

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

Российской академии наук

На правах рукописи



ПАНЬКОВ

Роман Олегович

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

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик РАН, д.х.н. В. П. Анаников

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
БЛАГОДАРНОСТИ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Актуальность работы	6
Цели и задачи исследования	6
Научная новизна	7
Теоретическая и практическая значимость	8
Положения, выносимые на защиту	9
Апробация работы и публикации.	9
Структура и объем работы.	10
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Общие сведения о <i>N</i> -гетероциклических карбенах: свойства, методы синтеза, применение.....	11
1.2. Влияние электроноакцепторных заместителей в арильном кольце NHC-лигандов на электронные и каталитические свойства комплексов металлов	12
1.2.1. Pd/NHC комплексы.....	14
1.2.2. Pt/NHC комплексы.....	22
1.2.3. Ni/NHC комплексы	26
1.2.4. Ru/NHC комплексы	27
1.2.5. Rh/NHC комплексы	31
1.2.6. Ir/NHC комплексы	34
1.2.7. Au/NHC комплексы	38
1.2.8. Cu/NHC комплексы	42
1.2.9. Ag/NHC комплексы.....	45
1.2.10. Mn/NHC и Cr/NHC комплексы.....	46
Выводы по разделу 1.2.....	46
1.3. Акцепторные заместители в 4,5-положениях имидазольного кольца NHC-лиганда: влияние на каталитические и электронные свойства M/NHC комплекса.	47
1.3.1 Pd/NHC комплексы.....	48
1.3.2. Pt/NHC комплексы.....	53
1.3.3. Ni/NHC комплексы	53
1.3.4. Ru/NHC комплексы	55
1.3.5. Rh/NHC комплексы.	57
1.3.6. Ir/NHC комплексы	60
1.3.7. Ag/NHC комплексы.....	61
1.3.8. Mn/NHC комплексы	62
1.3.9. Au/NHC комплексы	62
1.3.10. Cu/NHC комплексы	64
1.3.11. M/NHC комплексы.....	65

Выводы по разделу 1.3.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	68
2.1. Синтез имидазолиевых солей с электроноакцепторными заместителями	68
2.2. Получение комплексов металлов с ННС-лигандами	75
2.3. Электронные свойства ННС-лигандов и комплексов	78
2.4. Геометрические параметры комплексов	81
2.4.1. Комплексы палладия	81
2.4.2. Комплексы никеля	83
2.4.3. Комплексы золота	84
2.5. Теоретическое исследование параметров комплексов	86
2.6. Оптические и электрохимические свойства комплексов	90
2.6.1. Комплексы никеля	91
2.6.2. Комплексы золота	93
2.7. Каталитическая активность синтезированных комплексов	96
2.7.1. Реакция Мизороки–Хека (Pd/ННС)	96
2.7.2. Реакция гидротиилирования алкинов (Ni/ННС)	97
2.7.3. Реакция гидроаминирования алкинов (Au/ННС)	98
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	101
3.1. Приборы и методы исследования	101
3.2. Инструментальные подходы	101
3.3. Синтетические методы	102
3.3.1. Общая методика синтеза дииминов на основе BIAN	102
3.3.2. Методики синтеза имидазолиевых солей	106
3.3.3. Получение Pd/ННС комплексов	114
3.3.4. Получение Ni/ННС комплексов	119
3.3.5. Получение Au/ННС комплексов	122
3.3.6. Общие методики каталитических реакций	126
3.3.6.1. Реакция Мизороки–Хека	126
3.3.6.2. Реакция гидротиилирования	126
3.3.6.3. Реакция гидроаминирования	126
ВЫВОДЫ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	128

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

NHC - *N*-гетероциклический карбен**EWG** – электроноакцепторная группа**EDG** – электронодонорная группа**IPr** - 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-
имидазолиден**ДХМ** – дихлорметан**ТГФ** - тетрагидрофуран**ТФУК** – трифторуксусная кислота**DFT** - теории функционала плотности**PEG** – полиэтиленгликоль**Deba** – *N,N*-диэтилбензиламин**ААС** - атомно-адсорбционная
спектроскопия**TON** – количество оборотов катализатора**TOF** - количество оборотов катализатора за
единицу времени**Dvtms** - 1,3-дивинил-1,1,3,3-
тетраметилдисилоксан**RCM** – метатезис с образованием цикла**ROMP** – метатезис с открытием цикла**ITol** -1,3-бис(4-метилфенил)- имидазолиден**IPCl** - 1,3-бис(4-хлорфенил)-имидазолиден**НСМО** – низшая свободная молекулярная
орбиталь**ВЗМО** – высшая занятая молекулярная
орбиталь**TEP** – электронный параметр Толмана**ЯМР** – ядерный магнитный резонанс**FTIR** – ИК-Фурье спектроскопия**NFSI** – *N*-фторбензенсульфонамид**MOMCl** – метоксиметилхлорид**ИЭР**– ионизация электрораспылением**МСВР** – масс-спектрометрия высокого
разрешения

