

ФИО соискателя: Паньков Роман Олегович

Название диссертации: Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями

Шифр специальности – 1.4.3 – Органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета: 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

20 октября 2025 года

Дата приема к защите

22 октября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК
<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

23 октября 2025 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Паньков Роман Олегович

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории направленной функционализации органических молекулярных систем ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:	Анаников Валентин Павлович, доктор химических наук, академик Российской академии наук, заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:	Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией металлоорганических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Кинжалов Михаил Андреевич, доктор химических наук, доцент кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:	ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Защита диссертации состоится «24» декабря 2025 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.092.01 при ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте института (<http://zioc.ru>). Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации (<https://vak.minobrnauki.gov.ru>). Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета 24.1.092.01 по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Ученый секретарь

диссертационного совета

24.1.092.01 ИОХ РАН

д.х.н. Газиева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексы переходных металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами занимают центральное место в современной каталитической химии благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой термической и химической стабильности, возможности структурной модификации и широкому спектру применения в ключевых трансформациях органического синтеза. Эти металлоорганические системы эффективно используются в реакциях функционализации, активации малых молекул, а также в процессах построения C-C и C-N связей, что определяет их ключевую роль как в фундаментальных исследованиях, так и в практических приложениях – от фармацевтической химии до промышленного органического синтеза.

Современные задачи химического синтеза требуют не только расширения круга применяемых катализаторов, но и точной настройки их активности, стабильности и селективности. В этом контексте важнейшее значение приобретает детальное понимание того, каким образом электронная структура и пространственные факторы NHC-лигандов влияют на свойства металлокомплексов. Особый интерес представляют электроноакцепторные заместители, которые позволяют варьировать баланс σ -донорных и π -акцепторных характеристик и, тем самым, направленно регулировать каталитические свойства. Несмотря на очевидную перспективность, систематические исследования влияния акцепторных заместителей в NHC-лигандах остаются ограниченными, что оставляет пробел в понимании фундаментальных закономерностей.

Настоящее исследование восполняет этот пробел, опираясь на комплексную стратегию, сочетающую методы квантово-химического моделирования с современными экспериментальными подходами к синтезу и исследованию металлоорганических комплексов. В отличие от традиционного эмпирического подбора, данный подход позволяет рационально предсказывать

свойства NHC-лигандов и их комплексов, целенаправленно вводя функциональные заместители и контролируя электронные параметры. Такой подход обеспечивает более глубокое понимание взаимосвязи «структура – свойства – каталитическая активность» и закладывает основу для разработки ключевых принципов разработки новых катализаторов с заданными характеристиками, отвечающими требованиям современного органического синтеза и зелёной химии.

Цель работы. Настоящая диссертационная работа направлена на подробное исследование влияния электроноакцепторных заместителей на свойства NHC-лигандов и их металлокомплексов (M/NHC). Основная цель исследования заключается в установлении закономерностей, определяющих взаимосвязь между природой и положением акцепторных заместителей в структуре лиганда, электронными и геометрическими характеристиками металлокомплексов и их каталитической активностью. Реализация поставленной цели предполагает формирование научно-обоснованного алгоритма предсказания каталитических свойств M/NHC-комплексов и разработку принципов их целенаправленной структурной модификации. Такой подход открывает перспективу перехода от эмпирического подбора лигандов к рациональному дизайну катализаторов с заданными свойствами.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие взаимосвязанные задачи:

1. Разработать и реализовать методы синтеза серии NHC-лигандов и металлокомплексов на их основе (Pd, Ni, Au) с различными электроноакцепторными заместителями (атомы галогенов и трифторметильная группа), обеспечив систематическую вариацию их природы и положения в фенильном фрагменте.

2. Изучить структурные и электронные особенности полученных лигандов и комплексов с применением широкого спектра современных экспериментальных методов (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия,

рентгеноструктурный анализ, электрохимические исследования, спектроскопия в УФ–видимой области, люминесцентные методы), а также квантово-химического моделирования. Особое внимание уделить выявлению влияния различных заместителей на донорно-акцепторные свойства NHC-ядра и на параметры связи металл–лиганд.

3. Оценить каталитическую активность полученных комплексов в модельных реакциях (кросс-сочетание, гидротиирование, гидроаминирование), определить параметры активности, селективности и стабильности катализаторов. Сопоставить результаты каталитических испытаний с электронными и геометрическими характеристиками комплексов.

4. Установить систематические зависимости между электронными и структурными параметрами NHC-лигандов, особенностями их металлокомплексов и каталитической активностью с целью выявления систематических закономерностей, которые в перспективе могут лечь в основу рационального дизайна M/NHC-катализаторов..

Научная новизна. В диссертационной работе впервые синтезирована и охарактеризована серия новых *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов, содержащих электроноакцепторные заместители -F, -Cl, -Br и -CF₃ в различных положениях фенильного кольца. Также соответствующие азолиевые соли были получены как предшественники карбенов и новые диимины на основе BIAN-каркаса, обладающего выраженными акцепторными свойствами. В отличие от разрозненных данных, имеющих в литературе, проведено систематическое варьирование заместителей, что позволило выявить влияние их природы и положения на электронные и геометрические характеристики лигандов и комплексов. Комплексное исследование, основанное на сочетании спектроскопических, электрохимических, рентгеноструктурных методов и квантово-химического моделирования, позволило показать, что акцепторные заместители существенно изменяют донорно-акцепторные свойства NHC-лигандов и

прочность связи металл–лиганд. Установлены закономерности структурных и электронных изменений, подтверждённые кристаллографическими данными, депонированными в международных базах. Впервые выявлены зависимости каталитической активности комплексов палладия, никеля и золота от природы и положения акцепторных заместителей, что открывает возможность целенаправленной оптимизации катализаторов за счёт тонкой настройки замещений.

Выполненное исследование имеет существенную **теоретическую значимость**, поскольку впервые в систематическом виде получены данные о влиянии электроноакцепторных заместителей на электронные свойства *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов. Установлены фундаментальные закономерности, определяющие влияние природы и положения заместителей в фенильном фрагменте на распределение электронной плотности как в самих ННС-лигандах, так и в их металлокомплексах. Показано, что такие заместители, как -F, -Cl, -Br и -CF₃, оказывают разнонаправленное действие на σ -донорные и π -акцепторные свойства ННС-фрагмента, что проявляется в изменении характеристик связи металл-карбен и влияет на устойчивость и реакционную способность комплексов. Выявленные закономерности позволили установить корреляции между электронными эффектами различных заместителей и каталитическими параметрами металлоорганических систем.

