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

На правах рукописи

gh

ДЕНИСОВА

Екатерина Алексеевна

Исследование динамической природы каталитических систем на основе N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в реакциях Мизороки-Хека и гидрирования

1.4.3 — Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: академик РАН, д.х.н. В. П. Анаников

ОГЛАВЛЕНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ4 |
|---|
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ9 |
| 1.1 Традиционные представления о реакциях кросс-сочетания и гидрирования, |
| катализируемых комплексами Pd/NHC9 |
| 1.1.1 Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами Pd/NHC 9 |
| 1.1.2 Реакции гидрирования кратных связей, катализируемые Pd/NHC |
| комплексами |
| 1.2 Современные представления о катализе комплексами M/NHC 31 |
| 1.3 Металлоорганическая химия на основе Н-NHC, С-NHC и X-NHC |
| сочетаний |
| 1.3.1 Реакции разрыва связи металл-NHC с восстановлением металла |
| 1.3.2 Разрыв связи металл-NHC, протекающий с окислением металла |
| 1.3.3 Разрыв связи металл-NHC, протекающий без изменения степени окисления |
| металла |
| 1.3.4 Другие случаи разрыва связи M-NHC |
| 1.4 Рациональный дизайн катализатора для настройки каталитических систем |
| M/NHC |
| 1.4.1 NHC-связанный катализ |
| 1.4.2 NHC-несвязанный катализ |
| 1.5 Рециклизация и устойчивость систем M/NHC |
| ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ65 |
| 2.1 Исследование молекулярной природы катализа в реакции Мизороки-Хека 65 |
| 2.2 Исследование наноразмерной природы катализа в реакции гидрирования 73 |
| 2.3 Исследование перехода между наноразмерной и молекулярной системой на |
| примере активации связи CH ₃ -NHC, катализируемой наночастицами палладия 102 |
| ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ |
| 3.1 Инструментальные и методические аспекты |
| 3.2 Методики проведения экспериментов и синтетические процедуры |

| 3.2.1 Исследование синтетического потенциала реакции Мизороки-Хека, |
|---|
| катализируемой ионным комплексом |
| 3.2.2 Методика постановки реакций трансферного гидирования с участием Pd/NHC |
| катализаторов |
| 3.2.3 Общий порядок аналитической оценки окислительного присоединения |
| R-NHC к металлу с помощью масс-спектрометрии и ЯМР, количественное |
| выделение продукта R-NHC сочетания (8a) |
| 3.2.4 Синтез [NHC-PdI ₃] ⁻ [NHC-Ph] ⁺ |
| ((1,3-диметилбензимидазолиден)трийодопалладата(II) 1,3-диметил-2- |
| фенилбензимидазолия) (5) |
| $3.2.5$ Синтез 13 С-меченного [1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2- |
| илиден](пиридин)палладия(II) дихлорида (46* , Pd-IPrCl*) |
| 3.2.6 Синтез 1,2,3-триметил-1 <i>H</i> -бензимидазолия иодида (7a) |
| 3.2.7 Синтез 1,3-диметил-2-фенил-1 <i>H</i> -бензимидазолия иодида (8a) |
| 3.2.8 Синтез 1,3-димезитил-2-метил-1 <i>H</i> -имидазолия иодида (76) и 1,3-бис(2,6- |
| диизопропилфенил)-2-метил-1 H -имидазолия иодида (7 $\mathbf B$) |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ |
| ВЫВОДЫ130 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ131 |
| БЛАГОДАРНОСТИ |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. N-гетероциклические карбены (NHC) являются эффективными лигандами в гомогенном катализе переходными металлами. Они получили широкое признание во всем мире благодаря впечатляющему разнообразию соединений этого типа и широкому потенциалу их применения. NHC-лиганды незаменимы в реакциях кросс-сочетания, C-H функционализации, Мизороки-Хека, метатезиса, образования связи углерод-гетероатом, синтеза биологически активных молекул и разработки передовых материалов.

Высокая стабильность комплексов металл/NHC (M/NHC) традиционно объясняется электронодонорными свойствами NHC-каркаса, усиленными стерическим экранированием заместителей на атомах азота. Тем не менее, исследования последних лет указывают на то, что высокая каталитическая активность комплексов M/NHC связана не только с их стабильностью, но и в значительной степени зависит от лабильности связи M-NHC при определенных условия.

B частности, было показано, что окислительное присоединение органического галогенида к комплексу металла является начальной стадией для последующего R-NHC сочетания. При этом образующийся молекулярный палладиевый комплекс, не содержащий NHC-лигандов, склонен к агломерации, которая вызывает переход молекулярной каталитической системы в наноразмерное состояние. Этот переход приводит к формированию нанокластеров и наночастиц палладия (Pd NPs), которые могут действовать в качестве наноразмерного гетерогенного катализатора. Формирование металлических наночастиц было подтверждено для различных M/NHC систем. С механистической точки зрения неясно, является ли подобный переход однонаправленным или его можно переключить обратно из наноразмерного в молекулярный. Если подобные трансформации необратимы в каталитических условиях, то наноразмерная система должна рассматриваться как заключительная стадия эволюции катализатора. В свою очередь, обратимость процесса позволит настраивать режим катализа (молекулярный или наноразмерный) в зависимости от требований конкретной

задачи. Данный вопрос имеет ключевое значение, поскольку принципы построения и оптимизации катализатора, используемые для наноразмерных и молекулярных систем, являются совершенно разными. По этой причине рациональный дизайн катализаторов невозможен или значительно затруднен без знания о каталитически активном центре и без понимания возможных путей динамического взаимопревращения каталитических частиц.

Цель работы. 1) Исследовать динамическую природу катализа в системе Pd/NHC и показать возможность реализации молекулярных и наноразмерных каталитических систем путем их взаимопревращения. 2) Доказать, что из одного предшественника катализатора можно получать эффективные как молекулярные, так и наноразмерные каталитические системы, что имеет большое практическое значение.

Задачи. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Исследовать природу катализа в реакции Мизороки-Хека и определить вклады молекулярного и наноразмерного маршрутов.
- 2) Исследовать природу катализа в реакции трансферного гидрирования и определить вклады молекулярного и наноразмерного маршрутов.
- 3) Исследовать переход между наноразмерной и молекулярной системой на примере активации связи R–NHC под действием наночастиц палладия.

Научная новизна. Впервые экспериментально доказана обратимость R-NHC сочетания. Наблюдаемое поведение указывает на то, что наноразмерные металлические частицы способны к обратному переходу в молекулярную форму. Такая возможность, известная для фосфиновых лигандов, ранее не была исследована для NHC-лигандов. Настоящее диссертационное исследование впервые демонстрирует двунаправленные динамические переходы между молекулярным и наноструктурным состояниями в системах Pd/NHC. Как уникальная особенность, небольшие активационные барьеры (<18 ккал/моль) и заметная термодинамическая движущая сила (от -5 до -7 ккал/моль) были рассчитаны для окислительного присоединения связи С-С к Pd(0) центрам в

исследуемой системе. Впервые было показано вымывание Pd из металлических наночастиц в раствор, происходящее с участием NHC-лиганда. Образование молекулярного комплекса Pd/NHC было детектировано с помощью ИЭP(+)-MC.

Практическая значимость. Разработан эффективный подход регенерации гомогенного Pd/NHC катализатора из реакционной смеси в реакции Мизороки-Хека. Выявление природы активных частиц является ключевым требованием для успешной регенерации катализатора. Выполнен дизайн нового типа катализатора для реакции Мизороки-Хека.

Разработана методика изучения динамических трансформаций в реакции трансферного гидрирования тройной связи алкинов методом ЯМР-спектроскопии с использованием ¹³С-меченого Pd/NHC комплекса. Предложенный подход позволяет четко отслеживать тип М-NHC связи. Понимание механизма реакции и определение соединений, ответственных за каталитическую активность, необходимо для разработки эффективных каталитических систем. Эти задачи попрежнему остаются актуальными для каталитического гидрирования с участием Pd вследствие сложных превращений, которые катализатор претерпевает в ходе реакции. В частности, в диссертационной работе показано, что температура реакции может быть снижена с 145 °C до 75 °C для исследуемой реакции гидрирования алкинов.

Настоящее исследование формулирует новые идеи для дизайна катализатора M/NHC. Открытия лабильности и механизма двойной стабилизации подчеркивают уникальные возможности систем M/NHC и предоставляют новые возможности для катализа.

обеспечена Степень достоверности. Достоверность результатов использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (1H, ¹³С ЯМР-спектроскопия, двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, электронная микроскопия, элементный анализ, хроматографические и рентгеновские методы исследования) и согласованностью полученных результатов для различных методов. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей и книг.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования доложены на Международной научной конференции «ChemTrends-2018» (Москва, Россия, 2018), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2018), Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем (CHEMSCI-2019)» (Москва, Россия, 2019), Международной конференции «Catalysis and Organic Synthesis (ICCOS-2019)» (Москва, Россия, 2019), Европейском симпозиуме по «ESOC 2021» (Москва, Россия, органической химии 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (АМАКС Курорт Орбита, Краснодарский край, 2021).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и 6 тезисах докладов. Публикации по теме диссертационного исследования:

- 1) **Denisova E. A.**, Eremin D. B., Gordeev E. G., Tsedilin A. M., Ananikov V. P. Addressing Reversibility of R–NHC Coupling on Palladium: Is Nano-to-Molecular Transition Possible for the Pd/NHC System? // Inorganic Chemistry. 2019. T. 58, № 18. C. 12218-12227. **IF** = **5,17** (**Q1**).
- 2) Eremin D., **Denisova E.**, Kostyukovich A., Martens J., Berden G., Oomens J., Khrustalev V., Chernyshev V., Ananikov V. P. Ionic Pd/NHC Catalytic System Enables Recoverable Homogeneous Catalysis. Mechanistic Study and Application in the Mizoroki-Heck Reaction // Chemistry − A European Journal. − 2019. − T. 25, № 72. − C. 16564–16572. **IF** = **5,24** (**Q1**).
- 3) Chernyshev V., **Denisova E.**, Eremin D., Ananikov V. The key role of R-NHC couplings (R = C, H, heteroatom) and M-NHC bond cleavage in the evolution of M/NHC complexes and formation of catalytically active species // Chemical Science. 2020. T. 11, № 27. C. 6957-6977. **IF** = **9,83 (Q1)**.

4) Chernyshev V. M., Khazipov O. V., Eremin D. B., **Denisova E. A.**, Ananikov V. P. Formation and stabilization of nanosized Pd particles in catalytic systems: Ionic nitrogen compounds as catalytic promoters and stabilizers of nanoparticles // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – T. 437. – № 213860. **IF** = 20,82 (Q1).

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя заключается в поиске, систематизации и обобщении данных литературы по теме диссертационной работы; планировании, постановке и осуществлении экспериментальных исследований; выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении, очистке и подтверждении строения получаемых соединений; обработке и интерпретации полученных данных; подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях.

Структура и объем работы. Представленная диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 45 рисунков, 29 схем и 11 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 282 источника.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Традиционные представления о реакциях кросс-сочетания и гидрирования, катализируемых комплексами Pd/NHC

1.1.1 Реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами Pd/NHC

N-гетероциклические карбены (NHC) являются нейтральными электронодонорными соединениями и сильными основаниями Льюиса, что характеризует их в качестве отличных нуклеофилов, которые способны к лучшему связыванию с металлами, чем фосфиновые лиганды [1]. Одной из ключевых особенностей NHC-лигандов по сравнению с другими классами лигандов является их стабильность. Сильные σ -донорные, но слабые π -акцепторные свойства NHCлигандов приводят к образованию многих устойчивых комплексов металл/NHC. Еще одна особенность NHC-лигандов – их настраиваемость посредством присоединения различных заместителей, что позволяет получать комплексы с желаемыми электронными и стерическими свойствами [1]. В 1968 г. появились первые сообщения о получении комплексов металлов, содержащих NHC-лиганды [2], но данные открытия не получили должного внимания в те годы. Однако после первого выделения и характеризации стабильного свободного NHC в 1991 г. [3], интерес к NHC-лигандам значительно возрос. Дальнейшие исследования привели к первому использованию в 1995 г. NHC-лигандов в реакции Мизороки-Хека, катализируемой палладием [4], тем самым был представлен новый класс лигандов для металлокомплексного катализа. В настоящее время NHC-лиганды стали одними из наиболее широко используемых соединений в металлоорганической химии и катализе.

Металл-катализируемые реакции кросс-сочетания включают целый комплекс трансформаций, благодаря которым может быть образована новая связь нуклеофилом (обычно между металлоорганическими производными) электрофилом (органический галогенид или псевдогалогенид) [5]. Реакция термодинамически обусловлена образованием неорганической соли. Несмотря на большое разнообразие металлов, используемых процессе, В данном

универсальность соединений палладия остается непревзойденной [6]. Присуждение Нобелевской премии 2010 года Хеку, Сузуки и Негиши подчеркивает важность палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания в химии [7]. Данный тип реакций является эффективным инструментом в синтезе фармацевтических препаратов, агрохимикатов, органических электронных материалов [8, 9]. Преимуществами использования NHC-лигандов в Pd-катализируемых реакциях являются: a) сильная о-донорная способность NHC-лиганда, приводящая к тому, что палладиевый центр может окислительно присоединяться по связям, традиционно считающимся инертными, например, в хлораренах [10] или 12]; б) стерическая алкилгалогенидах [11,нагруженность NHC-лиганда способствует восстановительному элиминированию так же, как и в случае объемных фосфиновых лигандов [13, 14]; в) сильное связывание между Pd и NHCлигандом и ограниченная возможность разложения обеспечивают сохранение металла в растворимом, каталитически активном состоянии, даже когда к нему прикреплен только один NHC-лиганд. Стабильные Pd/NHC комплексы, состав которых известен, легко активируются в условиях реакции и обладают преимуществами перед катализаторами, образующимися *in situ*. В идеальном случае такие прекатализаторы должны быть получены из соответствующих солей имидазолия напрямую во избежание работы с индивидуальными карбенами, высокочувствительными к влаге и воздуху. В то же время выход продукта должен быть максимальным независимо от масштаба реакции. Однако одной высокой каталитической активности Pd/NHC недостаточно для их широкого использования в реакциях кросс-сочетания в науке и промышленности. Необходимо учитывать сложности синтеза, стоимость и простоту использования Pd/NHC прекатализатора. С появлением коммерчески доступных Pd/NHC прекатализаторов, которые соответствуют этим критериям, создание универсального катализатора реакций кросс-сочетания заметно упростилось.

Механистические данные о конкретной металл-катализируемой реакции могут иметь решающее значение в разработке эффективных катализаторов. В реакциях кросс-сочетания, катализируемых палладием, можно выделить три

основных стадии: окислительное присоединение органического галогенида R-X к комплексу нульвалентного палладия $L_mPd(0)$, переметаллирование и восстановительное элиминирование продукта R-R' (рисунок 1).

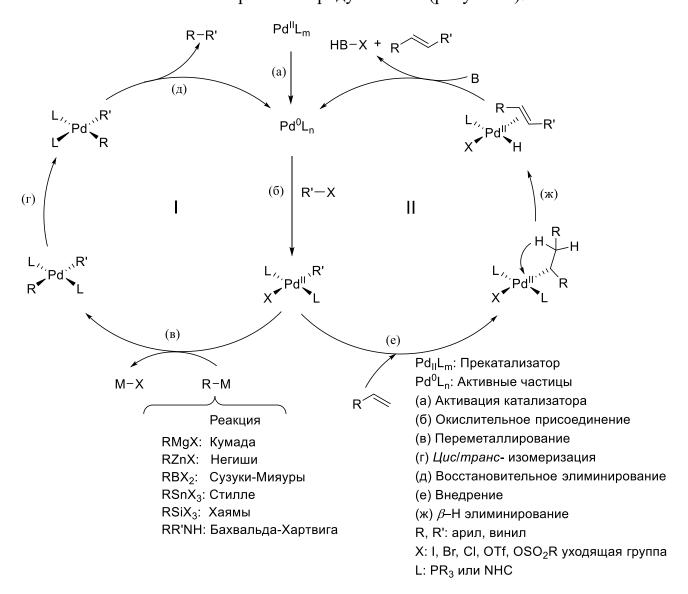


Рисунок 1. Каталитические циклы Pd-катализируемых реакций кросссочетания (I) и Мизороки-Хека (II).

Каталитический цикл начинается с окислительного присоединения связи C-X органического галогенида к $L_mPd(0)$ с образованием комплекса Pd(II), где L представляет собой нейтральный двухэлектронный лиганд, такой как PR_3 или NR_3 или NHC, а эффективность системы достигается варьированием лигандов вокруг палладия. Затем происходит переметаллирование с участием металлоорганических реагентов, где группа R реагента заменяет галогенид-анион на палладиевом

комплексе. Восстановительное элиминирование в присутствии основания приводит к образованию целевого продукта сочетания с последующей регенерацией катализатора, и началом нового каталитического цикла (рисунок 1). Pd^{2+} легко восстанавливается до $L_mPd(0)$ под действием ROH, NR_3 , CO, алкенов и фосфинов. В реакции Мизороки-Хека отсутствует стадия переметаллирования. Вместо этого протекает стадия внедрения (внедрение координированного алкена по связи Pd-R).

 β -гидридное элиминирование — известное взаимодействие σ -связанных алкильных комплексов с атомами водорода в β -положении. Данная реакция является элементарной стадией каталитического цикла при сочетании арилгалогенидов с олефинами в реакции Мизороки-Хека. Однако в некоторых процессах, например, в реакции Негиши, β -гидридное элиминирование серьезно ограничивает разработку эффективных катализаторов.

Низкая реакционная способность неактивированных арилхлоридов, которые являются доступными и довольно дешевыми исходными веществами для реакций сочетания, обуславливается энергией диссоциации связей С-галоген. Сравнение энергии образования этих связей (95 ккал/моль для C-Cl, 79 ккал/моль для C-Br и 64 ккал/моль для С-І) подтверждает затруднение окислительного присоединения арилгалогенида к менее электроно-насыщенным частицам L_mPd(0). Стерическая нагруженность лиганда облегчает восстановительное элиминирование, а также стабилизирует координационно ненасыщенный $L_m Pd(0)$. Однако, именно лиганд определяет координационные свойства металла, обуславливает ЧТО каталитическую эффективность комплекса. За счет варьирования лиганда может быть достигнута высокая специфичность металлического центра по отношению к введенному партнеру реакции. Кроме того, лиганд должен быть способен стабилизировать различные координационные состояния активировать металлический центр в направлении окислительного присоединения электрофила.

В рамках данного литературного обзора будут кратко рассмотрены базовые реакции сочетания, катализируемые Pd/NHC комплексами.

Первая катализируемая Pd/NHC реакция Мизороки-Хека была проведена Херрмэнном и коллегами в 1995 г. (схема 1) [15].

$$R$$
—CI + CO_2^n Bu $\frac{1 \text{ мол. } \% \text{ Pd/NHC, NaOAc}}{\text{ДМАА, 140 °C, 24 ч}}$ R — CO_2^n Bu

Схема 1. Реакция Мизороки-Хека, катализируемая Pd-NHC.

Рисунок 2. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции Мизороки-Хека.

Исследователи осуществили сочетание арилбромидов и арилхлоридов с алкенами, что привело к получению высоких выходов целевых продуктов. После данной работы повышенное внимание было сосредоточено на изучении

протекания реакции при варьировании различных параметров. Комплексы Pd/NHC, используемые в реакции Мизороки-Хека, представлены на рисунке 2.

Pd/NHC комплекс C1 является эффективным прекатализатором для моноарилирования терминальных алкенов с использованием К₃РО₄ в качестве основания в растворе в ДМАА. В данных условиях со стиролом или этилакрилатом с хорошим выходом реагируют как электроно-избыточные, так и электронодефицитные арилиодиды и бромиды. Данная методология также была расширена на реакции синтеза несимметричных диарилированных алкенов и продуктов двойного арилирования, выходы которых варьировались от хороших до отличных. Катализатор оказался неэффективным в случае использования арилхлоридов [16]. Мостиковый 1,6-гексиленовый Pd/NHC комплекс C2 был испытан в качестве катализатора реакции Мизороки-Хека при сочетании арилбромидов со стиролом в растворе 1,4-диоксана с использованием K_2CO_3 в качестве основания, 10 мол. % ТБАБ, и 0,5 мол. % катализатора на воздухе. Реакция протекала с доминирующим [17]. образованием транс-изомера продукта Каталитический комплексов СЗ и С4 был изучен в реакции Мизороки-Хека между арилхлоридами и стиролом [18]. Найденная каталитическая система обеспечивает превосходный выход транс-продуктов при использовании арилхлоридов, которые, как известно, способностью. обладают меньшей реакционной Комплексы на основе бензимидазола (С4а-в) проявляют лучшую каталитическую активность, чем комплексы на основе имидазола (СЗа-в). Образование наночастиц палладия в реакционной смеси было подтверждено методами динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и проведением ртутного теста.

Кросс-сочетание Кумада является реакцией между органическим галогенидом и магнийорганическим соединением с образованием продукта сочетания при использовании палладиевого или никелевого катализатора (схема 2).

R—CI +
$$\frac{2 \text{ мол. } \% \text{ Pd/NHC}}{\text{ТГФ, 50 °C}}$$
 R

Схема 2. Реакция кросс-сочетания Кумада [19].

Несмотря на последующее открытие альтернативных реакций, сочетание Кумада продолжает широко применяться в различных отраслях промышленности [20, 21]. В отличие от реакций Сузуки или Негиши, реактив Гриньяра применяется непосредственно в качестве нуклеофильного партнера сочетания Кумада. Pd/NHC комплексы, используемые в реакциях сочетания Кумада, приведены на рисунке 3.

Рисунок 3. Pd/NHC комплексы, используемые в реакциях сочетания Кумада.

Комплекс **C5** был каталитически активным в реакции Кумада в растворе толуола, что позволило получить соответствующие продукты со средними и хорошими выходами в течение 12 ч при комнатной температуре и загрузке катализатора всего в 0,5 мол. % [22]. Комплексы с пиразином **C6** использовались в качестве катализатора реакций сочетания фенилмагния бромида и арилхлоридов при 50 °C с получением высоких выходов продуктов [19]. Оптимизированные условия реакции дихлораренов (1,0 экв.) с ArMgBr (1,0 экв.) включают использование 2 мол. % **C7** в качестве катализатора в растворе ТГФ при 50 °C [23]. В реакции Кумада были протестированы как электроноакцепторные замещенные дихлорарены, так и электронодонорные, и в обоих случаях проявилась отличная совместимость функциональных групп с реакцией.

Несмотря на то, что алкильные реагенты Гриньяра не подвержены β-гидридному элиминированию, сочетание Кумада толерантно по отношению к ограниченному числу функциональных групп. Во избежание данной проблемы Негиши использовал цинкорганические соединения, которые оказались наиболее эффективными реагентами в присутствии палладиевого катализатора [24]. Pd/NHC

комплексы, используемые в реакции кросс-сочетания Негиши, представлены на рисунке 4.

Рисунок 4. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции кросс-сочетания Негиши.

NHC-лиганды, полученные из объемных солей арилимидазолия, обладают более сильными σ -донорными и более слабыми π -акцепторными свойствами. Данная особенность способствует еще большему увеличению электронной плотности металлического центра и приводит к лучшей каталитической активности Pd/NHC комплексов по сравнению с их имидазолиевыми аналогами [25]. Так, комплекс С8, обладающий более объемными изопропильными группами, показал высокую каталитическую Взаимное активность. расположение заместителей практически не мешает процессу, что отражается на получении одинаково высоких выходов. Обедненные электроной плотностью заместители в данных условиях были намного предпочтительнее, чем электрононасыщенные. Новый тип PEPPSI-комплексов был разработан Хашми и коллегами для реакции кросс-сочетания Негиши (схема 3, рисунок 4) [26].

Схема 3. Реакция кросс-сочетания Негиши между арилбромидом и мезитилмагнийбромидом в присутствии объемных Pd-PEPPSI комплексов.

Стерически затрудненный арилцинковый реагент, полученный *in situ* в реакции переметаллирования бромида мезитилмагния, эффективно сочетался с различными арилхлоридами и бромидами. Стоит отметить, что насыщенные комплексы **С9а** и **С9б** работают эффективнее, чем соответствующий ненасыщенный аналог **С9в** [26].

Кросс-сочетание Сузуки-Мияура является реакцией галогенорганического соединения с органобораном для получения продукта сочетания при использовании палладиевого катализатора и основания (схема 4).

Схема 4. Реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияура [27].

Одна молекула основания (например, ОН⁻, ОR⁻, и F⁻) в ходе реакции заменяет атом галогена в комплексе окислительного присоединения органического галогенида и палладиевого катализатора, в то время как другая молекула основания присоединяется к органоборану с образованием бората, что делает его R-группу более нуклеофильной [28]. Многие исследования направлены на разработку каталитических систем, которые эффективны при умеренных температурах реакции и требуют низкой загрузки катализатора. Определение оптимальных условий реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура для синтеза стерически затрудненных биарилов, таких как поли-орто-замещенных биарилов, также

является непростой задачей. В данных областях был достигнут значительный прогресс. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции сочетания Сузуки-Мияура, представлены на рисунке 5.

Рисунок 5. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции кросс-сочетания Сузуки.

Использование [PdCl₂(IPent)(3-ClPy)] в качестве катализатора для синтеза поли-*орто*-замещенных биарилов привело к достижению более высоких выходов целевых продуктов, чем в случае менее затрудненных [PdCl₂(Mes)(3-ClPy)] или [PdCl₂(IPr)(3-ClPy)] в мягких условиях. Эффективность катализатора была приписана гибкой стерической нагруженности лиганда IPent. Расчеты показали, что увеличение стерической нагруженности не оказывает воздействия на окислительное присоединение, но влияет на восстановительное элиминирование [27]. В 2011 году группа Дорта описала положительное влияние аллильной группы и боковых цепей производных нафтила в Pd/NHC комплексах, проявляющееся в увеличении выходов целевых тетразамещенных биарилов [29]. Группа BASF запатентовала изонитрильный Pd(II)/NHC комплекс, который был крайне эффективным [30]. Группы Албрехта и Хуанга получили очень хорошие выходы

целевых продуктов реакции Сузуки-Мияура при использовании 1,2,3-триазол-5-илидена [31, 32].

Триметаллические комплексы на основе жесткого, трифениленового ядра, С10, С11 и родственный им монометаллический комплекс С12, были испытаны в сочетании Сузуки-Мияура между арилбороновыми кислотами и арилбромидами [33]. С10 показал лучшую каталитическую активность для всех используемых субстратов. Комплексы палладия с пирацен-связанной бис-имидазолилиденовой группой (С13, С14) также были изучены в сочетании Сузуки-Мияура арилгалогенидов и арилбороновых кислот [34]. Полученные результаты указывают на то, что присутствие второго металла в биметаллических комплексах положительно влияет на их каталитическую активность.

Реакция кросс-сочетания Соногаширы включает взаимодействие галогенорганического соединения с терминальным алкином, что приводит к образованию продукта сочетания в присутствии палладиевого катализатора и основания (схема 5) [35].

Схема 5. Реакция Соногаширы между терминальным алкином и арилгалогенидом в отсутствии медного катализатора [36].

Pd/NHC комплексы, используемые в реакции кросс-сочетания Соногаширы представлены на рисунке 6. Комплекс С15 оказался эффективным катализатором в реакции Соногаширы ДЛЯ арилбромидов И некоторых активированных арилхлоридов в условиях отсутствия меди и аминов [36]. Палладиевый комплекс С16 на основе L-фенилаланина катализирует реакцию между фенилацетиленом и более реакционноспособными арилйодидами и менее реакционноспособными арилбромидами в отсутствие медного сокатализа, в то время как с арилхлоридами не проявляет каталитическую активность [37]. Комплексы С17а-г имидазо[1,2а]пиридина, являющиеся производными аномальных N-гетероциклических

карбеновых лигандов с различной электронодонорной способностью в отдаленной фенильной группе, были исследованы в условиях отсутствия меди и аминов в реакции кросс-сочетания между арилгалогенидами и терминальными алкинами. В этом случае наиболее активным было бромпроизводное **С17в**, а реакция с участием арилхлоридов не приводила к формированию каких-либо продуктов в данных условиях [38].

Рисунок 6. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции кросс-сочетания Соногаширы.

Соединение **C18** оказалось подходящим предшественником катализатора для получения количественных выходов активированных арилбромидов [39]. В реакции сочетания арилацетиленов и арилбромидов были использованы катализаторы **C19** и **C20** в условиях, не требующих инертной атмосферы [40].

Комплексы палладия(II), содержащие 2,3-дигидро-1H-пиразоло[1,2-а]индазолин-3-илиден (C21a, C22a, C23a) или 6,7,8,9-тетрагидропиридазино[1,2-а] лиганды индазолин-3-илидена (C216, C226, C236) обладают высокой каталитической активностью в реакции Соногаширы [41]. Макроциклические бис-NHC-лиганды, содержащие 2,6-лутидинильные мостики, оказывают положительное влияние на каталитическую эффективность комплексов в стандартных условиях реакции Соногаширы. Каталитическая активность данных комплексов C24a, C246 и C24в была изучена в реакции Соногаширы, в условиях отсутствия меди и аминов [42].

Сочетание Стилле служит одним из наиболее универсальных методов получения высокофункциональных полупроводниковых полимеров посредством ступенчатой поликонденсации мономеров. В 2015 году коммерчески доступный С7 был использован для индуцирования сочетания Стилле мономера 2-бром-3-гексил-5-триметилстаннаилтиофена (SnHTBr). Полученный высокомолекулярный поли(3-гексилтиофен) (РЗНТ) был региорегулярным, и длину цепи можно контролировать, варьируя концентрацию катализатора [43].

Me₃Sn
$$\stackrel{S}{\smile}$$
 Br $\stackrel{2 \text{ мол. } \% \text{ C7}}{\smile}$ $\stackrel{S}{\smile}$ $\stackrel{n}{\smile}$ $\stackrel{C_6H_{13}}{\smile}$ SnHTBr $\stackrel{2 \text{ мол. } \% \text{ C7}}{\smile}$ $\stackrel{C_6H_{13}}{\smile}$

Схема 6. Синтез поли(3-гексилтиофена) по реакции Стилле.

Сочетание Хиямы относится к взаимодействию органических силанов, активированных основанием, с органическими галогенидами, что приводит к хемои региоселективному образованию биарилов в присутствии палладиевого катализатора (схема 7).

Схема 7. Реакция Хиямы между триметоксифенилсиланом и арилхлоридами, катализируемая Pd/NHC комплексами.

Этап активации происходит *in situ* или одновременно с каталитическим циклом реакции. Однако, реакция Хиямы обычно требует большего каталитического количества Pd по сравнению с другими типами кросс-сочетаний [44]. Кроме того, существует необходимость присутствия фторида для активации кремнийорганического реагента посредством расщепления защитных групп с участием кремния (например, силиловых эфиров), которые часто используются в органическом синтезе. Фторид-ион также является жестким основанием, поэтому чувствительные к основанию защитные и функциональные группы могут быть затронуты добавлением данного активатора. В связи с этим многие группы исследователей использовали другие базовые добавки для активации органических силановых реагентов.

Рисунок 7. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции сочетания Хиямы.

Применение хлорсиланов и алкоксисиланов в присутствии воды и более мягких оснований, таких как K_3PO_4 , для получения целевых продуктов было крайне эффективно.

Pd/NHC комплексы, используемые Хиямы. реакции сочетания представлены на рисунке 7. Было обнаружено, что комплекс С25 является эффективным катализатором реакции между арилхлоридами арилтриметоксисиланами [45]. В данных условиях критическим было использование $TFA\Phi \times 3H_2O$. Заместители в арилхлоридах оказывают некоторое влияние на протекание реакции. Например, было обнаружено, что 2-хлорпиридин активно вступает в реакцию Хиямы, и целевой продукт образуется с выходом 90° %. При использовании в реакции Хиямы 0,5 мол. % С26, как электронодонорные, так и электроноакцепторные арил- (или гетероарил) хлориды проявили высокую реакционную способность, ЧТО привело к получению соответствующих бифенильных продуктов с выходами от умеренных до хороших [46]. Двухъядерные Pd/NHC комплексы с мостиковыми дифосфиновыми лигандами C27a-е были изучены в реакции сочетания Хиямы между триметоксифенилсиланом и рядом арилхлоридов в условиях микроволнового облучения [47]. Стоит отметить, что Pd/NHC комплексы C28 и C29, содержащие As и Sb, крайне эффективно катализируют реакцию Хиямы в сухом толуоле в присутствии ТБАФ [48].

Аминирование Бахвальда-Хартвига относится к основным реакциям кросссочетания арилгалогенида с амином, приводящее к образованию связи углеродазот в присутствии палладиевого катализатора и сильного основания (схема 8).

Схема 8. Реакция Бахвальда-Хартвига, катализируемая Pd/NHC [51].

Реакция начинается с окислительного присоединения арилгалогенида к палладию с последующей координацией амина к палладию. Затем сильное основание отрывает протон от амина, образуя амид, который, в свою очередь,

атакует палладий и вытесняет галогенид. Последующее восстановительное элиминирование приводит к образованию целевого ариламина и регенерации катализатора [49, 50].

Некоторые Pd/NHC комплексы, используемые в реакции аминирования, приведены на рисунке 8. Pd/NHC комплекс C30, содержащий пиридин-2,6-дикарбоксилатный лиганд, проявил высокую каталитическую активность в реакции сочетания различных алифатических аминов со стерически нагруженными арилхлоридами при повышенной температуре. Однако при уменьшении температуры наблюдалась довольно низкая реакционная способность данного комплекса [51]. Влияние лиганда IPent и других заместителей в *пара*-положении Аг-группы на атомах азота при взаимодействии арилхлоридов с производными анилина было исследовано группой Нолана [52].

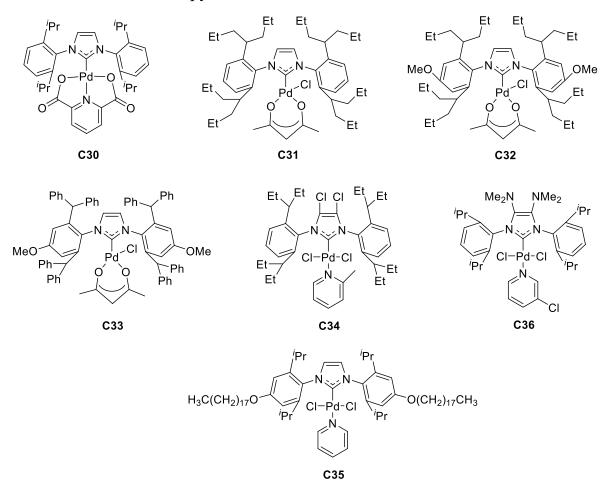


Рисунок 8. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции Бахвальда-Хартвига.

Положительный эффект, связанный с длиной R-алкильных цепей, оказался максимальным при использовании лиганда IHept [52]. Найденная система эффективна при сочетании различных дезактивированных арилхлоридов с анилинами, обедненными электронной плотностью, которые, как известно, являются крайне малореакционноспособными партнерами сочетания. Полученные результаты продемонстрировали превосходную каталитическую активность С31 в реакции ариламинирования Бахвальда-Хартвига и подтвердили, что концепция гибкой стерической нагруженности («flexible steric bulk») важна для обеспечения высокой каталитической активности в комплексах Pd/NHC. Конформационно гибкий комплекс [$Pd(IHept^{OMe})(acac)Cl$] **C32** проявил большую каталитическую активность, чем аналогичный комплекс С31, что показывает положительное влияние метоксигруппы [53]. Использование катализатора С5 привело к созданию высокоэффективной методики аминирования неактивированных арилхлоридов по реакции Бахвальда-Хартвига. Примечательно, что в данном случае реакция протекает без использования растворителей при комнатной температуре. Арилбромиды показывают большую активность, что приводит к формированию желаемых продуктов в несколько более короткие сроки [54]. Комплекс С33 оказался лучше своего аналога $[Pd(IPr^*)(acac)Cl]$ [55]. Катализатор **C34** эффективен при сочетании сильно дезактивированных партнеров окислительного присоединения и аминов, содержащих чувствительные функциональные группы, при комнатной температуре [56]. Было показано, что комплекс С35 намного активенее соответствующего соединения на основе IPr. Увеличение активности было связано с электронодонорной способностью алкоксильных связок каркаса [57]. Дополнительная оптимизация может быть достигнута с помощью скелетной модификации IPr-типа NHC-лиганда посредством электронодонорных заместителей NMe₂ (C36) [58]. Были получены отличные каталитические активности для различных субстратов с использованием 0,005-0,1 мол. % прекатализатора С36, что превосходит характеристики немодифицированного прекатализатора Pd-PEPPSI-IPr и высокоэффективного комплекса второго поколения Pd—PEPPSI—Pent, разработанного группой Органа [59].

Таким образом, Pd/NHC комплексы были предложены в качестве более альтернативы Pd-фосфиновых экологичной катализаторов. используются во многих процессах гомогенного катализа и в реакциях кросссочетания Кумады, Негиши, Сузуки-Мияура, Соногаширы, Стилле, Хиямы и реакции Мизороки-Хека благодаря сильным σ -донорным свойствам и высокой термической стабильности. Стерические эффекты лигандов могут быть изменены посредством варьирования заместителей на атомах азота NHC-каркаса. По этой причине исследователи стараются вводить все более объемные группы заместителей, а не оптимизируют лиганд под превращение определенного субстрата. В последние годы сообщается о значительном разнообразии NHCлигандов и комплексов на их основе, устойчивых к воздуху, влаге и термическому разложению. Данные свойства объясняются высокой стабильностью связи металллиганд, ЧТО способствует увеличению срока службы и эффективности катализатора.

1.1.2 Реакции гидрирования кратных связей, катализируемые Pd/NHC комплексами

Хемоселективное неполное гидрирование алкинов является одним из наиболее важных превращений в синтезе высокофункционализированных органических соединений [60]. Использование трансферных водородных реагентов вместо газообразного водорода во многих случаях представляет собой целесообразную безопасную альтернативу. Применение И палладиевых катализаторов позволяет избежать образования побочных продуктов изомеризации и полного гидрирования, а также обеспечивает высокую толерантность по отношению к различным функциональным группам [61]. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции неполного гидрирования алкинов и алкенов представлены на рисунке 9.

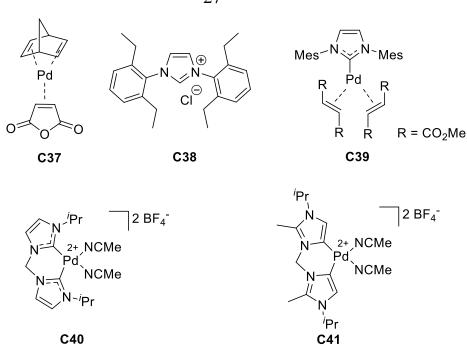


Рисунок 9. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции неполного гидрирования алкинов.

Первые попытки разработать комплексы Pd/NHC в качестве катализаторов гидрирования алкенов и алкинов были ориентированы на использование [Pd(NHC)₂] структуры. Однако катализаторы данного типа не выдерживали условий реакции, разлагаясь на металлический Pd и соли имидазолия или имидазолидиния, предположительно после окислительного присоединения H₂ с образованием Pd-NHC-гидридов и последующим отщеплением имидазолия. Работы Эльзевира о стабильности Pd-NHC фрагмента в условиях реакции гидрирования открыли возможности разработки Pd/NHC-катализаторов гидрирования (схема 9) [62].

Схема 9. Реакция неполного гидрирования терминальных алкинов, катализируемая Pd/NHC комплексами [63].

