 2461–2462.
88. Реакция *N*-сульфинил-1,1-дигидрополифторалкиламинов с альдегидами / Л. Н. Марковский, А. В. Соловьев, Н. П. Колесник, Ю. Г. Шермолевич // *Журнал органической химии.* – 1995. – Т. 31. – С. 656–659.
89. The aza-Wittig reaction: an efficient tool for the construction of carbon–nitrogen double bonds / F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio [et al.] // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63, № 3. – P. 523–575.
90. Drapier, J. Reaction between aldehydes and isocyanates catalysed by metal carbonyls / J. Drapier, A. J. Hubert, P. Teyssié // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1972. – № 8. – P. 484–485.
91. Catalysis of Phenyl Isocyanate Condensation to *N,N'*-Diphenylcarbodiimide via Vanadium Oxo and Imido Complexes / K. R. Birdwhistell, T. Boucher, M. Ensminger [et al.] // *Organometallics.* – 1993. – V. 12, № 4. – P. 1023–1025.
92. Nomura, K. Synthesis of Vanadium(III), -(IV), and -(V) Complexes That Contain the Pentafluorophenyl-Substituted Triamidoamine Ligand $[(C_6F_5NCH_2CH_2)_3N]_3$ / K. Nomura, R. R. Schrock // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, № 12. – P. 3695–3701.
93. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Imido and Ureato Derivatives of Titanium(IV) Phthalocyanine and Their Application in the Catalytic Formation of Carbodiimides by Metathesis from Isocyanates / W. Darwish, E. Seikel, R. Käsmarker [et al.] // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 1787–1794.
94. Campbell, T. Diphenylcarbodiimide, Method I: Carbodiimide, Diphenyl / T. Campbell, J. Monagle // *Org. Synth.* – 2003. – V. 43. – P. 31.
95. Zhizhin, A. A. Molybdenum-Mediated Imido-Transfer Reaction of *N*-Sulfinylamines with Dimethylformamide / A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19, № 3. – P. 165–166.

96. Olefin metathesis: what have we learned about homogeneous and heterogeneous catalysts from surface organometallic chemistry? / C. Copéret, Z. J. Berkson, K. W. Chan [et al.] // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12, № 9. – P. 3092–3115.
97. Oxo/Imido Heterometathesis of *N*-Sulfinylamines and Carbonyl Compounds Catalyzed by Silica-Supported Vanadium Oxochloride / P. A. Zhizhko, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin [et al.] // *J. Catal.* – 2011. – V. 283, № 1. – P. 108–118.
98. Oxo/Imido Heterometathesis between *N*-Sulfinylamines and Ketones Catalyzed by a Silica-Supported Molybdenum Imido Complex / P. A. Zhizhko, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk // *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22, № 2. – P. 64–66.
99. Oxo/Imido Heterometathesis Reactions Catalyzed by a Silica-Supported Tantalum Imido Complex / P. A. Zhizhko, A. A. Zhizhin, O. A. Belyakova [et al.] // *Organometallics*. – 2013. – V. 32, № 13. – P. 3611–3617.
100. Dillon, K. B. Transition-metal catalysed metathesis of phosphorus–phosphorus double bonds / K. B. Dillon, V. C. Gibson, L. J. Sequeira // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 2429–2430.
101. Catalytic Nitrile-Alkyne Cross-Metathesis / A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 13. – P. 3800–3801.
102. Synthetic, Mechanistic, and Computational Investigations of Nitrile-Alkyne Cross-Metathesis / A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, № 28. – P. 8984–8999.
103. Synthesis of Molybdenum Nitrido Complexes for Triple-Bond Metathesis of Alkynes and Nitriles / E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50, № 13. – P. 5936–5945.
104. Mountford, P. New titanium imido chemistry / P. Mountford // *Chem. Commun.* – 1997. – № 22. – P. 2127–2134.
105. Fout, A. R. The Progression of Synthetic Strategies to Assemble Titanium Complexes Bearing the Terminal Imide Group / A. R. Fout, U. J. Kilgore, D. J. Mindiola // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13, № 34. – P. 9428–9440.