Практическая значимость выполненного исследования определяется расширением возможностей синтетической химии ННС-лигандов и металлокомплексов. В работе разработаны и реализованы методы синтеза 40 ранее недоступных комплексов переходных металлов с ННС-лигандами, содержащими различные электроноакцепторные заместители. Полученные соединения представляют собой перспективные объекты для дальнейшего изучения их каталитических свойств, что открывает путь к созданию новых эффективных катализаторов для реакций органического и

органометаллического синтеза. Молекулярные и кристаллические структуры 23 синтезированных соединений, определённые методом рентгеноструктурного анализа, депонированы в Кембриджском центре структурных данных и стали доступны для широкого круга исследователей. Эти результаты могут быть использованы не только в химии катализаторов, но и в смежных областях — материаловедении, биомедицинской химии и фармацевтических исследованиях, где важна возможность целенаправленного регулирования свойств металлокомплексов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны и апробированы методы синтеза *N*-гетероциклических карбеновых лигандов, содержащих электроноакцепторные заместители различной природы и расположения, как на основе имидазолиевых солей, так и на основе BIAN-модифицированного каркаса. Показано, что предложенный подход обеспечивает возможность систематического варьирования электронных характеристик карбенового центра и создаёт предпосылки для рационального конструирования металлокомплексов с прогнозируемыми свойствами.
2. Установлено, что электронные свойства ННС-лигандов изменяются закономерно под действием электроноакцепторных заместителей: наблюдается снижение σ -донорной способности и одновременное усиление π -акцепторных характеристик. Полученные результаты подтверждены совокупностью экспериментальных данных (ЯМР-спектроскопия, электрохимические исследования, спектроскопия поглощения и люминесценции) и квантово-химическим моделированием.
3. Показано, что электронные и спектральные свойства комплексов Au(I), Pd(II) и Ni(II) в значительной степени зависят от природы и положения акцепторных заместителей в фенильном фрагменте ННС-лиганда. При этом для BIAN-содержащих лигандов выявлен эффект сглаживания электронного влияния заместителей, что обусловлено особенностями

делокализации электронной плотности в расширенной π -системе данного каркаса.

4. Обнаружена нелинейная зависимость каталитической активности комплексов переходных металлов в реакциях кросс-сочетания и гидротииолирования от свойств электроноакцепторных заместителей. Установлено, что эффект акцепторных групп на каталитическую эффективность определяется не только их общей электронной природой, но и положением в структуре лиганда, что открывает возможность целенаправленной оптимизации катализаторов за счёт тонкой настройки замещений.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурные методы исследования, циклическая вольтамперометрия, люминесцентные методы) и согласованностью полученных результатов. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полные тексты статей и книг.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования доложены на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, Россия, 2021), VI Северо-Кавказский симпозиуме по органической химии «NCOCS 2022» (Ставрополь, Россия, 2022), Шестой международной научной конференции “Advances in synthesis and complexing” (Москва, Россия, 2022), Втором международном симпозиуме “Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering” (NCI-2022) (Москва, Россия, 2022), научной школе «Новые горизонты катализа и органической химии» (Москва, Россия, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2023),

Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, Россия, 2023), научной школе «Лучший катализаторы для органического синтеза» (Москва, Россия, 2023), Всероссийской молодёжной научной школы-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Шерегеш, Россия, 2024).

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений» и п 7. «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»» паспорта специальности 1.4.3 - Органическая химия (химические науки).

Структура диссертации. Представленная диссертационная работа изложена на 152 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков, 20 схем и 29 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 290 источников.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез M/NHC комплексов с акцепторными заместителями

1.1. Синтез имидазольных солей с акцепторными заместителями

Синтез имидазольных солей, являющихся ключевыми предшественниками *N*-гетероциклических карбенов, как правило, начинается с превращения анилинов в диазидиеновые структуры.

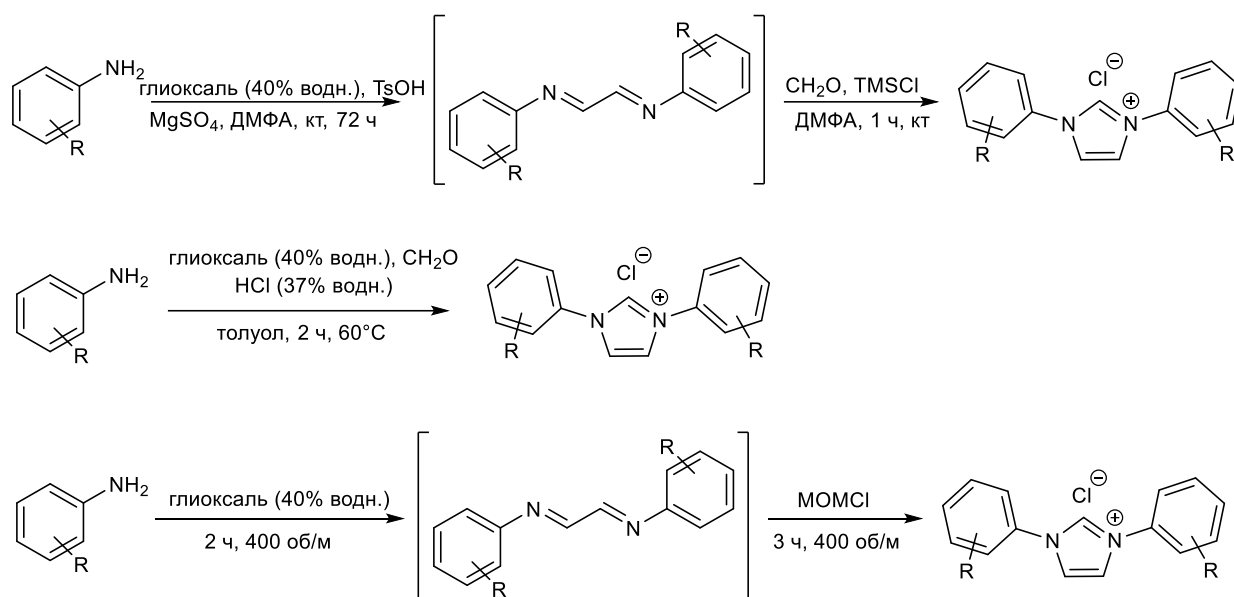
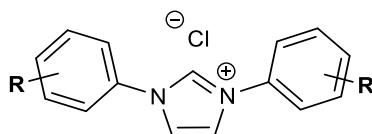


Схема 1. Используемые синтетические схемы получения солей имидазолия (R = 2,3,4-F; Cl; Br; CF₃; 3,4-F₂; 3,5-F₂; 2,6-F₂; 2,3,4,-F₃; 2,4,6-F₃)

Для преодоления низкой стабильности диазидиеновых промежуточных соединений разработана методика их *in situ* использования в мягких условиях (Схема 1). Эта «мягкая» методика оказалась особенно эффективной для *о*- и *м*-замещённых анилинов, где использование жестких условий приводят к многочисленным побочным реакциям. Для *п*-замещённых анилинов успешно применяли классический one-pot синтез (60–100 °C, 2 ч., толуол), обеспечивающий высокие выходы. Однако в случае *о*-CF₃-замещённого анилина был использован механохимический метод: анилин, глиоксаль и муравьиную кислоту перемешивали в мельнице в течение 2 часов, затем добавляли MOMCl и продолжали перемешивание в течение 16 часов.