Данные комплексы показали высокую селективность в реакции неполного гидрирования арилалкинов до Z-алкенов, значительно превзойдя известные

Pd(диазабутадиена) основе комплексы на В отношении хемо-И стереоселективности. В исследовании было отмечено, что катализаторы лучше всего получать *in situ* из источника Pd(0), предпочтительно C37, солей имидазолия или имидазолидиния в присутствии алкина, основания (KO^tBu) и молекулярного Неожиданно водорода при комнатной температуре. лучшая активность наблюдалась с ненасыщенными предшественниками имидазол-2-идена, такими как C38. Предварительно синтезированные Pd/NHC комплексы, например, C39, были не такими активными, как катализаторы, полученные *in situ* [64].

Недавно было успешно осуществлено прямое гидрирование широкого ряда алкенов с использованием $[Pd(SIPr)(PCv_3)]$ в растворах спиртов или $T\Gamma\Phi$. Комплекс $[Pd(SIPr)(PCy_3)]$ в присутствии H_2 образует *mpaнc*- $[Pd(H)_2(SIPr)(PCy_3)]$. Активность каталитической системы очень высокая в мягких условиях (1 атм, 25 °C, 0,25 мол. % Pd). Восстановление функционализированных алкенов может протекать селективно cобразованием α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, в то время как алкины могут быть неполностью прогидрированы до Zалкенов с хорошей селективностью [65]. Бидентатные Pd/NHC комплексы C40 и С41 были испытаны в качестве катализаторов гидрирования циклооктена в мягких условиях (комнатная температура, 1 атм, этанол). Комплекс С41, отличающийся «аномальным» связыванием карбена с С4-атомом в имидазольном гетероцикле, имеет более прочные связи Pd-C_{NHC} и более нуклеофильный металлический центр, чем С2-связанный «нормальный» карбеновый хелат С40. Различные свойства лигандов отражаются в превосходной активности С41 в гидрировании циклооктена при загрузках 1-2 мол. % в мягких условиях [66]. Более подробная информация о гидрировании алкенов в присутствии Pd/NHC катализизаторов может быть найдена в обзорах [67, 68].

Одна из наиболее широко исследованных систем для Pd-катализируемого неполного трансферного гидрирования алкинов была предложена Эльзевиром в 2008 году [69]. Комплексы Pd/NHC типа Pd(IMes)(MA) в комбинации с HCO₂H/Et₃N в качестве источника водорода были использованы для превращения арилалкинов преимущественно в Z-алкены с селективностью, зависящей от

заместителей субстрата и используемого растворителя (Z-селективность в MeCN, E-селективность в $T\Gamma\Phi$). Альтернативные Pd/NHC катализаторы типа Pd(NHC)(L) (L = MA или dvtms) были позже разработаны той же группой [70]. Включение объемных, сильных σ -донорных лигандов помогает достигнуть более высокой активности с одновременным понижением селективности, что приводит к избыточному восстановлению В случае dvtms-лигандов. Добавление МА увеличивает соотношение \mathbb{Z}/\mathbb{E} , но в то же время снижает каталитическую активность. Детальные механистические исследования данной системы привели авторов к выводу, что палладиевый катализатор работает как катализатор гомогенной реакции с начальной диссоциацией молекулы растворителя (MeCN) из координационной сферы комплекса в присутствии алкина [71]. В данном процессе можно выделить несколько последовательных стадий: координацию формиата к палладию, перенос гидрида от формильного лиганда к палладию, высвобождение CO_2 внедрение алкина c образованием Pd(0)-алкенильных частиц. Протонирование этого комплекса катионом Et_3NH^+ может служить причиной формировния Z-алкенового комплекса и последующего высвобождения продукта. Высокая хемоселективность образования алкена была объяснена конкуренцией между сильно координирующием растворителем и алкином в Pd-алкеновом интермедиате [72].

Эксперименты по отравлению СЅ2 и тетраметилтиомочевиной показали, что только около 10 % применяемого гомогенного палладия активно в реакции, а наблюдаемые наночастицы также могут иметь значение ДЛЯ Коммерчески доступный PdCl(аллил)(IMes) был использован в сочетании с PPh₃ и HCO₂H/Et₃N [73]. Данный катализатор проявил высокую Z-селективность при достижении полной конверсии широкого высоко диапазона функционализированных алкинов. Молекулярная природа данной системы была подтверждена экспериментами по отравлению [72]. Активация катализатора происходит вследствие обмена хлорида на формиат с последующим выделением СО2 и восстановительного элиминирования пропена, служащего причиной

формирования активных частиц Pd(0)–NHC. В этом случае восстановление алкинов может происходить по пути, представленному на рисунке 10.

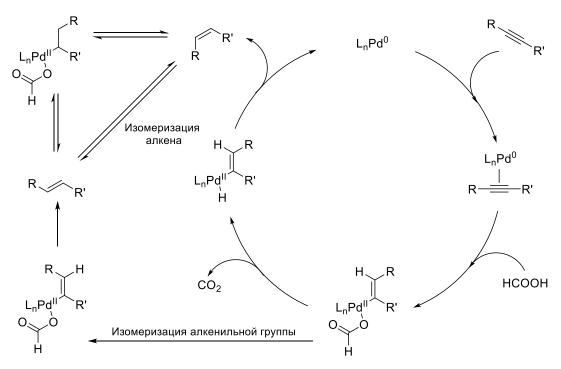


Рисунок 10. Альтернативный предполагаемый механизм Pd-катализируемого неполного трансферного гидрирования алкинов с HCO₂H, включающий обратный порядок координации алкина и окислительного присоединения.

Трифенилфосфин действует как ингибитор, повышающий Z-селективность и предотвращающий перегидрирование в результате конкурирующих процессов координации к палладию Z-алкена и алкина. Дальнейшее варьирование данного типа катализатора с использованием NHC-лигандов, функционализированных гистидином, не привело к улучшениям, но показало, что хемилабильная функционализация пиридиновыми группами на концах NHC-лигандов может быть полезной для катализа [74]. В похожих Pd/NHC системах, о которых сообщили Казин и коллеги, используют комплекс Pd(SIPr)(PCy₃) в качестве катализатора и HCO₂H в качестве источника водорода без добавления амина при получении ароматических и алифатических Z-алкенов [75]. Данный катализатор работает по другому механизму, дегидрогенизируя HCO₂H для образования молекулярного водорода и CO₂ по низкобарьерному пути. Предполагается, что водород затем

восстанавливает алкин посредством формирования дигидрида Pd(II), являющегося основным интермедиатом реакции.

Таким образом, область каталитического гидрирования терминальных и интернальных алкинов («semi-hydrogenation») быстро развивалась в последние годы, что привело к разработке большого числа каталитических систем. Исследование гомогенной природы каталитических систем имеет большое значение, и образование наночастиц следует учитывать в условиях неполного трансферного гидрирования. Важно отметить, что многие гомогенные системы не только перспективны для трансформации арилалкинов, но и проявляют слабые стороны в селективном превращении большого количества алифатических интернальных алкинов.

1.2 Современные представления о катализе комплексами М/NHC

Несмотря на то, что общая концепция катализа M/NHC долгое время основывалась на предположении о высокой стабильности каркаса $M-C_{NHC}$ во время катализа, было установлено, что комплексы M/NHC показывают переменное поведение и пути их активации разнообразны. Механизмы катализа M/NHC можно разделить на два основных типа в зависимости от строения активных центров (рисунок 11):

- а) NHC-связанные механизмы с активными центрами, содержащие типичную σ -связь металл- C_{NHC} ;
- б) NHC-несвязанные механизмы с активными центрами, не содержащими σ -связей металл- C_{NHC} .

Следует отметить, что подобные обсуждения касались четко определенного поведения гомогенных катализаторов в сравнении с катализаторами коктейльного типа, чье поведение, как было показано в последние годы, характерно и для других типов катализаторов [76, 77, 78]. Тем не менее, М/NHC катализ является наименее изученной темой в области динамического катализа, поскольку до недавнего времени преимущественно рассматривалась только молекулярная модель.

Несомненно, NHC-связанные механизмы, в которых активные металлические частицы содержат NHC-лиганды, связанные с атомами металла через связь М–С_{NHC} играют важную роль в катализе М/NHC. В этих механизмах активные центры обычно представлены молекулярными комплексам М/NHC (молекулярный М/NHC катализ, рисунок 11). NHC-лигированные металлические кластеры и наночастицы могут образовываться в ходе каталитического процесса в результате частичного разложения комплексов М/NHC [79].

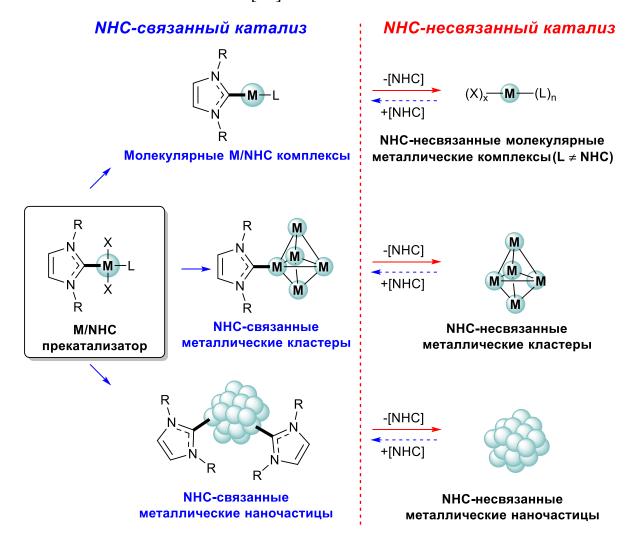


Рисунок 11. Два типа активных частиц в NHC-связанных и NHC-несвязанных моделях М/NHC катализа.

NHC-лигированные металлические кластеры и наночастицы могут также действовать как активные NHC-связанные центры (рисунок 11) [80, 81, 82]. Например, недавнее исследование продемонстрировало существенное влияние структуры NHC-лиганда на каталитическую активность гетерогенных

катализаторов Pd/Al₂O₃ на основе NHC-лигированных наночастиц Pd при гидрогенолизе бромбензола и аминировании арилгалогенидов по Бахвальду— Хартвигу [80]. Расчеты методом DFT чистых и NHC-лигированных кластеров Pd₁₃ показали, что координированные NHC-лиганды передают электронную плотность в нанокластеры, тем самым снижая энергетические барьеры окислительного присоединения арилгалогенида [80]. Подобные эффекты наблюдались в электрохимическом восстановлении CO₂ на NHC-лигированных Pd электродах; роль скоординированных NHC-лигандов была подтверждена расчетами DFT для пути реакции на поверхностных моделях Pd(111) и Pd(111)—NHC [81].

Основная особенность NHC-связанных механизмов заключается в том, что после активации катализатора каркас M– C_{NHC} непосредственно участвует в каталитическом цикле, или, более конкретно, в переходных состояниях катализируемой реакции. В данных условиях электронные и стерические параметры NHC-лиганда непосредственно влияют на металлический центр и значительно изменяют энергию активации.

Более подробно ознакомиться с примерами каталитических систем, работающих по NHC-связанным механизмам, включая реакции аминирования Бахвальда—Хартвига, С–S кросс-сочетание тиолов, СН–арилирование кетонов можно в литературе [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93].

Другая возможная модель – NHC-несвязанная – часто упоминается в качестве «NHC-free» катализа или «безлигандного» катализа М/NHC [76]. (молекулярные металлические Активные частицы металла металлические кластеры или металлические наночастицы) формируются при разложении прекатализаторов M/NHC и не содержат σ -связей металл- C_{NHC} (рисунок 11) [90]. В механизмах этого типа комплексы М/NHC служат предшественниками или резервуарами активных металлических частиц. Каркас металл-С_{NHC} разрушается на стадии активации и не участвует в каталитическом цикле. NHC-несвязанные Pd(0) активные частицы, образующиеся после разрыва Pd-C_{NHC}, эффективно катализируют Мизороки–Хека. связи реакцию Эффективность комплексов M/NHC в каталитических системах, работающих по

NHC-несвязанным механизмам, зависит от скорости разрыва связи металл— C_{NHC} и стабильности образующихся NHC-несвязанных активных металлических частиц.

В целом, очевидно, что реакции с разрывом связи металл— C_{NHC} могут иметь огромное влияние на каталитические системы, работающие по NHC-связанным и NHC-несвязанным каталитическим механизмам. Понимание реакций разрыва связи M—NHC имеет решающее значение для эффективной настройки активности и стабильности каталитических систем M/NHC.

1.3 Металлоорганическая химия на основе H-NHC, C-NHC и X-NHC сочетаний

1.3.1 Реакции разрыва связи металл-NHC с восстановлением металла

Таким образом, чтобы понять механизмы каталитических реакций, необходимо рассмотреть процессы химической трансформации M/NHC комплексов.

Реакции восстановительного разрыва связи М–NHC типичны для комплексов металлов в более высоких степенях окисления, обладающих высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Такие реакции очень важны для М/NHC катализа, поскольку они приводят к образованию безлигандных частиц М⁰, которые могут служить альтернативными активными центрами [76]. С другой стороны, эти реакции часто приводят к образованию металлических осадков и вызывают дезактивацию каталитических систем М/NHC [94, 95, 96].

Восстановительное элиминирование NHC и R лигандов из комплексов 1 (R = алкил, арил, алкенил, алкинил, ацил и т. д.) – очень важный и наиболее изученный тип реакции разрыва связи М–NHC. Данный процесс приводит к образованию новой связи С–С между NHC-лигандом и R-группой (Схема 1) [94, 95, 96, 97, 98]. Комплексы С43 являются типичными каталитическими интермедиатами, обнаруженными в большинстве реакций, катализируемых М/NHC. Разложение катализаторов М/NHC посредством С–NHC сочетания было зарегистрировано в реакциях Мизороки–Хека [99, 100] и Сузуки–Мияура [101], при олигомеризации

алкенов и алкинов [102, 103, 104, 105], в СН-функционализации гетероциклов [106] и во многих других реакциях [95, 96]. Реакции С–NHC сочетания, сопровождающиеся двухэлектронным восстановлением металлического центра, наблюдались экспериментально для комплексов Pd^{II} [94, 95, 96], Ni^{II} [94, 95, 96, 107], Ru^{II} [108, 109], Rh^{III} [110, 111, 112, 113, 114], Fe^{III} [115] и Cu^{III} [106, 116].

Схема 10. Общая схема реакции восстановительного элиминирования NHC.

В случае M^{II}/NHC комплексов **1**, NHC-несвязанные M^0 -содержащие продукты часто нестабильны и склонны к образованию металлических наночастиц в отсутствии внешних окислителей (n = 2, Схема 10).

Реакции С–NHC сочетания были наиболее широко изучены для комплексов Pd^{II}/NHC . Они протекают в случае *цис*-расположения NHC-лиганда и R-группы; кинетические исследования и расчеты DFT согласуются с синхронным механизмом восстановительного элиминирования [117]. Склонность (NHC)Pd(R)(Br)Py к R–NHC сочетанию уменьшается в ряду R: винил > этинил > Me \approx Ph [97]. Расчетные энергетические барьеры Ph–NHC сочетания находятся в диапазоне 17,9–25,1 ккал/моль для различных NHC [118]. Во многих каталитических реакциях, проводимых при 50–100 °C, такие барьеры легко преодолеваются и стабильность комплексов определяется термодинамическими факторами. Объемные N-заместители в NHC-лигандах обычно увеличивают барьеры активации [97]; однако эффекты размера заместителя могут быть более сложными, поскольку увеличение стерической нагруженности может вызвать диссоциацию стабилизирующих солигандов. Например, расчет методом DFT Ph–NHC сочетания в комплексах (NHC)Pd(Ph)(I)DMF предсказал более низкие значения ΔE^{\pm} для объемного лиганда

IPr (19,2 ккал/моль), чем для объемного лиганда IMe (20,9 ккал/моль) за счет отщепления молекулы ДМФА из комплекса с лигандом IPr [118].

Влияние металла и его степени окисления на эффективность С–NHC сочетания была оценена расчетами DFT для M^{II}/NHC и M^{IV}/NHC комплексов Ni, Pd и Pt [98]. Результаты, указывают на то, что термодинамическая и кинетическая стабильность как M^{II} , так и M^{IV} комплексов **43** в отличие от С–NHC сочетания уменьшаются в ряду Pt > Pd > Ni. Кроме того, комплексы **43** с более высокой степенью окисления металла термодинамически и кинетически менее стабильны, чем соответствующие комплексы с металлами в более низкой степени окисления.

Схема 11. Реакции C_{NHC} — C_{NHC} сочетания в бис-NHC-комплексах металлов в высших степенях окисления [115, 116, 119].

Так, в комплексах $(NHC)_2M^{IV}(Ph)(Br)_3$ (NHC = 1,3-диметилимидазол-2-илиден), Ph–NHC сочетание существенно упрощается от Pt $(\Delta G^{\neq} = 37,5 \text{ ккал/моль},$

 $\Delta G = 36,9$ ккал/моль) к Pd ($\Delta G^{\neq} = 18,3$ ккал/моль, $\Delta G = 61,5$ ккал/моль) и Ni ($\Delta G^{\neq} = 4,7$ ккал/моль, $\Delta G = 80,2$ ккал/моль). В аналогичных комплексах (NHC)₂M^{II}(Ph)(Br) соответствующие значения изменяются в меньшей степени от Pt ($\Delta G^{\neq} = 50,1$ ккал/моль, $\Delta G = 34,0$ ккал/моль) до Pd ($\Delta G^{\neq} = 30,8$ ккал/моль, $\Delta G = 15,8$ ккал/моль) и Ni ($\Delta G^{\neq} = 30,1$ ккал/моль, $\Delta G = 16,6$ ккал/моль). Плохие термодинамическая и кинетическая стабильность регулярных Pd^{IV} и Ni^{IV} комплексов **43** по сравнению с R–NHC сочетанием указывают на высокую вероятность разрыва связи М^{IV}–NHC и реализации NHC-несвязанного каталитического сценария в реакциях, содержащих интермедиаты М^{IV} [98].

Аналогичное снижение устойчивости по сравнению с R-NHC сочетанием наблюдалась для C-NHC сочетания в Pd, Fe и Cu комплексах (схема 11). Обработка Pd^{II}/NHC комплекса C45 хлором приводит к образованию циклической соли 4,4биимидазолия C47 и высвобождению частиц Pd^{II}; реакция, очевидно, идет через восстановительное элиминирование обоих NHC-лигандов из интермедиата Pd^{IV}/NHC **C46** [119]. Восстановительное элиминирование обоих NHC-лигандов в стабильные бис-NHC Fe^{II} комплексы C48 при одноэлектронном окислении с Th⁻⁺ дикатионных 2,2'-биимидазолия приводит образованию солей предположительно вместе с нестабильными частицами Fe^I, которые не были выделены [115]. Аналогичное С-С сочетание, в результате которого формируется соединение C52, происходит между двумя NHC-лигандами в бис-Cu^{III}/NHC комплексе C51, который образуется *in situ* из комплекса серебра C50 [116].

Следует отметить, что реакции С–NHC сочетания имеют большое значение для синтеза различных функционализированных гетероциклов [120, 121, 122, 123, 124, 125]. Многочисленные металл-катализируемые СН-функционализации азотных гетероциклов, такие как алкилирование, арилирование и т.д., протекают через R–NHC сочетание образовавшихся *in situ* M/NHC комплексов, в которых гетероциклический субстрат действует как протонный NHC-лиганд [122, 123, 124, 125].

Реакции H–NHC сочетания протекают через восстановительное элиминирование H и NHC-лигандов из M/NHC гидридных комплексов по типу **C43**

(R = H) с образованием катионов азолия [NHC–H]⁺ [99, 126]. Эти комплексы являются типичными каталитическими интермедиатами в различных реакциях гидрирования/дегидрирования, реакции Мизороки—Хека, функционализации связи С–H и т.п. Гидридные комплексы также могут быть получены из М/NHC прекатализаторов под действием алифатических аминов (используются как мягкие основания во многих каталитических системах), спиртов, ДМФА и других растворителей, которые могут отдавать гидрид-ионы [90, 99, 126]. Например, алифатические амины, особенно третичные, легко вызывают разложение M^{II} /NHC комплексов (M = Pd, Pt) с образованием наночастиц металла и азолиевых солей **C44** (Схема 12) [90, 126]. Формирование гидридных комплексов **C43** посредством переноса β -гидрида из алифатической группы прикоординированного амина в интермедиатном комплексе **C53** было предложено в качестве ключевой стадии и подтверждено наблюдением [(NHC)PdH]⁺ ионов в ИЭР-МС во время онлайн-массспектрометрического мониторинга протекания реакции [126].

Схема 12. Индуцированное алифатическим амином H–NHC сочетание M^{II}/NHC комплексов [90, 126].

Было описано теоретическое моделирование H–NHC сочетания и обратной реакции на комплексах Ni, Pd и Pt методом DFT [127, 128]. Вычисленные энергия активации и реакции изменяются в зависимости от строения комплексов **C43** (R = H); однако во всех исследованиях подчеркивается эндотермический характер реакций H–NHC сочетания. Обратимость H–NHC сочетания подтверждена

экспериментально [129, 130, 131]. Объемные N-заместители в NHC-лигандах обычно стабилизируют гидридные комплексы Pd/NHC C43 [130, 132, 133, 134]. косвенно Данное открытие подтверждает механизм восстановительного элиминирования (H–NHC сочетания) в качестве преобладающего наблюдаемого разложения гидридных комплексов C43 на катионы [NHC-H]⁺ и частицы Pd⁰ в растворах при умеренных температурах. Альтернативный механизм (диссоциация Pd^{II}/NHC или Pd⁰/NHC комплексов) будет означать положительную корреляцию между разложением и стерическим затруднением, что противоречит результатам. Тем экспериментальным не менее, альтернативный формирования азолиевых солей C43 через диссоциацию связи M-NHC и протонирование NHC-лиганда во многих случаях нельзя исключить.

Схема 13. Опосредованные кислородсодержащими основаниями реакции O–NHC сочетания M/NHC комплексов [135].

Восстановительное элиминирование NHC лигандов, приводящее к образованию связей гетероатом— C_{NHC} , относительно мало изучено. Один из важных типов таких реакций представляет собой O—NHC сочетание (Схема 13) [135]. Данному процессу способствуют кислородсодержащие сильные основания

(гидроксиды щелочных металлов, алкоксиды, карбонаты и др.), используемые во многих каталитических системах.

Комплекс M^{II}/NHC (M = Ni, Pd, Pt) реагирует через восстановительное элиминирование RO и NHC-лигандов с образованием частиц M^0 , которые обычно превращаются в металлические осадки и $[NHC-OR]^+$ катионы; последние приводят к образованию азолонов (оксо-замещенные азолы) через диссоциацию или сольволиз связи R-O (Cxema~13) [135].

В этой реакции NHC-лиганды играют роль двухэлектронных внутримолекулярных восстановителей прикоординированных дикатионов металлов. Механизм реакции подтвержден экспериментами с ¹⁸О-меченным гидроксидом калия и наблюдением за ключевыми интермедиатами **C43** (R = OH, M = Pd) по ИЭР-МС и их прямыми трансформациями до азолонов **C54** в МС/МС экспериментах (Схема 13) [135].

Схема 14. Основные продукты реакций S-NHC сочетания [136, 137].

Среди изученных комплексов металлов Pd комплексы оказались наиболее реакционноспособными и, следовательно, более склонными к O–NHC сочетанию, индуцированному основаниями. Моно-NHC-комплексы и галоген-мостиковые комплексы палладия, содержащие необъемные N-заместители, разлагаются в присутствии КОН или ^вВиОК за 10–20 мин при 40–100 °C, в то время как бис-NHC-комплексы и комплексы с объемными заместителями в NHC-лигандах

претерпевают заметные преобразования только в течение нескольких часов. S—NHC сочетание наблюдалось в реакциях арилтиолов с Pd^{II}/NHC и Ni^{II}/NHC, а также в реакциях S,S'-диметилдисульфида с комплексом (IMes)₂Ni⁰ (Схема 14) [91, 136, 137]. Например, S-ариламидазолиевая соль C56 была получена при нагревании дитиолятного комплекса C55 в бензоле-D₆ (Схема 14) [136]. Очень вероятно, что соединение C56 формируется посредством восстановительного элиминирования NHC-лиганда и тиолятного лиганда [136]. Реакция комплекса Ni⁰(Mes)₂ с MeSSMe приводит к формированию имидазолин-2-тиона C57 вместе с трехъядерным мостиковым комплексом C58 [137]. Имидазолин-2-тион C57, как сообщается, образуются при катализируемом Ni/NHC гидротиолировании алкинов [138].

Примечательно, что трехъядерные комплексы Pd, сходные с C58, наблюдались в реакциях Pd-PEPPSI комплексов с арилтиолами, вместе с солями 2арилтиоимидазолия, аналогичными C56 [91, 136]. Нежелательное S-NHC сочетание может существенно повлиять на стабильность М/NHC комплексов при катализе в реакциях образования и активации связи С–Ѕ. Однако подробная оценка затруднена, так как механизмы данных реакций еще плохо изучены. В первом случае образование азолин-2-тионов подразумевает разрыв S-арильной и Sалкильной связей в исходных тиолах или дисульдах [137, 138]; механизм данного разрыва неясен. Во-вторых, восстановительное элиминирование SR и NHCлигандов из комплексов M^{II}/NHC должно образовывать NHC-несвязанные частицы М⁰, о выделении или обнаружения которых никогда не сообщалось. Комплексы С58, единственные металлсодержащие продукты определенной структуры, представленные для данного процесса (схема 14) [91, 136, 137], очевидно не являются конечными продуктами S-NHC сочетания. Вполне вероятно, что образующиеся NHC-несвязанные частицы M⁰ нестабильны в условиях реакции и далее реагируют с соединениями серы с получением полисульфидов металлов [138]. В целом реакции S-NHC сочетания требуют детального механистического исследования.

Галоген–NHC сочетание также представляет большой интерес (схема 15) [95, 96, 116, 119]. Например, обработка Pd/NHC комплекса **C59** хлором приводит к

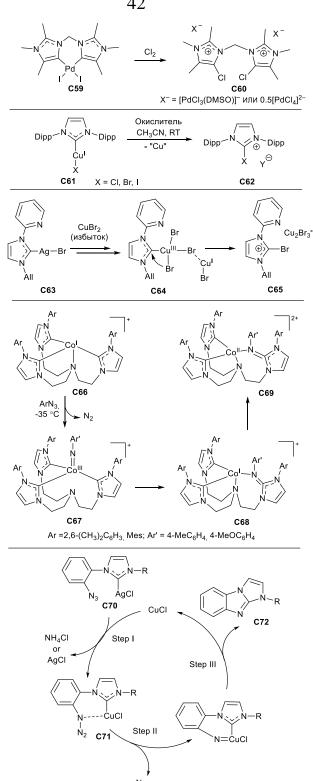


Схема 15. Репрезентативные примеры реакций X-NHC сочетания [116, 119, 139, 140, 141].

образованию C60, соли очень вероятно, восстановительного за счет элиминирования Cl и NHC-лиганда из интермедиата Pd^{IV} , аналогичного **C46** [119]. Авторы подчеркивают критическое влияние небольшого изменения размера NHC- лиганда в течение разложения интермедиатов Pd^{IV}/NHC (схемы 11 и 15). Окисление (NHC) $Cu^{I}X$ комплексов **C61** различными окислителями формирует соли [NHC–X]+ Y^{-} **C62** [139].

DFT-расчеты подтвердили высокую вероятность восстановительного элиминирования [139]. Вг–NHC сочетание также наблюдается в реакции Ag/NHC комплекса C63 с избытком CuBr₂ (схема 15) [116]. Предполагаемый механизм данной реакции включает образование Cu^{III}/NHC комплекса C64, который подвергается восстановительному элиминированию бромида и NHC-лиганда с образованием соли имидазолия C65. Данный механизм был подтвержден DFT-расчетами [116].

Реакции образования связи N-NHC могут протекать посредством нитреновой вставки по связи М-NHC [140, 141]. Например, взаимодействие Co^I/NHC арилазидов c комплексами **C66** приводит образованию соответствующих Co^{III}/NHC интермедиатов C67, успешно выделенных и охарактеризованных при низких температурах (схема 15) [140]. Интермедиаты С67 претерпевают внедрение нитрена по связи Со-NHC (формально рассматривается как восстановительное элиминирование нитрена и NHC-лигандов) с образованием Co^{1}/NHC комплексов C68 (обнаруженных и охарактеризованных *in situ*). Комплексы C68 нестабильны и диспропорционируют до Co^{II} -комплексов C69 и других продуктов [140]. Аналогичная внутримолекулярная реакция приводит к получению Cu^I/NHC комплексов **C71** из Ag/NHC комплексов **C70** *in situ* (схема 15) [141]. Последующие превращения приводят к формированию соединения С72; наиболее вероятный механизм данной последовательности был подтвержден DFTрасчетами [141].

1.3.2 Разрыв связи металл-NHC, протекающий с окислением металла

Окисление металлов на стадии разрыва M–NHC связи относительно мало изучено. Определенные реакции, вызванные действием окислителей, вполне могут протекать с окислением металла на этапе разрыва M–NHC связи; однако, существенных механистических свидетельств данной точки зрения не имеется.

Взаимодействие [бис(NHC)](силилен)Ni⁰ комплекса **C73** с катехолбораном, продуцирующем Ni^{II} комплекс **C74**, является любопытным примером реакции окислительного разрыва связи (схема 7) [142]. DFT-расчеты показывают, что согласованный перенос Cl от Si к Ni и NHC-лиганда от Ni к В является ключевой стадией в данной многоступенчатой реакции [142].

Схема 16. Реакция окислительного разрыва связи Ni–NHC [142].

1.3.3 Разрыв связи металл-NHC, протекающий без изменения степени окисления металла.

Большинство таких реакций можно условно классифицировать как диссоциацию связи М-NHC или внедрение в М-NHC связь. Альтернативные механизмы (в частности, замещение частицы металла посредством атаки карбенового углерода) также могут встречаются в литературе [95, 96, 143]; однако, следует отметить, что механистические детали при этом часто отсутствуют. Данные реакции обычно протекают под действием С-электрофилов, аналогичных для комплексов катионов металлов с NHC-лигандами и свободных NHC. Например, обработка Li/NHC [144, 145] или Na/NHC [146] МеОТf приводит к образованию соединений Ме-NHC, например, продукта С76 из Li/NHC комплекса С75. Диссоциация связи М-NHC, предшествующая реакции с электрофилом, может способствовать замещению NHC-лиганда в присутствии альтернативных лигандов, способных координироваться к металлу. Например, Rh^I/NHC комплекс С77 реагирует с 1,2-дихлорэтаном (DCE) в присутствии трифенилфосфина с получением соединения С78 и комплекса С79, и реакция не протекает в отсутствие

фосфина (схема 17) [147]. Авторы предполагают, что фосфин способствует обратимой замене NHC-лиганда, который впоследствии реагирует с DCE. Свободные NHC реагируют с получение **C78** с высокими выходами при тех же условиях [147].

Обработка Eu^{II}/NHC комплекса C80 или Yb^{II}/NHC комплекса, приготовленных *in situ* из (IMes)AgI, углекислым газом приводит к образованию продукта внедрения C81 (схема 17) [148]. Подобные реакции были описаны для комплексов Sc^{III}/NHC [149]. Восстановление CO_2 гидридом Zn^{II}/NHC комплексов сопровождаются образованием NHC–COO цвиттерионных аддуктов [150, 151].

Схема 17. Репрезентативные примеры реакций образования связи С–NHC без изменения степени окисления металла [144, 147, 148].

Легкое введение альдегидов, изоцианатов и карбодиимидов по связи A1^{III}— NHC также можно найти в литературных источниках [152, 153, 154].

Протонолиз является обычной реакцией разрыва связи М–NHC, которая приводит к образованию азолиевых солей [NHC–H]⁺X⁻ и NHC-несвязанных металлических частиц. Протонолиз можно рассматривать как обратную реакцию образования комплексов М/NHC из солей азолия [NHC–H]⁺X⁻ и предшественников металлов. Протонолиз может индуцироваться протонными кислотами, протонными растворителями или кислотными продуктами катализируемой реакции. Следует подчеркнуть, что для М/NHC комплексов, склонных к окислительному присоединению, альтернативный путь образования [NHC–H]⁺X⁻ соли может сочетать окислительное присоединение протонного компонента реакции с последующим H–NHC сочетанием.

Реакции протонолиза протекают очень легко для Li/NHC [144, 145] и Mg/NHC комплексов [155]. Другие комплексы, в том числе Ag^I/NHC [156, 157, 158, 159, 160, 161] Al^{III}/NHC [162], In^{III}/NHC [162], Y^{III}/NHC [163] и Ce^{III}/NHC [163], Zn^{II}/NHC [164], Mo^{VI}/NHC [165] и Ni^{II}/NHC [166], также подвержены протонолизу; эффективность зависит от структуры NHC-лигандов, со-лигандов и условий реакции.

Например, $(NHC)_2NiX_2$ комплексы (X = Cl, Br, I) легко гидролизуются в водных растворах MeCN или THF при 70 °C с образованием солей азолия и $Ni(OH)_2$ [166]. Период полупревращения для сложных реакций разложения варьируется от нескольких минут для комплексов с необъемными NHC-лигандами до примерно 2 суток для (IMes)₂NiCl₂ [166].

Даже довольно стабильные Pd^{II}/NHC [167, 168] и Ru^{II}/NHC [169, 170] комплексы подвергаются протонолизу в сильно кислых условиях, формируя соли азолия и соответствующие NHC-несвязанные частицы M^{II} . Примечательно, что протолитическое расщепление $Pd^{II}-C_{NHC}$ связи, индуцированное следами DCl, может иногда наблюдаться в растворе CDCl₃ при 40 °C [170].

В реакциях образования X-NHC связи считается, что гетероатомные реагенты действуют как кислоты Льюиса. Сообщалось о трансформациях связей M–NHC в B–NHC связи для комплексов Li/NHC [145], Fe^{II}/NHC [171] и Ge^{II}/NHC [172]. Например, реакция между Ge^{II}/NHC комплексом **C82** и LiBH₄ в Et₂O

формирует аддукт NHC–BH₃ **C83** (схема 18) [172]. Реакция комплекса **C84** с Me₃SiCl приводит к образованию соединения **C85** (схема 18) [145]. Подобный аддукт был обнаружен по ЯМР в С₆D₆–растворе комплекса [Pd(I'Bu)₂] и Me₃SiI через 40 дней хранения при комнатной температуре [173]; авторы предположили, что аддукт NHC–SiMe₃ образовался в результате диссоциации Pd–NHC и последующей реакции свободного NHC с Me₃SiI. Простые реакции PCl₃, PBr₃, SbCl₃ и AsCl₃ с Li/NHC аддуктами **C86** приводят к соответствующим P–NHC, Sb–NHC и As–NHC продуктам **C87** (Схема 18) [174].

Схема 18. Типичные примеры реакций образования связи X-NHC с сохранением степени окисления металла [145, 172, 174].

Разрыв связи Pd—NHC в комплексах Pd^{II}/NHC под действием молекулярного йода может быть также рассмотрен в этом контексте [175]. В данной реакции NHC-лиганд окисляется йодом с образованием аддукта NHC \cdot I₂, а атом Pd сохраняет степень окисления 2+. На основании расчетов DFT было предложено два возможных механизма данной реакции [175]. Один из них предполагает прямую

электрофильную атаку I_2 по связи Pd–NHC с последующим образованием аддукта NHC· I_2 . Второй механизм включает диссоциацию связи Pd–NHC и последующую электрофильную атаку I_2 при свободном NHC.

$$R'$$
 $M^n(X)(L) + aL'$ $M^n(X)(L)(L')_a$ $M^n(X)(L')_a$ $M^n($

Схема 19. Общая схема реакций разрыва связи М–NHC, индуцируемого диссоциацией NHC-лигандов и реакцией комплекса **C88** с ^tBuNC [181].

Энергии диссоциации связи М-NHC, как правило, большие [176, 177, 178, 179]. Обычно они находятся в диапазоне 20 — 47 ккал/моль, в зависимости от металла и объемности NHC-лиганда [180]. Тем не менее, NHC-лиганды способны легко диссоциировать из металлокомплексов [96]. Диссоциации связи М-NHC может способствовать наличие других молекул, склонных к связыванию с высвобождающими NHC-лигандами и частицами металлов. В частности, определенные лиганды (фосфины, CO, изонитрилы и т. д.) способствуют М-NHC диссоциации посредством замещения лиганда [96, 181, 182, 183, 184]. Каталитические яды, которые захватывают металлы, могут сместить равновесие и, следовательно, способствуют разложению комплексов М/NHC [185]. Параметры равновесия и скоростей обмена лигандов, очевидно, зависят от относительных энергий диссоциации М-NHC и М-лиганд связей (схема 19), концентрации, растворителя, температуры.

Следует отметить, что, хотя диссоциация связи М-NHC не влияет на степень окисления металла, образующиеся NHC-несвязанные металлические частицы могут подвергаться последующим окислительно-восстановительным трансформациям (Схема 19). Примером данного случая служит реакция Fe^{II}/NHC комплекса C88 с Bu'NC с образованием соединения C90 [181]. Данная реакция может быть рассмотрена как простое замещение лиганда с последующими трансформациями высвобожденных частиц. На первой стадии реакции NHCлиганд замещается лигандом Bu'NC. Диссоциация связи Fe^{II}-NHC приводит к образованию свободных NHC и комплекса C89, который подвергается каскаду миграционных вставок И миграционных реакций, сопровождающихся восстановлением Fe^{II} и нуклеофильным присоединением NHC-лиганда на конечной стадии (схема 19).

1.3.4 Другие случаи разрыва связи М-NHC

Некоторые реакции разрыва связи М–NHC нельзя отнести к любому из рассмотренных типов, но, тем не менее, они весьма актуальны. К ним относятся различные трансформации, ведущие к NHC-продуктам раскрытия колец [95, 96];

механизмы многоступенчатые и часто неподдающиеся объяснению. Например, трансформация комплекса **C91** под действием алкинов приводит к образованию соединения **C92** и сопровождается выделением пропилена (схема 20) [186].

Схема 20. Репрезентативные примеры реакции образования С–NHC и X–NHC связей с неясными механизмами.

Окисление М/NHC комплексов **C93**, приводящее к образованию связи О–NHC и получению имидазолин-2-онов **C94** или родственных веществ, безусловно, заслуживает внимания [187, 188, 189, 190]. Например, гомогенное аэробное

окисление комплексов Cu^I/NHC может быть использовано для препаративного синтеза циклических мочевин (схема 11) [188]. Реакция очень чувствительна к стерической нагруженности NHC-лиганда и, возможно, включает стадию восстановительного элиминирования. Подобные реакции комплексов Cu^I/NHC и Ag^I/NHC с серой приводят к образованию азолин-2-тионов [191, 192, 193, 194]. Механизмы данных реакций остаются неизученными.

Образование связи N–NHC между рутений(VI)нитрид-содержащем полиоксометаллатом $[PW_{11}O_{39}Ru^{VI}N]^4$ **С95** и (NHC)AgCl комплексом **С96** в присутствии иодида приводит к формированию соединения **С97** (схема 20) [195]. Авторы предполагают, что йодид обеспечивает восстановление Ru^{IV} до Ru^{III} в присутствии Ag/NHC комплекса.

Также возможно образование связей P–NHC и As–NHC (схема 11). Например, Cu^I/NHC комплекс **C98** трансформируется в фосфаалкен **C99** с хорошими выходами при нагревании в толуоле при 95 °C [196]. Взаимодействие Ni^I/NHC комплекса **C100** с NaPCO или NaAsCO приводит к образованию биядерных Ni^I комплексов **C102** через интермедиаты **C101** [197]. Механизмы данных реакций остаются неизученными.