106. Wegener, S. L. Design Strategies for the Molecular Level Synthesis of Supported Catalysts / S. L. Wegener, T. J. Marks, P. C. Stair // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45, № 2. – P. 206–214.
107. Titanium imido complexes containing 1,3,5-triazacyclohexane ligands / P. J. Wilson, A. J. Blake, P. Mountford, M. Schröder // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 600, № 1. – P. 71–83.
108. Stewart, P. J. New Titanium Complexes Containing an Amidinate–Imide Supporting Ligand Set: Cyclopentadienyl, Alkyl, Borohydride, Aryloxide, and Amide Derivatives / P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford // *Organometallics.* – 1998. – V. 17, № 15. – P. 3271–3281.
109. Organometallic and related imidotitanium compounds containing a pendant arm functionalised benzamidinate ligand / A. C. R. Croft, C. L. Boyd, A. R. Cowley, P. Mountford // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 683, № 1. – P. 120–130.
110. Macrocyclic-Supported Titanium Complexes with Chelating Imido Ligands: Analogues of ansa-Metallocenes / N. A. H. Male, M. E. G. Skinner, S. Y. Bylikin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, № 24. – P. 5483–5491.
111. Lorber, C. Titanium and Vanadium Imido-Bridged Complexes / C. Lorber // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 308. – P. 76–96.
112. Liang, Y. Nanostructured Catalysts via Metal Amide-Promoted Smart Grafting / Y. Liang, R. Anwender // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, № 35. – P. 12521–12545.
113. Dramatic Improvements of Well-Defined Silica Supported Mo-Based Olefin Metathesis Catalysts by Tuning the N-Containing Ligands / F. Blanc, R. Berthoud, A. Salameh [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 27. – P. 8434–8435.
114. Quantitatively Analyzing Metathesis Catalyst Activity and Structural Features in Silica-Supported Tungsten Imido–Alkylidene Complexes / V. Mougél, C. B. Santiago, P. A. Zhizhko [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, № 20. – P. 6699–6704.
115. Jiang, A. J. Cationic Molybdenum Imido Alkylidene Complexes / A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller // *Organometallics.* – 2008. – V. 27, № 17. – P. 4428–4438.

116. Bonding and Reactivity of d^0 Transition Metal Imido Complexes Encoded in Their ^{15}N NMR Signatures / Y. Kakiuchi, P. S. Karmakar, J. Roudin [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2024. – V. 146, № 14. – P. 9860–9870.
117. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – № 7. – P. 1349–1356.
118. Michaelis, A. Die Thionylamine der Aromatischen Reihe / A. Michaelis // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – 1893. – V. 274, № 2. – P. 200–266.
119. Meller, A. Umsetzungen von Metall-und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, XXVI. Reaktionen von N-Sulfinylverbindungen mit Thioborane / A. Meller, W. Maringgele, H. Fetzer // *Chem. Ber.* – 1980. – V. 113, № 5. – P. 1950–1961.
120. Nongkunsarn, P. Oxidative rearrangement of imines to formamides using sodium perborate / P. Nongkunsarn, C. A. Ramsden // *Tetrahedron.* – 1997. – V. 53, № 10. – P. 3805–3830.
121. Photocatalytic and Chemoselective Transfer Hydrogenation of Diarylimines in Batch and Continuous Flow / D. J. van As, T. U. Connell, M. Brzozowski [et al.] // *Org. Lett.* – 2018. – V. 20, № 4. – P. 905–908.
122. Dai, W. Azophilic addition of alkyllithium reagents to fluorenimines. The synthesis of secondary amines / W. Dai, R. Srinivasan, J. A. Katzenellenbogen // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54, № 9. – P. 2204–2208.
123. Silica-Alumina Catalyst Support, an Efficient Catalyst for Synthesis of Halogen Substituted 2,6-Bis(Imino)Pyridines / C. Qian, F. Gao, Y. Chen, L. Gao // *Synlett.* – 2003. – V. 2003, № 10. – P. 1419–1422.
124. Thiele, D. Biphasic Ethylene Oligomerization Using Bis(imino)pyridine Cobalt Complexes in Methyl-Butylimidazolium Organochloroaluminate Ionic Liquids / D. Thiele, R. F. de Souza // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – V. 340, № 1. – P. 83–88.