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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

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

Настоящее исследование восполняет этот пробел, опираясь на комплексную стратегию, сочетающую методы квантово-химического моделирования с современными экспериментальными подходами к синтезу и исследованию металлоорганических комплексов. В отличие от традиционного эмпирического подбора, данный подход позволяет рационально предсказывать свойства NHC-лигандов и их комплексов, целенаправленно вводя функциональные заместители и контролируя электронные параметры. Такой подход обеспечивает более глубокое понимание взаимосвязи «структура – свойства – каталитическая активность» и открывает возможности для понимания ключевых принципов разработки новых катализаторов с заданными характеристиками, отвечающими требованиям современного органического синтеза и зелёной химии.

Цели и задачи исследования

Настоящая диссертационная работа направлена на подробное исследование влияния электроноакцепторных заместителей на свойства NHC-лигандов и их металлокомплексов

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

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

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

2. Изучить структурные и электронные особенности полученных лигандов и комплексов с применением широкого спектра современных экспериментальных методов (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, электрохимические исследования, спектроскопия в УФ–видимой области, люминесцентные методы), а также квантово-химического моделирования. Особое внимание уделить выявлению влияния различных заместителей на донорно-акцепторные свойства NHC-ядра и на параметры связи металл–лиганд.

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

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

Научная новизна

В диссертационной работе впервые синтезирована и охарактеризована серия новых *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов, содержащих электроноакцепторные заместители -F, -Cl, -Br и -CF₃ в различных положениях фенильного кольца. Получены также соответствующие азолиевые соли как предшественники карбенов и

новые диимины на основе BIAN-каркаса, обладающего выраженными акцепторными свойствами. В отличие от разрозненных данных, имеющихся в литературе, проведено систематическое варьирование заместителей, что позволило выявить влияние их природы и положения на электронные и геометрические характеристики лигандов и комплексов. Комплексное исследование, основанное на сочетании спектроскопических, электрохимических, рентгеноструктурных методов и квантово-химического моделирования, позволило показать, что акцепторные заместители существенно изменяют донорно-акцепторные свойства NHC-лигандов и прочность связи металл–лиганд. Установлены закономерности структурных и электронных изменений, подтверждённые кристаллографическими данными, депонированными в международных базах. Впервые выявлены зависимости каталитической активности комплексов палладия, никеля и золота от природы и положения акцепторных заместителей, что открывает возможность целенаправленной оптимизации катализаторов за счёт тонкой настройки замещений.

Теоретическая и практическая значимость

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

Практическая значимость выполненного исследования определяется расширением возможностей синтетической химии NHC-лигандов и металлокомплексов. В работе разработаны и реализованы методы синтеза 40 ранее недоступных комплексов переходных металлов с NHC-лигандами, содержащими различные электроноакцепторные заместители. Полученные соединения представляют собой перспективные объекты для дальнейшего изучения их каталитических свойств, что открывает путь к созданию новых эффективных катализаторов для реакций органического и органометаллического синтеза. Молекулярные и кристаллические структуры 23 синтезированных соединений, определённые методом рентгеноструктурного анализа, депонированы в Кембриджском центре структурных данных и стали доступны для

широкого круга исследователей. Эти результаты могут быть использованы не только в химии катализаторов, но и в смежных областях - материаловедении, биомедицинской химии и фармацевтических исследованиях, где важна возможность целенаправленного регулирования свойств металлокомплексов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны и апробированы методы синтеза ННС-лигандов, содержащих электроноакцепторные заместители различной природы и расположения, как на основе имидазольных солей, так и на основе BIAN-модифицированного каркаса. Показано, что предложенный подход обеспечивает возможность систематического варьирования электронных характеристик карбенового центра и создаёт предпосылки для рационального конструирования металлокомплексов с прогнозируемыми свойствами.