1.4 Рациональный дизайн катализатора для настройки каталитических систем M/NHC

1.4.1 NHC-связанный катализ

Как следует из изложенного выше, комплексы М/NHC могут разлагаться посредством реакций разрыва связи М–NHC, и это явление характерно для большинства металлов и NHC-лигандов. В большей или меньшей степени R–NHC сочетание неизбежно имеет место в каталитических системах и может играть различную роль.

Таким образом, можно задаться вопросом: учитывая возможность разрыва связи М–NHC, какие критерии следует использовать при выборе катализатора М/NHC, чтобы гарантировать эффективный катализ той или иной реакции? Что

меняется в структуре комплексов M/NHC и каталитических условиях, которые повышают эффективность каталитической системы?

Можно предположить, что тип каталитического механизма является главным из того, что нужно учитывать. В частности, NHC-связанный и NHC-несвязанный режимы катализа требуют совсем разных подходов к оптимизации.

Разрыв связи M–NHC может представлять серьезное препятствие для классического, NHC-связанного металл-катализа. Этот режим катализа зависит от стабильности связи M–NHC, так как M–NHC каркас участвует в каталитическом цикле и особенно в переходном состоянии катализируемой реакции.

Каталитическая эффективность комплексов M/NHC сильно зависит от: (а) электронных и стерических параметров комплексов M/NHC, особенно NHC лигандов; (б) простоты активации комплексов M/NHC; (в) стабильности связи M–NHC, как на стадии активации, так и во время каталитического цикла.

Большой успех комплексы M/NHC в качестве катализаторов приобрели в первую очередь благодаря сильной о-электронодонорной способности NHCлигандов, обеспечивающей прочную связь металл-NHC [198, 199] и обычно ускоряющей стадию окислительного присоединения. Электронодонорные свойства NHC-лигандов в основном определяются гетероциклическим фрагментом и в меньшей степени заместителями [179, 180, 198]. Лиганды с неароматическим NHC-каркасом (особенно NHC-лиганды с расширенным кольцом, «аномальные» NHC-лиганды NHC-лиганды или cэлектронодонорными группами, конъюгированными с ароматическим N-гетероциклом) обычно обнаруживают более высокие о-электронодонорные способности [176, 177, 200]. Тем не менее, даже NHC-лиганды с электроноакцепторными группами содержат достаточно электронной плотности, например, чтобы обеспечить активацию хлораренов [198].

Стерические свойства NHC-лигандов, очевидно, более значимы для настройки катализаторов M/NHC в различных реакциях кросс-сочетания, присоединения и CH-активации [198, 199, 201]. Высокая каталитическая активность наблюдалась для моно-NHC-комплексов, содержащих NHC-лиганды с объемными и гибкими N-арильными или N-алкильными заместителями, такими

как, например, 2,6-диизопропилфенил [84, 86, 198, 199, 202, 203]. Такие «объемные, но гибкие» [85, 203] NHC-лиганды обычно обеспечивают достаточно большой внутренний объем (V_{bur}) [176, 179, 201], и их производительность обычно интерпретируется с точки зрения концепции «гибкой стерической массы» («bulkyyet-flexible») [85, 204]. Согласно данной концепции, эффективные лиганды должны быть богаты электронами и «достаточно малы, чтобы притягивать стерически затрудненные субстраты, но достаточно громоздкими, чтобы способствовать моносвязыванию и восстановительному элиминированию» [205], и «гибкая стерическая масса» должна позволять «лигандам адаптироваться к меняющимся потребностям каталитического цикла» [206]. В данном контексте были использованы бисоксазолин-замещенные N-гетероциклические карбеновые лиганды (ІВіох, рисунок 12) [203, 206]. ІВіох лиганды отлично зарекомендовали себя в Pd катализируемом сочетании Сузуки-Мияура между стерически нагруженными арилхлоридами и бороновыми кислотами; реакция приводит к тетра-орто-замещенных биарилов [206]. получению Циклические (алкил)(амино)карбены (CAAC) показали хорошую активность Pdкатализируемом α-арилировании кетонов с незатрудненными арилхлоридами [207]. Однако наиболее распространенное признание получило семейство N,N'бис-[2,6-(диизопропил)фенил]имидазол-2-илидена (IPr) и его насыщенный аналог 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден (SIPr) (рисунок 12) [84, 85, 86, 177, 203]. Примеры включают SINap [208, 209], ITent [84, 85, 210], IPr* [86, 211], IPent^{An} [212], IPr*An [213] и другие объемные, но гибкие NHC-лиганды. Комплексы металлов с этими лигандами демонстрируют превосходную каталитическую активность в различных реакциях кросс-сочетания. Помимо Nзаместителей, гетероциклическое ядро NHC-лиганда также способствует увеличению $V_{\rm bur}$ [201]. Например, расширенное кольцо NHC-лиганда [214] обычно имеет немного больший $V_{\rm bur}$ по сравнению с соответствующими имидазол-2илиденовыми NHC-лигандами с такими же N-заместителями [201]. Имидазол-2илиденовые лиганды с Cl [215] и N(Alk)₂ [216, 217, 218, 219] заместителями у С4 и С5 имидазольного кольца проявляют повышенную активность во многих реакциях

кросс-сочетания, очевидно, благодаря поддерживающему эффекту данных групп на N-заместителях [215, 219].

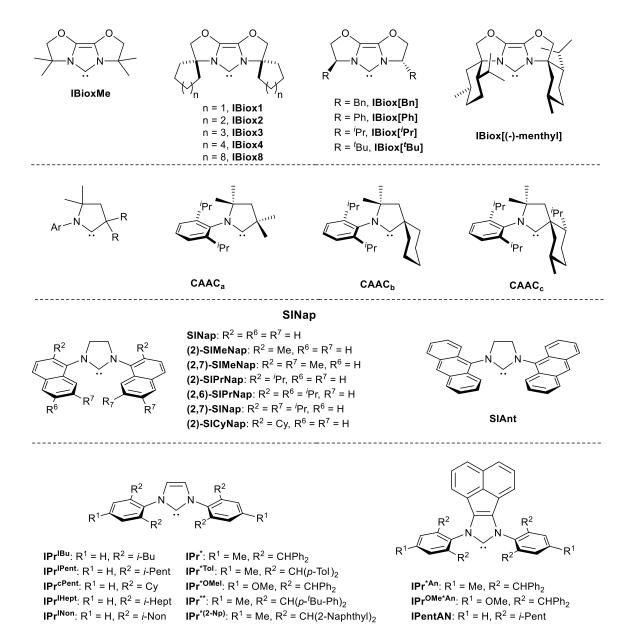


Рисунок 12. Основные типы объемных, но гибких NHC-лигандов, используемых в M/NHC катализе.

Принято считать, что стерическая нагруженность способствует восстановительному элиминированию. Однако DFT-расчеты показывают, что IPr-лиганды могут также способствовать окислительному присоединению арилгалогенидов благодаря благоприятным внутримолекулярным π – π и C–H/ π взаимодействиям ArCl с объемными N-заместителями (стерическое притяжение),

уменьшающим активационные барьеры [220]. Таким образом, громоздкие группы могут ускорить не только восстановительное элиминирование, но также и стадию Более окислительного присоединения [220]. τογο, было обнаружено объемные NHC-лиганды ароматическими экспериментально, что c заместителями, такими как IPr и IMes, обеспечивают лучшую активацию Pdнаночастиц в Pd-катализируемом гидрогенолизе бромбензола, чем NHC-лиганды с алкильными N-заместителями (ICy, IMe) [80]. DFT-расчеты показали, что NHCлиганды, такие как IPr и IMes, связываются с нанокластерами Pd не только карбеновым углеродом, но также и ароматическими N-заместителями через их делокализованные π-орбитали [80]. Такая координация способствует переносу электронной плотности от NHC-лиганда к нанокластерам Pd и снижает барьеры активации окислительного присоединения арилгалогенида [80]. Таким образом, NHC-лиганды с объемными ароматическими N-заместителями также могут способствовать окислительному присоединению к NHC-связанным металлическим кластерам и наночастицам.

Однако корреляция между стерической нагруженностью и каталитической активностью непроста, и часто наблюдается оптимальная зависимость [85, 203]. Например, сочетании Сузуки-Мияуры 2-хлормезитилена 2,6-В диметилбензолбороновой кислотой активность Pd комплексов с ITent, IPr и IPent лигандами значительно увеличивалась, а с IPent к IHept и INon лигандами уменьшалась. Аналогичный эффект, с наибольшей активностью для IHept, наблюдался при аминировании по Бахвальду-Хартвигу [85]. В С-Ѕ кросссочетаниях между арилгалогенидами и тиолами чрезмерно объемные лиганды ІРг* и IPr*OMe обеспечивают более низкую скорость реакции, но более высокую селективность, чем IPr [90]. В реакции гидротиолирования алкинов, комплексы Pd и Ni с лигандом IMes показали лучшие каталитические характеристики, чем соответствующие комплексы с более объемными лигандами IPr и SIPr [76, 138].

Следующим важным фактором каталитических свойств M/NHC комплексов является легкость их активации в каталитических условиях [96]. Хорошо структурированные и стабильные прекатализаторы M/NHC часто нуждаются в

превращении в активную форму, обладающую каталитической активностью. Активация может включать только диссоциацию лиганда, например, хлориданиона в (NHC)AuCl комплексах, и может быть облегчена более объемными NHC-лигандами и внешними активаторами, такими как солями серебра, используемыми для захвата галогенид-ионов [96]. Во многих случаях активация требует восстановления стабильного прекатализатора Мⁿ⁺²/NHC до активных частиц Мⁿ/NHC, которые поступают на стадии окислительного присоединения. Например, комплексы Pd^п/NHC должны быть восстановлены до комплексов Pd⁰/NHC, которые активируют арилгалогенид и, таким образом, инициируют С–S кросссочетание с тиолами [136]. Восстановление металла обычно достигается за счет использования внешних восстановителей или со-лигандов. Простота активации важна для каталитического процесса [91, 136, 221]. Трудно активируемые Pd^п/NHC предкатализаторы имеют высокую склонность к образованию каталитически неактивных тиолятных комплексов и продуктов разрыва связи Pd–NHC, ассоциируемых с дезактивацией каталитической системы [91, 136].

Стабильность связи M–NHC является очень важным моментом, как на стадии активации, так и во время катализа. Прежде всего, если металл может изменить степень окисления на 2 в каталитических условиях, активаторы и типичные реагенты могут вызывать восстановительное элиминирование NHC-лигандов из M/NHC катализатора. C–NHC, H–NHC и X–NHC сочетания очень вероятны в таких системах. Например, ИЭР-МС мониторинг различных Pd/NHC комплексов с IMes, IPr, SIpr и другими типичными лигандами в растворе йодбензола в ДМФА при 100° C показал разложение комплексов и легкое образование продукта Ph-NHC сочетания [118]. Н-NHC сочетание представляет собой проблему во время активации M/NHC комплексов донорами гидридов, например спиртами или алифатическими аминами [90, 126]. Сильные основания, например, алкоксиды щелочных металлов и гидроксиды, используемые во многих каталитических системах, могут запускать О-NHC сочетание [135]. Необходимо упомянуть, что комплексы M/NHC с металлами в высшей степени окисления, например Ni^{IV} и Pd^{IV}, восприимчивы к элиминированию NHC-лигандов, восстановительному

использование таких комплексов в каталитических системах с предполагаемым участием M^{IV} частиц может быть неэффективным из-за низкой стабильности [98]. Также следует отметить, что активированные комплексы M^0 /NHC обычно чувствительны к диссоциации связи M-NHC и склонны к замещению и элиминированию лиганда, что может вызвать образование металлических кластеров и наночастиц [96].

Таким образом, подавление нежелательного разрыва связи M—NHC обычно полезно для NHC-связанного металл-катализа, и защита данной связи с помощью рациональной конструкции катализатора является проблематичной.

Восстановительное элиминирование NHC-лигандов может быть подавлено построением их с объемными, но гибкими частями; этот подход также помогает минимизировать образование димерных M–M частиц [96]. Однако объемные NHCлиганды сильно связывающие со-лиганды могут препятствовать восстановительной активации [96]. В таких случаях возможно использование вспомогательных со-лигандов в качестве внутренних восстановителей для активации предкатализатора. Например, аллил, циннамил и родственные анионы используются в качестве удобных вспомогательных со-лигандов, которые могут активировать комплексы Pd^{II}/NHC и Ni^{II}/NHC под действием анионов алкоксида [93, 222, 223]. Использование циннамил- или η^3 -инденил-со-лигандов в сочетании с объемным NHC-лигандом обеспечивает легкую активацию предкатализатора при подавлении образования димерных Pd^I–Pd^I частиц [224, 225].

Морфолин был успешно использован в качестве вспомогательного солиганда для индуцированной основанием активации комплексов Pd^{II}/NHC в реакциях C-S кросс-сочетания [91]. Получение комплексов с алифатическими аминами заранее оказалось лишним, так как разнообразные первичные и вторичные амины в сочетании с сильными основаниями могут использоваться непосредственно для активации Pd-PEPPSI комплексов в реакциях C-S кросссочетания [90]. Сильные основания (например, трет-бутилат калия) депротонируют NH-группу Pd-координированного амина в образовавшихся in situ аминокомплексах и облегчают перенос β -гидрида от амина к Pd. Кроме того,

основание ускоряет восстановительное элиминирование НХ из формирующихся гидридных интермедиатов (NHC)PdHXL, тем самым уменьшая их концентрацию и подавляя нежелательное H–NHC сочетание [90].

Нежелательное образование интермедиатов (NHC)Pd(H)(X)L может быть подавлено в некоторых реакциях с помощью специальных добавок, выступающих в качестве обратимо координирующих лигандов. Например, недавно было обнаружено, что дезактивацию Pd/NHC катализаторов в реакции алкилцинковых реагентов Негиши можно эффективно уменьшить добавлением LiBr [226]. Избыток бромид-ионов помогает поддерживать атом Pd координационно насыщенный в каталитическом интермедиате (NHC)Pd(Alkyl)(Aryl)Br, таким образом предотвращая перенос β -гидрида из алкильной группы к Pd, что приводит к гидридным комплексам, ответственным за дезактивацию катализатора через H–NHC сочетание [226].

Устойчивость комплексов М/NHC к восстановительному элиминированию NHC-лигандов можно усилить за счет использования хелатных NHC-лигандов [227, 228, 229]. Например, определенные комплексы с тридентатными бис-NHC-лигандами с пиридиновым мостиком устойчивы к Ме-NHC сочетанию даже при 150 °C [227]. Однако стабильность хелатных NHC-комплексов существенно зависит от стерических факторов и может быть подвержена влиянию объемных N-заместителей (например, 'Bu) [227]. Более того, стабильные тридентатные лиганды могут препятствовать координации реагентов к металлу за счет сокращения количества свободных координационных узлов [96]. По этой причине бидентатно-хелатные NHC-лиганды менее сильно связаны с металлическим центром и способны к обратимой диссоциации (кислород, азот, сера, фосфин или другая гемилабильная группа), что может быть лучшим вариантом для некоторых каталитических систем [96, 230, 231, 232, 233].

В целом, рациональный баланс между стерической громоздкостью и гибкостью NHC-лиганда в сочетании с легкостью удаления лигандов и использование эффективных активаторов служит предпосылкой для высокой эффективности NHC-связанного металл-катализа.

1.4.2 NHC-несвязанный катализ

По всей видимости, в NHC-несвязанном режиме металл-катализа протекает довольно много реакций. Например, в Pd-катализируемой реакции Мизороки-Хека между бутилакрилатом и иодбензолом относительно дешевый Pd(OAc)₂ в сочетании с солью тетраалкиламмония [Bu₄N]⁺Br (стабилизатор наночастиц Pd) продемонстрировал эффективность не хуже комплексов Pd/NHC в тех же условиях [99]. Однако в некоторых каталитических системах, работающих посредством NHC-несвязанного металл-катализа, использование прекатализаторов M/NHC уместно вследствие уникальной стабилизации палладиевых частиц противоионом [NHC–R]⁺ и солями [NHC–R]⁺X⁻.

NHC-несвязанный металл-катализ можно условно описать как безлигандный [234, 235, 236, 237, 238]. В этом режиме эффективность каталитической системы существенно зависит от скорости образования активных металлических частиц и их рабочей концентрации в растворе [234, 236, 237, 238]. В реакциях, вызываемых M^0 , агломерация наночастиц M^0 в частицами активными металлические осадки представляет собой серьезную проблему [235]. Известный пример этого эффекта – образование палладиевой черни в реакциях, катализируемых палладием. Фактические концентрации активных форм \mathbf{M}^0 в таких системах зависят от скорости их образования из прекатализатора, связанной с их стабильностью [234, 236, 237, 238]. Во многих случаях концентрация активных частиц M^0 существенно влияет на их стабильность, при этом более высокие концентрации, агломерации, дестабилизируют повышающие скорость каталитическую систему [234, 238].

Использование комплексов M/NHC позволяет однозначно настраивать скорость образования активных форм M^0 ; в то же время органические продукты разложения M/NHC могут действовать как стабилизаторы активных частиц металла, несмотря на отсутствие связи M–NHC.

Основное влияние структура M/NHC предкатализатора оказывает на скорость образования активных NHC-несвязанных металлических частиц. Эта скорость сильно зависит от разрыва связи M–NHC, которая, в свою очередь,

зависит от структуры NHC-лиганда и со-лигандов [90, 97, 98, 99, 126, 135, 239]. Комплексы М/NHC с объемными NHC-лигандами (или бис-NHC-комплексы [126], особенно хелатированные [227]) обычно более устойчивы к R—NHC сочетанию и поэтому разлагаются медленнее, чем NHC-комплексы с необъемными NHC-лигандами. Например, скорость реакции Мизороки—Хека обратно пропорциональна стабильности Pd/NHC предкатализатора [99, 227]. Кроме того, катализ реакции Мизороки—Хека комплексами Pd—PEPPSI в присутствии алифатических аминов в качестве оснований происходит по ранее неизвестному механизму генерирования активных частиц, обеспечивающих повышенную надежность формирующейся каталитической системы (схема 21) [126].

Быстрое высвобож∂ение NHC-несвязанных активных частиц Pd⁰:

Медленное высвобождение NHC-несвязанных активных частиц Pd⁰:

$$\mathbb{R}$$
 \mathbb{R} \mathbb{R}

Схема 21. Реакции быстрого и медленного высвобождения NHCнесвязанных активных частиц Pd^0 в каталитических системах с Pd–PEPPSI предкатализатором и триэтиламином [126].

Рd–РЕРРSI комплексы, нагретые в присутствии третичных алифатических аминов (например, триэтиламинов), в типичных условиях реакции Мизороки–Хека претерпевают индуцированное амином H–NHC сочетание. Реакция протекает следующим образом: сначала прекатализатор Pd–PEPPSI реагирует с амином с образованием первичного резервуара активных металлических кластеров или наночастиц при высвобождении первичной части NHC-лиганда в виде азолиевой соли [NHC–H]+X- (схема 21).

Высвобожденный NHC быстро реагирует с Pd/NHC частицами в растворе, формируя относительно стабильный бис-NHC-комплекс Pd(NHC)₂X₂, данный процесс также может происходить за счет диссоциации связи Pd-NHC. Второй канал связан с медленным разложением сформированного бис-NHC-комплекса и непрерывным образованием азолиевой соли и активных кластеров или Pd наночастиц (схема 21). Таким образом, бис-NHC-комплекс действует как молекулярный резервуар активных металлических частиц. Наблюдаемая комбинация быстрого и медленного каналов высвобождения обеспечивают длительную работу каталитической системы. Эффективность такого подхода и корректность механистической интерпретации его подтверждена экспериментально; процедура включала повторяющиеся циклы фильтрации реакционной смеси и загрузку новой порции субстратов [126].

Как упоминалось выше, еще одно преимущество использования прекатализаторов М/NHC для NHC-несвязанного катализа касается стабилизации активных металлических частиц азолиевыми солями, полученными из NHC-лигандов. Разрыв связи М–NHC посредством Н–NHC сочетания, протонолиз или С–NHC сочетание приводит к образованию азолиевых солей [NHC–R]+X-. Азолиевые соли – хорошо известные стабилизаторы наночастиц металлов [240, 241]. Катионы имидазолия, образованные посредством С–NHC сочетания, обеспечивают повышенную устойчивость к сильным основаниям и известны как многообещающий подкласс ионных жидкостей [107].

образом, активные металлические кластеры и наночастицы, образованные ИЗ M/NHC прекатализаторов ΜΟΓΥΤ быть эффективно стабилизированы азолиевыми солями in situ. Этот механизм был предложен для катализа Pd/NHC в реакции Мизороки–Хека [99] и подтвержден экспериментально для процесса гидрирования аренов, катализируемого Rh/NHC. В условиях гидрирования аренов с помощью ex situ и operando XAFS исследований, сканирующей просвечивающей электронной микроскопией и ИК-спектроскопией установлено, что комплексы [(CAAC)Rh(COD)Cl] образуют наночастицы Rh, стабилизированные катионами протонированного СААС (рисунок 13), которые функционируют как активные центры при аренгидрировании [242, 243]. Более того, продукты, полученные из СААС, адсорбированные на наночастицах Rh, как было показано, играют ключевую роль в обеспечении высокой хемоселективности гидрирования фторированных аренов [244].

Стабилизация металлических наночастиц:

Рисунок 13. Стабилизация NHC-несвязанных активных металлических частиц азолиевыми солями, образованными из прекатализаторов M/NHC: наночастицы Rh в катализируемом [(CAAC)Rh(COD)Cl] гидрировании аренов [242, 243].

В целом, в некоторых каталитических системах прекатализаторы M/NHC могут обеспечивать высокую каталитическую эффективность за счет регулируемого высвобождения NHC-несвязанных активных частиц M^0 и их *in situ* стабилизацию азолиевыми солями и некоординирующими катионами, образованными из NHC-лигандов.

1.5 Рециклизация и устойчивость систем M/NHC

Рассмотрение многократного использования катализатора подчеркивает давнее противоречие в области М/NHC катализа. С одной стороны, М/NHC комплексы считались очень стабильными, а с другой стороны, количество успешных экспериментов по их рециклизации резко ограничено. Фактически, молекулярные комплексы М/NHC не рассматриваются как легко рециклируемые катализаторы [245, 246, 247, 248, 249, 250]. Действительно, эволюция катализатора легко происходит во время М/NHC-катализируемых реакций, и во многих случаях

комплексы не могут быть рециклизованы в исходное состояние. Следует отметить, что исследование регенерации нанесенных гетерогенных катализаторов М/NHC представляет собой отдельный подход к решению проблемы их устойчивости [251, 252, 253, 254, 255] и в данной диссертационной работе подробно не рассматривается.

M/NHC Среди моделей трех возможных катализа, рециклизация катализатора в NHC-связанном молекулярном режиме менее изучена. Многие M/NHC комплексы стабильны в каталитических условиях и сохраняют свою активность за счет прочной связи M-NHC. Однако лишь немногие из них можно восстановить в их первоначальную форму после реакции. (NHC)NiCl(Cp) комплексы были использованы в региоселективной тиол-иновой клик-реакции Марковниковского типа [138]. (IMes)NiCl(Cp) комплекс оказался наиболее активным катализатором. Однако его восстановление, хотя и возможно технически, было крайне неэффективным. Потери были связаны с IMes-Sсочетанием, которое являлось основным путем разложения катализатора во время реакции.

Следует отметить, что есть еще один возможный вариант, который включает другой тип гетерогенных NHC-систем на подложке. Гетерогенные системы были рассмотрены ранее в литературе [254, 255].

Некоторые NHC-Pd-R комплексы термически лабильны, но способны к образованию водостойких наночастиц, стабилизированных NHC-лигандами. Получение наночастиц Pd из $(NHC)_2$ PdMe₂ (NHC = 3-натрийсульфонатопропил замещенный имидазолилиден) было проведено с помощью водно-термического разложения комплекса при 80 °C (схема 22) [256]. В результате реакции образуются как NHC-Ме продукты, так и NHC-Н продукты (выходы порядка до 60% и 40% от конверсии соответственно). Молекулы NHC-лигандов без металлов в конечном итоге связываются образованием наночастиц Pd, что делает ИΧ водорастворимыми. Полученные наночастицы Pd успешно катализируют 10 последовательных циклов гидрирования стирола в воде без появления признаков разложения катализатора путем осаждения палладия.

$$cis-[(NHC)_2Pd(CH_3)_2] \xrightarrow{H_2O} \left(R - N - N - SO_3Na\right)_{R}$$

$$R = \underbrace{Me}_{Me} - SO_3Na$$

Схема 22. Синтез водорастворимых наночастиц Pd термическим разложением диметил-бис-NHC-комплексов [256]

Обычно не акцентируется, что вымывание, которое влияет на наночастицы катализаторов в системах с прекурсорами NHC–H может быть классифицировано как вымывание с помощью NHC-лиганда вследствие активации связи С–H либо основанием, либо непосредственно окислительным присоединением M⁰.

Таким образом, по результатам рассмотрения литературы можно сделать вывод о недостаточной проработанности тематики рециклизации M/NHC комплексов для повторного использования. В подавляющем большинстве каталитических реакций регенерация комплексов М/NHC невозможна вследствие их разложения во время реакции. Группы исследователей неоднократно пытались разработать комплексы Pd/NHC, пригодные к выделению и многократному применению [257, 258, 259, 260, 261]. На некотором этапе реакции потеря исходного молекулярного NHC-каркаса обычно приводит к дезактивации катализатора (с возможным образованием палладиевой черни, особенно при высоких концентрациях палладия) или к переходу каталитической системы в наноразмерный режим [76, 99]. В связи с этим создание методики повторного использования комплексов Pd/NHC все еще остается сложной задачей. Требуются более глубокие механистические исследования ДЛЯ решения проблемы устойчивости Pd/NHC систем. Выявление природы активных частиц является ключевым требованием для успешной рециклизации и рационального дизайна катализаторов.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Исследование молекулярной природы катализа в реакции Мизороки-Хека

Был проведен каталитической реакции Мизороки–Хека: анализ арилирования бутилакрилата (2a) иодбензолом (1a) (1,5 ммоль), катализируемого комплексом 4а в низкой (0,44 мол. %, 6,6 мкмоль) концентрации. Реакция была остановлена при достижении 99 % выхода бутилциннамата (3а) через 3 ч после 14.). начала (рисунок Реакционная смесь была сконцентрирована проанализирована с использованием набора экспериментальных методов: ¹Н ЯМР спектроскопии, 1 H NOE, 1 H $-{}^{13}$ C 1 HMBC, 1 H DOSY-ЯМР, ЭДС-спектроскопии, $ИЭР(\pm)$ -МС.

Рисунок 14. Реакция Мизороки-Хека в синтетическом масштабе в условиях низкой загрузки Pd/NHC катализатора. Ионный комплекс Pd, выделенный из реакционной смеси реакции Мизороки–Хека при загрузке 0,44 мол.% **4a**, его кристаллическая структура и спектры ¹H ЯМР и ИЭР(±)-МС.

ИЭР(+)-МС

ИЭР(-)-МС

7.5

¹Н ЯМР

Рентгено-структурный

анализ

После упаривания растворителя была получена твердая масса, которая состояла из иодида калия (подтверждено УФ/видимой спектроскопией и ИЭР-МС), иодида палладия (подтверждено ЭДС и ИЭР-МС) и двух соединений ионной

природы: [NHC-Ph]⁺ и [NHC–PdI₃]⁻ (подтверждено ЯМР-спектроскопией, ЖХ и ИЭР-МС). После перекристаллизации структура ионного комплекса [NHC-Ph]⁺[NHC–PdI₃]⁻ (**5**) была подтверждена рентгеноструктурным анализом (рисунок 14). Таким образом, ионные частицы количественно образуются в условиях реакции Мизороки-Хека с большими загрузками реагентов, что указывает на стабилизацию противоиона диссоциировавшим NHC-лигандом, трансформированным в азолиевые соли.

Появление ионного комплекса [NHC-PdI₃]⁻[NHC-Ph]⁺ (**5**) в реакционной смеси было подтверждено его независимым синтезом из димерного комплекса μ -йод-палладия **6** и 2-фенил-1,3-диметилбензимидазолиевой соли (рисунок 15).

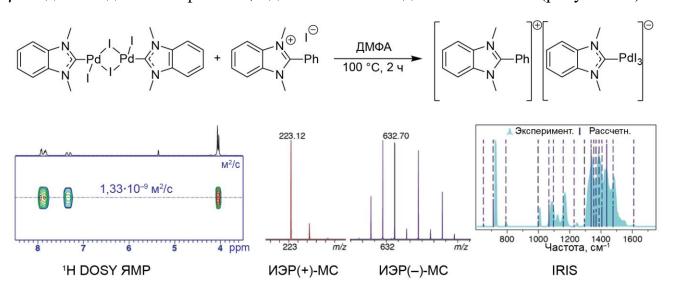


Рисунок 15. Независимый синтез ионной соли Pd/NHC и подтверждение ее структуры с помощью ¹H DOSY ЯМР, ИЭР-МС и IRIS анализа.

¹H DOSY ЯМР-спектроскопия показала, что катион и анион образуют тесную ионную пару в неполярных растворителях (CD_2Cl_2) и диссоциируют в полярных растворителях (ДМСО-D₆). Идентичность кристаллической структуры была подтверждена рентгеноструктурным анализом и хорошо соотносится с данными ИЭР-МС И ЯМР. Дополнительная характеризация ионного $[NHC-Ph]^+[(NHC)PdI_3]^-$ (5) была проведена с использованием метода IRIS. Отличное согласование между экспериментальными и рассчитанными методом DFT ИК-спектрами $[NHC-PdI_3]^$ было получено ДЛЯ аниона

катиона [NHC-Ph]⁺, что служит подтверждением правильного соотнесения расчетных структур.

Ионный комплекс был использован в качестве прекатализатора в реакции Мизороки-Хека между йодбензолом и бутилакрилатом, в условиях, аналогичных условиям для **4a**. По истечении 2 ч реакции наблюдалась полная конверсия реагентов в целевой продукт без протекания деградации катализатора.

Вследствие того, что ионный комплекс Pd является активным, стабильным и работает гомогенно, была изучена возможность регенерации **5** в реакции Мизороки—Хека в сравнении с исходным комплексом **4a** (рисунок 16). Для полного превращения **1a** в **3a** был проведен нагрев реакционных смесей в течение 3-х ч с **5** в качестве прекатализатора и в течение 4-х ч с **4a** в качестве прекатализатора.

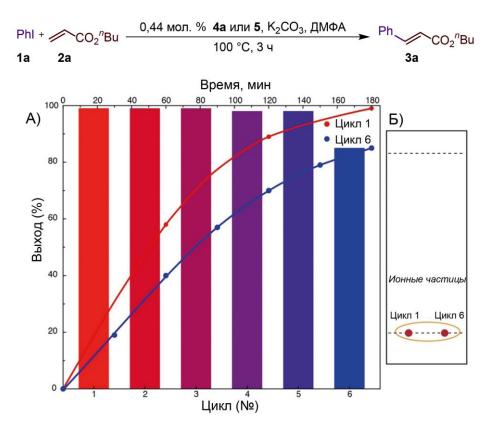


Рисунок 16. Изучение регенерации ионного комплекса Pd/NHC в реакции Хека. А) Особенности реакции рециклизации, шестой цикл выполнен после трех недель хранения выделенного катализатора. Б) Модельный ТСХ-анализ катализатора на основе ионного Pd/NHC комплекса после рециклизации первого и пятого циклов

После завершения реакции оставшиеся частицы Pd были выделены, растворены в дихлорметане и проанализированы с помощью ТСХ. Для обоих протестированных комплексов Pd нейтральные комплексы отсутствуют, был обнаружен только ионный комплекс, оставшийся на старте. Ионный комплекс был успешно повторно использован в течение пяти циклов без потери активности (рисунок 16, A).

Анализ методом ТСХ раствора катализатора в дихлорметане после каждого цикла подтверждает присутствие только ионных частиц (рисунок 16, Б). Если раствор прекатализатора после реакции Мизороки—Хека отфильтровать через тонкий слой диоксида кремния, остаток будет неактивен уже во втором цикле. Снижение скорости менее чем в 1,5 раза от начальной скорости реакции наблюдалось в 6-м цикле, после хранения осадка в течение трех недель на воздухе. В данном случае выход выделенного продукта через 3 ч составил 80 % (рисунок 16, A).

Таким образом, анионные комплексы Pd с катионами [NHC-Ph]⁺ представляют собой класс ранее неописанных стабильных рециклизуемых катализаторов реакции Мизороки—Хека.

После изучения возможности рециклизации был оценен синтентетический потенциал реакции Мизороки-Хека для ионной среды в разбавленных смесях. С этой целью первоначально был осуществлен подбор оптимальных условий для проведения реакции Мизороки-Хека в низкой концентрации ионного катализатора с арилгалогенидами различном природы. В качестве модельного взаимодействия была выбрана реакция дезактивированных n-броманизола и n-йоданизола и 1-хлоро-4-нитробензола активированных И 4-хлоробензальдегида бутилакрилатом после варьирования температуры и времени реакции (таблица 1). Контроль образования продуктов реакции и расходования исходных реагентов был осуществлен с помощью газовой хроматографии. Полная конверсия *п*-йоданизола в продукт наблюдается уже при 100 °C через 3 ч. Больше времени – 6 ч – требуется для достижения хорошего выхода с участием 1-хлоро-4-нитробензола. В случае использования *п*-броманизола и *п*-хлорбензальдегида выходы не превышали 20 %

во всем исследованном диапазоне температур. В связи с этим, оптимизация была продолжена с целью изучения влияния различных оснований при 120 °C и 140 °C (таблицы 2 и 3). Выбранные основания оказались не очень эффективными: значительного увеличения выходов продуктов при использовании *п*-броманизола и *п*-хлорбензальдегида не происходило ни при 120 °C ни при 140 °C. Кроме того, наблюдалась полимеризация целевых продуктов, что привело к уменьшению выходов через 24 ч.

Таблица 1. Варьирование температуры и времени реакции.

| № | ArX | Выход продукта по ГХ, % | | | | | | | | | |
|----------|-----|-------------------------|-----------|--------|-----------|--------|--------|--|--|--|--|
| | | | через 3 ч | | через 6 ч | | | | | | |
| п/п | | 100 °C | 120 °C | 140 °C | 100 °C | 120 °C | 140 °C | | | | |
| 1 | A | <1 | 1 | 4 | 5 | 2 | 2 | | | | |
| 2 | Б | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | | | | |
| 3 | В | 4 | 9 | 60 | 71 | 10 | 4 | | | | |
| 4 | Γ | 3 | 18 | 6 | 7 | 19 | 4 | | | | |

Условия проведения реакции: 1 экв. (0,2 ммоль) ArX; 1,2 экв. CH_2 =CH- CO_2 ⁿBu; 1,6 экв. K_2CO_3 ; 1 мол. % [Pd]; 4 мл ДМФА, 100/120/140 °C, Ar, 3/6 ч. ArX: A – n-броманизол, Б – n-йоданизол, В – 1-хлоро-4-нитробензол, Γ – 4-хлоробензальдегид.

Таблица 2. Варьирование основания и времени реакции при 120 °C.

| N₂ | | Выход продукта по ГХ, % | | | | | | | | | | | |
|-------|---------------------------------|-------------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|
| п/п | Основание | A | | Б | | В | | | Γ | | | | |
| 11/11 | | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч |
| 1 | Cs ₂ CO ₃ | 6 | 5 | 0 | 99 | 99 | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | Et ₃ N | 1 | 1 | 5 | 97 | 99 | 62 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | ^t BuOK | 21 | 20 | 16 | 99 | 99 | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | NaOAc | 7 | 7 | 16 | 60 | 65 | 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | KF | 6 | 11 | 15 | 99 | 98 | 59 | 0 | 11 | 33 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | K ₂ CO ₃ | 1 | 2 | _ | 99 | 99 | _ | 9 | 10 | _ | 18 | 19 | _ |

Условия проведения реакции: 1 экв. (0,2 ммоль) ArX; 1,2 экв. CH₂=CH–CO₂ⁿBu; 1,6 экв. Cs₂CO₃/Et₃N/ t BuOK/NaOAc/KF/K₂CO₃; 1 мол. % [Pd]; 4 мл ДМФА, 120 °C, Ar, 3/6/24 ч. ArX: A – n-броманизол, Б – n-йоданизол, В – 1-хлоро-4-нитробензол, Γ – 4-хлоробензальдегид. «—» эксперимент не проводился.

Таблица 3. Варьирование основания и времени реакции при 140 °C.

| № п/п | | Выход продукта по ГХ, % | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|------|
| | Основание | A | | Б | | В | | Γ | | | | | |
| 11/11 | | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч | 3 ч | 6 ч | 24 ч |
| | Cs ₂ CO ₃ | 0 | 0 | 0 | 99 | 99 | 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Et ₃ N | 0 | 0 | 0 | 99 | 99 | 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ^t BuOK | 0 | 0 | 0 | 91 | 99 | 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOAc | 0 | 0 | 0 | 99 | 99 | 99 | 1 | 10 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| | KF | 0 | 0 | 0 | 99 | 99 | 90 | 0 | 12 | 40 | 0 | 0 | 0 |
| | K ₂ CO ₃ | 4 | 5 | _ | 99 | 99 | _ | 60 | 71 | _ | 6 | 7 | _ |

Условия проведения реакции: 1 экв. (0,2 ммоль) ArX; 1,2 экв. $CH_2=CH-CO_2^nBu$; 1,6 экв. $Cs_2CO_3/Et_3N/^tBuOK/NaOAc/KF/K_2CO_3$; 1 мол. % [Pd]; 4 мл ДМФА, 140 °C, Ar, 3/6/24 ч. ArX: A – n-броманизол, Б – n-йоданизол, В – 1-хлоро-4-нитробензол, Γ – 4-хлоробензальдегид. «—» эксперимент не проводился.

Таблица 4. Влияние добавок на образование целевого продукта реакции

| N₂ | | Выход | | | | |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|--|
| | Добавка | Pd(OAc) ₂ | Pd ₂ dba ₃ | [NHC-Ph] ⁺ [NHC-PdI ₃] ⁻ | Основание | |
| п/п | | 1 мол. % | 1 мол. % | 1 мол. % | | |
| 1 | нет | 30 | 0 | 1 | K ₂ CO ₃ | |
| 2 | 100 мол. % ТБАИ | 5 | 1 | 6 | K ₂ CO ₃ | |
| 3 | 100 мол. % ТБАБ | 44 | <1 | 34 | K ₂ CO ₃ | |
| 4 | 100 мол. % ТБАХ | 100 | 65 | 89 | K ₂ CO ₃ | |
| 5 | 100 мол. % ТБАФ | 7 | 61 | 8 | K ₂ CO ₃ | |
| 6 | 100 Mosi. 70 1B/14 | _ | _ | 33 | нет | |
| 7 | 100 мол. % ТБАСІО4 | 4 | 1 | 27 | K ₂ CO ₃ | |
| 8 | 10 мол. % [NHC-Ph]I | 2 | <1 | <1 | K ₂ CO ₃ | |
| 9 | 50 мол. % [NHC-Ph]I | _ | _ | 7 | K ₂ CO ₃ | |
| 10 | 100 мол. % [NHC-Ph]I | _ | _ | 10 | K ₂ CO ₃ | |

Условия проведения реакции: 1 экв. (0,2 ммоль) *п*-броманизол; 1,2 экв. CH_2 =CH- CO_2 ^{*n*}Bu; 1,6 экв. K_2CO_3 ; 1 мол. % [Pd]; «добавка»; 4 мл ДМФА, 120 °C, Ar, 3 ч; «—» эксперимент не проводился.