125. Vinyl Polymerization of Norbornene on Nickel Complexes with Bis(imino)pyridine Ligands Containing Electron-Withdrawing Groups / A. A. Antonov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov [et al.] // *Organometallics*. – 2012. – V. 31, № 3. – P. 1143–1149.
126. Жижко, П. А. Оксо/имидный гетерометатезис, катализируемый иммобилизованными на силикагеле комплексами переходных металлов [Текст]: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: специальности 02.00.03; 02.00.08: защищена 24.10.2012: утв. 28.01.2013 / Жижко Павел Александрович. – М., 2012. – 207 с. – Библиогр.: с. 184–205.
127. Heterodi- and Heterotrimetallic Compounds Containing Five-Membered Rings and $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ ferrocene}})$ Bonds. X-ray Crystal Structure of the meso-Form of $[\text{Pd}_2\{\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)\text{N-C}_6\text{H}_5]\}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ / R. Bosque, C. López, X. Solans, M. Font-Bardia // *Organometallics*. – 1999. – V. 18, № 7. – P. 1267–1274.
128. Synthesis and Characterization of 1,1'-bis[(N-methyl-N-phenyl)aminomethyl(ethyl)]ferrocenes. Crystal Structures of $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}\}_2]$ and $2[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}\}_2]\cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ / H.-X. Wang, R.-Q. Gao, X.-L. Yang [et al.] // *Polyhedron*. – 2007. – V. 26, № 5. – P. 1037–1044.
129. From diacetylferrocene to 1,1'-ferrocenyldiimines: Substituent effects on synthesis, molecular structure, electrochemical behavior and optical absorption property / T.-Y. Lee, P.-R. Chiang, M.-C. Tsai [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2009. – V. 935, № 1. – P. 102–109.
130. Gautier, J.-A. Preparation and synthetic uses of amidines / J.-A. Gautier, M. Miocque, C. C. Farnoux // *Amidines and Imidates (1975), Volume 1* / Ed.: S. Patai. – New York: Wiley, 1975. – P. 283–348.
131. Neilson, D. G. Imidates including cyclic imidates / D. G. Neilson // *Amidines and Imidates (1991), Volume 2* / Ed.: S. Patai. – New York: Wiley, 1991. – P. 425–483.
132. Fleming, I. The Structures of Organic Molecules / I. Fleming // *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions* / I. Fleming. – New York: Wiley, 2009. – Chapter 2. – P. 59–96.

133. Molybdenum complexes derived from the oxydianiline [(2-NH₂C₆H₄)₂O]: synthesis, characterization and ϵ -caprolactone ROP capability / W. Yang, K.-Q. Zhao, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood // Dalton Trans. – 2015. – V. 44, № 29. – P. 13133–13140.
134. Leandri, G. Sugli azo-tio-benzoli / G. Leandri, P. Rebora // Gazz. Chim. Ital. – 1957. – V. 87. – P. 503.
135. Bestari, K. Skeletal scrambling of sulphur diimide radical anions / K. Bestari, R. T. Oakley, A. W. Cordes // Can. J. Chem. – 1991. – V. 69, № 1. – P. 94–99.
136. Hörhold, H.-H. Synthese von Diarylschwefeldiimiden durch basische Kondensation von N-Sulfinyl-arylaminen / H.-H. Hörhold, J. Beck // J. Prakt. Chem. – 1969. – V. 311, № 4. – P. 621–629.
137. Ding, Y. X. Synthesis of symmetrical bis(aryl)sulfur diimides / Y. X. Ding, W. P. Weber // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52, № 20. – P. 4625–4626.
138. Konstantinova, L. S. Rapid and Effective Synthesis of Diarylsulfur Diimides from Substituted Anilines and Sulfur Monochloride / L. S. Konstantinova, K. A. Lysov, O. A. Rakitin // Synthesis. – 2013. – V. 45, № 05. – P. 655–658.
139. Peacock, R. D. The reaction of sulphur tetrafluoride with some nitrogen-containing weak bases / R. D. Peacock, I. N. Rozhkov // J. Chem. Soc. A. – 1968. – P. 107–109.
140. Catalytic Imido-Transfer Reactions of Well-Defined Silica-Supported Titanium Imido Complexes Prepared *via* Surface Organometallic Chemistry / P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov [et al.] // Organometallics. – 2020. – V. 39, № 7. – P. 1014–1023.
141. Design of 4-Coordinate Ti Imido Aryloxy on the Surface of Silica for Catalytic Oxo/Imido Heterometathesis / A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, A. V. Rumyantsev [et al.] // Helv. Chim. Acta. – 2022. – V. 105, № 6. – P. e202200030.
142. Lwin, S. Olefin Metathesis by Supported Metal Oxide Catalysts / S. Lwin, I. E. Wachs // ACS Catal. – 2014. – V. 4, № 8. – P. 2505–2520.
143. Highly Efficient Activation, Regeneration, and Active Site Identification of Oxide-Based Olefin Metathesis Catalysts / K. Ding, A. Gulec, A. M. Johnson [et al.] // ACS Catal. – 2016. – V. 6, № 9. – P. 5740–5746.