Комбинирование указанных стратегий позволило создать библиотеку имидазолиевых солей с электроноакцепторными заместителями (F, Cl, Br, CF₃) в *o*-, *m*- и *n*-положениях (Таблица 1). Особое внимание уделено фторсодержащим лигандам с систематическим варьированием числа и расположения атомов фтора.

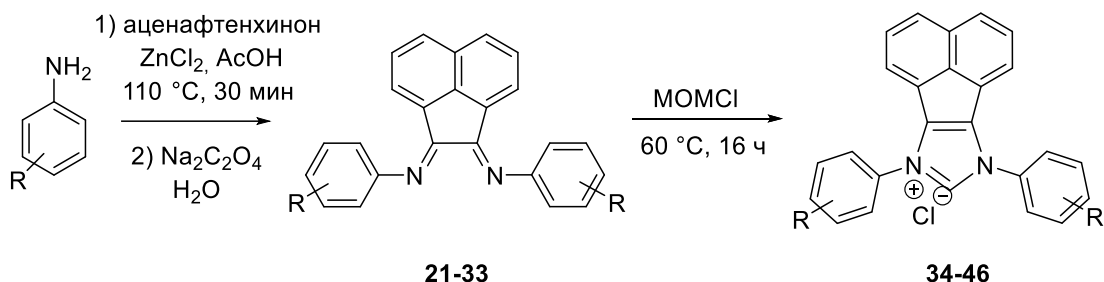
Таблица 1. Выходы полученных солей имидазолия **1-20** с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %
<i>o</i> -F, 1	49	<i>m</i> -Br, 8	29	<i>m,n</i> -F ₂ , 15	76
<i>m</i> -F, 2	80	<i>n</i> -Br, 9	99	<i>o,o</i> -F ₂ , 16	52
<i>n</i> -F, 3	82	<i>o</i> -CF ₃ , 10	11	<i>m,m</i> -F ₂ , 17	13
<i>o</i> -Cl, 4	11	<i>m</i> -CF ₃ , 11	62	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 18	42
<i>m</i> -Cl, 5	11	<i>n</i> -CF ₃ , 12	62	H, 19	17
<i>n</i> -Cl, 6	74	<i>n</i> -OCF ₃ , 13	55	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 20	63
<i>o</i> -Br, 7	30	<i>o,n</i> -F ₂ , 14	73		

Помимо вариации заместителей в фенильном кольце, был рассмотрен альтернативный подход к модификации структуры ННС-лиганда – введение расширенной π -системы непосредственно в имидазолиевый фрагмент. Таким образом была получена в индивидуальном виде серия дииминов на основе BIAN-структуры, содержащих различные электроноакцепторные заместители (F, Cl, Br, CF₃) в *o*-, *m*- и *n*-положениях фенильного кольца, а также незамещённый по фенильному кольцу аналог (Таблица 2). После выделения диимины использовали в синтезе целевых азолиевых солей, проводя реакцию с MOMCl при температуре 60 °С. Целевые соли дополнительно очищали методом колоночной хроматографии, что обеспечило высокую степень чистоты полученных ННС-BIAN лигандов.

Таблица 2. Выходы полученных дииминов **21-33** и азолиевых солей **34-46** на основе BIAN с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



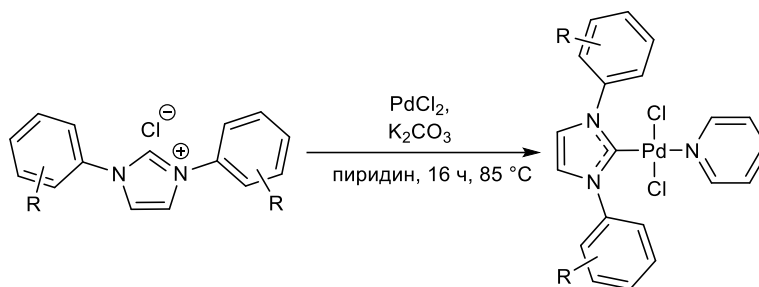
Заместитель, R	Выход диимина, %	Выход соли, %	Заместитель, R	Выход диимина, %	Выход соли, %
<i>o</i> -F, 21 (34)	38	40	<i>m</i> -Br, 28 (41)	70	82
<i>m</i> -F, 22 (35)	31	70	<i>n</i> -Br, 29 (42)	73	84
<i>n</i> -F, 23 (36)	82	93	<i>o</i> -CF ₃ , 30 (43)	- ^a	- ^a
<i>o</i> -Cl, 24 (37)	46	55	<i>m</i> -CF ₃ , 31 (44)	82	45
<i>m</i> -Cl, 25 (38)	69	79	<i>n</i> -CF ₃ , 32 (45)	51	49
<i>n</i> -Cl, 26 (39)	76	56	H, 33 (46)	72	70
<i>o</i> -Br, 27 (40)	38	72			

^a – Диимин **30** и соответствующая имидазолиевая соль **43** были получены, однако в силу большой неустойчивости не были охарактеризованы в индивидуальном виде.

1.2. Получение М/ННС комплексов с акцепторными заместителями

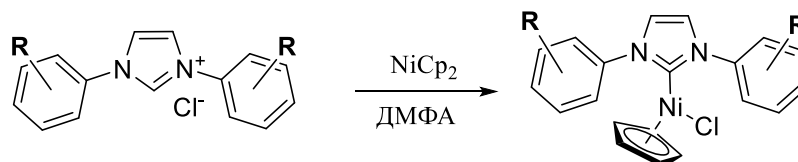
Получение палладиевых комплексов проводили по известным ранее методикам (Таблица 3). Фторсодержащие имидазолиевые соли, помимо их применения в синтезе палладиевых комплексов, также были использованы для получения Ni/ННС комплексов (Таблица 4).