Поскольку исследуемая каталитическая система даже после варьирования основания оставалась малопригодной для винилирования арилбромидов и арилхлоридов, было изучено влияние четвертичных аммониевых солей, которые качестве стабилизаторов наночастиц часто используют В растворе. Эффективность работы ионного катализатора в присутствии ионных добавок была оценена сравнением с другими катализаторами (таблица 4). Присутствие хлорида тетрабутиламмония положительно влияет на протекание реакции с участием всех трех исследуемых палладиевых катализаторов. Выход продукта увеличился мнократно и достиг значений 65 % - 99 %. Ионный катализатор 5 менее эффективен, чем ацетат палладия, но активнее, чем Pd₂dba₃.

Далее было выявлено, что арилйодиды сохраняют хорошую реакционную способность в присутствии тетрабутиламмонийбромида, тогда как остальные четвертичные аммониевые соли подавляют их активность; арилхллориды в этих условиях проявляют значительную реакционную способность лишь в присутствии тетрабутиламмонийхлорида (таблица 5).

Таблица 5. Влияние аниона четвертичной аммониевой соли на образование целевого продукта

| Добавка | Выход продукта через 24 ч по ¹ Н ЯМР, % | | | | | | | | |
|-----------------------|--|------|------|------|-----|--|--|--|--|
| ArX | ТБАИ | ТБАБ | ТБАХ | ТБАФ | нет | | | | |
| 1-йодо-4-нитробензол | 49 | 99 | 38 | 45 | 99 | | | | |
| 1-хлоро-4-нитробензол | 22 | 24 | 63 | 31 | 0 | | | | |

Условия проведения реакции: 1 экв. (0,2 ммоль) 1-иодо-4-нитробензол/1-хлоро-4-нитробензол; 1,2 экв. CH₂=CH–CO₂ⁿBu; 1,6 экв. K₂CO₃; 1 мол. % [Pd]; «добавка»; 4 мл ДМФА, 120 °C, Ar, 24 ч

После подбора оптимальных условий реакция Мизороки-Хека была проведена в присутствии 1 мол. % ионного катализатора с субстратами различной природы (рисунок 17). Введение электроноакцепторных групп в Ar-X привело к получению высоких выходов продукта (36–33) даже для *п*-хлорбензальдегида (1д). Стерическая нагруженность в 1г обеспечивает 65 % выход 3г только за 24 ч, тем не менее, в данном случае наблюдалась 100 % селективность.

Выход по ^{1}Н ЯМР, %: a после 3 ч, 6 после 6 ч, в после 24 ч, r после 48 ч / 120 $^{\circ}$ С

Рисунок 17. Реакция Хека с различными субстратами в присутствии ионного катализатора **5**

Конденсированные ароматические бромиды реагировали эффективно, и **3и**— **3л** были получены с количественными выходами (≥ 90 %). Ar-X с электронодонорными заместителями, по-видимому, реагирует эффективно, что

наблюдалось для **3м–3c**. Алкильные заместители также не повлияли на выход продукта (**3т–3ф**). Даже *о*-йодотолуол проявил хорошую реакционную способность, и на выход **3у** не влиял стерический эффект метильной группы. Также реакция была проведена с несколькими сложными эфирами и нитрилом акриловой кислоты, что привело к выходам **3х–3ш** от хороших до отличных; однако *п*-толилбромиды, по-видимому, дают более низкие выходы, чем *п*-толилйодиды. Соединения **33** и **3л** получены и охарактеризованы впервые.

Таким образом, при изучении молекулярной природы реакции Мизороки-Хека была обнаружена трансформация молекулярного Pd/NHC катализатора в ионный палладиевый комплекс. Найденные ионные частицы [PdX₃]⁻[NHC-R]⁺ стабильны и высокоактивны в реакции Мизороки–Хека в разбавленных растворах. Выполненное исследование проливает свет на взаимосвязь между Ph–NHC сочетанием и характеристиками катализатора, включая повторное использование ионного комплекса Pd/NHC в четко определенной форме («well-defined»). Открытие динамического катализа со стабилизацией анионных частиц палладия NHC-замещенными азолиевыми противоионами заставляет переосмыслить механизмы каталитических циклов и изменить концепцию разработки новых катализаторов.

2.2 Исследование наноразмерной природы катализа в реакции гидрирования

Динамические трансформации Pd/NHC катализаторов в реакции неполного трансферного гидрирования алкинов в настоящее время не изучены. В связи с этим было принято решение исследовать данную систему, прибегнув к помощи ¹³С-ЯМР спектроскопии, поскольку в данном случае представляется возможным отслеживать сигнал углерода во втором положении имидазольного кольца, который характеризует наличие или отсутствие в реакционной смеси соединений со связью Pd-NHC. Однако низкое содержание магнитно-активного изотопа ¹³С, особенно при небольших загрузках палладиевого катализатора, препятствуют наблюдению нужного сигнала. Для решения этой проблемы было синтезировано соединение 46*

(**Pd-IPrCl***), содержащее ¹³С-метку по второму положению имидазольного кольца (схема 23).

Схема 23. Синтез ¹³С-меченного **46*** комплекса.

Комплекс **46*** был использован в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена в системе ДМФА/КОН (схема 24) [262].

Dipp: 2,6-диизопропилфенил

Схема 24. Модельная реакция трансферного гидрирования. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

Пробоотбор осуществлялся через 0, 15, 30 и 120 мин после начала реакции. Уже через 15 мин выход продукта составил 45 %, а сигнал в области 155.1 м.д., соответствующий исходному комплексу **46***, исчез. В спектре наблюдалось два сигнала меченных производных IPr: четкий сигнал при 152.9 м.д. и очень слабый при 138.7 м.д., принадлежащий азолиевому катиону [IPr-H]⁺ (рисунок 19).



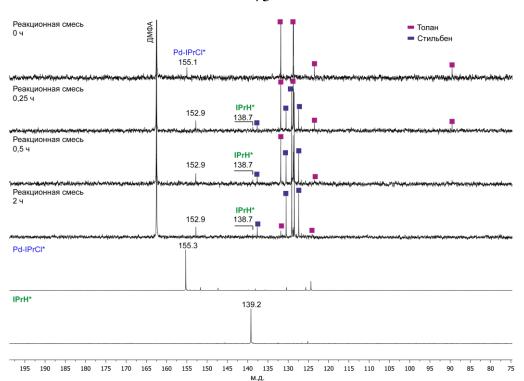


Рисунок 19. ¹³С ЯМР-мониторинг (75 МГц, 1024 скана) разложения молекулярного 13 С-меченного **46*** комплекса в течение 2 ч. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

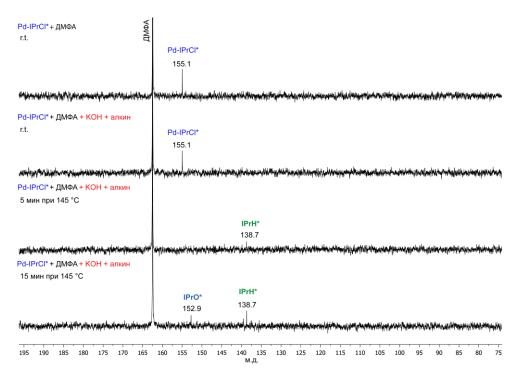


Рисунок 20. ¹³С ЯМР-мониторинг (75 МГц, 1024 скана) разложения молекулярного ¹³С-меченного **46*** комплекса. Условия реакции: 0,004 ммоль алкина, 0,0006 ммоль КОН, 0,004 ммоль **46***, 0,5 мл ДМФА.

Поскольку сигнал [IPr-H]⁺ практически сливается с шумом, был проведен мониторинг гидрирования со стехиометрическим количеством палладиевого комплекса для подтверждения образовании продукта IPr-H сочетания. Действительно, в ¹³С-ЯМР спектре реакционной смеси отчетливо наблюдался сигнал азолиевого катиона (рисунок 20).

Установление природы сигнала с δ 152.9 в ¹³C-ЯМР спектрах было проведено рядом дополнительных ЯМР-экспериментов. В первую очередь был зарегестирован НМВС спектр реакционной смеси в 15-ти минутный интервал реакции для определения взаимодействий данного атома углерода через 2-3 связи (рисунок 21, Б). Этот спектр был сопоставлен с НМВС спектром реакционной смеси в нулевой момент времени (рисунок 21, А). Меченый карбеновый атом углерода (б 155.1) 46* комплекса взаимодействует с протонами имидазольного фрагмента $(\delta 7.22, M)$ и *о*-протонами пиридина $(\delta 8.57, Д)$. В HMBC спектре реакционной смеси неизвестный сигнал с δ 152.9 взаимодействует только с дублетом при δ 6.45 (рисунок 21, Б). В НМВС спектре реакционной смеси в 15-минутный интервал реакции отсутствует кросс-пик сигнала с б 152.9 с пиридином (пороговая концентрация обнаружения 2.8×10^{-4} M, рабочая -6.7×10^{-4} M), что говорит об отсутствии связанного пиридина составе неизвестного соединения. Предположительно дублет при δ 6.45 принадлежит протонам имидазольного кольца, а форма сигнала вследствие расщепления на ¹³С-меченом карбеновом атоме углерода имеет вид дублета, а не синглета. В связи с этим был зарегистирован 1 Н-ЯМР спектр с развязкой от $\{^{13}C\}$ (рисунок 21, B). Имеет место изменение формы сигнала при δ 6.45 с дублета на синглет, что подтверждает выдвинутое предположение о наличии имидазольного кольца в составе продукта разложения комплекса **46***. В свою очередь согласно спектру NOESY (рисунок 21, Г) дублет при δ 6.45 имеет пространственное взаимодействие с диизопропильной группой. Изменение химического сдвига диизопропильной группы по сравнению с химическим сдвигом в комплексе 46* говорит об изменении химического окружения. Таким образом, сохранившийся NHC-каркас может быть связан с гетероатомом или другим органическим фрагментом. В связи с этим, продуктом разложения комплекса могут быть азалон, протонированная азолиевая соль, мостиковые или дикарбеновые производные.

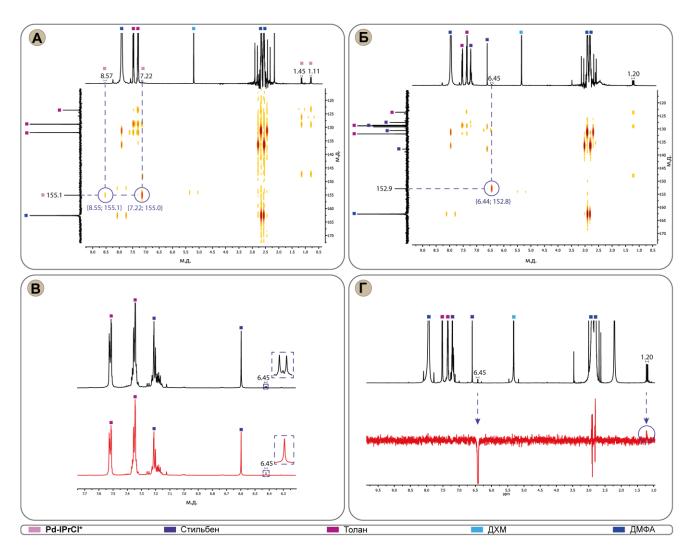


Рисунок 21. Комплекс экспериментов ЯМР для изучения динамических трансформаций 46* катализатора в условиях реакции гидрирования: А) ¹H−¹³С НМВС спектр реакционной смеси после смешения; Б) ¹H−¹³С НМВС спектр реакционной смеси после нагревания при 145 °C в течение 15 мин; В) Сравнение ¹Н ЯМР спектров реакционной смеси после нагревания при 145 °C в течение 15 мин: черная линия − обычный ¹H-ЯМР спектр, красная − ¹H-ЯМР, снятый с развязкой от {¹³С}; Г) Наблюдение NOE в спектре реакционной смеси после нагревания при 145 °C в течение 15 мин: черная линия − обычный ¹H-ЯМР спектр, красная − NOESYспектр.

Было проведено сопоставление значения химического сдвига соединения в реакционной смеси с литературными значениями химических сдвигах чистых индивидуальных соединений. Наиболее близкие значения химического сдвига карбенового атома углерода в ¹³С-ЯМР спектрах и протонов имидазольного кольца в ¹Н-ЯМР спектрах имеет азалон (152.9 *vs* 152.3, 6.45 *vs* 6.40) [135].

Проведение повторного ¹³С-ЯМР мониторинга реакции гидрирования с более частым (каждые 2,5 мин) отбором проб показало, что уже через 2,5 мин сигнал исходного комплекса **46*** не наблюдается в спектре (рисунок 22).

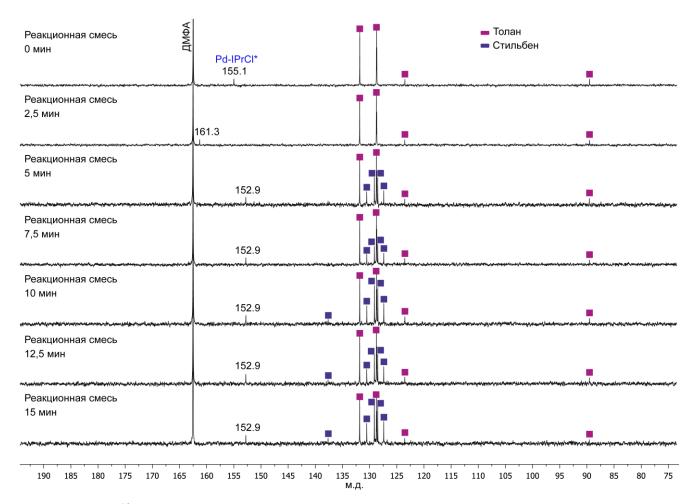


Рисунок 22. ¹³С ЯМР-мониторинг (75 МГц, 1024 скана) разложения молекулярного ¹³С-меченного **Pd-IPrCl*** комплекса в течение 15 мин. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

Сигнал меченого азалона появляется спустя 5 мин после начала реакции, а сигнал $[IPr-H]^+-$ спустя 10 мин.

На следующем этапе исследования превращений соединения **46*** был проведен мониторинг реакции гидрирования методом ИЭР-МС.

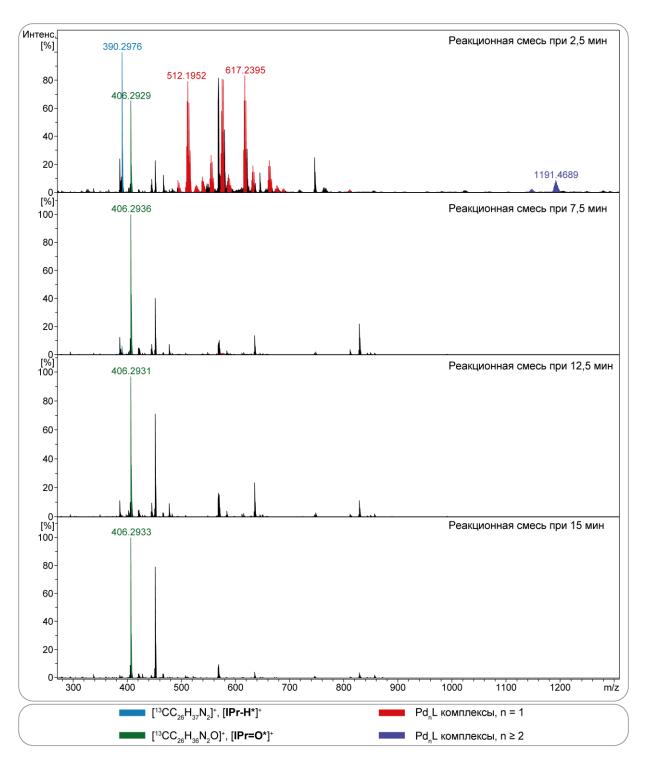


Рисунок 23. (+)ИЭР-МС-мониторинг разложения молекулярного ¹³С-меченного **46*** комплекса. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

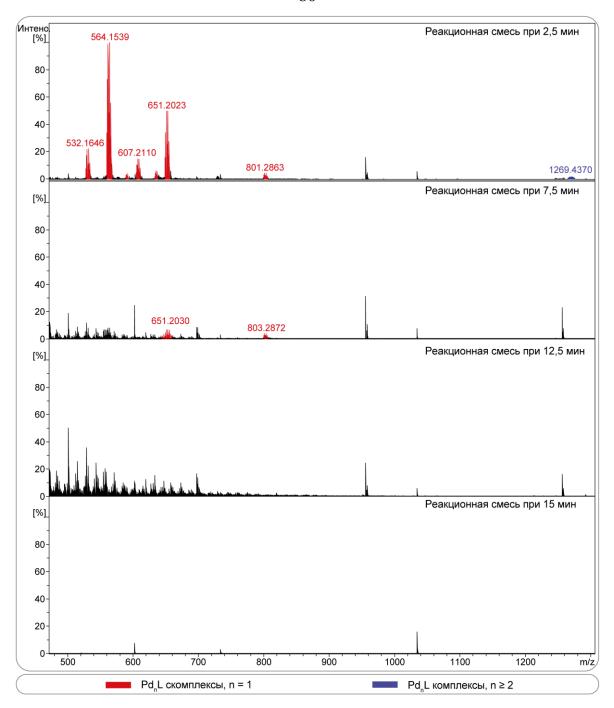


Рисунок 24. (–)ИЭР-МС-мониторинг разложения молекулярного ¹³С-меченного **46*** комплекса. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

Масс-спектрометрия является значительно более чувствительным методом по сравнению со спектроскопией ЯМР, что позволяет обнаруживать соединения даже с очень низкими концентрациями вплоть до 10^{-9} .Отбор проб осуществлялся через 2,5, 7,5, 12,5 и 15 мин после начала реакции. Уже спустя 2,5 мин в масс-

спектрах исчезает сигнал исходного **46***, однако детектируются сигналы и других комплексов палладия (рисунки 23 и 24).

Согласно данным масс-спектрометрии молекулярные комплексы палладия присутствуют в реакционной смеси вплоть до точки в 7,5 мин, когда они детектируются в следовых количествах. Дальнейший мониторинг реакции свидетельствует о полном отсутствии сигналов как комплексов палладия с IPr лигандом, так и соединений палладия, не содержащих NHC-лиганда. Кроме того, во всех снятых спектрах присутствуют сигналы меченного азалона и меченного [IPr-H]⁺.

Исчезновение молекулярных комплексов из реакционной смеси однозначно указывает на агрегацию палладия. Реакционная смесь начинает заметно темнеть сразу после нагревания. Характеризация образующихся палладиевых частиц была проведена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с предварительной адсорбцией наночастиц прямо из реакционной смеси на поверхность медной сетки (рисунок 25). За двухчасовой интервал проведения реакции образовались наночастицы палладия размером 2 – 5 нм.

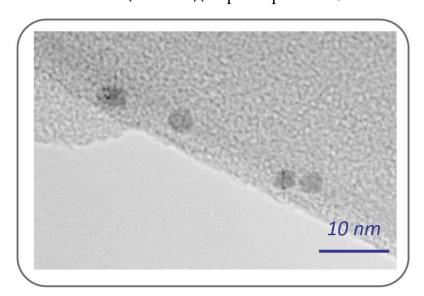


Рисунок 25. ПЭМ-изображение палладиевых наночастиц, образующихся в результате разложения молекулярного 13 С-меченного **46*** комплекса в течение 2 ч. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46***, 0,5 мл ДМФА.

Таким образом, уже в первые минуты гидрирования из реакционной смеси исчезают как NHC-комплексы, так и молекулярные соединения палладия, не содержащие NHC-лигандов, что, тем не менее, не приводит к потере каталитической активности и остановке реакции. Гидрирование продолжается на палладиевых наночастицах.

Исследование состава, морфологии и каталитической активности Pd NPs, образующихся в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена было проведено с использованием комплекса **4a** в качестве катализатора. Методами электронной микроскопии были исследованы морфология и состав осадков, выпадающих через 15 мин и 2 ч после начала реакции. Согласно данным ПЭМ оба осадка содержат наночастицы размером от 1 до 10 нм. (рисунки 26 и 27).

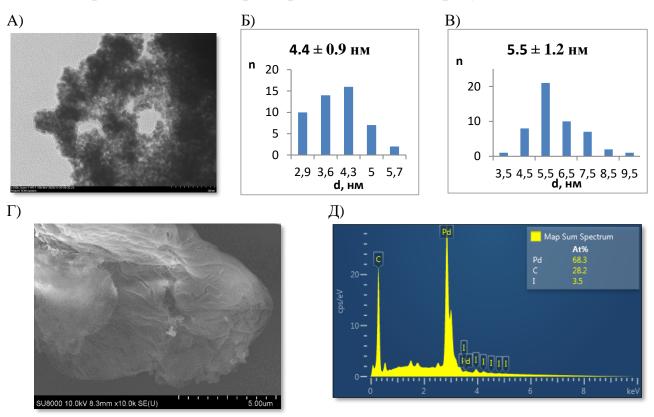


Рисунок 26. Исследование состава и морфологии Pd NPs, образующихся в реакции гидрирования через 15 мин. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 2 мол. % **4a**, 0,5 мл ДМФА. А) ПЭМ-изображение; Б) Распределение Pd NPs в разреженной области ПЭМ-изображения (n = 50); В) Распределение Pd NPs в области с плотной упаковкой на ПЭМ-изображении (n = 50); Г) СЭМ-изображение; Д) ЭДС-изображение.

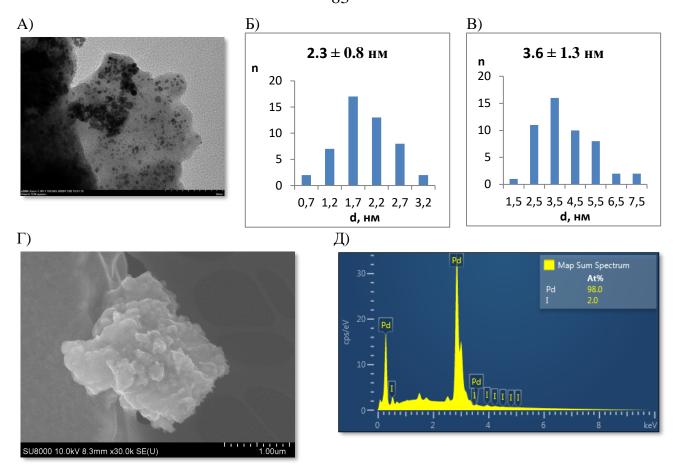


Рисунок 27. Исследование состава и морфологии Pd NPs, образующихся в реакции гидрирования через 2 ч. Условия реакции: 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 2 мол. % 4а, 0,5 мл ДМФА. А) ПЭМ-изображение; Б) Распределение Pd NPs в разреженной области ПЭМ-изображения (n = 50); В) Распределение Pd NPs в области с плотной упаковкой на ПЭМ-изображении (n = 50); Г) СЭМ-изображение; Д) ЭДС-изображение.

Наличие в составе наночастиц атомов палладия подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), свидетельствуют о различной морфологии двух образцов палладиевой черни. Осадок, отобранный ближе к началу реакции, имеет вид рыхлой слоеной структуры. Образец, взятый в конце реакции – более плотный и содержит меньше внутренних пустот. Исследование обоих образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие в их составе атомов азота. В спектре наблюдается пик при 400 эВ, соответствующий электронной

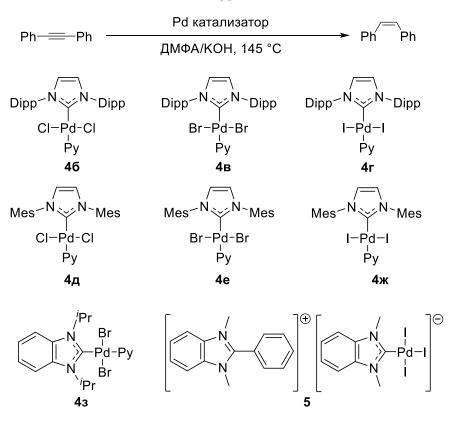
конфигурации 1s N. Это указывает на наличие NHC-лигандов, связанных с металлической поверхностью. По всей видимости, в реакции гидрирования идет образование NHC-модифицированных NPs.

Оба выделенных осадка были исследованы на предмет каталитической активности. Для этих целей были проведены сплит-тесты. Реакционная смесь была отфильтрована и разделена на гомогенную и гетерогенную части. Отфильтрованный осадок был добавлен в новую реакционную смесь в качестве катализатора. В гомогенную часть был добавлен исходный дифенилацетилен и КОН. Далее новые реакционные смеси были нагреты в течение 24 ч, после чего были определены выходы целевого продукта. Всего было проведено два сплиттеста: спустя 15 и 120 мин после начала реакции гидрирования (таблица 6).

Таблица 6. Сплит-тесты для реакции гидрирования, катализируемой комплексом **4a**. Реакционные смеси были разделены на гомогенную и гетерогенную части через 15 и 120 мин от начала реакции

| № п/п | Источник [Pd] | Выход продукта по ГХ-МС, % | |
|-------|-------------------|----------------------------|----------------|
| | ricioanne (i uj | 2 ч | 99 53 17 |
| 1 | 4a | 99 | 99 |
| 2 | осадок (15 мин) | 23 | 53 |
| 3 | раствор (15 мин) | 3 | 17 |
| 4 | осадок (120 мин) | 20 | 57 |
| 5 | раствор (120 мин) | 3 | 11 |

Полученные результаты показали: а) оба осадка обладают примерно равной каталитической активностью; б) активность гетерогенных частей реакционных смесей выше, чем гомогенных; в) исследуемые образцы значительно хуже катализируют реакцию, чем исходный комплекс **4a**; г) гомогенные части реакционных смесей имеют одинаково низкую каталитическую активность. Последний пункт является дополнительным подтверждением того, что уже через 15 мин после начала реакции практически весь палладий переходит из раствора в твердую фазу.



Mes: 2,4,6-триметилфенил, Dipp: 2,6-диизопропилфенил

Схема 25. Pd/NHC комплексы, используемые в реакции трансферного гидрирования

Таблица 7. Сравнение активности Pd/NHC катализаторов в реакции гидрирования.

| № п/п | Pd катализатор | Выход продукта через 2 ч по ГХ, % | Селективность, % (Z/E) |
|-------|----------------|--------------------------------------|------------------------|
| 1 | 46 | 84 | 99 |
| 2 | 4в | 94 | 98 |
| 3 | 4г | 99 | 97 |
| 4 | 4д | 99 | 95 |
| 5 | 4e | 99 | 96 |
| 6 | 4ж | 99 | 98 |
| 7 | 43 | 99 | 96 |
| 8 | 5 | 99^a | 98 |

 $^{^{}a}$ в присутствии 2 мол. % ТБАБ.

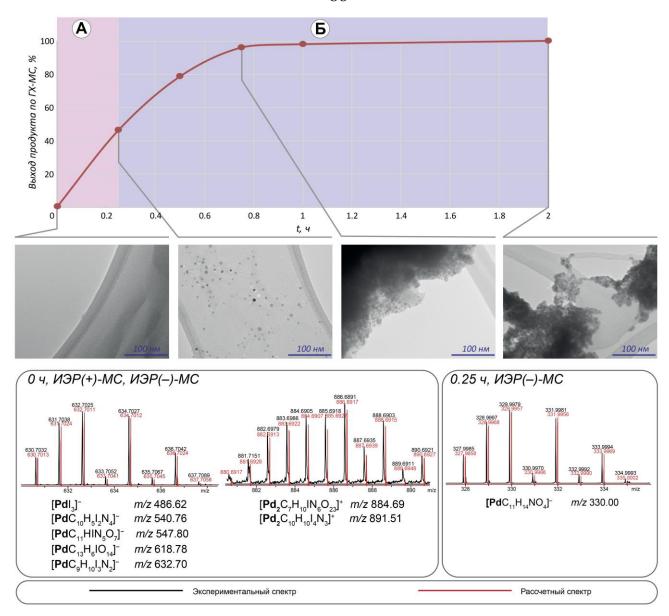


Рисунок 28. Изучение динамического поведения комплекса **4a** в условиях реакции гидрирования. А) Область смешанного (гомогенного и гетерогенного) катализа; Б) Область гетерогенного катализа. Условия реакции: 0,1 ммоль алкина (17,8 мг), 0,15 ммоль КОН (8,4 мг), 2 мол. % **4a** (1,2 мг), 2 мл ДМФА, 145 °C.

С целью определения влияния структуры NHC-лиганда на каталитическую активность комплексов Pd/NHC была поставлена серия экспериментов. Реакции трансферного гидрирования были проведены с восемью различными комплексами палладия, содержащими NHC-лиганд (схема 25, таблица 7).

Все Pd/NHC комплексы, используемые в реакции, показали отличную каталитическую активность. Выходы целевого продукта варьировались в пределах

84-99 %. Шесть из восьми каталитических систем дали очень высокий выход продукта, составляющий 99 %. Все проведенные реакции прошли с высокой Z/E селективностью (95-99 %). Таким образом, протекание гидрирования практически не зависит от структуры молекулярного комплекса. Данный факт является косвенным подтверждением того, что связь Pd-NHC не сохраняется в структуре палладиевых соединений в реакционных смесях.

Данное заключение подтверждается масс-спектрометрическим мониторингом гидрирования с катализатором **4a.** В начальный момент времени в масс-спектре реакционной смеси присутствует ряд сигналов, принадлежащих молекулярным комплексам палладия (рисунок 28), однако уже через 15 мин в спектре остается только один сигнал, который можно было бы отнести к комплексу палладия.

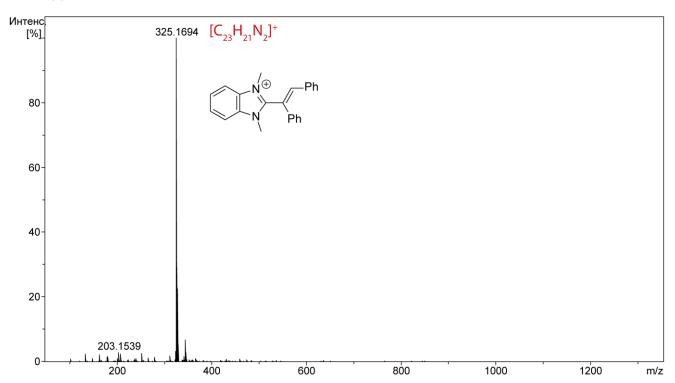


Рисунок 29. ИЭР(+)-МС-спектр реакционной смеси через 2 ч. Условия реакции: 0,1 ммоль алкина (17,8 мг), 0,15 ммоль КОН (8,4 мг), 2 мол. % **4a** (1,2 мг), 2 мл ДМФА, 145 °C.

При этом данный сигнал имеет очень низкую интенсивность, поскольку комплекс присутствует в реакционной смеси в следовых количествах. В масс-

спектрах последующих контрольных точек полностью отсутствуют сигналы молекулярных соединений палладия. Кроме того, в реакционной смеси по (+)ИЭР-МС детектируется ион с m/z 325, который согласно MS^2 эксперименту относится к продукту сочетания азолиевого фрагмента катализатора и дифенилацетилена (рисунки 29 и 30).

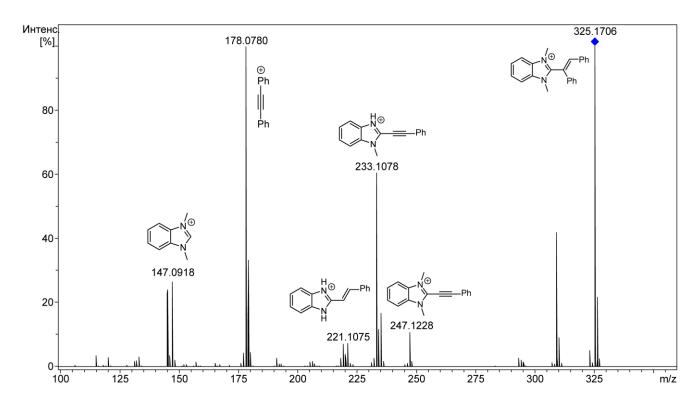


Рисунок 30. Экспериментальный ИЭР(+)-МС 2 (CID) спектр $[C_{23}H_{21}N_2]^+$; энергия соударения 45 эВ.

Кроме масс-спектров в каждой контрольной точке производился отбор проб на предмет наличия в реакционной смеси палладиевых NPs. Отбор проб осуществлялся путем адсорбции металлических частиц на медную сетку, покрытую слоем углерода. Количество палладиевых NPs в реакционной смеси возрастает с течением времени, а ближе к концу реакции на микрофотографиях наблюдаются крупные агломераты.

Полученные данные дают основание предположить, что приблизительно за первые 15 мин реакции гидрирования (за этот промежуток времени выход целевого продукта достигает 45 %) реализуется смешанный тип катализа, когда может

работать и гомогенная и гетерогенная составляющие каталитической системы (зона A на рисунке 28). Оставшийся период времени действует только гетерогенный катализатор, поскольку молекулярные комплексы палладия исчезают из реакционной смеси (рисунок 28, зона В). За этот промежуток времени выход целевого продукта вырастает от 45 % до 99 %. При этом за первые 15 мин гидрирования доля гомогенного катализатора постоянно снижается, а количество Рd кластеров и наночастиц, напротив, возрастает. Больший вклад в образование продукта гидрирования вносит гетерогенный катализатор.

На следующем этапе работы была проведена оценка влияния температурного фактора на характер трансформаций каталитической системы в процессе гидрирования. Реакция, катализируемая комплексом **4a**, была проведена в более мягких условиях при температурах 100, 75, 50 и 25 °C. Пробоотбор осуществлялся после нагревания реакционной смеси на отметках 0, 15, 30, 45, 60 и 120 мин.

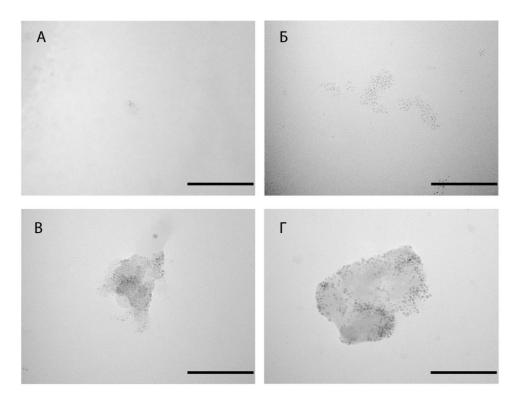


Рисунок 31. ПЭМ-изображения Pd NPs, формирующихся в реакции трансферного гидрирования в течение 45 мин при: A) $100 \, ^{\circ}$ C, Б) $75 \, ^{\circ}$ C, B) $50 \, ^{\circ}$ C, Γ) $25 \, ^{\circ}$ C. Масштабная линейка – $100 \, \text{нм}$.

Взятые пробы были исследованы методами ГХ, ИЭР-МС и ПЭМ. В реакциях, проведенных при температурах 25, 50 и 75 °C, не наблюдалось образования продукта реакции. По данным (–)ИЭР-МС в этих реакционных смесях присутствуют молекулярные комплексы палладия на всем протяжении реакции. Хотя реакция не идет при 75 °C, и из реакционной смеси не исчезают молекулярные комплексы палладия, тем не менее, происходит образование Pd NPs, обнаруженных методов ПЭМ (рисунок 31).

Образование алкена начинается при температуре 100 °C. Выход продукта через 15 и 120 мин после начала реакции составил 3 и 44% соответственно. При этом, как и в случае проведения гидрирования при 145 °C, молекулярные комплексы исчезают за первые 15 мин. Это означает, что только 3 % продукта образуется во время действия смешанной каталитической системы, остальную конверсию обеспечивает гетерогенный катализатор (Pd NPs были найдены методом ПЭМ). *Z/E*-селективность в этом случае немного уменьшается до 90%.

Методом РФЭС был проведен сравнительный анализ наночастиц, образовавшихся в реакции гидрирования при разных температурах. Были рассмотрены образцы, адсорбированные из реакционной смеси после 15 мин нагревания при температуре 75 и 145 °C (рисунок 32).

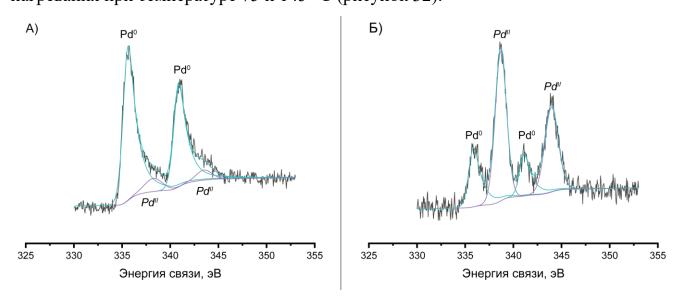


Рисунок 32. РФЭС-спектры образцов Pd NPs A) реакционная смесь через 15 мин при 145 °C; Б) реакционная смесь через 15 мин при 75 °C.

Согласно полученным данным доля атомов Pd⁰ в образце, отобранном из нагретой до 145 °C реакционной смеси, составляет 87 %. Состоянию Pd⁰ соответствуют сигналы с энергиями связи 335.6 эВ (3d 5/2 Pd) в РФЭС-спектрах (рисунок 32, A). Оставшиеся 13 % относятся к атомам палладия в степени окисления +2, которые дают сигналы с энергиями связи 338.7 эВ (3d 5/2 Pd). Pd NPs, отобранные при 75 °C содержат только 25 % атомов Pd⁰ и 75 % атомов Pd^{II} (рисунок 32, Б). Таким образом, в зависимости от температуры образуются качественно разные Pd NPs. Наночастицы, полученные при высокой температуре, в основном состоят из атомов палладия, способных катализировать реакцию гидрирования, тогда как частицы палладия, отобранные из низкотемпературной реакции, состоят из неактивных атомов Pd^{II}.

Похоже, что высокая температура нужна не столько для преодоления потенциального барьера самой реакции гидрирования, сколько для активации каталитической системы. Активация катализатора заключается в восстановлении металлических центров Pd^{II} в гомогенной и гетерогенной фазах до состояния Pd^{0} .

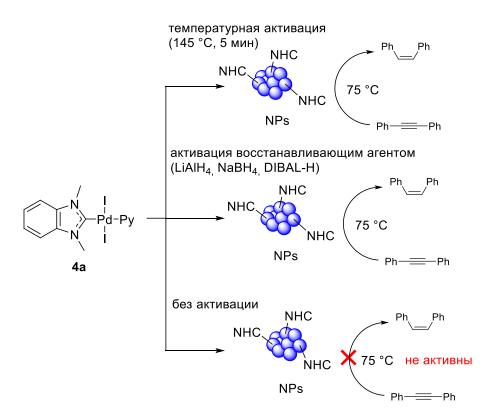


Схема 26. Проведение реакции гидрирования с предварительной активацией предшественника катализатора **4a**.

В связи с этим было проведено два эксперимента по гидрированию дифенилацетилена при невысокой температуре (75 °C) с предварительной активацией предшественника катализатора **4a** (схема 26). В первом эксперименте была проведена температурная активация. Реакционная смесь была нагрета до 145 °C и выдержана при данной температуре в течение 5 мин. Затем температура была снижена до 75 °C и гидрирование протекало в течение 3 ч. По данным ГХ-МС выход продукта составил 87 % (таблица 8) с небольшой потерей селективности, по сравнению с аналогичной реакцией при 145 °C (99 % vs. 96 %). В данном процессе также наблюдалось образование наночастиц.