144. Lwin, S. Catalyst Activation and Kinetics for Propylene Metathesis by Supported WO_x/SiO_2 Catalysts / S. Lwin, I. E. Wachs // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7, № 1. – P. 573–580.
145. Wachs, I. E. Catalysis Science of Supported Vanadium Oxide Catalysts / I. E. Wachs // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, № 33. – P. 11762–11769.
146. Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts / C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4, № 10. – P. 3357–3380.
147. Lee, E. L. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO_2 Supported Surface Metal Oxides / E. L. Lee, I. E. Wachs // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, № 39. – P. 14410–14425.
148. Lee, E. L. In Situ Raman Spectroscopy of SiO_2 -Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic ^{18}O – ^{16}O Exchange Study / E. L. Lee, I. E. Wachs // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, № 16. – P. 6487–6498.
149. Howell, J. G. Propene Metathesis over Supported Tungsten Oxide Catalysts: A Study of Active Site Formation / J. G. Howell, Y.-P. Li, A. T. Bell // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6, № 11. – P. 7728–7738.
150. Preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ Metathesis Catalysts via Wet Impregnation with Different Mo Precursors / D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – V. 340, № 1. – P. 65–76.
151. Rapid X-Ray Fluorescence Analysis of Intercalation Compounds for Molybdenum and Cobalt Content / V. N. Talanova, O. L. Lependina, D. Kh. Kitaeva [et al.] // *Inorg. Mater.* – 2022. – V. 58, № 14. – P. 1429–1434.
152. Flisak, Z. Progression of Diiminopyridines: From Single Application to Catalytic Versatility / Z. Flisak, W.-H. Sun // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5, № 8. – P. 4713–4724.
153. Iminodimagnesium Reagents. Condensation Reaction with Ketones. Direct Preparation of Anils and a Hydrazone of Xanthone / M. Okubo, S. Hayashi, M. Matsunaga, Y. Uematsu // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – V. 54, № 8. – P. 2337–2340.

154. Deo, G. Predicting Molecular Structures of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports under Ambient Conditions / G. Deo, I. E. Wachs // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95, № 15. – P. 5889–5895.
155. Further studies of imido alkylidene complexes of tungsten, well-characterized olefin metathesis catalysts with controllable activity / R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman [et al.] // Organometallics. – 1990. – V. 9, № 8. – P. 2262–2275.
156. Nugent, W. A. Some bis(*tert*-butylimido) complexes of the Group 6 transition metals and a related alkylamido derivative / W. A. Nugent, R. L. Harlow // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19, № 3. – P. 777–779.
157. Nielson, A. J. *bis-t*-Butylimido complexes of tungsten(VI) / A. J. Nielson // Polyhedron. – 1987. – V. 6, № 8. – P. 1657–1667.
158. Characterization of Surface Organometallic Complexes Using High Resolution 2D Solid-State NMR Spectroscopy. Application to the Full Characterization of a Silica Supported Metal Carbyne: $\equiv\text{SiO}-\text{Mo}(\equiv\text{C}-\text{Bu}-t)(\text{CH}_2-\text{Bu}-t)_2$ / R. P. Saint-Arroman, M. Chabanas, A. Baudouin [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, № 16. – P. 3820–3821.
159. Carlson, E. J. Donor–acceptor biaryl lactones: pH induced molecular switches with intramolecular charge transfer modulation / E. J. Carlson, A. M. S. Riel, B. J. Dahl // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53, № 46. – P. 6245–6249.
160. Synthesis and antitumor activities of novel 1,4-disubstituted phthalazine derivatives / S. Zhang, Y. Zhao, Y. Liu [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – V. 45, № 8. – P. 3504–3510.
161. Design, synthesis, biological evaluation and molecular modelling of 2-(2-aryloxyphenyl)-1,4-dihydroisoquinolin-3(2H)-ones: A novel class of TSPO ligands modulating amyloid- β -induced mPTP opening / A. Elkamhawy, J.-e. Park, A. H. E. Hassan [et al.] // European Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2017. – V. 104. – P. 366–381.
162. Zhang, Y.-H. Palladium(II)-Catalyzed ortho Alkylation of Benzoic Acids with Alkyl Halides / Y.-H. Zhang, B.-F. Shi, J.-Q. Yu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48, № 33. – P. 6097–6100.