Таблица 3. Выходы полученных Pd/NHC комплексов **47-66** с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



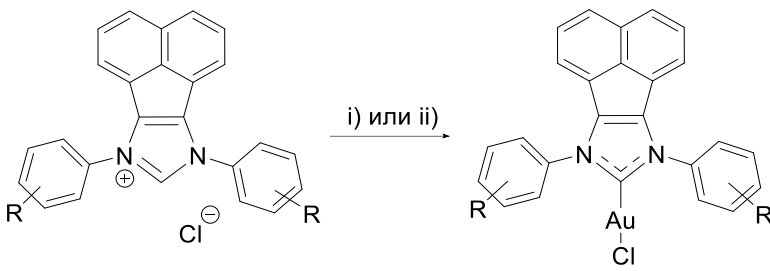
Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 47	62	<i>m</i> -Br, 54	62	<i>m,n</i> -F ₂ , 61	63
<i>m</i> -F, 48	71	<i>n</i> -Br, 55	80	<i>o,o</i> -F ₂ , 62	39
<i>n</i> -F, 49	56	<i>o</i> -CF ₃ , 56	68	<i>m,m</i> -F ₂ , 63	43
<i>o</i> -Cl, 50	18	<i>m</i> -CF ₃ , 57	50	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 64	58
<i>m</i> -Cl, 51	69	<i>n</i> -CF ₃ , 58	65	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 65	58
<i>n</i> -Cl, 52	54	<i>n</i> -OCF ₃ , 59	78	H, 66	81
<i>o</i> -Br, 53	53	<i>o,n</i> -F ₂ , 60	54		

Таблица 4. Выходы полученных Pd/NHC комплексов **67-76** с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 67	11	<i>o,o</i> -F ₂ , 72	35
<i>m</i> -F, 68	26	<i>m,m</i> -F ₂ , 73	28
<i>n</i> -F, 69	73	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 74	86
<i>o,n</i> -F ₂ , 70	64	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 75	46
<i>m,n</i> -F ₂ , 71	75	H, 76	46

Таблица 5. Схема синтеза и выходы Au/NHC комплексов **77-89**.



i) Au(DMS)Cl, ДМФА, K₂CO₃, кт, 16 ч

ii) Au(DMS)Cl, K₂CO₃, 1 ч, мельница

Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 77	70	<i>m</i> -Br, 84	85
<i>m</i> -F, 78	95	<i>n</i> -Br, 85	84
<i>n</i> -F, 79	59	<i>o</i> -CF ₃ , 86	- ^a
<i>o</i> -Cl, 80	92	<i>m</i> -CF ₃ , 87	67
<i>m</i> -Cl, 81	96	<i>n</i> -CF ₃ , 88	68
<i>n</i> -Cl, 82	96	H, 89	88
<i>o</i> -Br, 83	99		

Получение Au/NHC комплексов проводили по литературной методике, адаптированной к условиям низкой растворимости исходных имидазолиевых солей, однако синтез осложнялся чрезвычайно высокой чувствительностью целевых соединений к внешним воздействиям. Эту сложность удалось преодолеть благодаря применению механохимического подхода – синтеза в твёрдой фазе без растворителя в лабораторной мельнице (Таблица 5).

2. Исследование свойств NHC-лигандов с акцепторными группами и соответствующих комплексов

2.1. Электронные свойства NHC-лигандов и комплексов

Для полученных соединений была проведена комплексная оценка как электронных, так и стерических параметров. В качестве критериев для оценки π -акцепторных и σ -донорных свойств использовались химический сдвиг ^{13}C ЯМР карбенового атома углерода C2 как мера донорных свойств, химический сдвиг ^{77}Se в соответствующих 2-селенон-производных, увеличивающийся по мере роста π -акцепторных свойств, и константа спин-спинового взаимодействия J_{CH} между атомом углерода C2 и протоном.

Таблица 6. Определение σ -донорных и π -акцепторных свойств имидазольевых солей на основе химических сдвигов ЯМР ^{13}C и констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} для азолиевых солей.

Соединение	^{13}C (C2), м.д.	J_{CH} , Гц	^{77}Se , м.д.
19 , Н	134.5	225.4	57
1 , <i>o</i> -F	139.0	227.7	64
2 , <i>m</i> -F	135.8	226.3	70
3 , <i>n</i> -F	135.0	225.6	61
4 , <i>o</i> -Cl	139.2	227.2	-
5 , <i>m</i> -Cl	135.4	226.1	73
6 , <i>n</i> -Cl	135.1	225.8	68
7 , <i>o</i> -Br	139.6	227.0	-
8 , <i>m</i> -Br	135.4	226.3	-
9 , <i>n</i> -Br	135.0	225.9	70
10 , <i>o</i> -CF ₃	140.2	228.4	-
11 , <i>m</i> -CF ₃	136.1	226.3	75
12 , <i>n</i> -CF ₃	136.0	226.3	78
14 , <i>o,n</i> -F ₂	138.8	228.3	69
15 , <i>m,n</i> -F ₂	135.7	226.7	76
16 , <i>o,o</i> -F ₂	141.2	230.5	69
17 , <i>m,m</i> -F ₂	136.1	226.5	88
18 , <i>o,o,n</i> -F ₃	141.9	229.5	74
20 , <i>o,m,n</i> -F ₃	139.3	230.3	81

Анализируя таблицу 6 можно сделать следующие выводы: введение атома фтора в *o*-положение (**1**) за счет особенно сильно проявляемого именно в *o*-положении эффекта поля приводит к возникновению локального снижения электронной плотности в области π -сопряжения и повышению химсдвига ^{77}Se соответствующего селенона до 64 м.д., что указывает на усиление π -акцепторных свойств имидазольного фрагмента. Повышение J_{CH} до 227.7 Гц указывает на одновременное снижение σ -донорного характера. Введение атома фтора в *m*-положение (**2**) даёт, несмотря на отсутствие сопряжения, ещё более выраженный эффект по химсдвигу селенона – 70 м.д. В *n*-положении (**3**) влияние фтора ослабляется за счёт большей удалённости и компенсации +M- и -I-эффектов, в результате чего $\delta(^{77}\text{Se})$ и J_{CH} снижаются. При замещении трифторметильной группой в *o*-положении (**10**) J_{CH} достигает 228.4 м.д., что

является одним из максимальных значений среди всех исследованных соединений. Соединения **11** и **12**, имеющие CF₃-группу в *m*- или *n*-положениях, характеризуются высоким уровнем значения константы спин-спинового взаимодействия 226.3 м.д., повышенные значения $\delta(^{77}\text{Se})$ (до 78 Гц) указывают усиление π -акцепторных свойств. Для соединения **17** с 3,5-F₂ заместителями параметр J_{CH} составляет 226.5 Гц, однако $\delta(^{77}\text{Se})$ достигает 88 м.д. – максимального значения среди всей серии. Для трифторзамещённых соединений **18** и **20** J_{CH} возрастает до 229.5 и 230.3 м.д. соответственно. Одновременно высокие значения $\delta(^{77}\text{Se})$ свидетельствуют о повышении π -акцепторных свойств в условиях комбинированного индуктивного воздействия нескольких атомов фтора.