Таблица 8. Проведение реакции гидрирования с предварительной температурной активацией предшественника катализатора **4a**.

| № п/п | Время реакции и температура | Выход продукта по ГХ-МС, % | Селективность, (Z/E) |
|-------|--|-------------------------------|----------------------|
| 1 | 5 мин при 145 °C | 14 | 99 |
| 2 | 0 мин при 75 °C (после охлаждения со 145 °C) | 30 | 99 |
| 3 | 60 мин при 75 °C | 51 | 96 |
| 4 | 120 мин при 75 °C | 76 | 96 |
| 5 | 180 мин при 75 °C | 87 | 96 |

Таблица 9. Проведение реакции гидрирования с предварительной активацией предшественника катализатора **4a** сильными основаниями^а

| № п/п | Восстанавливающий агент | Выход продукта по ГХ через 2 ч, % | Z/E, % |
|-------|----------------------------|--------------------------------------|--------|
| 1 | LiAlH ₄ | 27 | 91 |
| 2 | NaBH ₄ | 10 | 99 |
| 3 | DIBAL-H | 1 | 99 |
| 4 | _ | 0 | _ |

^аУсловия проведения: 0,1 ммоль алкина, 0,15 ммоль КОН, 0,1 ммоль NaBH₄/DIBAL-H/LiAlH₄, 2 мол. % **4a**, 2 мл ДМФА, 75 °C, 2 ч.

Второй эксперимент заключался в использовании сильных восстановителей для активации катализатора. Предшественник катализатора **4a** был перемешан с

восстанавливающим агентом (NaBH₄/DIBAL-H/LiAlH₄) в среде ДМФА/ЕtOH (20:1) в течение 10 мин при комнатной температуре. Затем к раствору были добавлены дифенилацетелен и КОН, и реакционная смесь была выдержана при 75 °С и непрерывном перемешивании в течение 2 ч (схема 26). Продукт реакции образовывался в присутствии всех используемых восстанавливающих агентов (таблица 9). Наиболее эффективной добавкой оказался LiAlH₄. В этом случае выход алкена составил 27 % спустя 2 ч протекания реакции. Согласно полученным данным температурная активация лучше работает в реакции гидрирования по сравнению с активацией сильными основаниями.

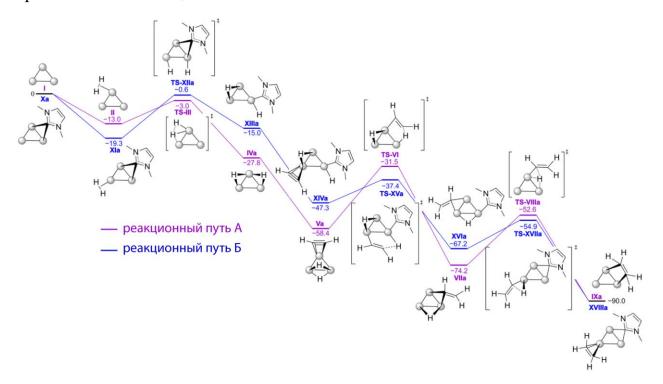


Рисунок 33. Энергетические профили модельной реакции гидрирования ацетилена на безлигандном кластере Pd_3 **I** (путь A, сиреневый) и на кластере Pd_3 — IMe, модифицированным N-гетероциклическим карбеновым лигандом (путь B, синий). На рисунке приведены потенциальные энергии наиболее стабильных изомеров ΔE в ккал/моль.

Для того, чтобы установить, каким образом NHC-модификация поверхности палладиевых частиц влияет на их каталитическую активность, были проведены квантово-химические расчеты поверхностей потенциальных энергий реакции

гидрирования, катализируемой различными палладиевыми кластерами. В качестве модельных каталитических систем использовались безлигандный кластер Pd_3 (I, реакционный путь A на рисунке 33) и кластер Pd_3 с одним 1,3-диметилимидазолиденовым лигандом (**Xa**, реакционный путь B на рисунке 33). В качестве модельной реакции рассмотрено присоединение молекулы водорода к молекуле ацетилена $H_2 + HC \equiv CH \rightarrow H_2C = CH_2$.

Гидрирование ацетилена включает в себя три стадии (рисунок 33): окислительного присоединения молекулярного водорода к палладиевому кластеру $(I \rightarrow IVa)$ для пути A и $Xa \rightarrow XIIIa$ для пути B); син-присоединения ацетилена $(Va \rightarrow VIIa)$ для пути A и XIV $a \rightarrow XVIa$ для пути B) и восстановительного элиминирования с образованием молекулы этилена (VIIa — IXa для пути A и XVIa→XVIIIa для пути В). Наличие IMe-лиганда в каталитической системе протекание первой стадии процесса. Энергия затрудняет активации окислительного присоединения к безлигандному кластеру ($\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{TS-III}) = 10.0$ значительно ниже данного параметра для системы Pd₃—IMe $(\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{XIa} \rightarrow \mathbf{TS-XIIa}) = 18.7$ ккал/моль). Кинетический фактор, в данном случае, согласуется с термодинамическим. Энергии первых стадий путей А и В различаются по знаку и составляют $\Delta E(\mathbf{II} \rightarrow \mathbf{IVa}) = -14.8$ и $\Delta E(\mathbf{XI} \rightarrow \mathbf{XIIIa}) = 4.3$ ккал/моль. В продукте окислительного присоединения XIIIa IMe-лиганд занимает уже концевое, а не мостиковое положение. Вариативность типа связывания ІМе с палладиевой поверхностью (концевой/мостиковый) придает каталитической системе дополнительную гибкость, снижает энергию адсорбции реагирующих субстратов и облегчает уход образовавшихся продуктов с металлической поверхности.

Стоит отметить, что присоединение молекулярного водорода в обоих случаях происходит по грани Pd—Pd, а не к одиночному атому металла. Изомерные структуры продуктов окислительного присоединения, в которых бы оба атома водорода были связаны с одним атомом палладия, не были найдены, поскольку при оптимизации геометрии происходило самопроизвольное восстановительное элиминирование с выделением молекулярного водорода. Сканирование

поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по межатомному расстоянию Н—Н соединений **II** и **XIa** показало, что минимум энергии, соответствующий продуктам присоединения к одному атому Pd, отсутствует, а вместо него наблюдается пологий уступ (рисунок 34). Аналогичным образом было установлено, что не существует продуктов окислительного присоединения по атомам Pd, непосредственно связанным с IMe-лигандом, а также по грани Pd—Pd с мостиковой группой IMe.

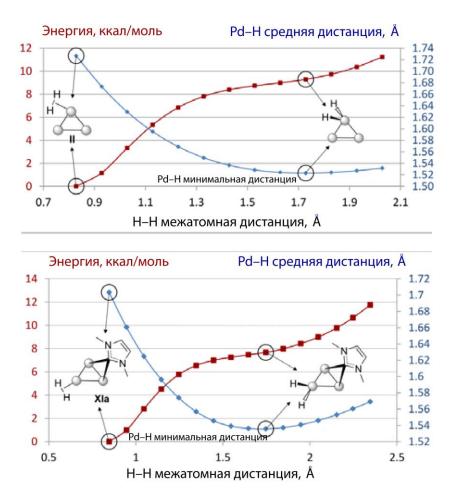


Рисунок 34. Результаты сканирования ППЭ соединений **II** (вверху) и **XIa** (внизу) по межатомному расстоянию Н—Н. Кривые зависимости потенциальной энергии наглядно демонстрируют отсутствие продуктов присоединения молекулярного водорода к одному атому Pd.

Обратная картина наблюдается при анализе оставшихся двух стадий гидрирования. *Син*-присоединение ацетилена и восстановительное элиминирование протекают значительно легче по пути В ($\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{XIVa} \rightarrow \mathbf{TS}$ -

XVa) = 9.9 и (ΔE^{\ddagger} (**XVIa** \rightarrow **TS-XVIIa**) = 12.3 ккал/моль). Потенциальные барьеры данных стадий пути A намного выше и составляют 26.9 и 21.6 ккал/моль соответственно. Стадии *син*-присоединения A и B идут аналогичным образом. Молекула ацетилена координируется в мостиковое положение к палладиевому кластеру, после чего происходит синхронное образование связи Pd—C и разрыв связи Pd—H на соседних атомах палладия. Более низкая энергия активации протекания данной стадии по пути B объясняется тем, что IMe-группа облегчает уход водорода с Pd-кластера, понижая энергию связи Pd—H. Другой вариант *син*-присоединения протекает как внедрение молекулы ацетилена по связи Pd—H, т. е. образование Pd—C и разрыв Pd—H связей протекает на одном и том же атоме палладия. Такой способ энергетически намного более затратный, а его потенциальный барьер составляет ΔE^{\ddagger} (**XVIa** \rightarrow **TS-XVIIb**) = 46.7 ккал/моль.

Было найдено по три пути протекания стадии восстановительного элиминирования для безлигандного (Рисунок 35,А) и модифицированного (Рисунок 35,Б) кластеров Pd₃. Пути различаются реакционными центрами палладиевых кластеров (процесс может идти как на одиночном атоме, так и на грани Pd—Pd) и положением реагирующих групп в переходных состояниях, которые могут быть как концевыми, так и мостиковыми. Найдены переходные состояния со следующими структурными особенностями: (і) обе реагирующие группы являются концевыми, что соответствует протеканию восстановительного элиминирования на одиночном атоме Pd (TS-VIIIc для пути A и TS-XVIIa для пути В); (іі) атом водорода находится в мостиковом положении, а винильная группа — в концевом, реакция, соответственно, идет на грани Pd—Pd (TS-VIIIa для пути A и TS-XVIIb для пути В); (iii) винильная группа занимает мостиковое положение, а атом водорода — терминальное, реакция также идет на грани металлокластера (TS-VIIIb для пути A и TS-XVIIc для пути В). Энергии рассчитанных структур различаются в пределах 4.9 (путь А) и 6.9 (путь Б) ккал/моль. Ряды устойчивости переходных состояний путей А и В не совпадают. Наиболее предпочтительным вариантом восстановительного элиминирования на модифицированном ІМелигандом кластере Pd₃ является концевой (TS-XVIIa). Наоборот, для «голой»

каталитической системы этот вариант (**TS-VIIc**) наименее выгоден. Если рассматривать варианты восстановительного элиминирования с граней Pd—Pd, то в обоих случаях структуры с мостиковым положением винильных групп имеют большую энергию (менее стабильны) по сравнению с соединениями с мостиковыми атомами водорода.

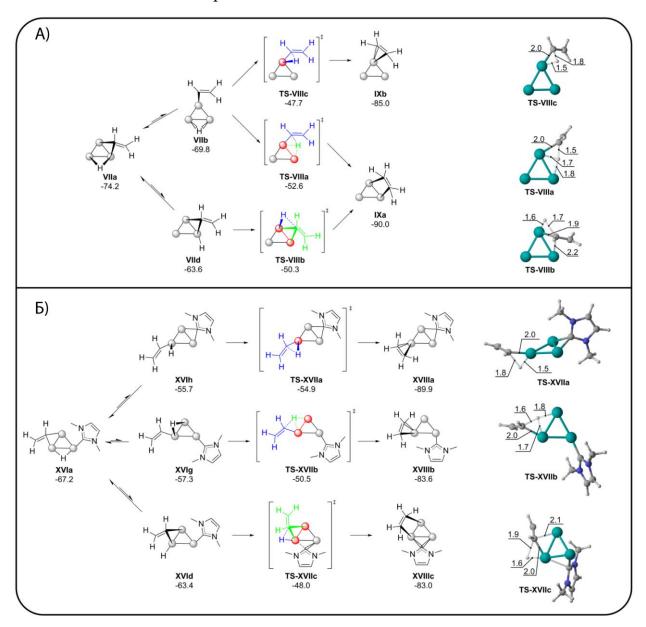


Рисунок 35. Различные пути протекания стадии восстановительного элиминирования реакции гидрирования ацетилена для безлигандной (A) и модифицированной (Б) каталитических систем. Выбранные расстояния в структурах переходных состояний приведены в ангстремах. На схемах красным цветом выделены реакционные центры палладиевых кластеров, зеленым — мостиковая реагирующая группа, синим — концевая реагирующая группа.

Снижение потенциальных барьеров последних двух стадий гидрирования при переходе от безлигандной системы к модифицированной связано как с дестабилизацией интермедиатов XIVa и XVIa, так и с более низкой энергией переходных состояний TS-XVa и TS-XVIIa. Первое, вероятно, обусловлено тем, что в составе интермедиатов XIVa и XVIa больше лигандов, находящихся в трансположении по отношению друг к другу или к другим атомам Pd. Транс-положение лигандов приводит к ослаблению их связи с металлом и общему повышению энергии системы (дестабилизации). Напротив, понижение энергии (стабилизацию) структур TS-XVa и TS-XVIIa относительно TS-VI и TS-VIII можно объяснить тем, что в составе NHC-замещенных переходных состояний нет «голых» атомов палладия.

Таким образом, пути A и B каталитического гидрирования ацетилена имеют разные лимитирующие стадии. В первом случае это *син*-присоединение ацетилена, а во втором — окислительное присоединение молекулярного водорода. При этом общая энергия активации, определяемая лимитирующей стадией, снижается при переходе от Pd₃ к Pd₃—IMe с 26.9 до 18.7 ккал/моль (таблица 10), т. е. модификация палладиевой поверхности NHC-лигандом способствует реакции гидрирования тройной связи.

Потенциальный барьер 26.9 ккал/моль для безлигандной каталитической системы согласуется с литературными данными: газофазное гидрирование ацетилена на палладиевых кластерах начинается при температуре около 50 °C [263] С другой стороны, разное соотношение эффективностей систем Pd₃/Pd₃—IMe для разных стадий реакции гидрирования наталкивает на мысль о потенциально возможном комбинированном пути. До сих пор были рассмотрены реакционные пути гидрирования ацетилена изолированно друг от друга. Хотя возможно, что в реальной реакционной смеси происходят динамические взаимопревращения безлигандной и модифицированной каталитических систем через процессы R(H)— **NHC** Комбинированный сочетания. ПУТЬ реакции также возможен металлической поверхности с достаточно редкой функционализацией NHCлигандами (рисунок 36).

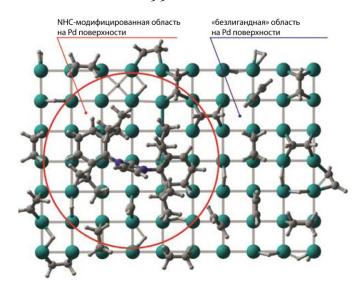


Рисунок 36. NHC-модифицированная и безлигандная области палладиевой поверхности каталитически активной гетерогенной системы.

Присоединение молекулярного водорода может в таком случае протекать на незамещенных участках поверхности, а остальные две стадии — на модифицированных. Используемая в исследовании простая теоретическая модель не позволяет в полной мере проверить данное предположение. Однако с помощью расчета термодинамики и кинетики процессов Н—NHC сочетания/(присоединения к металлической поверхности) можно оценить легкость протекания процессов трансформации каталитической системы по сравнению с целевой реакцией гидрирования.

Таблица 10. Потенциальные барьеры ΔE^{\ddagger} отдельных стадий реакции гидрирования ацетилена.

| Статия | Катализатор | | |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|--|
| Стадия | Pd ₃ | Pd ₃ —IMe | |
| Окислительное присоединение Н2 | 10.0 ккал/моль | 18.7 ккал/моль | |
| Син-присоединение ацетилена | 26.9 ккал/моль | 9.9 ккал/моль | |
| Восстановительное элиминирование | 21.6 ккал/моль | 12.3 ккал/моль | |

На рисунке 37 приведены пути трансформации каталитической системы между безлигандной и модифицированной формами на различных стадиях реакции гидрирования. На начальном этапе присоединения молекулярного водорода к

палладиевому кластеру переход между реакционными путями А и Б может происходить за счет присоединения азолиевого катиона к металлической поверхности (Рисунок 37, A).

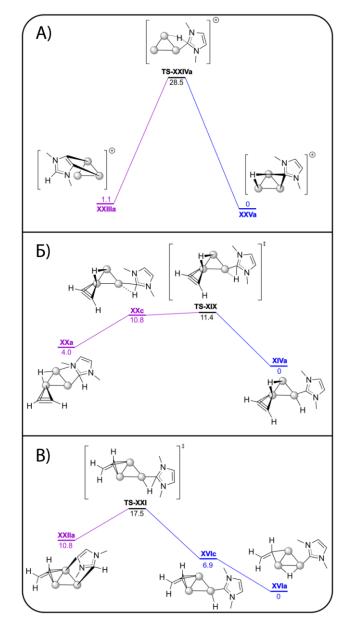


Рисунок 37. Побочные процессы H-NHC сочетания, протекающие на стадиях: (А) окислительного присоединения; (Б) *син*-присоединения ацетилена; (В) восстановительного элиминирования каталитического цикла реакции гидрирования. Для каждой отдельной стадии за ноль принята энергия наиболее стабильной структуры.

Потенциальный барьер данного процесса составляет $\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{XXIIIa} \rightarrow \mathbf{TS} - \mathbf{XXIVa}) = 27.4$ ккал/моль и может преодолеваться при небольшом нагреве. Однако

присоединение молекулярного водорода на порядки более быстрая реакция (соответствующие энергии активации см. в таблице 10), поэтому переходы между каталитическими циклами на первой стадии гидрирования маловероятны.

В качестве трансформации каталитической системы на второй и третьей стадии гидрирования рассматривались реакции Н—NHC сочетания, протекающие в интермедиатах пути В (Рисунок 38, Б и Г). Оба перехода имеют низкие энергии активации ($\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{XIVa} \rightarrow \mathbf{TS-XIX}) = 11.4$ и $\Delta E^{\ddagger}(\mathbf{XVIa} \rightarrow \mathbf{TS-XXI}) = 17.5$) и могут легко протекать при комнатной температуре. С другой стороны, потенциальные барьеры двух последних стадий гидрирования для системы Pd_3 —IMe имеют более низкие значения 9.9 и 12.3 ккал/моль. На основе полученных данных можно заключить, что NHC-замещенные палладиевые наночастицы могут в ходе реакции превращаться в безлигандные системы (кинетический запрет на подобные превращения отсутствует), однако эти процессы менее предпочтительны по сравнению с целевой реакцией. Безлигандные палладиевые наночастицы в условиях гидрирования активно превращаются в NHC-модифицированные каталитические системы путем присоединения азолиевых солей, при условии наличия в наночастицах доступной поверхности, состоящей из атомов палладия в нулевой степени окисления.

Таким образом, проведено систематическое исследование эволюции каталитической системы Pd/NHC в реакции трансферного гидрирования. Соединения, содержащие связи Pd-NHC, быстро превращаются в безлигандные комплексы, а затем агрегируют с образованием наночастиц палладия по ходу реакции. NHC-лиганды превращаются в соли азолия [NHC-H]⁺[X]⁻ и азолоны NHC=O. Исчезновение молекулярных комплексов палладия не приводит к остановке реакции: гидрирование продолжается на наночастицах палладия. Анализ наночастиц с помощью электронной микроскопии подтвердил наличие в их составе атомов палладия. РФЭС показал, что поверхность наночастиц модифицирована NHC-лигандами. Температурный фактор играет важную роль в реакции трансферного гидрирования, так как он определяет структуру образующихся Pd NPs. Наночастицы, состоящие из каталитически активных атомов Pd⁰, образуются

при высоких температурах (100 °C и выше). Неактивные наночастицы, состоящие из атомов Pd^{II}, образуются при более низких температурах (25–75 °C). Однако реакцию можно проводить в мягких условиях с предварительной активацией предкатализатора. Проведенное квантово-химическое моделирование показало, что NHC-модификация кластеров Pd приводит к увеличению скорости лимитирующей стадии гидрирования, но снижает энергию активации реакции.

2.3 Исследование перехода между наноразмерной и молекулярной системой на примере активации связи CH₃–NHC, катализируемой наночастицами палладия

Множество исследований описывают молекулярно-наноразмерное преобразование, в котором R-NHC сочетание генерирует Pd-центры, подверженные агломерации (стрелка A на схеме 27). Азолиевые соли, образующиеся в результате R-NHC сочетания, действуют как эффективные стабилизаторы NPs/коллоидных систем (см. обзор литературы).

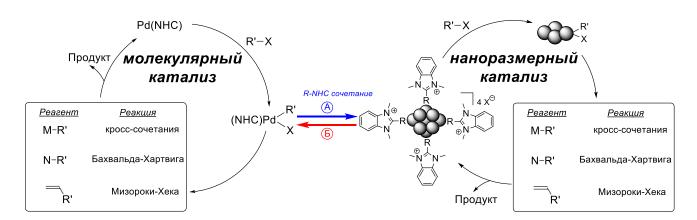


Схема 27. Прямой молекулярно-наноразмерный и обратный нано-молекулярный переходы активных частиц в M/NHC катализе.

Однако, до выполнения настоящей работы не было свидетельств прямых наноразмерно-молекулярных переходов с участием соединений R-NHC⁺X⁻ (стрелка Б на схеме 27). Обратный процесс может быть рассмотрен с точки зрения активации C-C связи и вымывания молекулярных комплексов из наночастиц.

Эффект вымывания является существенным при использовании фосфиновых комплексов Pd [76], особенно в присутствии органических галогенидов, чтобы облегчить образование R-Pd-X частиц и удалить атомы Pd с поверхности наночастиц [264]. Механистические изменения, металлическое загрязнение и вопросы устойчивости являются важными факторами, которые следует учитывать в случае вымывания [265, 266].

Таким образом, возможность обратимости R-NHC сочетания может быть связана с определенным типом вымывания, сопровождающимся разрывом связи С-С в присутствии металла (стрелка В на схеме 27). Этот гипотетический процесс, с должными уточнениями, может быть чрезвычайно полезен при разработке каталитических систем M/NHC, но из-за общих соображений (высокие энергии активации С-С окислительного присоединения) этот процесс не может рассматриваться как очень вероятный.

Экспериментальное исследование разрыва C-C связи в продукте R-NHC сочетания было осуществлено в соответствии со схемой 28. В растворе ДМФА ацетат палладия подвергается химическому восстановлению, что приводит к образованию металлических кластеров и наночастиц. При добавлении азолиевой соли R-NHC+X- к системе, частицы металла стабилизируются от агломерации и осаждения. Было предположено, что NHC-лигированные Pd NPs могут быть подвержены превращению в молекулярный палладиевый комплекс R-Pd-NHC после разрыва С-С связи. Этот комплекс может быть перехвачен реакцией с органическими галогенидами R'-X, что приводит к образованию другого продукта. Стоит отметить, что полученная азолиевая соль R'-NHC+X- также может выступать в качестве стабилизатора для Pd NPs. Действительно, без разрыва C-C связи в исходной азолиевой соли R-NHC⁺X⁻ образование R'-NHC⁺X⁻ продукта реакции (другая азолиевая соль) будет невозможно. Таким образом, его формирование предполагает возможность разрыва R-NHC связи кластерами Pd (схема 28). Являясь ключевым шагом к нано-молекулярному превращению исследуемой системы в каталитических условиях, эта модель реакции – процесс, обратный R-NHC сочетанию (схема 27, Б).

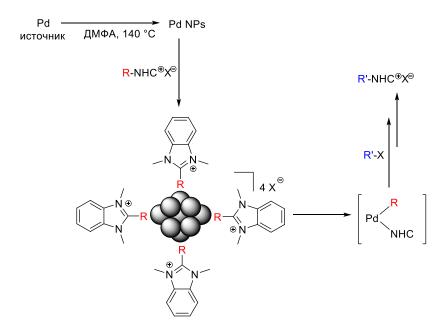


Схема 28. Схема реакции, используемая для изучения разрыва связи С-С в системе R-NHC/Pd.

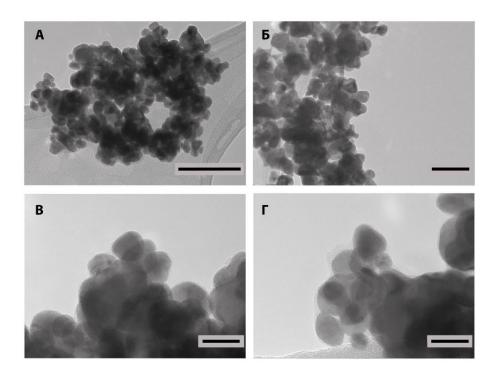


Рисунок 38. ПЭМ-изображения наночастиц Pd, образующихся из Pd(OAc)₂ в ДМФА при 140 °C. Масштабные линейки -100 нм для (A), 50 нм для (Б), 20 нм для (В) и (Γ).

Формирование наночастиц палладия из ацетата палладия в ДМФА было описано ранее [267, 268, 269]. Данная реакцию была проведена для характеризации Pd NPs в ДМФА перед их использованием в эксперименте (рисунок 38). Образцы были подготовлены нагреванием раствора Pd(OAc)₂ в ДМФА в течение 1 ч при 140 °C. Согласно ПЭМ-изображениям, Pd NPs эффективно формируются в этих условиях. Изображения с большим увеличением (рисунок 38, В и Г) позволяют различить перекрывание атомных слоев в наночастицах палладия.

В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие Мезамещенного исходного соединения **7a** с йодбензолом в присутствии эквимолярного количества палладия из разных источников (схема 29).

Схема 29. Модельная реакция, используемая для изучения взаимодействий соединений R-NHC с Pd методами масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии, а также расчетные энергии связи.

В изучаемой реакции происходило образование Ph-замещенного продукта **8a** (схема 29). Относительно конечных продуктов, расчеты показывают, что энергия диссоциации связи NHC-Ph на 13.3 ккал/моль больше по сравнению с энергией диссоциации связи NHC-Me (схема 29). Формирование целевого продукта, 1,3-диметил-2-фенил-1*H*-бензимидазолия иодида (**8a**), было подтверждено по (+)ИЭР-МС (рисунок 39). Интенсивности сигналов катионов азолиевых солей **7a** и **8a** (*m/z*

161 и *m/z* 223 соответственно) были измерены в момент начала реакции и через 24 ч. В начале реакции никаких следов продукта не было обнаружено для всех изученных систем, за исключением возможности формирования **8a** в источнике ионизации масс-спектрометра. Максимальная интенсивность сигнала **8a** была достигнута в реакции с Pd(OAc)₂. Следует отметить, что использование триэтиламина в качестве основания подавляло образование сигнала с *m/z* 223 во всех случаях.

Количественная идентификация продукта реакции по ЯМР была проведена для трех наиболее эффективных систем, выбранных на основании результатов масс-спектрометрии: Pd(OAc)₂, Pd(OAc)₂/PPh₃ и Pd(acac)₂. Во всех трех случаях спектры ¹Н ЯМР, зарегистрированные через 24 ч, содержали новый сигнал в области сильного поля при δ 3,89 м.д. (рисунок 40). Этот сигнал соответствует N-Ме группам Рh-замещенной азолиевой соли 8а. Контрольные эксперименты подтвердили участие Pd в реакции, поскольку в отсутствии Pd соответствующего превращения не наблюдалось.

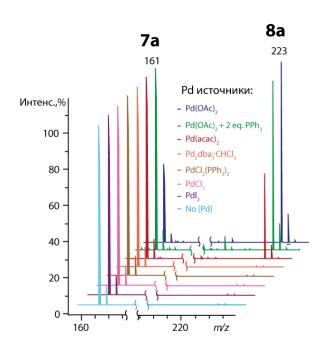


Рисунок 39. Нормализованные масс-спектры реакционных смесей с различными источниками Pd через 24 ч (0,1 ммоль **7a**, 0,2 ммоль PhI, 1 экв. [Pd], ДМ Φ A, 140 °C).

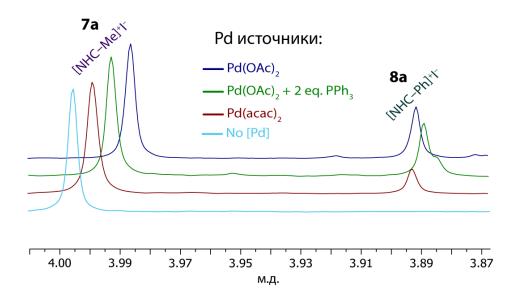


Рисунок 40. ¹Н-ЯМР спектры реакционных смесей с различными источниками Pd через 24 ч (0,1 ммоль **7a**, 0,2 ммоль PhI, 1 экв. [Pd], ДМФА, 140 °C).

Кинетика R–NHC обмена была изучена с помощью 1H ЯМР мониторинга (рисунок 41) с использованием $Pd(OAc)_2$ в качестве источника палладия.

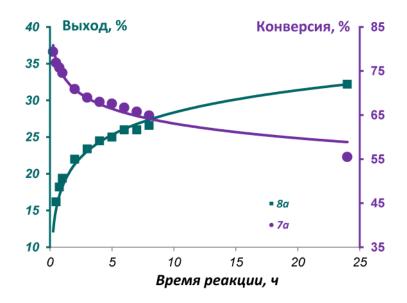


Рисунок 41. 1 Н-ЯМР мониторинг R, R'-NHC сочетания (7**a**, PhI, 1 экв. Pd(OAc)₂, ДМФА, 140 $^{\circ}$ C).

Через 1 ч после начала реакции выход **8a** составил около 20 % при 25 % конверсии исходного **7a**. Спустя 24 ч выход продукта достиг плато в 31 %, тогда

как конверсия **7а** в этот момент была близка к 44 %, что свидетельствует о протекании побочных реакций, на которые также расходуется азолиевая соль. При этом толуол, метилиодид, и бифенил (продукт гомосочетания йодбензола) были обнаружены в реакционной смеси методом ГХ-МС. Продукт **8а** был выделен из смеси с выходом 20 % колоночной хроматографией. Кинетические кривые, построенные на основе экспериментальных данных в координатах C = f(t), I/C = f(t) и $I/C^2 = f(t)$ являются нелинейными.

Таким образом, предполагаемая возможность замещения метильной группы на атоме углерода во втором положении бензимидазолиевого кольца на фенильную группу подтверждена экспериментально. Это доказывает, что С-С связь в R-NHC молекулярном каркасе может быть разрушена в присутствии наночастиц Pd.

| Таблица 11 . R-NHC сочетание | е, происходящее в различн | ных условиях. |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------|
|-------------------------------------|---------------------------|---------------|

| № п/п | Варьируемый параметр | | ИЭР(+)- МС ^а 8 сигнал ^б | ¹ Н-ЯМР Выход 8 ⁶ , % |
|-----------------|-------------------------------|--|--|---|
| 1 | ArX | (p-OMe)C ₆ H ₄ I | высокий | 44 |
| 2 | | $(p-NO_2)C_6H_4I$ | малый | 12 |
| 3 | | PhBr | высокий | 16 |
| 4 | | PhCl | следы | 0 |
| 5 | Соотношение 7а | 1:1 | высокий | 43 |
| 6 | к PhI | 1:2 | высокий | 31 |
| 7 | Загрузка Pd(OAc) ₂ | 5 мол. % | следы | <1 |
| 8 | | 10 мол. % | следы | 1 |
| 9 | | 50 мол. % | средний | 20 |
| 10 | Азолиевая соль | 76 | средний | 56 |
| 11 | | 7в | средний | 34 |

(+)ИЭР-МС, I = I [NHC-Ph]⁺/I [NHC-Me]⁺, где 0,1 < I < 0,3 –малый, 0,3 < I < 0,5 – средний, I > 1 –высокий; ⁶ после 24-часового нагрева; I – интенсивность сигнала в (+)ИЭР-МС спектре.

Обратимость R-NHC сочетания была оценена для ряда условий (таблица 11), и можно отметить следующие закономерности. Использование арилгалогенидов с электронодонорными заместителями способствует образованию целевого

продукта (таблица 11, № 1), тогда как использование арилгалогенидов с электроноакцепторными заместителями замедляет процесс (таблица 11, № 2). Наблюдаемые выходы коррелируют с параметрами Гаммета. Использование арилбромидов приводит к снижению выхода 8а (таблица 11, № 3), тогда как неактивированные арилхлориды вообще не вступают в реакцию R-NHC обмена (таблица 11, № 4). Соотношение исходных реагентов не оказывает значительного влияния на реакцию (таблица 11, № 5 и 6). Снижение загрузки палладия приводит к существенному уменьшению выхода конечного продукта (таблица 11, № 7–9). Обратимому R-NHC сочетанию также подвержены соли имидазолия с объемными заместителями на азоте, например, 1,3-димезитил-2-метил-1*H*-имидазолия иодид (76) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1*H*-имидазолия иодид (7в) (таблица 11, № 10 и 11).

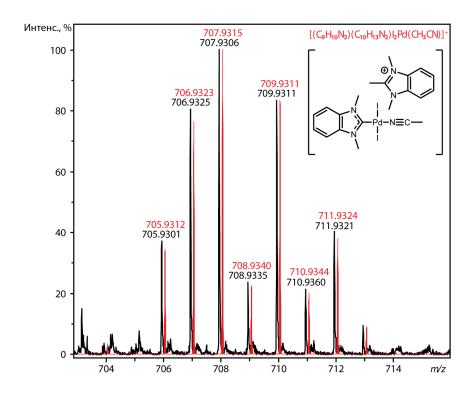


Рисунок 42. ИЭР(+)-МС-спектр обнаруженного Pd-содержащего иона, образующегося в результате взаимодействия соли **7a** с Pd NPs через 10 мин (3 мкмоль **7a**; Pd NPs, полученные из 3 мкмоль Pd(OAc)₂, ДМФА, 140 °C). Экспериментальный спектр показан черным цветом, а теоретическое моделирование показано красным цветом.

Кроме того, R,R'-NHC сочетание было проведено с участием Pd NPs. Первоначально Pd-NPs были выделены в чистом виде, а затем использованы в реакции. R,R'-NHC сочетание было осуществлено с использованием предварительно синтезированных палладиевых наночастиц и 7а при тех же экспериментальных условиях (схема 29). Продукт 8а был обнаружен в реакционной смеси через 24 ч по данным (+)ИЭР-МС (*m*/*z* 223) и ¹Н ЯМР (сигнал при δ 3.89 м.д.). Реакцию также проводили с азолиевыми солями 76 и 7в, где образование соответствующих продуктов 86 и 8в было обнаружено с помощью (+)ИЭР-МС.

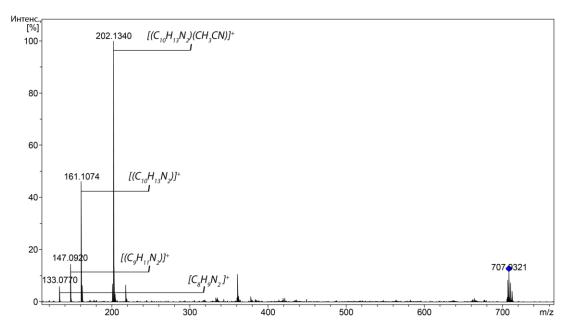


Рисунок 43. Экспериментальный (+)ИЭР-МС² (CID) спектр $[(C_9H_{10}N_2)(C_{10}H_{13}N_2)I_2Pd(CH_3CN)]^+;$ энергия соударения 20 эВ

Немотря на то, что активность изолированных наночастиц может быть ниже по сравнению с наночастицами, образующимися *in situ* (может происходить частичная дезактивация и агломерация во время выделения), полученные результаты доказывают возможность протекания исследуемой реакции с участием Pd NPs.

Детальное исследование реакционной смеси с помощью (+)ИЭР-МС выявило присутствие Pd-содержащего комплекса в растворе при взаимодействии Pd NPs с 7а. Предполагаемая структура включает два фрагмента NHC-лиганда и один атом

Pd. Число атомов Pd можно четко определить с помощью моделирования изотопного распределения (рисунок 42), а присутствие NHC-лигандов было подтверждено MS^2 экспериментом (рисунок 43).

Возможная структура иона была предложена в соответствии с квантовохимическим моделированием и представлена на рисунке 44. Согласно DFTс *m/z* 707.93 и предполагаемой формулой [(BIMe)(Meрасчетам, ИОН BIMe) $I_2Pd(CH_3CN)]^+$) имеет квадратную конфигурацию. Ме-NHC фрагмент не склонен к какой-либо специфической л-координации с палладиевым ядром, а преимущественно электростатической вместо ЭТОГО имеет тенденцию к координации с одним из атомов йода со значительной энергией в 21.2 ккал/моль. Образование октаэдрического комплекса посредством окислительного присоединения R-NHC гораздо менее вероятно вследствие значительной энергии такого перехода, составляющей 65.0 ккал/моль.

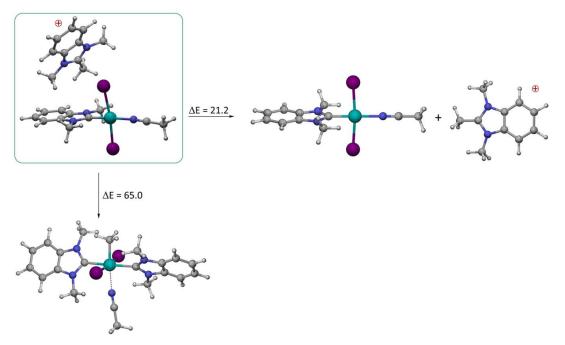


Рисунок 44. Молекулярная структура возможного изомера для иона с m/z 707.93; PBE1PBE/6-311G(d)&def2TZVP D3BJ.

Появление фрагмента Pd-NHC в одноядерном металлическом комплексе служит доказательством разрыва связи C-C в соли **7a** под действием Pd NPs. Эти

данные дополнительно подтверждают гипотезу, показанную на схеме 27, Б. Обнаруженный процесс является первым примером вымывания металла из Pd NPs, под действием NHC-лиганда.

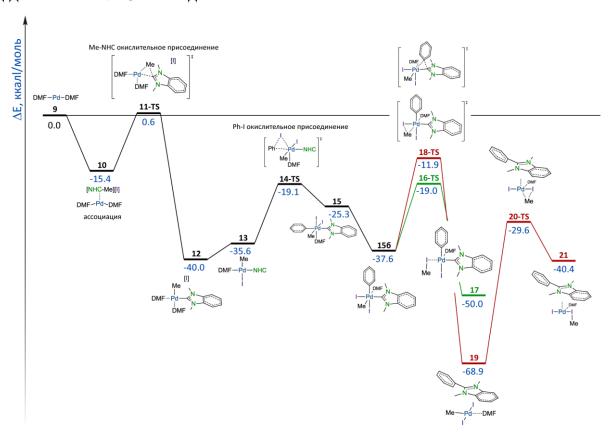


Рисунок 45. Расчетный профиль потенциальной энергии обратимой реакции R-NHC сочетания (PBE1PBE/6-311G(d) и def2TZVP D3BJ)

Для лучшего понимания механизма реакция, была рассчитана поверхность потенциальной энергии изучаемой системы. Механизм процесса, происходящего в результате обмена органическими заместителями на карбеновом углероде, был проанализирован в PBE1PBE/6-311G (d) & def2TZVP D3BJ уровне. Поскольку ацетат палладия неизбежно восстанавливается под действием ДМФА, Pd(0) частицы 9 были выбраны в качестве отправной точки (рисунок 45). Комплекс 9 координирует исходную азолиевую соль 7а и образует предреакционный комплекс **10**. Эта стадия является экзотермической ($\Delta E_{9\to 10} = -15.4$ ккал/моль), хотя иодидион остается во внешней сфере комплекса и не координируется напрямую с атомом палладия (рисунок 45). Следующая стадия окислительного присоединения азолиевой проходит через переходное состояние 11-TS, соли является

экзотермической ($\Delta E_{10\to 12} = -24.6$ ккал/моль) и имеет низкую энергию активации ($\Delta E_{10\to 11\text{-TS}}^{\ddagger} = 16.0$ ккал/моль). В продукте **12** координационная сфера атома палладия содержит метильную группу, NHC-лиганд и две молекулы ДМФА, тогда как иодид-ион находится во внешней сфере и координируется одной H-связью с формамидным атомом водорода ДМФА.