163. Stable Isotope Characterization of the ortho-Oxygenated Phenylpropanoids: Coumarin and Melilotol / E. Brenna, G. Fronza, C. Fuganti [et al.] // J. Agric. Food. Chem. – 2005. – V. 53, № 24. – P. 9383–9388.
164. Pyrrolyl complexes of the early transition metals. 3. Preparation and crystal structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^1\text{-NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)_2$ and $\text{Zr}(\eta^1\text{-NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)_4$ / R. V. Bynum, H. M. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood // Can. J. Chem. – 1986. – V. 64, № 7. – P. 1254–1257.
165. Andersen, R. A. Bis(neopentyl)-, bis(trimethylsilylmethyl)- and bis(2-methyl-2-phenylpropyl)-magnesium / R. A. Andersen, G. Wilkinson // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977. – № 8. – P. 809–811.
166. Synthesis and imido-group exchange reactions of tert-butyylimidotitanium complexes / A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – № 9. – P. 1549–1558.
167. Anhydrous Metal Chlorides / A. R. Pray, R. F. Heitmiller, S. Strycker [et al.] // Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses / Ed.: R. J. Angelici. – New York: Wiley, 1990. – P. 321–323.
168. Radius, U. Diimidokomplexe $[\text{M}(\text{NR})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{L})]$ des Vierwertigen Molybdäns und Wolframs: Struktur, Moleküldynamik und Aktivierung π -Acider Liganden / U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow // Chem. Ber. – 1994. – V. 127, № 10. – P. 1827–1835.
169. A Facile Synthesis of 2-Aryl- and 2-Heteroaryl-substituted 4-Aminoquinolines / L. Strekovski, S.-B. Kong, M. T. Cegla, D. B. Harden // Heterocycles. – 1989. – V. 29, № 3. – P. 539–545.
170. Об электронном строении тиодиимидной группы в ряду ароматических производных / А. В. Зибарев, Г. Н. Доленко, С. А. Круподер [и др.] // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. – 1980. – Т. 2. – С. 73.
171. Шермолевич, Ю. Г. N-Тиосульфиниламины / Ю. Г. Шермолевич, В. В. Васильев, Л. Н. Марковский // Журнал органической химии. – 1977. – V. 13, № 4. – P. 727.

172. Enantioselective Lewis-Base-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Substituted Benzophenone N-Aryl Imines: Efficient Synthesis of Chiral (Diarylmethyl)amines / X.-Y. Hu, M.-M. Zhang, C. Shu [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V. 356, № 17. – P. 3539–3544.
173. Reddelien, G. Über die Spaltbarkeit der Anile / G. Reddelien, H. Danilof // *Ber. Dtsch. Chem.* – 1921. – V. 54, № 11. – P. 3132–3142.
174. Бузыкин, Б. И. XLVI. Синтез и некоторые свойства 2-(R,R'-метилден)-4-арилбензгидразидинов и кетоформазаенов / Б. И. Бузыкин, Г. Д. Лежнина, Ю. П. Китаев // *Журнал органической химии.* – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 848–853.
175. Hamaker, C. G. Synthesis and Crystal Structures of the bis-Schiff Bases of 2-(Methylthio)aniline with Isophthalaldehyde, Terephthalaldehyde, and para-Diacetylbenzene / C. G. Hamaker, B. P. Oberts // *J. Chem. Crystallogr.* – 2006. – V. 36, № 11. – P. 735–742.
176. Schönberg, A. Versuche mit Fluorenderivaten, III - Versuche mit Thiofluorenon / A. Schönberg, K.-H. Brosowski, E. Singer // *Chem. Ber.* – 1962. – V. 95, № 9. – P. 2144–2154.
177. Okubo, M. Preparation of Methoxy-substituted Diaryl Ketone Anils via Phenyliminodimagnesium Intermediate / M. Okubo, S. Ueda // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1980. – V. 53, № 1. – P. 281–282.
178. Joglekar, S. J. New Route for the Preparation of 2H-3-Aryl-3,4-dihydro-1,3-benzoxazines and 2H-3-Aryl-3,4-dihydro-4-methyl-1,3-benzoxazines. / S. J. Joglekar, S. D. Samant // *J. Indian Chem. Soc.* – 1988. – V. 65. – P. 110–111.
179. Hart, U. L. N-Salicylidenehaloanilines / U. L. Hart. // *US Patent.* – 1969. – № 3478097.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Статьи в рецензируемых журналах:**