Таблица 7. Сравнительный анализ химических сдвигов ЯМР ¹³C и констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} для азолиевых солей на основе BIAN.

Комплекс	J_{CH} , Гц	¹³ C (C2), м.д.	Комплекс	J_{CH} , Гц	¹³ C (C2), м.д.
34 , <i>o</i> -F	228.9	141.3	40 , <i>o</i> -Br	228.5	141.3
35 , <i>m</i> -F	227.9	139.6	41 , <i>m</i> -Br	228.1	139.8
36 , <i>n</i> -F	227.2	139.3	42 , <i>n</i> -Br	227.2	139.1
37 , <i>o</i> -Cl	228.7	142.0	44 , <i>m</i> -CF ₃	228.4	140.2
38 , <i>m</i> -Cl	228.1	139.7	45 , <i>n</i> -CF ₃	227.9	140.0
39 , <i>n</i> -Cl	227.2	139.3	46 , H	227.0	138.9

Закономерности, описанные при анализе таблицы 6, применимы также при анализе лигандов на основе BIAN. Тенденция к увеличению химического сдвига ¹³C ЯМР и J_{CH} при введении F, Cl, Br и CF₃ заместителей наблюдается во всех сериях соединений, причем наиболее выраженное влияние на химический сдвиг оказывают *o*-замещенные изомеры (Таблица 7). Примечательно, что CF₃-группа оказывает наиболее значительное влияние на σ -донорные характеристики, в то время как электронные эффекты галогенов уменьшаются в последовательности F > Cl > Br.

2.2. Исследование геометрических параметров

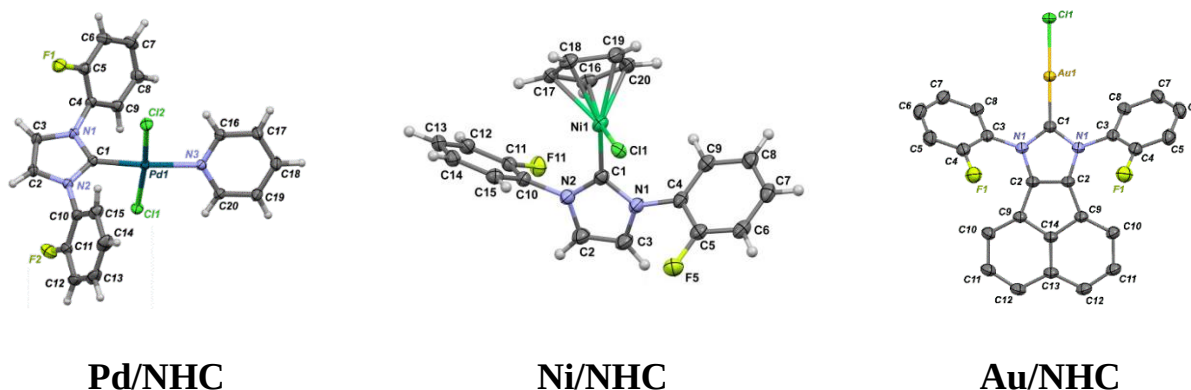


Рисунок 1. Пример кристаллических структур Pd/NHC, Ni/NHC и Au/NHC комплексов.

Для части синтезированных комплексов были методом газовой диффузии получены кристаллы и проведено определение геометрических параметров соединений методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1, таблица 8).

Таблица 8. Длины связей М-С_{NHC} (М = Pd; Ni; Au) (Å) и двугранный угол между Ph и N₂C₃ кольцами (°).

Комплекс	Длина связи М-С	Угол между Ph и N ₂ C ₃	Комплекс	Длина связи М-С	Угол между Ph и N ₂ C ₃
47 , <i>o</i> -F	1.9481(11)	54.92(17)	67 , <i>o</i> -F	1.863(1)	61.62(7)-67.11(6)
48 , <i>m</i> -F	1.9497(15)	40.6(9)	69 , <i>n</i> -F	1.888(1)	49.91(4)-53.14(6)
50 , <i>o</i> -Cl	1.956(3)	64.32(10)	70 , <i>o,n</i> -F ₂	1.863(1)	80.13(5)-78.55(5)
51 , <i>m</i> -Cl	1.9645(14)	39.14(5)	71 , <i>m,n</i> -F ₂	1.883(2)	40.79(6)-42.92(6)
53 , <i>o</i> -Br	1.9514(12)	66.23(5)	72 , <i>o,o</i> -F ₂	1.864(1)	88.01(4)-77.68(5)
54 , <i>m</i> -Br	1.9500(18)	43.99(4)	74 , <i>o,m,n</i> -F ₂	1.874(1)	45.38(6)-49.47(5)
56 , <i>o</i> -CF ₃	1.9601(17)	67.12(3)	77 , <i>o</i> -F	1.973(2)	50.70(11)
57 , <i>m</i> -CF ₃	1.971(3)	45.60(5)	80 , <i>o</i> -Cl	1.968(4)	71.31(12)-86.46(13)
58 , <i>n</i> -CF ₃	1.948(2)	42.72(6)	85 , <i>n</i> -Br	1.963(8)	54.9(3)-48.2(3)
61 , <i>m,n</i> -F ₂	1.9558(11)	39.88(17)	82 , <i>n</i> -Cl	1.971(8)	57.9(3)-47.9(3)
66 , H	1.9599(11)	44.77(5)-50.72(5)	89 , H	1.979(1)	48.02(5)-50.57(7)

Анализ двугранных углов Ph–N₂C₃ в Pd/NHC, Ni/NHC и Au/NHC комплексах показывает, что *o*-фторзаместители увеличивают угол, ослабляя π -сопряжение и повышая стерическую нагрузку, причём эффект усиливается при наличии нескольких *o*-заместителей (максимум – у комплекса **72**).

Введение *m*- и *n*-заместителей оказывает более слабое влияние, а дополнительные заместители в *m*-положении могут даже уменьшать угол. В Au/NHC комплексах двугранные углы ещё больше (до 86,5°), что указывает на значительное нарушение планарности и π -взаимодействий

2.3. Теоретическое исследование параметров комплексов

Согласно расчетам NBO, связь Pd-NHC образуется в основном за счет донорно-акцепторного взаимодействия $sp^{H\pi}$ -орбитали карбена с вакантной 5s-орбиталью атома Pd. В результате этого взаимодействия заряд переносится с лиганда на металл, а образующаяся связь обладает σ -симметрией. Взаимодействие между занятой $4d_{yz}$ -орбиталью атома Pd и вакантной p^* -орбиталью карбена обладает π -симметрией и также вносит значительный вклад в прочность связи Pd-NHC. В результате этого взаимодействия часть заряда обратно донируется с NHC-лиганда на металлический центр. Введение галогенов усиливает донорно-акцепторное взаимодействие $4d_{yz} \rightarrow p^*$ во всех рассчитанных комплексах.