Последующая перегруппировка комплекса 12, связанная с удалением одной молекулы ДМФА и переносом иодид-иона в координационную сферу палладия, сопровождается небольшим увеличением энергии $\Delta E_{12\rightarrow13}=4.4$ ккал/моль. Следующим этапом является окислительное присоединение арилгалогенида (PhI) через переходное состояние 14-TS, приводящее к образованию октаэдрического комплекса Pd(IV) 15. Энергия активации для этой стадии, $\Delta E^{\ddagger}_{13\rightarrow14\text{-TS}}=16.5$ ккал/моль, аналогична энергии активации для первого окислительного присоединения азолиевой соли. В скрининге на самый стабильный изомер комплекса 15, изомер с фенильной группой и NHC-лигандом в *транс*-положении оказался относительно нестабильным; он подвергается перегруппировке в значительно более стабильный комплекс 156 с фенильной группой и NHC-лигандом в *цис*-положении (рисунок 45).

Дальнейшее преобразование может идти по одному из двух каналов. Первым из них является восстановительное элиминирование молекулы MeI через переходное состояние **16-TS** с энергией активации $\Delta E^{\ddagger}_{156 \to 16\text{-TS}} = 18.6$ ккал/моль. Переходное состояние **16-TS** способствует переносу метильной группы от палладия к йоду, тогда как молекула ДМФА, по существу, теряет свою связь с атомом металла. Комплекс **17**, образование которого является экзотермическим ($\Delta E_{156 \to 17} = -12.4$ ккал/моль), имеет плоско квадратную геометрию с молекулой MeI, координированной к металлу.

Альтернативный канал реакции, Ph-NHC сочетание, включает переходное состояние **18-TS** с энергией активации $\Delta E^{\ddagger}_{156 \to 18\text{-TS}} = 25.7$ ккал/моль, что приводит к продукту **19**, где Ph-NHC фрагмент отделен от атома металла. Образование комплекса **19** является сильно экзотермическим ($\Delta E_{156 \to 19} = -31.3$ ккал/моль). Следует принимать во внимание, что последующее элиминирование молекулы MeI

кинетически неблагоприятно ($\Delta E^{\ddagger}_{19\to 20\text{-TS}} = 39.3$ ккал/моль). Несмотря на то, что в продуктах 17 и 19 атом палладия находится в подобном плоско-квадратном окружении лигандов (органический заместитель, два атома йода и нейтральная молекула лиганда: NHC в 17 или ДМФА в 19) энергия комплекса 19 на 18.9 ккал/моль ниже энергии комплекса 17. Таким образом, допуская образование комплекса Pd (IV) в качестве ключевого интермедиата, можно предположить, что оба процесса, элиминирование MeI и Ph-NHC сочетание, в принципе возможны. Образование MeI возможно при более низких температурах, но включает формирование менее выгодного интермедиата, тогда как Ph-NHC сочетание требует более высоких температур, но приводит к наиболее стабильному продукту реакции в исследуемой системе (19).

Конечно, теоретическое исследование представляет собой лишь модель металлического центра и предполагает определенные упрощения. Реальная экспериментальная система гораздо сложнее (структура металлического центра, коллоидная организация и др.). Тем не менее, несмотря на модельный характер, выполненные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Вычислительное моделирование обеспечивает рациональный путь для R,R'-NHC обменного процесса. Важно отметить, что вычисленная поверхность потенциальной энергии была подтверждена экспериментально и соответствует образованию MeI, наблюдаемому в реакции.

Таким образом, в результате исследования было доказано, что R-NHC сочетание, сопровождающееся превращением молекулярной каталитической системы в наноразмерную каталитическую систему, является обратимым в палладий-катализируемых реакциях с участием N-гетероциклических карбеновых лигандов. С учетом первостепенной важности данного процесса для области дизайна катализатора, возможность разрыва связи С-С в продуктах R-NHC сочетания была тщательно изучена с целью выявления уникальной особенности данной трансформации.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Инструментальные и методические аспекты

 1 Н и 13 С{ 1 Н} спектры ЯМР были зарегистрированы на приборах Bruker Fourier 300HD на частоте 300 МГц для 1 Н канала и 75 МГц для 13 С канала, Bruker Avance 400 на частоте 400 МГц для 1 Н канала и 100 МГц для 13 С канала). Двумерные корреляционные спектры были зарегистрированы на приборе Bruker Avance 600 на частоте 600 МГц для 1 Н канала. Химические сдвиги для ядер 1 Н и 13 С приведены в м.д. относительно остаточного пика растворителя для протонных спектров (δ 2.75 м.д., δ 2.92 м.д., δ 8.03 м.д. для ДМФА- d_7 , δ 2.50 м.д. для ДМСО- d_6 , δ 5.32 для CD $_2$ Cl $_2$, δ 3.31 для МеОН- d_4) и для углеродных спектров (δ 163.2 м.д., δ 34.9 м.д., δ 29.8 м.д. для ДМФА- d_7 , δ 39.5 м.д. для ДМСО- d_6 , δ 53.84 для CD $_2$ Cl $_2$, δ 49.0 для МеОН- d_4).

ГХ-МС анализ был проведен на газовом хроматографе Agilent 7890 с массселективным детектором Agilent 5970. Измерения были выполнены в режиме с
диапазоном сканирования от m/z 80 до m/z 300, энергией ионизации, установленной
на 70 эВ, температурой источника, установленной на 230 °С и температурой
трансферного капилляра, установленной на 300 °С. Разделение было проведено на
капиллярной колонке Agilent HP-5MS ((5% фенил)-метилполисилоксан, длина 30
м; внутренний диаметр 250 мкм; толщина слоя 0,25 мкм) с использованием гелия в
качестве газа-носителя (марка 5.0, НИИ КМ) при расходе 0,5 мл/мин.
Температурная программа была запущена при 40 °С и выдержана в течение 3 мин,
затем увеличена со скоростью 5 °С/мин до 60 °С, а затем увеличена со скоростью
25 °С/мин до 160 °С и выдержана в течение 1 мин. Температура испарителя,
который работал в режиме деления потока при соотношении 15:1 с объемом ввода
пробы 10 мкл, была установлена на 300 °С. Спектры были обработаны с помощью
программного пакета Bruker Data Analysis 4.0 с базой данных спектров NIST 14.

Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на тандемном квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре высокого рахрешения Bruker maXis с источником ионизации электрораспылением. Измерения проводились в положительном режиме, потенциал на капилляре 4,5 кВ, диапазон сканирования

m/z 100-1200. Внешняя калибровка проводилась с использованием низко-концентрированного раствора калибровочной смеси (Agilent Technologies). Прямой ввод был использован для всех анализируемых растворов в MeCN при скорости потока 5 мкл/мин. Азот был использован в качестве распыляющего газа при давлении 1 бар и в качестве осущающего газа при расходе 4,0 л/мин и температуре 200 °C. Азот (класс 6.0, НИИ КМ) использован в качестве столкновительного газа для экспериментов МС². Спектр МС² был получен при 0,08 Гц, ширина области изоляции исследуемого иона 7 Да. Энергия соударения была установлена в диапазоне 20-45 эВ, данные регистрировались в течение 1 мин в диапазоне *m/z* 100-1500. Все записанные спектры были обработаны с помощью программного пакета Bruker Data Analysis 4.0.

Для IRIS-экспериментов ионы были сгенерированы ионизацией электрораспылением в масс-спектрометре с квадрупольной ионной ловушкой (Bruker Amazon Speed), модифицированной для экспериментов по лазерной инфракрасной спектроскопии непосредственно внутри ионной ловушки. ИКспектры были получены с помощью лазера на свободных электронах FELIX (Неймеген, Нидерланды) в гармоническом режиме 600–1900 см⁻¹ с энергией импульса до 150 мДж.

ОФ-ВЭЖХ-МС анализ был проводен с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1200, оснащенного обращенно-фазовой колонкой Zorbax SB-C18, Agilent Technologies ($50 \times 4.6 \text{ мм}$), термостатированной при 30 °C, проточным диодно-матричным детектором (190 - 600 нм) и МС-детектором Bruker maXis.

Измерения методами СЭМ и ЭДС были проведены на электронном микроскопе Hitachi SU8000 с полевой эмиссией, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем отрезке 15 мм. ПЭМ измерения были проведены на приборе Hitachi HT7700. Изображения были получены в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на установке ESCA синхротронной станции NanoPES (источник синхротронного излучения

Национального исследовательского центра Курчатовского института), оснащенной полусферическим анализатором энергии электронов высокого разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматическим Al рентгеновским источником (энергия возбуждения 1486.61 эВ, $\Delta E = 0.2$ эВ).

Рентгеноструктурный анализ проводился в экспериментальной станции источника синхротронного излучения «Белок» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, Россия) с использованием Rayonix SX165 CCD детектора. Изображение было получено с использованием диапазона колебаний 1,0° и скорректировано на поглощение с помощью программы Scala. были проиндексированы, интегрированы и масштабированы Данные использованием утилиты *iMOSFLM* в программе ССР4. Структура соединения 5 определена прямым методом и скорректирована полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с анизотропным смещением параметров для неводородных атомов. Все атомы водорода помещены в расчетные положения и скорректированы в модели с фиксированными параметрами изотропного смещения $(U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C))$ для CH_3 -групп и $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ для других групп). Все расчеты были проведены в программе *SHELXTL*.

Все синтетические процедуры были проведены в атмосфере аргона с использованием стандартного оборудования Шленка. Сухие растворители были использованы для всех операций. Колоночная хроматография была проведена на SiO_2 (Kieselgel 60, 40-63 мкм) и Al_2O_3 (Брокманн II, нейтр.). Стеклянную посуду сушили при $120\,^{\circ}$ С в сушильном шкафу не менее $3\,$ ч.

[1,3-Диметилбензимидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дииодид (4a), [1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) [1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2дихлорид (46),илиден](пиридин)палладия(II) дибромид (4B),[1,3-бис(2,6диизопропилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дииодид (4г), [1,3бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дихлорид [1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) (4д),дибромид (4e),[1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2илиден](пиридин)палладия(II) дииодид (**4ж**), [1,3-диизопропилбензимидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дибромид (**43**), 1,2,3-триметил-1H-бензимидазол-3-иодид [270], 1,3-диметил-2-фенил-1*H*-бензимидазолия иодид [271], 1,3-димезитил-2-метил-1*H*-имидазолия иодид [272], 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-метил-1*H*-имидазолия иодид [272] и 1,3-диметил-1*H*-бензимидазолия иодид [273] были синтезированы по литературным методикам. Все остальные химические вещества были получены из коммерческих источников.

Реагенты, продукты, интермедиаты и переходные состояния были полностью оптимизированы методом PBE1PBE [274, 275] с базисным набором 6-311G(d) [276, 277] для H, C, N и O и def2TZVP [278] для Pd и I. Дисперсия была учтена с использованием эмпирической поправки Grimme D3BJ [279, 280].

Для всех оптимизированных молекул рассчитаны спектры колебания, чтобы определить типы стационарных точек на поверхности потенциальной энергии. Все расчеты выполнены в программном обеспечении Gaussian 16 [281].

3.2 Методики проведения экспериментов и синтетические процедуры

3.2.1 Исследование синтетического потенциала реакции Мизороки-Хека, катализируемой ионным комплексом

В сухую пробирку Шленка, оборудованную магнитной мешалкой и наполненную аргоном, были загружены галогенид (2×10^{-4} моль), олефин ($2,4 \times 10^{-4}$ моль), K_2CO_3 (44,2 мг, $3,2 \times 10^{-4}$ моль), четвертичная аммониевая соль (2×10^{-4} моль; ТБАБ для арилиодидов, ТБАХ для арилбромидов и хлоридов) и добавлен ионный палладиевый прекатализатор ($5,0 \times 10^{-4}$ М, $2,0 \times 10^{-6}$ моль, 1 мол. %) в 4 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при 100 °C в течение 24 ч в атмосфере аргона. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и анализировали с помощью 1 Н-ЯМР и ГХ-МС.

(E)-4-(3-бутокси-3-оксопроп-1-ен-1-ил)бензолсульфонат натрия (33).

В сухую пробирку Шленка, снабженную магнитной мешалкой наполненную 4-йодбензолсульфонатом натрия (61,1 мг, 2×10^{-4} моль), бутилакрилатом (30,8 мг, 2.4×10^{-4} моль), K_2CO_3 (44,2 мг, 3.2×10^{-4} моль), ТБАБ $(64.5 \text{ мг}, 2 \times 10^{-4} \text{ моль})$ был добавлен ионный палладиевый прекатализатор (5.0×10^{-4}) 10^{-4} M, 2.0×10^{-6} моль, 1 мол. %) в 4 мл ДМФА. Реакционная смесь была перемешана при 100 ° С в течение 24 ч в атмосфере аргона. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и все летучие вещества удаляли под вакуумом. Твердый остаток экстрагировали CH₂Cl₂ (7 × 3 мл) до полного удаления ТБАБ. Продукт сушили под вакуумом (примерно 5 × 10⁻⁵ бар) с получением белого твердого вещества без дополнительной очистки; выход 90 % (56 мг). 1 H-ЯМР (300 МГц, MeOH-d₄) δ , м.д.: 7.86 (д, J = 8.3 Гц, 1H), 7.73-7.66 (м, 3H), 6.60 (д, $J = 16.1 \Gamma \mu$, 1H), 4.23-4.19 (т, $J = 6.6 \Gamma \mu$, 2H), 1.75-1.65 (квинт, J = 7.0 Γ ц, 2H), 1.52-1.39 (сек., J = 7.5 Γ ц, 2H), 1.00-0.96 (т, J = 7.4 Γ ц, 3H). 13 С{ 1 H}-ЯМР (75 МГц, МеОН-d₄) δ, м.д.: 168.4, 147.8, 144.8, 137.5, 129.1, 127.6, 120.6, 65.6, 31.9, 20.2, 14.0. (–)ИЭР-МС (ТОF): $[M-Na]^-$ вычислено для $[C_{13}H_{15}O_5S]^-$ m/z 283.0646, найдено m/z 283.0644 ($\Delta = 0.7$ м.д.).

(E)-3-(1,2-дигидроаценафтилен-5-ил)бутилакрилат (3π) .

В сухую пробирку Шленка, оборудованную магнитной мешалкой и наполненную 5-бром-1,2-дигидроаценафтиленом (46,6 мг, 2×10^{-4} моль), бутилакрилатом (30,8 мг, $2,4 \times 10^{-4}$ моль), K_2CO_3 (44,2 мг, $3,2 \times 10^{-4}$ моль), ТБАХ (55,6 мг, 2×10^{-4} моль) был добавлен ионный палладиевый прекатализатор (5,0 × 10^{-4} М, $2,0 \times 10^{-6}$ моль, 1 мол. %) в 4 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при 100 °C в течение 24 ч в атмосфере аргона. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры; все летучие соединения удаляли под вакуумом, и остаток растворяли в Et_2O (3 × 10 мл). Органический слой отделяли и сушили над безводным MgSO₄. Растворитель удаляли под вакуумом и полученное соединение очищали колоночной хроматографией (элюент: гексан / этилацетат = 9 : 1) на силикагеле с получением продукта в виде белого твердого вещества; выход

75 % (42 мг). 1 Н-ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 8.39 (д, J = 15.9 Гц, 1H), 7.92 (д, J = 8,4 Гц, 1H), 7.80 (д, J = 7.3 Гц, 1H), 7.57-7,52 (т, J = 7.7 Гц, 1H), 7.36-7.29 (м, 2H), 6.57 (д, J = 15.9 Гц, 1H), 4.26-4.22 (т, J = 6.7 Гц, 2H), 3.40 (м, 4H), 1.78-1.69 (квинт, J = 7.3 Гц, 2H), 1.55-1.42 (секст., J = 7.5 Гц, 2H), 1.03-0.98 (т, J = 7.3 Гц, 3H). 13 С{1H}-ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 167.5, 150.0, 147.2, 141.0, 139.9, 130.4, 129.2, 127.5, 127.4, 120.2, 119.7, 119.0, 64.7, 31.3, 30.9, 30.8, 19.7, 14.0. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М + Н]+ рассчитано для [С₁₉Н₂₁О₂]+ m/z 281.1536, найдено m/z 281.1537 (Δ = 0,4 м.д.). Элементный анализ: вычислено для С₁₉Н₂₀О₂: C, 81.38; H, 7.14; найдено: C, 81.23; H, 7.22.

3.2.2 Методика постановки реакций трансферного гидирования с участием Pd/NHC катализаторов

В сухую пробирку, снабженную магнитной мешалкой и наполненную аргоном, были добавлены 0,2 ммоль алкина (35,6 мг), 0,3 ммоль КОН (16,8 мг), 0,004 ммоль (2,6 мг) **46*** и 0,5 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали при 145 °C в течение 2 ч в атмосфере аргона. Аликвоты реакционной смеси, отобранные в разные временные интервалы, анализировали с помощью ¹Н-ЯМР, ГХ-МС, ИЭР(±)-МС.

3.2.3 Общий порядок аналитической оценки окислительного присоединения R-NHC к металлу с помощью масс-спектрометрии и ЯМР, количественное выделение продукта R-NHC сочетания (8a)

Пробирка с завинчивающейся крышкой, снабженная магнитной мешалкой, была наполнена 2-метилированной азолиевой солью (0,1 ммоль) в 500 мкл ДМФА; внутренняя часть пробирки была тщательно продута аргоном, затем был добавлен ArX (0,2 ммоль) и источник палладия (0,1 ммоль). Реакционная смесь была тщательно продута аргоном, герметично закрыта и нагрета до 140 °С при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Через 24 ч реакция была остановлена, и реакционная смесь была проанализирована с помощью масс-

спектрометрии и 1 Н ЯМР-спектроскопии. Продукт **8a** был выделен количественно из реакционной смеси методом флэш-хроматографии после упаривания растворителя. Смесь пропускали через колонку (h = 3 см, d = 2,5 см), наполненную оксидом алюминия, в режиме градиентного элюирования с использованием ДХМ-МеОН (от 100/1 до 20/1, об./об.) в качестве элюента. Чистый продукт получали в виде бесцветных кристаллов (выход 20 %). Структура **8a** была подтверждена по 1 Н-ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8.12-8.15 (м, 2H), 7.91-7.93 (м, 2H), 7.75-7.85 (м, 2H), 3.89 (c, 6H). 13 C{ 1 H}-ЯМР (25 МГц, ДМСО-26, 26, м.д.: 28. (+)ИЭР-МС: [М – I]+ рассчитано для [С $_{15}$ H $_{15}$ N $_2$]+, 28. (223.1230; найдено, 28. (+)ИЭР-МС: [М – I]+ рассчитано для вычислено для С $_{15}$ H $_{15}$ IN $_2$: С 28. 29. Найдено: С, 28. О. Найдено: С, 28. На 29.

3.2.4 Синтез [NHC-PdI₃]⁻[NHC-Ph]⁺

((1,3-диметилбензимидазолиден)трийодопалладата (II) 1,3-диметил-2фенилбензимидазолия)

В пробирку Шленка, снабженную магнитной мешалкой, загружали ди- μ -иодийододи-палладий-бис(1,3-дигидро-1,3-диметилбензимидазол-2-илиден) (50,6 мг, 0,05 ммоль) и 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолия иодид (35,4 мг, 0,1 ммоль). Закрытую септой пробирку вакуумировали и наполняли аргоном 3 раза. Сухой ДМФА (6 мл) добавляли с помощью шприца, и реакционную смесь нагревали при $100~^{\circ}$ С в течение 2 ч при непрерывном перемешивании. После этого смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 1 мл сухого ацетона и оставляли на ночь в холодильнике. Далее смесь переносили на воздухе в 50 мл колбу для упаривания с 10~ мл ацетона, растворитель удаляли при пониженном давлении, а затем сушили под вакуумом. Образовавшуюся маслянистую пленку оставили на ночь; комплекс кристаллизовался в виде ярко-оранжевых кристаллов. Выход 94~% (80,8~ мг). 1 Н-ЯМР (400,1~ МГц, CD_{2} С 1_{2}) δ , м.д.: 4.00~ (6H, с), 4.03~ (6H, с), 7.21-7.28~ (2H, м), 7.30-7.36~ (2H, м), 7.76-7.92~ (2H, м). 13 С 1 H 1 -ЯМР (100,6~ МГц, CD_{2} С 1_{2}) δ , м.д.: 174.6, 151.1, 135.8, 134.1, 132.6, 131.5, 130.7, 128.2, 122.9, 120.8, 113.8, 110.1,

35.6, 34.4. (+)ИЭР-МС (ТОF): [NHC-Ph]⁺ рассчитано для $C_{15}H_{15}N_2$ m/z 223.1230, найдено m/z 223.1235 (Δ = 2,2 ppm); (–)ИЭР-МС (ТОF): [NHC-PdI₃]⁻ вычислено для $C_9H_{10}N_2PdI_3$ m/z 632.7022, найдено m/z 632.7030 (Δ = 1,3 м.д.), Элементный анализ: вычислено для $C_{24}H_{25}I_3N_4Pd$: C, 33.65; H, 2.94; N, 6.54; найдено: C, 33.72; H, 2.85; N 6.60.

3.2.5 Синтез ¹³С-меченного [1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дихлорида (46*, Pd-IPrCl*)

В пробирку с закручивающейся крышкой в атмосфере аргона были загружены ¹³С-меченая по С2-положению азолиевая соль – хлорид 1,3-бис(2,6диизопропилфенил) имидазолия (234 мг, 0.55 ммоль), безводный K_2CO_3 (345 мг, 2.5ммоль), PdCl₂ (89 мг, 0,5 ммоль), сухой пиридин (4 мл). Полученная смесь была выдержана при 80 °C и перемешивании в течение 16 ч. После охлаждения до 20 °C реакционная смесь была разбавлена раствором хлористого метилена (5 мл) и пропущена через короткий слой силикагеля с хлористым метиленом в качестве элюента до полного смывания продукта с колонки. Растворитель был удален под вакуумом при комнатной температуре. Остаток в колбе был промыт небольшим объемом гексана (~ 5 мл), после чего образовавшийся осадок был отделен фильтрованием, промыт гексаном (5 мл) и высушен под вакуумом при 20 °С; выход 177,1 мг (55 %). ¹H-ЯМР (600 МГц, CD₂Cl₂) 8 м.д.: 8.56-8.55 (м, 2H), 7.64-7.61 (тт, *J* = 7.7 Γ ц, 1.7 Γ ц, 1H), 7.53-7.50 (м, 2H), 7.37 (д, J = 7.7 Γ ц, 4H), 7.17-7.14 (м, 4H), 3.20-3.13 (септ., J = 6.8 Гц, 4H), 1.45 (д, J = 6.6 Гц, 12H), 1.11 (д, J = 6.9 Гц, 12H). 13 С{ 1 H}-ЯМР (150 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 155.3. 151.6, 147.3, 139.7, 138.1, 135.8, 130.4, 125.6, 124.4, 29.1, 26.4, 23.4. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М - Cl]⁺ рассчитано для $[^{13}CC_{31}H_{41}N_3PdCl]^+$ m/z, 609.2060, найдено m/z, 609.2054 ($\Delta = 1,0$ м.д.). (–)ИЭР-МС (ТОF): $[M + Cl - Py]^-$ рассчитано для $[^{13}CC_{26}H_{36}N_2PdCl_3]^+$ m/z 600.1009, найдено m/z600.1021 ($\Delta = 2,0$ м.д.).

[1,3-Диметилбензимидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дийодид (4 \boldsymbol{a}). Выход 85 %. ¹H-ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 9.09-9.06 (м, 2H), 7.85-7.79 (тт, J=

7.8 Гц, 1.6 Гц, 1Н), 7.45-7.37 (м, 4Н), 7.35-7.29 (м, 2Н), 4.18 (с, 6Н). 13 С{ 1 H}-ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 154.1, 138.3, 135.5, 127.1, 125.0, 123.3, 110.2, 36.1. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М — I]⁺ рассчитано для [С₁₄H₁₅N₃PdI]⁺ m/z 457.9346, найдено m/z 457.9341 (Δ = 1,1 м.д.). (–)ИЭР-МС (ТОF): [М + I — Ру]⁻ рассчитано для [С₉H₁₀N₂PdI₃]⁺ m/z 632.7011, найдено m/z 632.7019 (Δ = 1,3 м.д.).

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден] (пиридин)палладия(II) дихлорид (46). Выход 63 %. 1 H-ЯМР (300 МГц, $CD_{2}Cl_{2}$) δ м.д.: 8.56-8.54 (м, 2H), 7.65-7.60 (тт, J=7.6 Гц, 1.6 Гц, 1H), 7.54-7.49 (м, 2H), 7.37 (д, J=7.7 Гц, 4H), 7.18-7.13 (м, 4H), 3.23-3.10 (септ., J=6.7 Гц, 4H), 1.45 (д, J=6.6 Гц, 12H), 1.11 (д, J=6.9 Гц, 12H). $^{13}C\{^{1}H\}$ -ЯМР (75 МГц, $CD_{2}Cl_{2}$) δ м.д.: 155.3. 151.6, 147.3, 139.7, 138.1, 135.8, 130.4, 125.6, 124.4, 29.1, 26.4, 23.4. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М — Cl]+ рассчитано для $[C_{32}H_{41}N_{3}PdCl]$ + m/z 608.2027 найдено m/z 608.2026 ($\Delta=0,2$ м.д.). (—)ИЭР-МС (ТОF): [М + Cl — Py]— рассчитано для $[C_{27}H_{36}N_{2}PdCl_{3}]$ + m/z 599.0976, найдено m/z 599.0990 ($\Delta=2,3$ м.д.).

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден] (пиридин)палладия(II) дибромид (46). Выход 60 %. 1 H-ЯМР (300 МГц, CD $_2$ Cl $_2$) δ м.д.: 8.54-8.49 (м, 2H), 7.63-7.51 (м, 3H), 7.38 (д, J=7.7 Гц, 4H), 7.18-7.12 (м, 2H), 3.34-3.21 (септ., J=6.9 Гц, 4H), 1.48 (д, J=6.6 Гц, 12H), 1.11 (д, J=6.8 Гц, 12H). 13 C $_1$ H $_2$ -ЯМР (75 МГц, CD $_2$ Cl $_2$) δ м.д.: 155.3, 152.8, 152.3, 147.2, 137.8, 136.1, 130.4, 125.9, 124.5, 29.3, 26.5, 23.6. (+)ИЭР-МС (ТОГ): [М — Вг $_1$ + рассчитано для [С $_{32}$ H $_{41}$ N $_3$ PdBг $_1$ + m/z 652.1519, найдено m/z 652.1505 ($\Delta=2,1$ м.д.). (-)ИЭР-МС (ТОГ): [М + Вг — Ру $_1$ - рассчитано для [С $_{27}$ H $_{36}$ N $_2$ PdBг $_3$] - m/z 730.9444, найдено m/z 730.9471 ($\Delta=3,7$ м.д.).

[1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден] (пиридин) палладия(II) дийодид (4г). Выход 51 %. 1 H-ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 8.43-8.41 (м, 2H), 7.60-7.51 (м, 3H), 7.39 (д, J=7.7 Гц, 4H), 7.24 (с, 2H), 7.16-7.11 (м, 2H), 3.48-3.35 (септ., J=6.7 Гц, 4H), 1.51 (д, J=6.6 Гц, 12H), 1.10 (д, J=6.8 Гц, 12H). 13 C{ 1 H}-ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 156.5, 153.7, 147.0, 137.6, 136.9, 130.5, 126.1, 124.7, 124.4, 29.7,

26.5, 24.1. (+)ИЭР-МС (ТОF): $[M-I]^+$ рассчитано для $[C_{32}H_{41}N_3PdI]^+$ m/z 700.1387 найдено m/z 700.1356 ($\Delta=4,4$ м.д.). (–)ИЭР-МС (ТОF): $[M+I-Py]^-$ рассчитано для $[C_{27}H_{36}N_2PdI_3]^+$ m/z 874.9052, найдено m/z 874.9066 ($\Delta=1,6$ м.д.).

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дихлорид $(4\mathfrak{d})$. Выход 71 %. 1 H-ЯМР $(300 \text{ МГц, CD}_2\text{Cl}_2)$ δ м.д.: 8.55-8.53 (м, 2H), 7.67-7.60 (тт, J=7.8 Гц, 1.6 Гц, 1H), 7.19-7.14 (м, 2H), 7.09 (с, 2H), 7.07 (с, 4H), 2.39 (с, 6H), 2.35 (с, 12H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР $(75 \text{ МГц, CD}_2\text{Cl}_2)$ δ м.д.: 152.9, 151.7, 139.5, 138.1, 136.8, 135.7, 129.4, 124.7, 124.4, 21.32, 19.3. (+)ИЭР-МС (ТОF): $[\text{M}-\text{CI}]^+$ рассчитано для $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{PdCI}]^+$ m/z 524.1086 найдено m/z 524.1084 ($\Delta=0,2$ м.д.). (-)ИЭР-МС (ТОF): $[\text{M}+\text{CI}-\text{Py}]^-$ рассчитано для $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCI}_3]^+$ m/z 515.0035, найдено m/z 515.0044 ($\Delta=1,7$ м.д.).

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дибромид (4e). Выход 64 %. 1 H-ЯМР (300 МГц, CD $_{2}$ Cl $_{2}$) δ м.д.: 8.51-8.48 (м, 2H), 7.65-7.59 (тт, J = 7.7 Гц, 1.5 Гц, 1H), 7.18-7.08 (м, 2H), 7.08 (с, 6H), 2.40 (с, 6H), 2.39 (с, 12H). 13 C $_{1}^{1}$ H $_{2}^{1}$ -ЯМР (75 МГц, CD $_{2}$ Cl $_{2}$) δ м.д.: 152.8, 152.3, 139.5, 137.9, 136.7, 135.9, 129.5, 125.1, 124.5, 21.3, 20.3. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М — Вг] $_{1}^{+}$ рассчитано для [С $_{26}$ H $_{29}$ N $_{3}$ PdBr $_{1}^{+}$ m/z 568.0578, найдено m/z 568.0562 (Δ = 2,8 м.д.). (-)ИЭР-МС (ТОF): [М + Вг — Ру] $_{1}^{-}$ рассчитано для [С $_{21}$ H $_{24}$ N $_{2}$ PdBr $_{3}$] $_{1}^{+}$ m/z 646.8514, найдено m/z 646.8505 (Δ = 1,4 м.д.).

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден](пиридин)палладия(II) дийодид (4ж). Выход 69 %. 1 H-ЯМР $(300 \text{ МГц, CD}_{2}\text{Cl}_{2})$ δ м.д.: 8.46-8.43 (м, 2H), 7.62-7.59 (тт, J=7.7 Гц, 1.5 Гц, 1H), 7.18-7.13 (м, 2H), 7.08 (с, 2H), 7.06 (с, 4H), 2.44 (с, 12H), 2.40 (с, 6H). $^{13}\text{C}\{^{1}\text{H}\}$ -ЯМР $(75 \text{ МГц, CD}_{2}\text{Cl}_{2})$ δ м.д.: 153.8, 152.5, 139.4, 137.7, 136.5, 136.4, 129.7, 125.4, 124.4, 22.2, 21.3. (+)ИЭР-МС (ТОF): $[\text{M}-\text{I}]^{+}$ рассчитано для $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_{3}\text{PdI}]^{+}$ m/z 616.0446 найдено m/z 616.0437 ($\Delta=\text{м.д.}$). (-)ИЭР-МС (ТОF): $[\text{M}+\text{I}-\text{Py}]^{-}$ рассчитано для $[\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_{2}\text{PdI}_{3}]^{+}$ m/z 790.8131 , найдено m/z 790.8133 ($\Delta=2,8 \text{ м.д.}$).

[1,3-Диизопропилбензимидазол-2-илиден] (пиридин) палладия (II) дибромид (43). Выход 72 %. 1 H-ЯМР (300 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 9.11-9.09 (м, 2H), 7.86-7.81 (тт, J=7.3 Гц, 1.5 Гц, 1H), 7.63-7.61 (м, 2H), 7.42-7.38 (м, 2H), 7.26-7.25 (м, 2H), 6.39-6.25 (септ., J=6.8 Гц, 2H), 1.78 (д, J=6.9 Гц, 12H). 13 C{ 1 H}-ЯМР (75 МГц, CD₂Cl₂) δ м.д.: 160.3, 153.0, 138.5, 133.8, 125.0, 122.7, 113.0, 55.0, 20.7. (+)ИЭР-МС (ТОF): [М — Вг]+ рассчитано для [С $_{18}$ H $_{23}$ N $_{3}$ PdBr]+ m/z 466.0106 найдено m/z 466.0110 ($\Delta=0.9$ м.д.). (-)ИЭР-МС (ТОF): [М + Вг — Ру]- рассчитано для [С $_{13}$ H $_{18}$ N $_{2}$ PdBr $_{3}$]+ m/z 544.8051, найдено m/z 544.8035 ($\Delta=2.9$ м.д.).

3.2.6 Синтез **1,2,3-триметил-1***H*-бензимидазолия иодида (7a)

Фенилендиамин (0,019 моль, 2,0 г) и уксусная кислота (0,062 моль, 3,53 мл)были помещены в круглодонную колбу на 25 мл с магнитной мешалкой. Реакционную смесь кипятили 2 ч. После охлаждения реакционной смеси был добавлен КОН до рН 10, и светло-фиолетовое твердое вещество было отфильтровано и очищено перекристаллизацией из воды. Выделенные светложелтые игольчатые кристаллы 2-метилбензимидазола (1,72 г, выход 70%) были использованы на следующей стадии. Раствор 2-метилбензимидазола (0,005 моль, 0,66 г) в 12 мл бензола и МеІ (0,015 моль, 0,93 мл) были добавлены к раствору Na (0,005 моль, 0,12 г) в 2 мл этанола при постоянном перемешивании и нагреты до температуры кипения с обратным холодильником в течение 18 ч. Затем реакционная смесь была доведена до комнатной температуры с последующим удалением растворителя. Полученный продукт был очищен перекристаллизацией из 95% этанола. Желаемый продукт (7а) был выделен в виде бесцветных игольчатых кристаллов (1,15 г, выход 80%). 1 Н ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 7.97-8.00 (м, 2H), 7.62-7.65 (м, 2H), 4.00 (с, 6H), 2.88 (с, 3H). 13 C{ 1 H} ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ м.д.: 152.2, 131.3, 125.8, 112.7, 31.7, 10.6. (+)ИЭР-МС: [М — I]⁺ вычислено для $[C_{10}H_{13}N_2]^+$, m/z 161.1073; найдено, m/z 161.1076 ($\Delta=1.9$ м.д.). Аналитически рассчитано для $C_{10}H_{13}IN_2$: C, 41.69; H, 4.55; N, 9.72. Найдено: C, 41.66; H, 4.56; N, 9.65.

3.2.7 Синтез 1,3-диметил-2-фенил-1*H*-бензимидазолия иодида (8a)

1,3-Диметил-1*H*-бензимидазолийиодид [273] (0.001 моль, 274.0 мг), фенилйодид (0.002 моль, 408.0 мг), Cu_2O (29.0 мг, 20 мол. %) и NaOAc (0.001 моль, 82.0 мг) в растворе ДМФА (5 мл) были помещены в пробирку Шленка и выдержаны при 120 °C в течение 24 ч при постоянном перемешивании в атмосфера аргона. Затем реакционная смесь была доведена до комнатной температуры с последующим удалением растворителя под вакуумом. Желаемый продукт (**8a**) был выделен с помощью колоночной хроматографии, с использованием системы дихлорметан/метанол (об./об., 100/1-20/1) в качестве элюента. Выход: 0.263 г (75%). ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 8.13–8.16 (м, 2H), 7.91–7.93 (м, 2H), 7.75–7.85 (м, 5H), 3.90 (с, 6H). ¹³C { ¹H} ЯМР (75 МГц, ДМСО-d₆), δ , м.д.: 150.3, 132.9, 131.7, 130.8, 129.4, 126.6, 121.0, 113.4, 32.8. (+)ИЭР-МС: [М — I]⁺ вычислено для [$C_{15}H_{15}N_2$]⁺, m/z 223.1230; найдено, m/z 223.1227 (Δ = 1.3 м.д.). Аналитически рассчитано для $C_{15}H_{15}IN_2$: C, 51.45; C, 4.32; C, 8.00. Найдено: C, 51.38; C, 4.27; C, 7.94.

3.2.8 Синтез 1,3-димезитил-2-метил-1*H*-имидазолия иодида (76) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-метил-1*H*-имидазолия иодида (7в)

В круглодонную колбу на 25 мл, оснащенную магнитной мешалкой, были добавлены хлорид 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазолия [282] (0,001 моль, 0,42 г) или хлорид 1,3-димезитил-1H-имидазолия [282] (0,001 моль, 0,34 г) в 5 мл раствора ТГФ с последующим охлаждением до -78 °С. μ -ВиLi (0,483 мл, 1,14 ммоль, 1,6 M раствор в гексане) был добавлен по каплям до получения белой суспензии. Реакционную смесь перемешивали 10 мин. Полученный прозрачный раствор был нагрет до комнатной температуры и перемешан еще 5 мин, а затем MeI (0,0011 ммоль, 0,09 мл) был добавлен при -78 °С. Белый осадок обыл отделен фильтрованием, а затем промыт водой и гексаном и высушен под вакуумом. Желаемые продукты (76 и 78) были получены в виде бесцветных твердых веществ.

1,3-Димезитил-2-метил-1H-имидазолия иодид (7 $\boldsymbol{\delta}$). Выход: 0,280 г (63%). ¹H- ЯМР (300 МГц, DMF-d₇), δ , м.д.: 8.31 (c, 2H), 7.29 (c, 4H), 2.42 (c, 6H), 2.39 (c, 3H),

2.17 (c, 12H). ¹³С{¹H}-ЯМР (75 МГц, DMF-d 7), δ , м.д.: 149.0, 146.3, 141.6, 135.1, 130.1, 124.4, 20.7, 16.9, 9.5. (+)ИЭР-МС: [М – I]⁺ вычислено для [С₂₂H₂₇N₂]⁺, m/z 319.2169; найдено m/z 319.2166 (Δ = 0.9 м.д.).

1,3-Бис(2,6-диизопропилфенил)-2-метил-1Н-имидазолия иодид (76). Выход: 0,269 г (51%). 1 Н-ЯМР (300 МГц, DMF- 1 д, δ , м.д.: 8.62 (д, J=3,7 Гц, 2Н), 7.83-7.76 (м, 2Н), 7.65 (дд, J=7,8, 3,7 Гц, 4Н), 2.46-2.36 (м, 4Н), 2.34 (с, 3Н), 1.37-1.25 (м, 24Н). 13 С $\{^1$ Н $\}$ -ЯМР (75 МГц, ДМСО- 1 д, δ , м.д.: 150.1, 147.0, 145.5, 132.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9, 125.6, 129.9,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

N-гетероциклические карбеновые лиганды повсеместно используются в катализе. Общая модель конструкции катализатора предполагает сильное связывание M-NHC в металл-лигандном каркасе. В отличие от данного общего предположения, настоящем диссертационном исследовании В продемонстрировано, что лабильность и контролируемый разрыв связи M-NHC (a стабилизация) ΜΟΓΥΤ быть более важными факторами не высокоэффективного катализа при низких концентрациях катализатора. Настоящее исследование раскрывает механизм динамической стабилизации с лабильным связыванием металл-NHC и образованием ионной пары $[PdX_3]^-[NHC-R]^+$. Изучение механизма реакции с участием анионных интермедиатов палладия, образующихся при диссоциации NHC-лигандов, и стабилизация молекулярного катализатора в растворе посредством взаимодействия с азолиевым ионом [NHC-R] имеет важное значение для разработки методологии повторного использования катализатора. Данные ионные комплексы Pd/NHC позволили впервые осуществить рециклизацию комплекса с выделением в индивидуальном виде в каждом цикле.