1. Zhizhko, P. A. Catalytic oxo/imido heterometathesis by a well-defined silica-supported titanium imido complex / P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, F. Allouche, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57, № 34. – P. 10879–10882.
2. Pichugov, A. V. Synthesis of 1,1'-diacetylferrocene imines via catalytic oxo/imido heterometathesis / A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, L. V. Erkhova, P. A. Zhizhko, S. Ch. Gagieva, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. A. Lemenovskii, H. Yu, L. Wang // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – Vol. 887. – P. 1–4.
3. Rumyantsev, A. V. Direct imidation of lactones via catalytic oxo/imido heterometathesis / A. V. Rumyantsev, A. V. Pichugov, **N. S. Bushkov**, D. Yu. Aleshin, T. V. Strelkova, O. L. Lependina, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *Chem. Commun.* – 2021. – Vol. 57. – P. 2625–2628.
4. Zhizhko, P. A. Oxo/imido heterometathesis: From molecular stoichiometric studies to well-defined heterogeneous catalysts / P. A. Zhizhko, **N. S. Bushkov**, A. V. Pichugov, D. N. Zarubin // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – Vol. 448. – P. 214112.
5. **Bushkov, N. S.** Tungsten oxide dispersed on silica as robust and readily available oxo/imido heterometathesis catalyst / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. A. Zhizhin, T. V. Strelkova, R. A. Novikov, E. I. Gutsul, R. U. Takazova, D. Kh. Kitaeva, N. A. Ustynyuk, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *ChemPlusChem.* – 2024. – Vol. 89, № 8. – P. e202400029.
6. **Bushkov, N. S.** Ti-catalyzed heterometathetical condensation of n-sulfinylamines into sulfurdiimines / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. A. Zhizhin, I. A. Godovikov, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // *Mendeleev Commun.* – 2024. – Vol. 34, № 4. – P. 555–557.
7. **Bushkov, N. S.** The role of L-ligands in silica-supported Ti oxo/imido heterometathesis catalysts / **N. S. Bushkov**, A. V. Rumyantsev, A. V. Pichugov, A. A. Zhizhin, D. Yu. Aleshin, E. I. Gutsul, R. U. Takazova, D. Kh. Kitaeva,

F. M. Dolgushin, R. A. Novikov, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // Appl. Organomet. Chem. – 2024. – Vol. 38, № 12. – P. e7746.

8. **Bushkov, N. S.** Grafting of group 6 imido-alkyl complexes on silica: Mo vs. W / **N. S. Bushkov**, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin // INEOS OPEN – 2024. – Vol. 7, №4–5. – P. 144–148.

Тезисы докладов:

1. **Бушков, Н. С.** Катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса на основе иммобилизованных на SiO₂ соединений вольфрама / **Н. С. Бушков** // Сборник тезисов докладов Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». Москва, 10–21 апреля 2023. – С. 535.

2. **Бушков, Н. С.** W-based Silica-Supported Oxo/Imido Heterometathesis Catalysts / **Н. С. Бушков**, П. А. Жижко, Д. Н. Зарубин // Сборник тезисов докладов 4-го Международного симпозиума «Современные тенденции в химии металлоорганических соединений и катализе», посвященного 100-летию со дня рождения академика М.Е. Вольпина. Москва, 23–27 мая 2023. – С. 53.

3. **Бушков, Н. С.** Oxo/imido heterometathesis: Towards simpler catalysts / **Н. С. Бушков**, А. В. Румянцев, П. А. Жижко, Д. Н. Зарубин // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров - 2024». Москва, 18–22 ноября 2024. – С. 114.