Таблица 9. Рассчитанные длины связей Pd-NHC и двугранный угол между гетероциклическим и фенильным кольцами для комплексов NHC-Pd⁰.

Комплекс	Длина связи Pd/NHC, Å	Φ , °	Комплекс	Длина связи Pd/NHC, Å	Φ , °
47' , <i>o</i> -F	1.94031	44.4	54' , <i>m</i> -Br	1.94000	43.2
48' , <i>m</i> -F	1.93992	42.9	55' , <i>n</i> -Br	1.94045	43.1
49' , <i>n</i> -F	1.94076	44.6	56' , <i>o</i> -CF ₃	1.93167	58.9
50' , <i>o</i> -Cl	1.93226	55.6	57' , <i>m</i> -CF ₃	1.94066	42.6
51' , <i>m</i> -Cl	1.93993	43.1	58' , <i>n</i> -CF ₃	1.93929	42.4
52' , <i>n</i> -Cl	1.94042	43.3	66' , H	1.94133	43.8
53' , <i>o</i> -Br	1.93120	58.0			

Увеличение ϕ происходит в результате стерического отталкивания заместителей от гетероциклического фрагмента: углы ϕ в *m*- и *n*-замещенных

комплексах изменяются в пределах 42.4-44.6, в то время как в *o*-изомерах двугранный угол увеличивается до 55.6-58.9° (Таблица 9).

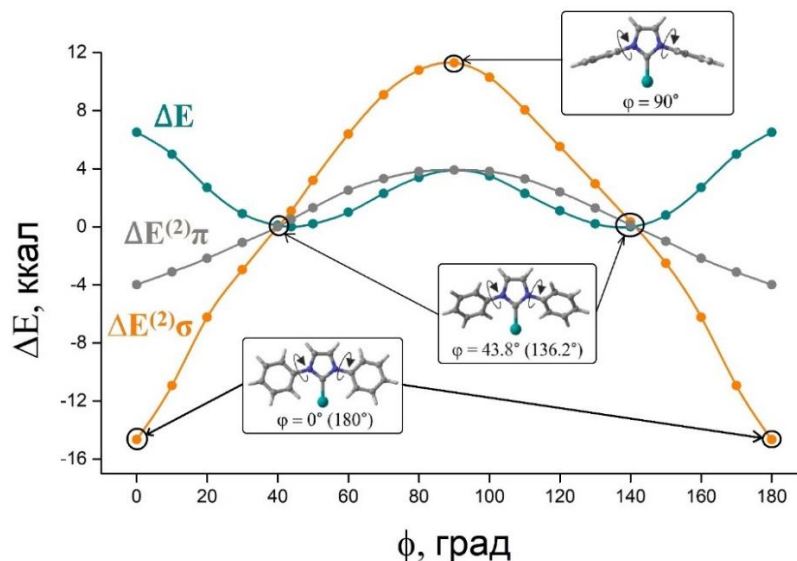


Рисунок 2. Зависимость полной энергии ΔE и энергий стабилизации ($\Delta E^{(2)\sigma}$ и $\Delta E^{(2)\pi}$) от двугранного угла между гетероциклическим и фенильным кольцами.

Для выяснения влияния угла ϕ на прочность связи Pd-NHC была просканирована поверхность потенциальной энергии по этому параметру для фенил-незамещенного комплекса **66'**. Действительно, изменение ϕ приводит к существенному симбатному изменению энергий стабилизации $\Delta E^{(2)\sigma}$ и $\Delta E^{(2)\pi}$. Если величина двугранных углов превышает 43.8°, то наблюдается усиление связи Pd-NHC за счет как σ -, так и π -компоненты. Структуры с углом ϕ менее 43.8° характеризуются пониженной прочностью связи металл-лиганд. Наибольшей прочностью связи обладает структура с перпендикулярной ориентацией фенильного и гетероциклического колец.

2.4. Исследование оптических и электронных свойств комплексов

При исследовании Ni/NHC комплексов, содержащих лиганды с различным числом атомов фтора, наблюдался заметный сдвиг окислительного потенциала, связанный с уменьшением энергии ВЗМО при увеличении содержания фтора (Таблица 10). Исследование показало, что присутствие

атомов фтора в *o*-, *m*- и *n*-положениях комплекса **74** в составе фенильного фрагмента, значительно уменьшает энергетический разрыв между ВЗМО и НСМО. Более того, когда фтор располагается исключительно в *m*- и *n*-положениях фенильной группы, наблюдается значительное увеличение энергии ВЗМО.

Таблица 10. Электрохимические, оптические данные и рассчитанные значения энергии граничных орбиталей для Ni/NHC комплексов **67-76**.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ $\text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$	E_{0-0} , эВ	$E_{\text{ВЗМ}}$ <i>o</i> , эВ	$E_{\text{НСМО}}$ эВ	Зазор, эВ	$\Lambda_{\text{экс}}$ нм	Ширина на полувысоте $\lambda_{\text{эм}}$, нм
67 , <i>o</i> -F	493	2.10	-	-	-	388	40
68 , <i>m</i> -F	498	2.17	-	-	-	370; 404	23; 35
69 , <i>n</i> -F	488	2.02	-4.77	-3.25	1.52	419; 486	40; 68
70 , <i>o,n</i> -F ₂	499	2.14	-4.81	-3.27	1.54	377	38
71 , <i>m,n</i> -F ₂	496	2.11	-4.89	-3.11	1.78	385	43
72 , <i>o,o</i> -F ₂	498	2.13	-4.95	-3.37	1.58	381	38
73 , <i>m,m</i> -F ₂	500	2.12	-	-	-	403	37
74 , <i>o,m,n</i> -F ₃	492	2.14	-4.89	-3.66	1.29	380; 474	31; 64
75 , <i>o,o,n</i> -F ₃	485	2.14	-	-	-	371; 406; 470	30; 40; 68
76 , H	505	2.01	-4.86	-3.27	1.59	390	40

В ультрафиолетовой области спектра поглощения Au/NHC комплексов (300-340 нм) заметно влияние акцепторных заместителей (Таблица 11). Заместители, введенные в *m*-положение, вызывают bathochromic сдвиг максимумов поглощения. Примечательно, что величина этого сдвига зависит от природы заместителя, следуя тенденции $F < Cl < Br < CF_3$, причем влияние CF₃-группы оказывается наиболее выраженным.