В настояшем диссертационном исследовании обнаружено, что каталитическая активность молекулярных комплексов Pd/NHC, используемых в качестве предшественника катализатора при гидрировании алкинов, на самом деле определяется наночастицами металлов. Комплексы палладия претерпевают динамические превращения в ходе каталитической реакции с образованием кластеров Pd и наночастиц из исходного молекулярного комплекса. Образование наночастиц и изменение типа активных частиц известно для различных каталитических систем. Однако в исследуемом случае гибридные наночастицы были сформированы с частичным присоединением NHC-лигандов к поверхности наночастиц. Это принципиальное отличие от ранее описанных случаев, когда сообщалось об образовании простых металлических наночастиц. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование впервые выявили роль лигандов на поверхности металлических наночастиц.

Стоит отметить, что переходы металлических систем с NHC-лигандами от молекулярного (представленного комплексами металлов) до наноразмерного (представленного металлическими кластерами и наночастицами) состояния обычно связывают с разложением M/NHC катализаторов вследствие R-NHC сочетания. Тем не менее, возможность обратного перехода (активация связи С-С в R-NHC+X- азолиевой соли) не была изучена для M/NHC систем. В данной диссертационной работе впервые продемонстирована возможность такого обратного перехода, который вполне может служить ключом к построению динамической системы коктейльного типа Pd/NHC.

ВЫВОДЫ

- 1) Показано, что каталитически активные молекулярные формы палладия, образующиеся из комплексов Pd/NHC, играющих роль прекатализаторов реакции Мизороки-Хека, представляют собой комплексы ионного типа [NHC-R]⁺[PdX₃]⁻. NHC-несвязанные анионные частицы палладия и [NHC-R]⁺ ионы, образующиеся при восстановительном элиминировании NHC-лиганда, стабилизируют частицы металла в молекулярной форме, являясь противоионом для анионного металлсодержащего интермедиата в каталитическом цикле.
- 2) Впервые разработана методология рециклизации гомогенного Pd/NHC катализатора в реакции Мизороки-Хека через ионные комплексы. Выполнен синтез широкого ряда арилированных олефинов с использованием катализатора нового типа.
- 3) Предложена методика определения динамических трансформаций Pd/NHC комплексов в реакции трансферного гидрирования с помощью ¹³С ЯМР-спектроскопии. Данный подход предполагает использование ¹³С-метки в С2-положении имидалиевого фрагмента Pd/NHC, поскольку данный карбеновый атом углерода служит уникальной характеристикой связи M-NHC.
- 4) Впервые показано, что гибридные металл-NHC-наночастицы образуются *in situ* из молекулярных Pd/NHC комплексов в условиях трансферного гидрирования и действуют как наноразмерные катализаторы, вследствие чего температура реакции может быть снижена со 145 °C до 75 °C для исследуемой реакции трансферного гидрирования алкинов.
- 5) Впервые экспериментально продемонстрирована обратимость R,R'—NHC сочетания с использованием предварительно синтезированных наночастиц палладия. Вымывание NHC-содержащего комплекса Pd с поверхности Pd наночастиц, наблюдаемое в реакции с азолиевыми солями, служит доказательством нано-молекулярной трансформации в изучаемой системе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЯМР ядерный магнитный резонанс

ИЭР(+)-МС масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением в режиме

положительных ионов

ИЭР(-)-МС масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением в режиме

отрицательных ионов

ГХ-МС хромато-масс-спектрометрия

ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ сканирующая электронная микроскопия

ЭДС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

PEPPSI стабилизация и инициация прекатализатора, усиленная

пиридином

НМВС гетероядерная корреляция на расстоянии нескольких связей

DOSY диффузионно-упорядоченная спектроскопия ЯМР

IRIS инфракрасная спектроскопия ионов

DFT метод функционала плотности

ВЭ восстановительное элиминирование

МА малеиновый ангидрид

dvtms дивинилтетраметилсилоксан

ТБАИ иодид тетрабутиламмония

ТБАБ бромид тетрабутиламмония

ТБАХ хлорид тетрабутиламмония

ТБАФ фторид тетрабутиламмония

Ру пиридин

ДМФА диметилформамид

ДМАА диметилацетамид

ДМСО диметилсульфоксид

ТГФ тетрагидрофуран

NMP N-метил-2-пирролидон

ДХМ дихлорметан

ТСХ тонкослойная хроматография

r.t. комнатная температура

IMes 1,3-димезитилимидазолиден

SIPr 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолидин

IPr 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолиден

IPent N,N'-бис(2,6-ди(3-пентил)фенил)имидазолиден

IHept N,N'-бис(2,6-ди(4-гептил)фенил)имидазолиден

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, акад. РАН, д.х.н. В. П. Ананикову за предоставленную тему работы, а также за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения диссертационного исследования.

Автор выражает особую благодарность:

- к.х.н. Д. Б. Еремину за курирование исследования на начальном этапе, обучение методам органического синтеза, полезные научные дискуссии;
- к.х.н. Е. Г. Гордееву и к.х.н. А. Ю. Костюковичу за проведение квантовохимического моделирования;
- к.х.н. А. С. Галушко, к.х.н. Е. О. Пенцаку, асп. Е. Э. Ондар, асп. В. А. Черепановой за проведение исследований методами ПЭМ и РЭМ;
- А. Н. Фахрутдинову за проведение исследований методом ЯМР-спектроскопии;
- А. М. Цедилину за обучение методу масс-спектрометрии высокого разрешения;
- к.х.н. Ю. В. Бурыкиной, инж. В. В. Ильюшенковой, асп. Б. Я. Карлинскому за дружеское участие во время выполнения диссертационной работы;
- коллективу лаборатории № 30 ИОХ РАН за внимание и интерес к работе, а также за рекомендации по ее выполнению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Topics in Organometallic Chemistry: N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Vol. 21 / Glorius F. Heidelberg: Springer, 2007. 229 c.
- 2. Wanzlick H.-W., Schönherr H. J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex // Angewandte Chemie International Edition. 1968. T. 7, № 2. C. 141-142.
- 3. Arduengo A. J., Harlow R. L., Kline M. A stable crystalline carbene // Journal of the American Chemical Society. 1991. T. 113, № 1. C. 361-363.
- 4. Herrmann W. A., Elison M., Fischer J., Köcher C., Artus G. R. J. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis // Angewandte Chemie International Edition. 1995 –T. 34, № 21. C. 2371-2374.
- 5. Metal-catalyzed cross-coupling reactions, 2nd ed. / de Meijere A., Diederich F. New York: Wiley, 2004. 916 c.
- 6. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis / Negishi E. New York: Wiley, 2002. 3279 c.
- 7. Nobelprize.org, The Nobel 2010, Nobel Media AB. 2013. [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.nobelprize.org/nobel prizes/chemistry/laureates/2010.html (дата обращения 24.08.2021).
- 8. Miyaura N. Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions / de Mejeire A., Dieterich F. Weinheim: Wiley, 2008. C. 41-123.
- 9. Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals / Beller M., Bolm C. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 662 c.
- 10. Bedford R. B., Cazin C. S. J., Holder D. The development of palladium catalysts for CC and C-heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates // Coordination Chemistry Reviews. -2004. T. 248, No. 21-24. C. 2283-2321.
- 11. Cárdenas D. J. Metall-katalysierte Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen in Gegenwart funktioneller Gruppen // Angewandte Chemie 2003. T. 115, № 4. C. 398-401.
- 12. Luh T.-Y., Leung M.-k., Wong K.-T. Transition Metal-Catalyzed Activation of Aliphatic C−X Bonds in Carbon–Carbon Bond Formation // Chemical Reviews. 2000. T. 100, № 8. C. 3187-3204.
- 13. Culkin D. A., Hartwig J. F. Carbon–Carbon Bond-Forming Reductive Elimination from Arylpalladium Complexes Containing Functionalized Alkyl Groups. Influence of Ligand Steric and Electronic Properties on Structure, Stability, and Reactivity // Organometallics. -2004. T. 23, No 14. -C. 3398-3416.
- 14. Mann G., Shelby Q., Roy A. H., Hartwig J. F. Diaryl Ethers from Palladium(II) // Organometallics. 2003. T. 22, № 13. C. 2775-2789.

- 15. Herrmann W. A., Elison M., Fischer J., Köcher C., Artus G. R. J. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis // Angewandte Chemie International Edition. 1995. T. 34, № 21. C. 2371-2374.
- 16. Li Y., Liu G., Cao C., Wang S., Li Y., Pang G., Shi Y. Controlled mono- and double-Heck reaction catalyzed by a dicarbene dipalladium complex // Tetrahedron. 2013. T. 69, № 30. C. 6241-6250.
- 17. Liu Q.-X., Zhang W., Zhao X. J., Zhao Z. X., Shi M. C., Wang X. G. NHC Pd^{II} Complex Bearing 1,6-Hexylene Linker: Synthesis and Catalytic Activity in the Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki Reaction // European Journal of Organic Chemistry. − 2013. − T. 2013, № 7. − C. 1253–1261.
- 18. Lin Y.-C., Hsueh H.-H., Kanne S., Chang L. K., Liu F. C., Lin I. J. B., Lee G. H., Peng S. M. Efficient PEPPSI-Themed Palladium N-Heterocyclic Carbene Precatalysts for the Mizoroki–Heck Reaction // Organometallics. − 2013. − T. 32, № 14. − C. 3859-3869.
- 19. Türkmen H.; Kani İ. Synthesis, characterization, and reactivity of palladium(II) complexes containing piperidoimidazolin-2-ylidene // Applied Organometalic Chemistry. − 2013. − T. 27, № 8. − C. 489-493.
- 20. Tamao K., Sumitani K., Kumada M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes // Journal of the American Chemical Society. − 1972. − T. 94, № 12. − C. 4374-4376.
- 21. Corriu R. J. P., Masse J. P. Activation of Grignard reagents by transition-metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls // Journal of the Chemical Society. −1972. − № 3. − C. 144a–144a.
- 22. Bastug G., Nolan, S. P. [Pd(IPr *OMe)(cin)Cl] (cin = Cinnamyl): A Versatile Catalyst for C–N and C–C Bond Formation // Organometallics. 2014. T. 33, No. 5. C. 1253-1258.
- 23. Groombridge B. J., Goldup S. M., Larrosa I. Selective and general exhaustive cross-coupling of dichloroarenes with a deficit of nucleophiles mediated by a Pd–NHC complex // Chemical Communications. − 2015. − T. 51, № 18. − C. 3832-3834.
- 24. King A. O., Okukado N., Negishi E-i. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides // Journal of the Chemical Society. -1977. -No. 19. -C. 683-684.
- 25. Liu Z., Dong N., Xu M., Sun Z., Tu T. Mild Negishi Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Acenaphthoimidazolylidene Palladium Complexes at Low Catalyst Loadings // The Journal of Organic Chemistry. − 2013. − T. 78, № 15. − C. 7436-7444.
- 26. Zeiler A., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A. S. K. An Alternative Approach to PEPPSI Catalysts: From Palladium Isonitriles to Highly Active Unsymmetrically Substituted PEPPSI Catalysts // Chemistry − A European Journal. − 2015. − T. 21, № 31. − C. 11065-11071.

- 27. Valente C., Çalimsiz S., Hoi K. H., Mallik D., Sayah M., Organ M. G. The Development of Bulky Palladium NHC Complexes for the Most-Challenging Cross-Coupling Reactions // Angewandte Chemie International Edition. 2012. T. 51, № 14. C. 3314-3332.
- 28. Miyaura N., Yamada K., Suzuki A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides // Tetrahedron Letters. − 1979. − T. 20, № 36. − C. 3437–3440.
- 29. Wu L., Drinkel E., Gaggia F., Capolicchio S., Linden A., Falivene L., Cavallo L., Dorta R. Room-Temperature Synthesis of Tetra-ortho-Substituted Biaryls by NHC-Catalyzed Suzuki–Miyaura Couplings // Chemistry − A European Journal. − 2011. − T. 17, № 46. − C. 12886-12890.
- ³⁰. Canseco-Gonzalez D., Gniewek A., Szulmanowicz M., Müller-Bunz H., Trzeciak A. M., Albrecht M. PEPPSI-Type Palladium Complexes Containing Basic 1,2,3-Triazolylidene Ligands and Their Role in Suzuki–Miyaura Catalysis // Chemistry − A European Journal. − 2012. − T. 18, № 19. − C. 6055-6062.
- 31. Huang J., Hong J. T., Hong S. H. Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction Catalyzed by PEPPSI-Type 1,4-Di(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol-5-ylidene (tzIPr) Palladium Complex // European Journal of Organic Chemistry. − 2012. − T. 2012, № 33. − C. 6630-6635.
- 32. Donnelly K. F., Petronilho A., Albrecht M. Application of 1,2,3-triazolylidenes as versatile NHC-type ligands: synthesis, properties, and application in catalysis and beyond // Chemical Communications. -2013. T. 49, N 12. C. 1145-1159.
- 33. Gonell S., Poyatos M., Peris E. Triphenylene-Based Tris(N-Heterocyclic Carbene) Ligand: Unexpected Catalytic Benefits // Angewandte Chemie International Edition. 2013. T. 52, № 27. C. 7009-7013.
- 34. Guisado-Barrios G., Hiller J., Peris E. Pyracene-Linked Bis-Imidazolylidene Complexes of Palladium and Some Catalytic Benefits Produced by Bimetallic Catalysts // Chemistry A European Journal. 2013. T. 19, № 31. C. 10405-10411.
- 35. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines // Tetrahedron Letters. −1975. − T. 16, № 50. − C. 4467-4470.
- 36. Xu C., Lou, X.-H., Wang, Z.-Q., Fu, W.-J. N-heterocyclic carbene adducts of cyclopalladated ferrocenylchloropyrimidine: synthesis, structural characterization and application in the Sonogashira reaction // Transition Metal Chemistry. − 2012. − T. 37, № 6. − C. 519-523.
- 37. Yang L., Guan P., He P., Chen Q., Cao C., Peng Y., Shi Z., Pang G., Shi Y. Synthesis and characterization of novel chiral NHC–palladium complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions // Dalton Transactions. 2012. T. 41, № 16. C. 5020-5025.

- 38. John A., Modak S., Madasu M., Katari M., Ghosh P. Palladium complexes of the N-fused heterocycle derived abnormal N-heterocyclic carbenes for the much-preferred Cu-free and the amine-free Sonogashira coupling in air // Polyhedron. 2013. T. 64. C. 20-29.
- 39. Huynh H. V., Ong H. L., Bernhammer J. C., Frison G. A Pd^{II} Complex Bearing a Benzimidazole-Derived Ligand with Potentially "Mesoionic and Remote" Character and Its Catalytic Activity // European Journal of Inorganic Chemistry. − 2013. − T. 2013, № 26. − C. 4654-4661.
- 40. Gallop C. W. D., Chen M. T., Navarro O. Sonogashira Couplings Catalyzed by Collaborative (N-Heterocyclic Carbene)-Copper and -Palladium Complexes // Organic Letters. 2014. T. 16, № 14. C. 3724-3727.
- 41. Bernhammer J. C., Chong N. X., Jothibasu R., Zhou B., Huynh H. V. Palladium(II) Complexes Bearing an Indazole-Derived N-Heterocyclic Carbene and Phosphine Coligands as Catalysts for the Sonogashira Coupling and the Hydroamination of Alkynes // Organometallics. − 2014. − T. 33, № 13. − C. 3607-3617.
- 42. Biffis A., Cipani M., Bressan E., Tubaro C., Graiff C., Venzo A. Group 10 Metal Complexes with Chelating Macrocyclic Dicarbene Ligands Bearing a 2,6-Lutidinyl Bridge: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Activity // Organometallics. − 2014. − T. 33, № 9. − C. 2182-2188.
- 43. Qiu Y., Mohin J., Tsai C. H., Tristram-Nagle S., Gil R. R., Kowalewski T., Noonan K. J. T. Stille Catalyst-Transfer Polycondensation Using Pd-PEPPSI-IPr for High-Molecular-Weight Regionegular Poly(3-hexylthiophene) // Macromolecular Rapid Communications. − 2015. − T. 36, № 9. − C. 840-844.
- 44. Hatanaka Y., Hiyama T. Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate // The Journal of Organic Chemistry. -1988. -T.53, No.4. -C.918-920.
- 45. Gu Z. S., Shao L. X., Lu J. M. NHC–Pd(II)–Im (NHC = N-heterocyclic carbene; Im = 1-methylimidazole) complex catalyzed Hiyama reaction of aryl chlorides with aryltrimethoxysilanes // Journal of Organometallic Chemistry. 2012. T. 700. C. 132-134.
- 46. Yang J., Wang L. Synthesis and characterization of dinuclear NHC–palladium complexes and their applications in the Hiyama reactions of aryltrialkyoxysilanes with aryl chlorides // Dalton Transactions. -2012. T. 41, № 39. C. 12031-12037.
- 47. Yang J., Li P., Zhang Y, Wang L. Dinuclear NHC-palladium complexes containing phosphine spacers: synthesis, X-ray structures and their catalytic activities towards the Hiyama coupling reaction // Dalton Transactions. -2014. T. 43, No. 19. C. 7166-7175.
- 48. Yang J., Li P., Zhang, Y., Wang L. A new library of arsine, stibine-stabilized N-heterocyclic carbene palladium complexes: synthesis, structures and activities in C–C and C–N coupling reactions // Dalton Transactions. -2014. -T. 43, N 37. -C. 14114-14122.

- 49. Guram A. S., Buchwald S. L. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes // Journal of the American Chemical Society. − 1994. − T. 116, № 17. − C. 7901-7902.
- 50. Paul F., Patt J., Hartwig J. F. Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides // Journal of the American Chemical Society. -1994. -T. 116, N0 13. -C. 5969-5970.
- 51. Li Y. J., Zhang J. L., Li X. J., Geng Y., Xu X. H., Jin Z. (IPr)Pd(pydc) (pydc = pyridine-2,6-dicarboxylate) A highly active precatalyst for the sterically hindered C–N coupling reactions // Journal of Organometallic Chemistry. 2013. T. 737. C. 12-20.
- 52. Meiries S., Duc G. L., Chartoire A., Collado A., Speck K., Arachchige K. S. A., Slawin A. M. Z., Nolan S. P. Large yet Flexible N-Heterocyclic Carbene Ligands for Palladium Catalysis // Chemistry − A European Journal. − T. 19, № 51. − C. 17358-17368.
- 53. Duc G. L., Meiries S., Nolan S. P. Effect of Electronic Enrichment of NHCs on the Catalytic Activity of [Pd(NHC)(acac)Cl] in Buchwald–Hartwig Coupling // Organometallics. 2013. –T. 32, № 24. C. 7547-7551.
- 54. Chartoire A., Boreux A., Martin A. R., Nolan S. P. Solvent-free arylamination catalysed by [Pd(NHC)] complexes // RSC Advances. 2013. T. 3, № 12. C. 3840-3843.
- 55. Meiries S., Speck K., Cordes D. B., Slawin A. M. Z., Nolan S. P. [Pd(IPr*OMe)(acac)Cl]: Tuning the N-Heterocyclic Carbene in Catalytic C−N Bond Formation // Organometallics. 2013. T. 32, № 1. C. 330-339.
- 56. Pompeo M., Farmer J. L., Froese R. D. J., Organ M. G. Room-Temperature Amination of Deactivated Aniline and Aryl Halide Partners with Carbonate Base Using a Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}- o-Picoline Catalyst // Angewandte Chemie International Edition. 2014. T. 53, № 12. C. 3223-3226.
- 57. Krinsky J. L., Martínez A., Godard C., Castillón S., Claver C. Modular Synthesis of Functionalisable Alkoxy-Tethered N-Heterocyclic Carbene Ligands and an Active Catalyst for Buchwald–Hartwig Aminations // Advanced Synthesis & Catalysis. − 2014. − T. 356, № 2-3. − C. 460-474.
- 58. Zhang Y., César V., Storch G., Lugan N., Lavigne G. Skeleton Decoration of NHCs by Amino Groups and its Sequential Booster Effect on the Palladium-Catalyzed Buchwald–Hartwig Amination // Angewandte Chemie International Edition. 2014. T. 53, № 25. C. 6482-6486.
- 59. Çalimsiz S., Sayah M., Mallik D., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent: Low-Temperature Negishi Cross-Coupling for the Preparation of Highly Functionalized, Tetra-ortho-Substituted Biaryls // Angewandte Chemie International Edition. 2010. T. 49, № 11. C. 2014-2017.
- 60. Decker D., Drexler H.-J., Heller D., Beweries T. Homogeneous catalytic transfer semihydrogenation of alkynes an overview of hydrogen sources, catalysts and reaction mechanisms // Catalysis Science & Technology. 2020. T. 10, № 19. C. 6449-6463.

- 61. Warsinka S., Bosmana S., Weigandb J. J., Elsevier C. Rigid pyridyl substituted NHC ligands, their Pd(0) complexes and their application in selective transfer semihydrogenation of alkynes // Applied Organometallic Chemistry. -2011. T. 25, $N_{\odot} 4. C. 276-282$.
- 62. Sprengers J. W., Wassenaar J., Clement N. D., Cavell K. J., Elsevier C. J. Palladium–(N-Heterocyclic Carbene) Hydrogenation Catalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2005. T. 44, № 13. C. 2026-2029.
- 63. Sprengers J. W., Wassenaar J., Clement N. D., Cavell K. J., Elsevier C. J. Palladium–(N-Heterocyclic Carbene) Hydrogenation Catalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2005. T. 44, № 13. C. 2026-2029.
- 64. Sprengers J. W., Wassenaar J., Clement N. D., Cavell K. J., Elsevier C. J. Palladium–(N-Heterocyclic Carbene) Hydrogenation Catalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2005. T. 44, № 13. C. 2026-2029.
- 65. Jurčík V., Nolan S. P., Cazin C. S. J. Hydrogenation of C−C Multiple Bonds Mediated by [Pd(NHC)(PCy₃)] (NHC=N-Heterocyclic Carbene) under Mild Reaction Conditions // Chemistry A European Journal. 2009. T. 15, № 11. C. 2509-2511.
- 66. Heckenroth M., Kluser E., Neels A., Albrecht M. Neutral Ligands with Exceptional Donor Ability for Palladium-Catalyzed Alkene Hydrogenation // Angewandte Chemie International Edition. 2007. T. 46, № 33. C. 6293-6296.
- 67. Wang D., Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation // Chemical Reviews. 2015. T. 115, № 13. C. 6621–6686
- 68. Kaufhold S., Petermann L., Staehle R., Rau S. Transition metal complexes with N-heterocyclic carbene ligands: From organometallic hydrogenation reactions toward water splitting // Coordination Chemistry Reviews. 2015. T. 304-305. C. 73-87.
- 69. Hauwert P., Maestri G., Sprengers J. W., Catellani M., Elsevier, C. J. Transfer Semihydrogenation of Alkynes Catalyzed by a Zero-Valent Palladium N-Heterocyclic Carbene Complex // Angewandte Chemie International Edition. 2008. T. 47, № 17. C. 3223-3226.
- 70. Hauwert P.,. Dunsford J. J, Tromp D. S., Weigand J. J., Lutz M., Cavell K. J., Elsevier C. J. Zerovalent [Pd(NHC)(Alkene)_{1,2}] Complexes Bearing Expanded-Ring N-Heterocyclic Carbene Ligands in Transfer Hydrogenation of Alkynes // Organometallic. -2013. T. 32, No. 1. C. 131-140.
- 71. Hauwert P., Boerleider R., Warsink S., Weigand J. J., Elsevier C. J. Mechanism of Pd(NHC)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Alkynes // Journal of the American Chemical Society. 2010. T. 132, № 47. C. 16900-16910.
- 72. Drost R. M., Rosar V., Marta S. D., Lutz M., Demitri N., Milani B., de Bruin B., Elsevier C. J. Pd-Catalyzed Z-Selective Semihydrogenation of Alkynes: Determining the Type of Active Species // ChemCatChem. − 2015. − T. 7, № 14. − C. 2095-2107.

- 74. Drost R. M., Broere D. L. J., Hoogenboom J., de Baan S. N., Lutz M., de Bruin B., Elsevier, C. J. Allylpalladium(II) Histidylidene Complexes and Their Application in Z-Selective Transfer Semihydrogenation of Alkynes // European Journal of Inorganic Chemistry. − 2015. − T. 2015, № 6. − C. 982-996.
- 75. Broggi J., Jurčík V., Songis O., Poater A., Cavallo L., Slawin A. M. Z., Cazin C. S. J. The Isolation of [Pd{OC(O)H}(H)(NHC)(PR3)] (NHC = N-Heterocyclic Carbene) and Its Role in Alkene and Alkyne Reductions Using Formic Acid // Journal of the American Chemical Society. − 2013. − T. 135, № 12. − C. 4588-4591.
- 76. Eremin D. B., Ananikov V. P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, "Cocktails" of catalysts and dynamic systems // Coordination Chemistry Reviews. 2017. T. 346. C. 2-19.
- 77. Widegren J. A., Finke, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. T. 198, № 1-2. C. 317-341.
- 78. Hii K. K., Hellgardt, K. Catalysis in Flow: Why Leaching Matters // Topics in Organometallic Chemistry. 2016. T. 57. C. 249-262.
- 79. Smith C. A., Narouz M. R., Lummis P. A., Singh I., Nazemi A., Li C.-H., Crudden, C. M. N-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry // Chemical Reviews. −2019. − T. 119, № 8. − C. 4986-5056.
- 80. Ernst J. B., Schwermann C., Yokota G.-i., Tada M., Muratsugu S., Doltsinis N. L., Glorius, F. Molecular Adsorbates Switch on Heterogeneous Catalysis: Induction of Reactivity by N-Heterocyclic Carbenes // Journal of the American Chemical Society. − 2017. − T. 139, № 27. − C. 9144-9147.
- 81. Cao Z., Derrick J. S., Xu J., Gao R., Gong M., Nichols E. M., Smith P. T., Liu X., Wen X., Copéret C., Chang C. J. Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands Enable Tuning of Electrocatalytic CO2 Reduction to Formate and Carbon Monoxide: Surface Organometallic Chemistry // Angewandte Chemie International Edition. 2018. T. 57, № 18. C. 4981-4985.
- 82. Ortuño M. A., López N. Reaction mechanisms at the homogeneous—heterogeneous frontier: insights from first-principles studies on ligand-decorated metal nanoparticles // Catalysis Science & Technology. − 2019. − T. 9, № 19. − C. 5173-5185.
- 83. Fortman G. C., Nolan S. P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union // Chemical Society Reviews. − 2011. − T. 40, № 10. − C. 5151-5169.

- 84. Froese R. D. J., Lombardi C., Pompeo M., Rucker R. P., Organ M. G. Designing Pd–N-Heterocyclic Carbene Complexes for High Reactivity and Selectivity for Cross-Coupling Applications // Accounts of Chemical Research. − 2017. − T. 50, № 9. − C. 2244-2253.
- 85. Sebastien M., Gaëtan L. D., Anthony C., Alba C., Klaus S., Athukorala A. K. S., Slawin A. M. Z., Nolan S. P. Large yet Flexible N-Heterocyclic Carbene Ligands for Palladium Catalysis // Chemistry − A European Journal. − 2013. − T. 19, № 51. − C. 17358-17368.
- 86. Izquierdo F., Manzini S., Nolan S. P. The use of the sterically demanding IPr* and related ligands in catalysis // Chem. Commun. 2014. T. 50, № 95. C. 14926-14937.
- 87. Heravi M. M., Kheilkordi Z., Zadsirjan V., Heydari M., Malmir M. Buchwald-Hartwig reaction: An overview // Journal of Organometallic Chemistry. 2018. T. 861. C. 17-104.
- 88. Dorel R., Grugel C. P., Haydl A. M. The Buchwald-Hartwig Amination After 25 Years // Angewandte Chemie International Edition. 2019. T. 58, № 48. C. 17118-17129.
- 89. Bastug G., Nolan S. P. Carbon–Sulfur Bond Formation Catalyzed by [Pd(IPr*OMe)(cin)Cl] (cin = cinnamyl) // The Journal of Organic Chemistry. 2013. T. 78, № 18. C. 9303-9308.
- 90. Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Pasyukov D. V., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Tafeenko V. A., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Preventing Pd–NHC bond cleavage and switching from nanoscale to molecular catalytic systems: amines and temperature as catalyst activators // Catalysis Science & Technology. − 2020. − T. 10, № 5. − C. 1228-1247.
- 91. Farmer J. L, Pompeo M., Lough A. J., Organ M. G. [(IPent)PdCl₂(morpholine)]: A Readily Activated Precatalyst for Room-Temperature, Additive-Free Carbon–Sulfur Coupling // Chemistry − A European Journal. − 2014. − T. 20, № 48. − C. 15790-15798.
- 92. Marelli E., Corpet M., Davies S. R., Nolan S. P. Palladium-Catalyzed α -Arylation of Arylketones at Low Catalyst Loadings // Chemistry A European Journal. 2014. T. 20, N 52. C. 17272-17276.
- 93. Fernández-Salas J. A., Marelli E., Cordes D. B, Slawin A. M. Z., Nolan S. P. General and Mild Ni⁰-Catalyzed α-Arylation of Ketones Using Aryl Chlorides // Chemistry − A European Journal. − 2015. − T. 21, № 10. − C. 3906-3909.
- 94. Cavell K. J., Normand A. T. N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis / Cazin C. S. J. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. C. 299-314.
- 95. Lake B. R. M., Chapman M. R., Willans C. E. Organometallic Chemistry, Vol. 40 / Fairlamb I., Lynam J. Royal Society of Chemistry, 2016. C. 107-139.
- 96. Nelson D. J., Praetorius J. M., Crudden C. M. N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools / Diez-Gonzalez S.. London: Royal Society of Chemistry, 2017. C. 46-98.

- 97. Gordeev E. G., Eremin D. B., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Influence of R−NHC Coupling on the Outcome of R−X Oxidative Addition to Pd/NHC Complexes (R = Me, Ph, Vinyl, Ethynyl) // Organometallics. 2018. T. 37, № 5. C. 787-796.
- 98. Astakhov A. V., Soliev S. B., Gordeev E. G., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Relative stabilities of M/NHC complexes (M = Ni, Pd, Pt) against R–NHC, X–NHC and X–X couplings in M(0)/M(II) and M(II)/M(IV) catalytic cycles: a theoretical study // Dalton Transactions. 2019. T. 48, N = 45. C. 17052-17062.
- 99. Astakhov A. V., Khazipov O. V., Chernenko A. Y., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Gordeev E. G., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. A New Mode of Operation of Pd-NHC Systems Studied in a Catalytic Mizoroki−Heck Reaction // Organometallics. − 2017. − T. 36, № 10. − C. 1981-1992.
- 100. Campeau L.-C., Thansandote P., Fagnou K. High-Yielding Intramolecular Direct Arylation Reactions with Aryl Chlorides // Organic Letters. −2005. T. 7, № 9. C. 1857-1860.
- 101. Soliev S. B., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Chernyshev V. M. Nickel(ii) N-heterocyclic carbene complexes as efficient catalysts for the Suzuki—Miyaura reaction // Russian Chemical Bulletin. 2020. T. 69. C. 683-690.
- 102. McGuinness D. S., Mueller W., Wasserscheid P., Cavell K. J., Skelton B. W., White A. H., Englert U. Nickel(II) Heterocyclic Carbene Complexes as Catalysts for Olefin Dimerization in an Imidazolium Chloroaluminate Ionic Liquid // Organometallics. − 2002. − T. 21, № 1. − C. 175-181.
- 103. Csabai P., Joó F., Trzeciak A. M., Ziółkowski J. J. Catalytic activity of a half-sandwich Ru(II)-N-heterocyclic carbene complex in the oligomerization of alkynes // Journal of Organometallic Chemistry. 2006. T. 691. C. 3371-3376.
- 104. McGuinness D. Alkene oligomerisation and polymerisation with metal-NHC based catalysts // Dalton Transactions. 2009. T. 2009, № 35. C. 6915-6923.
- 105. McGuinness D. S., Cavell K. J. N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis / Cazin C. S. J. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. C. 105-129.
- 106. Williams T. J., Bray J. T. W., Lake B. R. M., Willans C. E., Rajabi N. A., Ariafard A., Manzini C., Bellina F., Whitwood A. C., Fairlamb I. J. S. Mechanistic Elucidation of the Arylation of Non-Spectator N-Heterocyclic Carbenes at Copper Using a Combined Experimental and Computational Approach // Organometallics. − 2015. − T. 34, № 14. − C. 3497-3507.
- 107. Ho N. K. T., Neumann B., Stammler H.-G., Menezes da Silva V. H., Watanabe D. G., Braga A. A. C., Ghadwal R. S. Nickel-catalysed direct C2-arylation of N-heterocyclic carbenes // Dalton Transactions. − 2017. − T. 46, № 36. − C. 12027-12031.
- 108. Xie X., Huynh H. V. Cyclometallated ruthenium(II) complexes with ditopic thienyl−NHC ligands: syntheses and alkyne annulations // Organic Chemistry Frontiers. -2015. -T. 2, № 12. -C. 1598-1603.

- 109. Li R., Hu Y., Liu R., Hu R., Li B., Wang B. Ruthenium(II)-Catalyzed Oxidative Annulation Reactions of Arylimidazolium Salts via N-Heterocyclic Carbene-Directed C−H Activation // Advanced Synthesis & Catalysis. 2015. T. 357, № 18. C. 3885-3892.
- 110. Ghorai D., Choudhury J. Exploring a unique reactivity of N-heterocyclic carbenes (NHC) in rhodium(iii)-catalyzed intermolecular C−H activation/annulation // Chemical Communications. 2014. T. 50, № 96. C. 15159-15162.
- 111. Thenarukandiyil R., Choudhury J. Rhodium(III)-Catalyzed Activation and Functionalization of Pyridine C–H Bond by Exploring a Unique Double Role of "N-Heterocyclic Carbene–Pyridyl" Ligand Platform // Organometallics. − 2015. − T. 34, № 10. − C. 1890-1897.
- 112. Ghorai D., Dutta C., Choudhury J. Switching of "Rollover Pathway" in Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation of Chelating Molecules // ACS Catalysis. 2016. T. 6, № 2. C. 709-713.
- 113. Thenarukandiyil R., Thrikkykkal H., Choudhury J. Rhodium(III)-Catalyzed Nonaromatic sp² C–H Activation/Annulation Using NHC as a Directing and Functionalizable Group // Organometallics. − 2016. − T. 35, № 17. − C. 3007-3013.
- 114. She Z., Wang Y., Wang D., Zhao Y., Wang T., Zheng X., Yu Z.-X., Gao G., You J. Two-Fold C-H/C-H Cross-Coupling Using RhCl₃·3H₂O as the Catalyst: Direct Fusion of N-(Hetero)arylimidazolium Salts and (Hetero)arenes // Journal of the American Chemical Society. -2018. -T. 140, N₂ 39. -C. 12566-12573.
- 115. Haslinger S., Kück J. W., Anneser M. R., Cokoja M., Pöthig A., Kühn F. E. Formation of Highly Strained N-Heterocycles via Decomposition of Iron N-Heterocyclic Carbene Complexes: The Value of Labile Fe-C Bonds // Chemistry − A European Journal. − 2015. − T. 21, № 49. − C. 17860-17869.
- 116. Lake B. R. M., Ariafard A., Willans C. E. Mechanistic Insights into the Oxidative Coupling of N-Heterocyclic Carbenes within the Coordination Sphere of Copper Complexes // Chemistry A European Journal. 2014. T. 20, № 40. C. 12729-12733.
- 117. McGuinness D. S., Saendig N., Yates B. F., Cavell K. J. Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from Pd^{II} Heterocylic Carbene Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear Implications for Catalysis // Journal of the American Chemical Society. 2001. T. 123, N 17. C. 4029-4040.
- 118. Kostyukovich A. Y., Tsedilin A. M., Sushchenko E. D., Eremin D. B., Kashin A. S., Topchiy M. A., Asachenko A. F, Nechaev M. S., Ananikov V. P. In situ transformations of Pd/NHC complexes with N-heterocyclic carbene ligands of different nature into colloidal Pd nanoparticles // Inorganic Chemistry Frontiers. -2019. T. 6, No. 2. C. 482-492.
- 119. Heckenroth M., Neels A., Garnier M. G., Aebi P., Ehlers A. W., Albrecht M. On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes // Chemistry A European Journal. 2009. T. 15, № 37. C. 9375-9386.

- 120. Tan K. L., Bergman R. G., Ellman J. A. Annulation of Alkenyl-Substituted Heterocycles via Rhodium-Catalyzed Intramolecular C−H Activated Coupling Reactions // Journal of the American Chemical Society. 2001. T. 123, № 11. C. 2685-2686.
- 121. Tan K. L., Bergman R. G., Ellman J. A. Intermolecular Coupling of Isomerizable Alkenes to Heterocycles via Rhodium-Catalyzed C−H Bond Activation // Journal of the American Chemical Society. 2002. T. 124, № 47. C. 13964-13965.
- 122. Araki K., Kuwata S., Ikariya T. Isolation and Interconversion of Protic N-Heterocyclic Carbene and Imidazolyl Complexes: Application to Catalytic Dehydrative Condensation of N-(2-Pyridyl)benzimidazole and Allyl Alcohol // Organometallics. − 2008. − T. 27, № 10. − C. 2176-2178.
- 123. Hawkes K. J., Cavell K. J., Yates B. F. Rhodium-Catalyzed C−C Coupling Reactions: Mechanistic Considerations // Organometallics. 2008. T. 27, № 18. C. 4758-4771.
- 124. Lewis J. C., Berman A. M., Bergman R. G., Ellman J. A. Rh(I)-Catalyzed Arylation of Heterocycles via C−H Bond Activation: Expanded Scope through Mechanistic Insight // Journal of the American Chemical Society. 2008. T. 130, № 8. C. 2493-2500.
- 125. Kuwata S., Hahn F. E. Complexes Bearing Protic N-Heterocyclic Carbene Ligands // Chemical Reviews. 2018. T. 118, № 19. C. 9642-9677.
- 126. Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Pasyukov D. V., Eremin D. B, Zubavichus Y. V., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Fast and Slow Release of Catalytically Active Species in Metal/NHC Systems Induced by Aliphatic Amines // Organometallics. -2018. T. 37, N g 9. C. 1483-1492.
- 127. McGuinness D. S., Cavell K. J., Yates B. F., Skelton B. W., White A. H. Oxidative Addition of the Imidazolium Cation to Zerovalent Ni, Pd, and Pt: A Combined Density Functional and Experimental Study // Journal of the American Chemical Society. − 2001. − T. 123, № 34. − C. 8317-8328.
- 128. Graham D. C., Cavell K. J., Yates B. F. Oxidative addition of 2-substituted azolium salts to Group-10 metal zero complexes—A DFT study // Dalton Transactions. − 2007. − № 41. − C. 4650-4658.
- 129. Cavell K. N-Heterocyclic carbenes/imidazolium salts as substrates in catalysis: the catalytic 2-substitution and annulation of heterocyclic compounds // Dalton Transactions. − 2008. − № 47. − C. 6676-6685.
- 130. Clement N. D., Cavell K. J. Transition-Metal-Catalyzed Reactions Involving Imidazolium Salt/N-Heterocyclic Carbene Couples as Substrates // Angewandte Chemie International Edition. 2004. T. 43, № 29. C. 3845-3847.
- 131. Steinke T., Shaw B. K., Jong H., Patrick B. O., Fryzuk M. D. Synthesis and Coordination Chemistry of a Tridentate o-Phenylene-Bridged Diphosphine−NHC System // Organometallics. 2009. T. 28, № 9. C. 2830-2836.