Спектры люминесценции изученных соединений имеют сложный профиль, состоящий из суперпозиции четырех полос излучения в диапазоне 400-530 нм (Таблица 12). Положение и относительная интенсивность этих полос зависят от типа и положения заместителей, что подчеркивает чувствительность эмиссионных характеристик к структурным модификациям.

Наибольший квантовый выход демонстрируют *o*-замещенные соединения, что свидетельствует о его четкой зависимости от электронных свойств заместителей в порядке $\text{CF}_3 < \text{Cl} < \text{F}$.

Таблица 11. Основные характеристики спектров поглощения Au/NHC комплексов **77-89**.

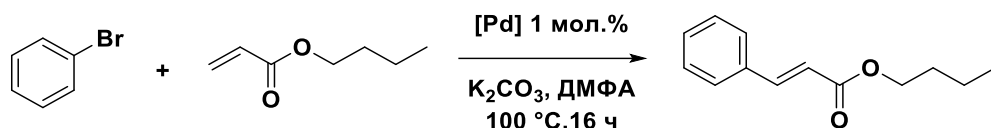
Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{абс высота}}, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$E_{0-0}, \text{эВ}$
77 , <i>o</i> -F	298	324	335	471	2.54
78 , <i>m</i> -F	300	324	-	470	2.52
79 , <i>n</i> -F	300	324	-	473	2.52
80 , <i>o</i> -Cl	296	324	335	469	2.52
81 , <i>m</i> -Cl	301	324	-	470	2.53
82 , <i>n</i> -Cl	301	324	-	470	2.53
83 , <i>o</i> -Br	297	324	335	471	2.53
84 , <i>m</i> -Br	302	324	-	473	2.53
85 , <i>n</i> -Br	302	324	-	470	2.53
87 , <i>m</i> -CF ₃	303	324	-	470	2.53
88 , <i>n</i> -CF ₃	308	324	-	469	2.50
89 , H	298	324	-	472	2.50

Таблица 12. Основные характеристики спектров люминесценции Au/NHC комплексов **77-89**.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi \pm 0.01, \%$
77 , <i>o</i> -F	-	440	515	530	0.91
78 , <i>m</i> -F	410	-	510	530	0.12
79 , <i>n</i> -F	410	440	500	530	0.34
80 , <i>o</i> -Cl	410	-	490	530	0.77
81 , <i>m</i> -Cl	410	435	490	530	0.58
82 , <i>n</i> -Cl	410	450	500	530	0.31
83 , <i>o</i> -Br	410	450	485	530	0.17
84 , <i>m</i> -Br	400	-	490	530	0.25
85 , <i>n</i> -Br	400	-	490	530	0.18
87 , <i>m</i> -CF ₃	400	-	485	530	0.26
88 , <i>n</i> -CF ₃	400	-	485	530	0.22
89 , H	410	440	500	530	0.22
родамин 6G	-	-	-	530	10

3. Каталитическая активность полученных соединений

Таблица 13. Каталитическая активность Pd/NHC комплексов с F, Cl, Br и CF₃-заместителями в реакции Мизороки-Хека.

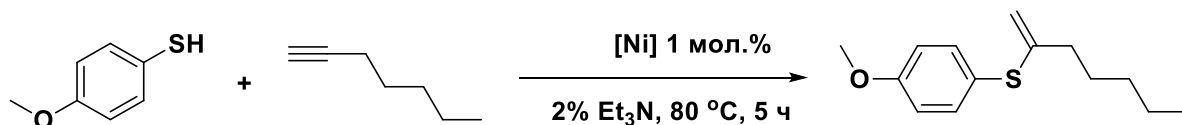


Комплекс	Выход, %	Комплекс	Выход, ^a %
47 , <i>o</i> -F	17	54 , <i>m</i> -Br	45
48 , <i>m</i> -F	38	55 , <i>n</i> -Br	53
49 , <i>n</i> -F	33	56 , <i>o</i> -CF ₃	55
50 , <i>o</i> -Cl	14	57 , <i>m</i> -CF ₃	41
51 , <i>m</i> -Cl	35	58 , <i>n</i> -CF ₃	29
52 , <i>n</i> -Cl	29	66 , H	20
53 , <i>o</i> -Br	21		

^a Определено при помощи ¹H ЯМР.

Активность Pd/NHC комплексов изменялась в соответствии со следующей тенденцией: R = Br > F > Cl для всех схем замещения (т.е. *n*-Br > *n*-F > *n*-Cl, и аналогичные тенденции наблюдались для схем *o*-R и *m*-R. Однако для CF₃ группы наибольший выход был обнаружен в случае *o*-положения, а наименьший – в случае *n*-положения заместителей. В целом, самые высокие выходы – 53 % и 55 % – наблюдались для Pd/NHC комплексов с *n*-Br и *o*-CF₃ заместителями (Таблица 13).

Таблица 14. Каталитическая активность Ni/NHC комплексов в реакции гидротииолирования гептина.

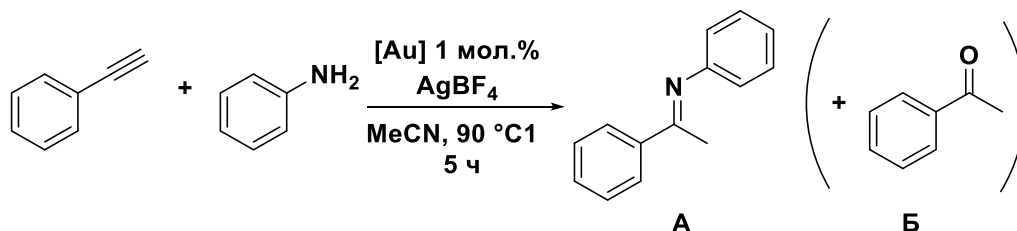


Комплекс	Выход, ^a %	Комплекс	Выход, ^a %
67 , <i>o</i> -F	11	72 , <i>o,o</i> -F ₂	60
68 , <i>m</i> -F	26	73 , <i>m,m</i> -F ₂	48
69 , <i>n</i> -F	41	74 , <i>o,m,n</i> -F ₃	35
70 , <i>o,n</i> -F ₂	53	75 , <i>o,o,n</i> -F ₃	46
71 , <i>m,n</i> -F ₂	43	76 , H	44

^a Определено при помощи ¹H ЯМР.

Результаты исследований Ni/NHC комплексов показали, что введение атомов фтора в разные положения фенильного кольца оказывает нелинейное влияние на каталитическую активность (Таблица 14).

Таблица 15. Каталитическая активность Au/BIAN-NHC комплексов в реакции гидроаминирования.