- 132. Sprengers J. W., Wassenaar J., Clement N. D., Cavell K. J., Elsevier C. J. Palladium–(N-Heterocyclic Carbene) Hydrogenation Catalysts // Angewandte Chemie International Edition. 2005. T. 44, № 13. C. 2026-2029.
- 133. Fantasia S., Egbert J. D., Jurčík V., Cazin C. S. J., Jacobsen H., Cavallo L., Heinekey D. M., Nolan S. P. Activation of Hydrogen by Palladium(0): Formation of the Mononuclear Dihydride Complex trans[Pd(H)₂(IPr)(PCy₃)] // Angewandte Chemie International Edition. 2009. T. 48, № 28. C. 51825186.
- 134. Broggi J., Jurčík V., Songis O., Poater A., Cavallo L., Slawin A. M. Z., Cazin C. S. J. Palladium—(N-Heterocyclic Carbene) Hydrogenation Catalysts // Journal of the American Chemical Society. − 2013. − T. 135, № 12. − C. 4588-4591.
- 135. Chernyshev V. M., Khazipov O. V., Shevchenko M. A., Chernenko A. Y., Astakhov A. V., Eremin D. B., Pasyukov D. V., Kashin A. S., Ananikov V. P. Revealing the unusual role of bases in activation/deactivation of catalytic systems: O−NHC coupling in M/NHC catalysis // Chemical Science. − 2018. − T. 9, № 25. − C. 5564-5577.
- 136. Sayah M., Lough A. J., Organ M. G. Sulfination by Using Pd-PEPPSI Complexes: Studies into Precatalyst Activation, Cationic and Solvent Effects and the Role of Butoxide Base // Chemistry − A European Journal. − 2013. − T. 19, № 8. − C. 2749-2756.
- 137. Li J., Morris J., Brennessel W. W., Jones W. D. Nickel(0) Addition to a Disulfide Bond // Journal of Chemical Crystallography. − 2014. − T. 44, № 1. − C. 15-19.
- 138. Malyshev D. A., Scott N. M., Marion N., Stevens E. D., Ananikov V. P., Beletskaya I. P., Nolan S. P. Homogeneous Nickel Catalysts for the Selective Transfer of a Single Arylthio Group in the Catalytic Hydrothiolation of Alkynes // Organometallics. − 2006. − T. 25, № 19. − C. 4462-4470.
- 139. Lin B.-L., Kang P., Stack T. D. P. Unexpected $C_{carbene}$ –X (X: I, Br, Cl) Reductive Elimination from N-Heterocyclic Carbene Copper Halide Complexes Under Oxidative Conditions // Organometallics. 2010. T. 29, N_2 17. C. 3683-3685.
- 140. Hu X., Meyer K. Terminal Cobalt(III) Imido Complexes Supported by Tris(Carbene) Ligands: Imido Insertion into the Cobalt–Carbene Bond // Journal of the American Chemical Society. 2004. T. 126, № 50. C. 16322-16323.
- 141. Fauché K., Nauton L., Jouffret L., Cisnetti F., Gautier A. A catalytic intramolecular nitrene insertion into a copper(i)–N-heterocyclic carbene bond yielding fused nitrogen heterocycles // Chemical Communications. − 2017. − T. 53, № 15. − C. 2402-2405.
- 142. Hadlington T. J., Szilvási T., Driess M. Silylene–Nickel Promoted Cleavage of B−O Bonds: From Catechol Borane to the Hydroborylene Ligand // Angewandte Chemie 2017. T. 129, № 26. C. 7578-7582.

- 143. Zeng W., Wang E., Qiu R., Sohail M., Wu S., Chen F.-X. Oxygen-atom insertion of NHC–copper complex: The source of oxygen from N,N-dimethylformamide // Journal of Organometallic Chemistry. 2013. T. 743. C. 44-48.
- 144. Uzelac M., Hernán-Gómez A., Armstrong D. R., Kennedy A. R., Hevia E. Rational synthesis of normal, abnormal and anionic NHC–gallium alkyl complexes: structural, stability and isomerization insights // Chemical Science. − 2015. − T. 6, № 10. − C. 5719-5728.
- 145. Wang Y., Abraham M. Y., Gilliard R. J., Wei P., Smith J. C., Robinson G. H. From Anionic N-Heterocyclic Dicarbenes to Abnormal Carbene–Borane Complexes: A Logical Synthetic Route // Organometallics. 2012. T. 31, № 3. C. 791-793.
- 146. Hernán-Gómez A., Uzelac M., Baillie S. E., Armstrong D. R., Kennedy A. R., Fuentes M. Á., Hevia E. Molecular Manipulations of a Utility Nitrogen–Heterocyclic Carbene by Sodium Magnesiate Complexes and Transmetallation Chemistry with Gold Complexes // Chemistry A European Journal. 2018. T. 24, № 41. C. 10541-10549.
- 147. Allen D. P., Crudden C. M., Calhoun L. A., Wang R. Irreversible cleavage of a carbene–rhodium bond in Rh-N-heterocyclic carbene complexes: implications for catalysis // Journal of Organometallic Chemistry. − 2004. − T. 689, № 20. − C. 3203-3209.
- 148. Simler T., Feuerstein T. J., Yadav R., Gamer M. T., Roesky P. W. Access to divalent lanthanide NHC complexes by redox-transmetallation from silver and CO2 insertion reactions // Chem. Commun. -2019. -T.55, No.2. -C.222-225.
- 149. Arnold P. L., Marr I. A., Zlatogorsky S., Bellabarba R., Tooze R. P. Activation of carbon dioxide and carbon disulfide by a scandium N-heterocyclic carbene complex // Dalton Transactions. -2014. T. 43, N 1. C. 34-37.
- 150. Rit A., Spaniol T. P., Maron L., Okuda J. Molecular Zinc Dihydride Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes // Angewandte Chemie International Edition. 2013. T. 52, № 17. C. 4664-4667.
- 151. Rit A., Spaniol T. P., Maron L., Okuda J. Mixed Alkyl Hydrido Complexes of Zinc: Synthesis, Structure, and Reactivity // Organometallics. 2014. T. 33, № 8. C. 2039-2047.
- 152. Chu T., Vyboishchikov S. F., Gabidullin B., Nikonov G. I. Oxidative Cleavage of C=S and P=S Bonds at an Al I Center: Preparation of Terminally Bound Aluminum Sulfides // Angewandte Chemie International Edition. 2016. T. 55, № 42. C. 13306-13311.
- 153. Tai C.-C., Chang Y.-T., Tsai J.-H., Jurca T., Yap G. P. A., Ong T.-G. Subtle Reactivities of Boron and Aluminum Complexes with Amino-Linked N-Heterocyclic Carbene Ligation // Organometallics. − 2012. − T. 31, № 2. − C. 637-643.
- 154. Shih W.-C., Wang C.-H., Chang Y.-T., Yap G. P. A., Ong T.-G. Synthesis and Structure of an Amino-Linked N-Heterocyclic Carbene and the Reactivity of its Aluminum Adduct // Organometallics. 2009. T. 28, № 4. C. 1060-1067.

- 155. Wang Y., Maxi N. A., Xie Y., Wei P., Schaefer H. F., Robinson G. H. Lewis base-complexed magnesium dithiolenes //
- Chemical Communications. 2019. T. 55, № 56. C. 8087-8089.
- 156. Holmes J., Kearsey R. J., Paske K. A., Singer F. N., Atallah S., Pask C. M., Phillips R. M., Willans C. E. Tethered N-Heterocyclic Carbene-Carboranyl Silver Complexes for Cancer Therapy // Organometallics. − 2019. − T. 38, № 12. − C. 2530-2538.
- 157. Poethig A., Strassner T. Neutral Dinuclear Silver(I)–NHC Complexes: Synthesis and Photophysics // Organometallics. 2011. T. 30, № 24. C. 6674-6684.
- 158. Yan T., Sun L.-Y., Deng Y.-X., Han Y.-F., Jin G.-X. Facile Synthesis of Size-Tunable Functional Polyimidazolium Macrocycles through a Photochemical Closing Strategy // Chemistry − A European Journal. − 2015. − T. 21, № 49. − C. 17610-17613.
- 159. Zhang L., Das R., Li C.-T., Wang Y.-Y., Hahn F. E., Hua K., Sun L.-Y., Han Y.-F. C₃-Symmetric Assemblies from Trigonal Polycarbene Ligands and M I Ions for the Synthesis of Three-Dimensional Polyimidazolium Cations // Angewandte Chemie International Edition. 2019. T. 58, № 38. C. 13360-13364.
- 160. Zhang L., Han Y.-F. A macrocyclic silver polycarbene complex based on 1,2,4-triazole units: synthesis and postsynthetic modification // Dalton Transactions. − 2018. − T. 47, № 12. − C. 4267-4272. 161. Marinelli M., Pellei M., Cimarelli C., Dias H. V. R., Marzano C., Tisato F., Porchia M., Gandin V., Santini C. J. Novel multicharged silver(I)–NHC complexes derived from zwitterionic 1,3-symmetrically and 1,3-unsymmetrically substituted imidazoles and benzimidazoles: Synthesis and cytotoxic properties // Journal of Organometallic Chemistry. − 2016. − T. 806. − C. 45-53.
- 162. Cole M. L., Hibbs D. E., Jones C., Junk P. C., Smithies N. A. Imidazolium formation from the reaction of N-heterocyclic carbene stabilised group 13 trihydride complexes with organic acids // Inorganica Chimica Acta. -2005. -T. 358, N0 1. -C. 102-108.
- 163. Arnold P. L., Cadenbach T., Marr I. H., Fyfe A. A., Bell N. L., Bellabarba R., Tooze R. P., Love J. B. Homo- and heteroleptic alkoxycarbene f-element complexes and their reactivity towards acidic N−H and C−H bonds // Dalton Transactions. 2014. T. 43, № 38. C. 14346-14358.
- 164. Naktode K., Anga S., Kottalanka R. K., Nayek H. P., Panda T. K. Reaction of sterically congested NHC–Zn(CH2CH3)2 with substituted phenols leading to zincate complexes // Journal of Coordination Chemistry. -2014. -T. 67, N 2. -C. 236-248.
- 165. Mas-Marzá E., Reis P. M., Peris E., Royo B. Dioxomolybdenum(VI) complexes containing N-heterocyclic carbenes // Journal of Organometallic Chemistry. 2006. T. 691, № 12. C. 2708-2712. 166. Astakhov A. V., Khazipov O. V., Degtyareva E. S., Khrustalev V. N., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Facile Hydrolysis of Nickel(II) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands // Organometallics. 2015. T. 34, № 24. C. 5759-5766.

- 167. Fu C.-F., Lee C.-C., Liu Y.-H, Peng S.-M., Warsink S., Elsevier C. J., Chen J.-T., Liu S.-T. Biscarbene Palladium(II) Complexes. Reactivity of Saturated Versus Unsaturated N-Heterocyclic Carbenes // Inorganic Chemistry. 2010. T. 49, № 6. C. 3011-3018.
- 168. Chernenko A. Y., Pasyukov D. V., Astakhov A. V., Tafeenko V. A., Chernyshev V. M. Reactions of Pd-PEPPSI complexes with protic acids // Russian Chemical Bulletin. 2018. T. 67. C. 1196-1201.
- 169. Rouen M., Queval P., Falivene L., Allard J., Toupet L., Crévisy C., Caijo F., Baslé O., Cavallo L., Mauduit M. Cationic Bis-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ruthenium Complex: Structure and Application as Latent Catalyst in Olefin Metathesis // Chemistry − A European Journal. − 2014. − T. 20, № 42. − C. 13716-13721.
- 170. Saker O., Mahon M. F., Warren J. E., Whittlesey M. K. Sequential Formation of $[Ru(IPr)_2(CO)H(OH_2)]^+$ and $[Ru(IPr)(\eta^6-C_6H_6)(CO)H]^+$ upon Protonation of $Ru(IPr)_2(CO)H(OH)$ (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) // Organometallics. 2009. T. 28, No. 6. C. 1976-1979.
- 171. Dunsford J. J., Cade I. A., Fillman K. L., Neidig M. L., Ingleson M. J. Reactivity of (NHC)₂FeX₂ Complexes toward Arylborane Lewis Acids and Arylboronates // Organometallics. 2014. T. 33, № 1. C. 370-377.
- 172. Roy M. M. D., Fujimori S., Ferguson M. J., McDonald R., Tokitoh N., Rivard E. Neutral, Cationic and Hydride-substituted Siloxygermylenes // Chemistry − A European Journal. − 2018. − T. 24, № 54. − C. 14392-14399.
- 173. Esposito O., Roberts D. E., Cloke F. G. N., Caddick S., Green J. C., Hazari N., Hitchcock P. B. Carbon–Silicon Bond Activation by $[Pd(ItBu)_2]$ the Molecular Structures of $[Pd(Me_3Si)(ItBu)(\mu-I)]_2$ and $[Pd(CH_2ItBu)I_2]$ // European Journal of Inorganic Chemistry. 2009. T. 2009, № 13. C. 1844-1850.
- 174. Ho L. P., Nasr A., Jones P. G., Altun A., Neese F., Bistoni G., Tamm M. London Dispersion Interactions in Pnictogen Cations [ECl₂]⁺ and [E=E]²⁺ (E=P, As, Sb) Supported by Anionic N-Heterocyclic Carbenes // Chemistry A European Journal. 2018. T. 24, № 71. C. 18922-18932.
- 175. Lee E., Lee J., Yandulov D. V. On the Mechanism of the Oxidative Cleavage of N-Heterocyclic-Carbene–Palladium Bonds with Iodine // European Journal of Inorganic Chemistry. -2017. -T. 2017, N 13. -C. 2058-2067.
- 176. Dröge T., Glorius F. The Measure of All Rings—N-Heterocyclic Carbenes // Angewandte Chemie International Edition. 2010. T. 49, № 39. C. 6940-6952.
- 177. Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F. An overview of N-heterocyclic carbenes // Nature. 2014. T. 510. C. 485-496.

- 178. Nesterov V., Reiter D., Bag P., Frisch P., Holzner R., Porzelt A., Inoue S. NHCs in Main Group Chemistry // Chemical Reviews. 2018. T. 118, № 19. C. 9678-9842.
- 179. Jacobsen H., Correa A., Poater A., Costabile C., Cavallo L. Understanding the Msingle bond(NHC) (NHC = N-heterocyclic carbene) bond // Coordination Chemistry Reviews. − 2009. − T. 253, № 5-6. − C. 687-703.
- 180. Cavallo L., Correa A., Costabile C., Jacobsen H. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. T. 690, № 24-25. C. 5407-5413.
- 181. Wang X., Zhang J., Wang L., Deng L. High-Spin Iron(II) Alkynyl Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligation: Synthesis, Characterization, and Reactivity Study // Organometallics. -2015.-T.34, N 12. -C.2775-2782.
- 182. Titcomb L. R., Caddick S., Cloke F. G. N., Wilson D. J., McKerrecher D. Unexpected reactivity of two-coordinate palladium—carbene complexes; synthetic and catalytic implications // Chemical Communications. − 2001. − № 15. − C. 1388-1389.
- 183. Simms R. W., Drewitt M. J., Baird M. C. Thermodynamics of a Phosphine–Carbene Exchange Reaction // Organometallics. 2002. T. 21, № 14. C. 2958-2963.
- 184. Wang C.-Y., Liu Y.-H., Peng S.-M., Liu S.-T. Rhodium(I) complexes containing a bulky pyridinyl N-heterocyclic carbene ligand: Preparation and reactivity // Journal of Organometallic Chemistry. -2006. T.691, No 19. C.4012-4020.
- 185. Chernyshev V. M., Astakhov A. V., Chikunov I. E., Tyurin R. V., Eremin D. B., Ranny G. S., Khrustalev V. N., Ananikov V. P. Pd and Pt Catalyst Poisoning in the Study of Reaction Mechanisms: What Does the Mercury Test Mean for Catalysis? // ACS Catalysis. − 2019. − T. 9, № 4. − C. 2984-2995.
- 186. Hatanaka T., Ohki Y., Tatsumi K. Coupling of an N-Heterocyclic Carbene on Iron with Alkynes to Form η5-Cyclopentadienyl-Diimine Ligands // Angewandte Chemie International Edition. 2014. T. 53, № 10. C. 2727-2729.
- 187. Lee E., Bae D. Y., Park S., Oliver A. G., Kim Y., Yandulov D. V. A Palladium(II) Peroxido Complex Supported by the Smallest Steric N-Heterocyclic Carbene, IMe = 1,3-Dimethylimidazole-2-ylidene, and Its Reactivity by Oxygen-Atom Transfer // European Journal of Inorganic Chemistry. − 2016. − T. 2016, № 28. − C. 4561-4564.
- 188. Li D., Ollevier T. Synthesis of Imidazolidinone, Imidazolone, and Benzimidazolone Derivatives through Oxidation Using Copper and Air // Organic Letters. 2019. T. 21, № 10. C. 3572-3575.
- 189. Li D., Ollevier T. Mechanism studies of oxidation and hydrolysis of Cu(I)–NHC and Ag–NHC in solution under air // Journal of Organometallic Chemistry. 2020. T. 906. № 121025.

- 190. Zeng W., Qiu R., Wang E. Y., Chen F. X. Trifluoromethyl-Promoted Oxidation of Fischer N-Heterocyclic Carbene Complexes by DMSO // Advanced Materials Research. 2013. T. 788. C. 164-167.
- 191. Groysman S., Holm R. H. A Series of Mononuclear Quasi-Two-Coordinate Copper(I) Complexes Employing a Sterically Demanding Thiolate Ligand // Inorganic Chemistry. − 2009. − T. 48, № 2. − C. 621-627.
- 192. Slivarichova M., Correa da Costa R., Nunn J., Ahmad R., Haddow M. F., Sparkes H. A., Gray T., Owen G. R. Two synthetic routes to bis(1-methyl-imidazole-2-thione)methane and bis(1-benzyl-imidazole-2-thione)methane complexes including sulfur atom insertion into copper—NHC bonds // Journal of Organometallic Chemistry. 2017. T. 847. C. 224-233.
- 193. Venkatachalam G., Heckenroth M., Neels A., Albrecht M. Synthesis, Structural Diversity, and Ligand-Transfer Potential of (Carbene)copper(I) Complexes // Helvetica Chimica Acta. − 2009. − T. 92, № 6. − C. 1034-1045.
- 194. Paas M., Wibbeling B., Fröhlich R., Hahn F. E. Silver and Rhodium Complexes of Stable, Monomeric Imidazolidin-2-ylidenes: Synthesis, Reactivity and Decomposition Pathway // European Journal of Inorganic Chemistry. 2006. T. 2006, № 1. C. 158-162.
- 195. Besson C., Mirebeau J.-H., Renaudineau S., Roland S., Blanchard S., Vezin H., Courillon C., Proust A. Addition of N-Heterocyclic Carbenes to a Ruthenium(VI) Nitrido Polyoxometalate: a New Route to Cyclic Guanidines // Inorganic Chemistry. − 2011. − T. 50, № 6. − C. 2501-2506.
- 196. Blum M., Kappler J., Schlindwein S. H., Nieger M., Gudat D. Synthesis, spectroscopic characterisation and transmetalation of lithium and potassium diaminophosphanide-boranes // Dalton Transactions. -2018. T. 47, No. 1. C. 112-119.
- 197. Hierlmeier G., Hinz A., Wolf R., Goicoechea J. M. Synthesis and Reactivity of Nickel-Stabilised $\mu^2:\eta^2,\eta^2-P^2$, As₂ and PAs Units // Angewandte Chemie International Edition. 2018. T. 57, № 2. C. 431-436.
- 198. Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Organ M. G. Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions—A Synthetic Chemist's Perspective // Angewandte Chemie International Edition. 2007. T. 46, № 16. C. 2768-2813.
- 199. Díez-González S., Marion N., Nolan S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis // Chemical Reviews. 2009. T. 109, № 8. C. 3612-3676.
- 200. Huynh H. V. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination // Chemical Reviews. -2018. T. 118, No 19. -C. 9457-9492.
- 201. Gómez-Suárez A., Nelson D. J., S. P. Nolan. Quantifying and understanding the steric properties of N-heterocyclic carbenes // Chemical Communications. − 2017. − T. 53, № 18. − C. 2650-2660.

- 202. Ritleng V., Henrion M., Chetcuti M. J. Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C-Heteroatom Bond Formation, Reduction, and Oxidation: Reactions and Mechanistic Aspects // ACS Catalysis. 2016. T. 6, No. 2. C. 890-906.
- 203. Vanden Broeck M. P. S., Nahra F., Cazin S. J. C. Bulky-Yet-Flexible Carbene Ligands and Their Use in Palladium Cross-Coupling // Inorganics. -2019. T. 7, No 6. No. 78.
- 204. Le Duc G., Meiries S., Nolan S. P. Effect of Electronic Enrichment of NHCs on the Catalytic Activity of [Pd(NHC)(acac)Cl] in Buchwald–Hartwig Coupling// Organometallics. 2013. T. 32, № 24. C. 7547-7551.
- 205. Altenhoff G., Goddard R., Lehmann C. W., Glorius F. An N-heterocyclic carbene ligand with flexible steric bulk allows Suzuki cross-coupling of sterically hindered aryl chlorides at room temperature // Angewandte Chemie International Edition. 2003. T. 42, № 31. C. 3690-3693.
- 206. Altenhoff G., Goddard R., Lehmann C. W., Glorius F. Sterically Demanding, Bioxazoline-Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Catalysis // Journal of the American Chemical Society. − 2004. − T. 126, № 46. − C. 15195-15201.
- 207. Lavallo V., Canac Y., Präsang C., Donnadieu B., Bertrand G. Stable cyclic (alkyl)(amino)carbenes as rigid or flexible, bulky, electron-rich ligands for transition-metal catalysts: a quaternary carbon atom makes the difference // Angewandte Chemie − International Edition. − 2005. − T. 44, № 35. − C. 5705-5709.
- 208. Luan X., Mariz R., Gatti M., Costabile C., Poater A., Cavallo L., Linden A., Dorta R. Identification and Characterization of a New Family of Catalytically Highly Active Imidazolin-2-ylidenes // Journal of the American Chemical Society. − 2008. − T. 130, № 21. − C. 6848-6858.
- 209. Vieille-Petit L., Luan X., Mariz R., Blumentritt S., Linden A., Dorta R. A New Class of Stable, Saturated N-Heterocyclic Carbenes with N-Naphthyl Substituents: Synthesis, Dynamic Behavior, and Catalytic Potential // European Journal of Inorganic Chemistry. −2009. − T. 2009, № 13. − C. 1861-1870.
- 210. Valente C., Çalimsiz S., Hoi K. H., Mallik D., Sayah M., Organ M. G. The development of bulky palladium NHC complexes for the most-challenging cross-coupling reactions // Angewandte Chemie International Edition. 2012. T. 51, № 14. C. 3314-3332.
- 211. Berthon-Gelloz G., Siegler M. A., Spek A. L., Tinant B., Reek J. N. H, Markó I. E. IPr* an easily accessible highly hindered N-heterocyclic carbene // Dalton Transactions. − 2010. − T. 39, № 6. − C. 1444-1446.
- 212. Lu D.-D., He X.-X., Liu F.-S. Bulky Yet Flexible Pd-PEPPSI-IPent^{An} for the Synthesis of Sterically Hindered Biaryls in Air // Journal of Organic Chemistry. − 2017. − T. 82, № 20. − C. 10898-10911.

- 213. Zhang F.-Y., Lan X.-B., Xu C., Yao H.-G., Li T., Liu F.-S. Rigid hindered N-heterocyclic carbene palladium precatalysts: synthesis, characterization and catalytic amination // Organic Chemistry Frontiers. − 2019. − T. 6, № 18. − C. 3292-3299.
- 214. Binobaid A., Iglesias M., Beetstra D. J., Kariuki B., Dervisi A., Fallis I. A., Cavell K. J. Expanded ring and functionalised expanded ring N-heterocyclic carbenes as ligands in catalysis // Dalton Transactions. − 2009. − T. 2009, № 35. − C. 7099-7112.
- 215. Pompeo M., Froese R. D. J., Hadei N., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent(Cl): a highly effective catalyst for the selective cross-coupling of secondary organozinc reagents // Angewandte Chemie International Edition. -2012. -T. 51, No. 45. -C. 11354-11357.
- 216. Zhang Y., Cesar V., Storch G., Lugan N., Lavigne G. Skeleton decoration of NHCs by amino groups and its sequential booster effect on the palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig amination // Angewandte Chemie International Edition. 2014. T. 53, № 25. C. 6482-6486.
- 217. Zhang Y., César V., Lavigne G. Efficient and Versatile Buchwald–Hartwig Amination of (Hetero)aryl Chlorides Using the Pd–PEPPSI-IPr(NMe2)2 Precatalyst in the Presence of Carbonate Base // European Journal of Organic Chemistry. − 2015. − T. 2015, № 9. − C. 2042-2050.
- 218. Zhang Y., Lavigne G., César V. Buchwald–Hartwig Amination of (Hetero)Aryl Tosylates Using a Well-Defined N-Heterocyclic Carbene/Palladium(II) Precatalyst // The Journal of Organic Chemistry. − 2015. − T. 80, № 15. − C. 7666-7673.
- 219. Yin Z., Guy L., Noël L., Vincent C. Buttressing Effect as a Key Design Principle towards Highly Efficient Palladium/N-Heterocyclic Carbene Buchwald–Hartwig Amination Catalysts // Chemistry − A European Journal. − 2017. − T. 23, № 55. − C. 13792-13801.
- 220. Szilvási T., Veszprémi T. Internal Catalytic Effect of Bulky NHC Ligands in Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction // ACS Catalysis. 2013. T. 3, № 9. C. 1984-1991.
- 221. Sayah M., Organ M. G. Potassium Isopropoxide: For Sulfination It is the Only Base You Need! // Chemistry − A European Journal. − 2013. − T. 19, № 48. − C. 16196-16199.
- 222. Marion N., Navarro O., Mei J., Stevens E. D., Scott N. M., Nolan S. P. Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC = N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig Reactions // Journal of the American Chemical Society. − 2006. − T. 128, № 12. − C. 4101-4111.
- 223. Martin A. R., Chartoire A., Slawin A. M. Z., Nolan S. P. Extending the utility of [Pd(NHC)(cinnamyl)Cl] precatalysts: Direct arylation of heterocycles // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2012. T. 8. C. 1637-1643.
- 224. Melvin P. R., Balcells D., Hazari N., Nova A. Understanding Precatalyst Activation in Cross-Coupling Reactions: Alcohol Facilitated Reduction from Pd(II) to Pd(0) in Precatalysts of the Type (η^3 -allyl)Pd(L)(Cl) and (η^3 -indenyl)Pd(L)(Cl) // ACS Catalysis. 2015. T. 5, No 9. C. 5596-5606.

- 225. Balcells D., Nova A. Designing Pd and Ni Catalysts for Cross-Coupling Reactions by Minimizing Off-Cycle Species // ACS Catalysis. -2018. T. 8, Novamatha 2018. C. 3499-3515.
- 226. Eckert P., Organ M. G. A Path to More Sustainable Catalysis: The Critical Role of LiBr in Avoiding Catalyst Death and its Impact on Cross-Coupling // Chemistry − A European Journal. − 2020. − T. 26, № 21. − C. 4861-4865.
- 227. Nielsen D. J., Cavell K. J., Skelton B. W., White A. H. Methyl-palladium(II) complexes of pyridine-bridged bis(nucleophilic heterocyclic carbene) ligands: Substituent effects on structure, stability, and catalytic performanc // Inorganica Chimica Acta. − 2006. − T. 359, № 6. − C. 1855-1869.
- 228. Subramanium S. S., Slaughter L. M. Direct observation of a carbonylation reaction relevant to CO/alkenecopolymerization in a methylpalladium carbonyl complex containing a bis(N-heterocyclic carbene) ligand // Dalton Transactions. -2009. N = 35. C. 6930-6933.
- 229. Deng J., Gao H., Zhu F., Wu Q. Synthesis and Structure of Imine–N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes and Their Catalytic Behavior in Norbornene Polymerization // Organometallics. 2013. T. 32, № 16. C. 4507-4515.
- 230. Peris E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis // Chemical Reviews. 2018. T. 118, № 19. C. 9988-10031.
- 231. Hameury S., de Fremont P., Braunstein P. Metal complexes with oxygen-functionalized NHC ligands: synthesis and applications // Chemical Society Reviews. -2017. T. 46, No. 3. C. 632-733.
- 232. Fliedel C., Braunstein P. Recent advances in S-functionalized N-heterocyclic carbene ligands: From the synthesis of azolium salts and metal complexes to applications // Journal of Organometallic Chemistry. 2014. T. 751. C. 286-300.
- 233. Evans K. J., Mansell S. M. Functionalised N-Heterocyclic Carbene Ligands in Bimetallic Architectures // Chemistry A European Journal. 2020. T. 26, № 27. C. 5927-5941.
- 234. Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications / Colacot T. The Royal Society of Chemistry, 2015. C. 355-478.
- 235. Crabtree R. H. Deactivation in Homogeneous Transition Metal Catalysis: Causes, Avoidance, and Cure // Chemical Reviews. −2015. − T. 115, № 1. − C. 127-150.
- 236. Hübner S., de Vries J. G., Farina V. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? // Advanced Synthesis & Catalysis. − 2016. − T. 358, № 1. − C. 3-25.
- 237. Beletskaya I. P., Alonso F., Tyurin V. The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize // Coordination Chemistry Reviews. 2019. T. 385. C. 137-173.
- 238. Sigeev A. S., Peregudov A. S., Cheprakov A. V., Beletskaya I. P. The Palladium Slow-Release Pre-Catalysts and Nanoparticles in the "Phosphine-Free" Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Reactions // Advanced Synthesis & Catalysis. − 2015. − T. 357, № 2-3. − C. 417-429.

- 239. Gordeev E. G., Ananikov V. P. Switching the Nature of Catalytic Centers in Pd/NHC Systems by Solvent Effect Driven Non-Classical R-NHC Coupling // Journal of Computational Chemistry. -2019. -T. 40, N 1. -C. 191-199.
- 240. Łuczak J., Paszkiewicz M., Krukowska A., Malankowska A., Zaleska-Medynska A. Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role // Advances in Colloid and Interface Science. 2016. T. 230. C. 13-28.
- 241. Wegner S., Janiak C. Metal Nanoparticles in Ionic Liquids // Topics in Current Chemistry. 2017. T. 375, № 4. № 65.
- 242. Tran B. L., Fulton J. L., Linehan J. C., Balasubramanian M., Lercher J. A., Bullock R. M. Operando XAFS Studies on Rh(CAAC)-Catalyzed Arene Hydrogenation // ACS Catalysis. 2019. T. 9, № 5. C. 4106-4114.
- 243. Tran B. L., Fulton J. L., Linehan J. C., Lercher J. A., Bullock R. M. Rh(CAAC)-Catalyzed Arene Hydrogenation: Evidence for Nanocatalysis and Sterically Controlled Site-Selective Hydrogenation // ACS Catalysis. − 2018. − T. 8, № 9. − C. 8441-8449.
- 244. Moock D., Wiesenfeldt M. P., Freitag M., Muratsugu S., Ikemoto S., Knitsch R., Schneidewind J., Baumann W., Schäfer A. H., Timmer A., Tada M., Hansen M. R., Glorius F. Mechanistic Understanding of the Heterogeneous, Rhodium-Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene-Catalyzed (Fluoro-)Arene Hydrogenation // ACS Catalysis. − 2020. − T. 10, № 11. − C. 6309-6317.
- 245. Diner C., Organ M. G. What Industrial Chemists Want—Are Academics Giving It to Them? // Organometallics. 2019. T. 38, № 1. C. 66-75.
- 246. Hayler J. D., Leahy D. K., Simmons E. M. A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis // Organometallics. 2019. T. 38, № 1. C. 36-46.
- 247. Weck M., Jones C. W. Mizoroki–Heck Coupling Using Immobilized Molecular Precatalysts: Leaching Active Species from Pd Pincers, Entrapped Pd Salts, and Pd NHC Complexes // Inorganic Chemistry. 2007. T. 46, № 6. C. 1865-1875.
- 248. Zhong R., Pöthig A., Feng Y., Riener K., Herrmann W. A., Kühn F. E. Facile-prepared sulfonated water-soluble PEPPSI-Pd-NHC catalysts for aerobic aqueous Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions // Green Chemistry. − 2014. − T. 16, № 12. − C. 4955-4962.
- 249. Bhaskar R., Sharma A. K., Singh A. K. Palladium(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbene Amidates Derived from Chalcogenated Acetamide-Functionalized 1*H*-Benzimidazolium Salts: Recyclable Catalyst for Regioselective Arylation of Imidazoles under Aerobic Conditions // Organometallics. − 2018. − T. 37, № 16. − C. 2669-2681.
- 250. Ortiz A., Gómez-Sal P., Flores J. C., de Jesús E. Highly Recoverable Pd(II) Catalysts for the Mizoroki–Heck Reaction Based on N-Heterocyclic Carbenes and Poly(benzyl ether) Dendrons // Organometallics. 2018. T. 37, № 20. C. 3598-3610.

- 251. Sabater S., Mata J. A., Peris E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions // ACS Catalysis. -2014. T. 4, $N_{\odot} 6$. -C. 2038-2047.
- 252. Ruiz-Botella S., Peris E. Unveiling the Importance of π -Stacking in Borrowing-Hydrogen Processes Catalysed by Iridium Complexes with Pyrene Tags // Chemistry A European Journal. 2015. T. 21, \mathbb{N} 43. C. 15263-15271.
- 253. Ruiz-Botella S., Peris E. Immobilization of Pyrene-Adorned N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rhodium(I) on Reduced Graphene Oxide and Study of their Catalytic Activity // ChemCatChem. − 2018. − T. 10, № 8. − C. 1874-1881.
- 254. Zhong R., Lindhorst A. C., Groche F. J., Kühn F. E. Immobilization of N-Heterocyclic Carbene Compounds: A Synthetic Perspective // Chemical Reviews. 2017. T. 117, № 3. C. 1970-2058.
- 255. Wang W., Cui L., Sun P., Shi L., Yue C., Li F. Reusable N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: A Perspective on Recycling Strategies // Chemical Reviews. 2018. T. 118, № 19. C. 9843-9929.
- 256. Asensio J. M., Tricard S., Coppel Y., Andrés R., Chaudret B., de Jesús E. Synthesis of Water-Soluble Palladium Nanoparticles Stabilized by Sulfonated N-Heterocyclic Carbenes // Chemistry − A European Journal. − 2017. − T. 23, № 54. − C. 13435-13444.
- 257. Ortiz A., Gjmez-Sal P., Flores J. C., de Jesffls E. Highly Recoverable Pd(II) Catalysts for the Mizoroki–Heck Reaction Based on N-Heterocyclic Carbenes and Poly(benzyl ether) Dendrons // Organometallics. 2018. T. 37, № 20. C. 3598-3610.
- 258. Bhaskar R., Sharma A. K., Singh A. K. Palladium(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbene Amidates Derived from Chalcogenated Acetamide-Functionalized 1H-Benzimidazolium Salts: Recyclable Catalyst for Regioselective Arylation of Imidazoles under Aerobic Conditions // Organometallics. − 2018. − T. 37, № 16. − C. 2669-2681.
- 259. Zhong R., Pçthig A., Feng Y., Riener K., Herrmann W. A., Kehn F. E. Facile-prepared sulfonated water-soluble PEPPSI-Pd-NHC catalysts for aerobic aqueous Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions // Green Chemistry. − 2014. − T. 16, № 12. − C. 4955-4962.
- 260. Schaper L. A., Hock S. J., Herrmann W. A., Kühn F. E. Synthesis and Application of Water-Soluble NHC Transition-Metal Complexes // Angewandte Chemie International Edition. 2013. T. 52, № 1. C. 270–289.
- 261. Hayler J. D., Leahy D. K., Simmons E. M. A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis // Organometallics. 2019. T. 38, № 1. C. 36-46.
- 262. Li J., Hua R., Liu T. Highly Chemo- and Stereoselective Palladium-Catalyzed Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes Affording cis-Alkenes // The Journal of Organic Chemistry. 2010. T. 75, № 9. C. 2966-2970.

- 263. Ellis P. R., Brown C. M., Bishop P. T., Ievlev D., Yin J., Cooke K., Palmer R. E. High-selectivity palladium catalysts for the partial hydrogenation of alkynes by gas-phase cluster deposition onto oxide powders // Catalysis, Structure & Reactivity. -2018. T. 4, $N \ge 2. C. 1-8$.
- 264. Polynski M. V., Ananikov V. P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of "Cocktail"-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // ACS Catalysis. − 2019. − T. 9, № 5. − C. 3991–4005.
- 265. Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P. Exploring the performance of nanostructured reagents with organic-group-defined morphology in cross-coupling reaction // Nature Communications. -2018. T. 9. No 2936.
- 266. Egorova K. S., Ananikov V. P. Toxicity of Metal Compounds: Knowledge and Myths // Organometallics. 2017. T. 36, № 21. C. 4071–4090.
- 267. Meier M. A. R., Filali M., Gohy J.-F., Schubert U. S. Star-Shaped Block Copolymer Stabilized Palladium Nanoparticles for Efficient Catalytic Heck Cross-Coupling Reactions // Journal of Materials Chemistry. − 2006. − T. 16, № 29. − C. 3001−3006.
- 268. Hashimoto T., Tanaka H., Koizumi S., Naka K., Chujo Y. A combined small-angle scattering study of a chemical reaction at specific sites and reaction-induced self-assembly as a problem in open non-equilibrium phenomena // Journal of Applied Crystallography. − 2007. − T. 40, № s1. − C. s73−s77.
- 269. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M. N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis // Advanced Functional Materials. 2009. T. 19, № 5. C. 679–688.
- 270. Xia G., Wu Z., Yuan Y., Wang H. The regioselectivity and synthetic mechanism of 1,2-benzimidazolesquaraines: combined experimental and theoretical studies // RSC Advances. -2013.-T. 3, N_2 39. -T. 18055–18061.
- 271. Li S., Tang J., Zhao Y., Jiang R., Wang T., Gao G., You J. Cu-catalyzed controllable C−H mono-/di-/triarylations of imidazolium salts for ionic functional materials // Chemical Communications. 2017. T. 53, № 24. C. 489–3492.
- 272. Ibrahim Al-Rafia S. M., Malcolm A. C., Liew S. K., Ferguson M. J., McDonald R., Rivard E. Intercepting low oxidation state main group hydrides with a nucleophilic N-heterocyclic olefin // Chemical Communications. − 2011. − T. 47, № 24. − C. 6987–6989.
- 273. Rubbiani R., Kitanovic I., Alborzinia H., Can S., Kitanovic A., Onambele L. A., Stefanopoulou M., Geldmacher Y., Sheldrick W. S., Wolber G., Prokop A., Wölfl S., Ott I. Benzimidazol-2-ylidene Gold(I) Complexes are Thioredoxin Reductase Inhibitors with Multiple Antitumor Properties // Journal of Medicinal Chemistry. − 2010. − T. 53, № 24. − C. 8608−8618.
- 274. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. 1996. T. 77, № 18. C. 3865–3868.

- 275. Adamo C., Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 model // The Journal of Chemical Physics. 1999. T. 110, № 13. C. 6158–6170.
- 276. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // The Journal of Chemical Physics. − 1980. − T. 72. № 1. − C. 650−654.
- 277. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z = 11-18 // The Journal of Chemical Physics. -1980. -T. 72, N0 10. -C. 5639–5648.
- 278. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. − 2005. − T. 7, № 18. − C. 3297−3305.
- 279. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A Consistent and Accurate ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu // The Journal of Chemical Physics. -2010. T. 132, No 15. No 154104.
- 280. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // Journal of Computational Chemistry. -2011. T. 32, No. 7. C. 1456-1465.
- 281. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P. Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J. Gaussian 16, Revision A.03; Wallingford: Gaussian, 2016.
- 282. Hintermann L. Expedient Syntheses of the N-Heterocyclic Carbine Precursor Imidazolium Salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl // Beilstein Journal of Organic Chemistry. − 2007. − T. 3. − № 22.