Комплекс	Конверсия фенилацетилена, ^a %	Выход, ^a %	
		Продукт А	Продукт Б
77 , <i>o</i> -F	68	51	15
78 , <i>m</i> -F	67	51	15
79 , <i>n</i> -F	70	57	13
80 , <i>o</i> -Cl	76	62	14
81 , <i>m</i> -Cl	76	62	14
82 , <i>n</i> -Cl	73	59	15
83 , <i>o</i> -Br	59	44	15
84 , <i>m</i> -Br	73	57	16
85 , <i>n</i> -Br	75	58	17
87 , <i>m</i> -CF ₃	88	70	19
88 , <i>n</i> -CF ₃	90	73	17
89 , H	62	49	13

^a Определено при помощи ¹H ЯМР.

На основании данных о каталитической активности Au/NHC комплексов можно сделать вывод, что эффект от введения электроноакцепторных заместителей в значительной степени зависит как от природы, так и от положения заместителей (Таблица 15). Наивысшую каталитическую эффективность среди исследованных золотых комплексов продемонстрировали трифторметилзамещённые катализаторы **87** и **88**, обеспечившие конверсию 88-90 % и выход целевого имина 70-73 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны и оптимизированы методики синтеза ранее недоступных имидазольных солей с электроноакцепторными заместителями (F, Cl, Br, CF₃) в *o*-, *m*- и *n*-положениях арильных колец, включая ди- и трифторзамещённые *N*-фенильные производные. На их основе получен широкий ряд новых Pd/NHC, Ni/NHC и Au/NHC комплексов.
2. Показано, что введение акцепторных заместителей систематически изменяет электронные характеристики NHC-лигандов. Установлено, что влияние на σ - и π -компоненты связи Pd–NHC носит противоположный характер и в значительной степени компенсируется, что обеспечивает устойчивость металл–карбеновых комплексов. Для Ni/NHC-систем выявлена корреляция между числом и положением атомов фтора и электрохимическими параметрами, причём *m*-заместители усиливают π -акцепторные свойства без существенного снижения σ -донорности, создавая оптимальный баланс между этими характеристиками.
3. Определена зависимость энергии стабилизации связи Pd–NHC от двугранного угла между имидазольным и фенильным кольцами: наибольшая прочность связи достигается при угле, близком к 90°, и снижается при приближении к 0°. Установлено, что *o*-заместители наиболее значительно влияют на электронные свойства NHC-лигандов, увеличивая двугранный угол и стабилизируя как σ -, так и π -компоненты связи металл-лиганд.
4. Исследования каталитической активности показали, что палладиевые комплексы в реакции Мизороки–Хека демонстрируют закономерности влияния заместителей в соответствии с рядом Br > F > Cl и зависимости активности от их положения (*m*-R, *n*-R > *o*-R). Для Ni/NHC комплексов выявлено, что введение атомов фтора и CF₃-групп усиливает каталитическую эффективность в реакциях гидротиилирования алкинов. В случае Au/NHC систем установлено, что акцепторные заместители повышают конверсию в реакции гидроаминирования фенилацетилена.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Pankov R.O.** Synthesis and characterization of Pd/NHC^F complexes with fluorinated aryl groups / D.O. Prima, R.O. Pankov, A.Y. Kostyukovich, M.E. Minyaev, J.V. Burykina, V.P. Ananikov // Dalton Trans. – 2022. – V. 51. – P. 9843–9856. IF = 4.6
2. **Pankov R.O.** Synthesis and a combined experimental/theoretical structural study of a comprehensive set of Pd/NHC complexes with o-, m-, and p-halogen-substituted aryl groups (X = F, Cl, Br, CF₃). / R.O. Pankov, D.O. Prima, A.Y. Kostyukovich, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // Dalton Trans. – 2023. – V. 52. – P. 4122–4135. – DOI: IF = 4.0
3. **Pankov R.O.** Tailoring metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands using Electron-Withdrawing Groups: Impact on catalytic activity and property development. / R.O. Pankov, D.O. Prima, V.P. Ananikov // Coord. Chem. Rev. – 2024. – V. 516. – P. 215897. IF = 20.8
4. **Pankov R.O.** Synthesis and comparative study of (NHCF)PdCl₂Py and (NHC^F)Ni(Cp)Cl complexes: investigation of the electronic properties of NHC ligands and complex characteristics. / R.O. Pankov, I.R. Tarabrin, A.G. Son, M.E. Minyaev, D.O. Prima, V.P. Ananikov // Dalton Trans. – 2024. – V. 53. – P. 12503–12518. IF = 3.5
5. **Pankov R.O.** Hybrid Tuning in NHC Ligands: Synergistic Effects of BIAN π -Conjugation and Aryl σ -Modulation in Gold(I) Complexes / R.O. Pankov, A.M. Khanipova, A.G. Son, D.O. Prima, A.E. Kolesnikov, N.M. Ivanova, A.N. Fakhrutdinov, M.E. Minyaev, V.P. Ananikov // Chem. Eur. J. – 2025. – V. 31. Issue 44. – P. e202501647. IF = 3.8

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю академику РАН, д.х.н. Ананикову Валентину Павловичу за предоставленную возможность выполнения научной работы в лаборатории мирового уровня, возможность самостоятельного научного творчества, а также неоценимую помощь и поддержку по ходу выполнения научной работы.

Особую благодарность выражаю научному руководителю с.н.с., к.х.н. Прима Дарье Олеговне за предоставление интересной и актуальной темы работы, переданные знания и опыт, чуткое отношение и индивидуальный подход, за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения настоящего исследования.

Благодарю к.х.н. Миняева Михаила Евгеньевича за проведение рентгеноструктурных исследований, Ильюшенко Валентину Викторовну за регистрацию масс-спектров высокого разрешения, Фахрутдинова Артема Николаевича за регистрацию спектров ЯМР, Сон Александру Григорьевну за регистрацию оптических спектров, с.н.с., к.х.н. Сыроешкина Михаила Александровича за проведение электрохимических исследований, к.х.н. Карлинского Богдана Яновича, с.н.с., к.х.н. Ерохина Кирилла Сергеевича, в.н.с., д.х.н. Кашина Алексея Сергеевича, д.х.н. Егорову Ксению Сергеевну, к.х.н. Костюковича Александра Юрьевича, аспиранта Вавину Анну Викторовну, аспиранта Бойко Даниила Александровича в.н.с., м.н.с., к.т.н. Иванову Нину Михайловну, с.н.с., с.н.с. Бурыкину Юлию Владимировну, студента Гребенникова Николая Олеговича, студента Ханипову Алию Маратовну, студента Шпак Амалию Олеговну, студента Тарабрина Игнатия Романовича за проведение плодотворных дискуссий.

Эта работа стала возможной благодаря многим людям, но прежде всего - моим родителям, чья вера в меня никогда не ослабевала, и Воропаевой Зинаиде Васильевне, чьи уроки химии впервые открыли мне дверь в удивительный мир молекул и реакций.