2. Установлено, что электронные свойства ННС-лигандов изменяются закономерно под действием электроноакцепторных заместителей: наблюдается снижение σ -донорной способности и одновременное усиление π -акцепторных характеристик. Полученные результаты подтверждены совокупностью экспериментальных данных (ЯМР-спектроскопия, электрохимические исследования, спектроскопия поглощения и люминесценции) и квантово-химическим моделированием.

3. Показано, что электронные и спектральные свойства комплексов Au(I), Pd(II) и Ni(II) в значительной степени зависят от природы и положения акцепторных заместителей в фенильном фрагменте ННС-лиганда. При этом для BIAN-содержащих лигандов выявлен эффект сглаживания электронного влияния заместителей, что обусловлено особенностями делокализации электронной плотности в расширенной π -системе данного каркаса.

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

Апробация работы и публикации.

Результаты диссертационного исследования доложены на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, Россия, 2021), VI Северо-Кавказский симпозиуме по органической химии «NCOCS 2022» (Ставрополь, Россия, 2022), Шестой международной научной конференции “Advances in synthesis and complexing” (Москва, Россия, 2022), Втором международном

симпозиуме “Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering” (NCI-2022) (Москва, Россия, 2022), научной школе «Новые горизонты катализа и органической химии» (Москва, Россия, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, Россия, 2023), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, Россия, 2023), научной школе «Лучший катализаторы для органического синтеза» (Москва, Россия, 2023), Всероссийской молодёжной научной школы-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Шерегеш, Россия, 2024).

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, и входящих в перечень ВАК, и 6 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

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

Личный вклад соискателя заключался 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 152 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков, 20 схем и 29 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 290 источников.

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общие сведения о *N*-гетероциклических карбенах: свойства, методы синтеза, применение.

В 1991 году Энтони Джозеф Ардуэнго III сделал уникальное открытие, разработав метод синтеза и впервые получив стабильные *N*-гетероциклические карбены (NHC) [1]. Эта работа стала отправной точкой для проведения обширных исследований в области карбенов, что позволило раскрыть потенциал их применения в различных областях науки и промышленности. Со временем стало очевидно, что NHC-лиганд оказывает существенное влияние на реакционную способность металла, что значительно расширяет возможности применения комплексов типа M/NHC в различных направлениях [2].

В современном мире исследования и практическое применение M/NHC комплексов, состоящих из переходного металла (M) и NHC-лиганда, являются быстро развивающейся областью науки [3-6]. Эти комплексы являются неотъемлемой частью широкого спектра каталитических превращений [7], включая реакции кросс-сочетания [8], C-H активации [9], восстановления [10-12], арилирования [13], и множество других реакций [14-20]. Ежегодно значительное количество научных исследований посвящается изучению свойств и активности комплексов M/NHC путем изменения их структуры и состава [21,22]. Эти модификации придают комплексам новые свойства [23], оптимизируя как способы их синтеза [24,25], так и практическое применение [26,27]. Одним из важных аспектов использования NHC-лигандов является их способность взаимодействовать как с отдельными атомами металлов, так и с металлическими кластерами. Данное взаимодействие имеет существенное значение, поскольку оно может влиять на свойства и поведение металлоорганического комплекса [28-33]. Однако следует отметить, что большинство хорошо зарекомендовавших себя областей исследований, связанных с комплексами M/NHC, сосредоточено вокруг комплексов, содержащих объемные донорные заместители [34-38]. Это обусловлено относительной простотой и доступностью синтеза таких лигандов, что делает их привлекательными для широкого применения в каталитических системах.

Для эффективного использования комплексов M/NHC в каталитических процессах стало крайне важным тщательно изучить тонкое влияние заместителей на различные свойства NHC-лиганда [39,40]. В настоящее время предложено несколько методов оценки свойств этих комплексов, включая, среди прочего, электронный параметр Толмана (TEP), электронный параметр Хюиня (HEP), электронный параметр Левера (LEP), а также другие [41,42]. В то же время, влияние электроноакцепторных заместителей на свойства M/NHC комплексов остается относительно неосвоенной областью и пока не получило широкого внимания, даже несмотря на

ряд работ, в которых подчеркивается их значительное влияние на реакционную способность и селективность M/NHC комплексов. Проведение исследований в этой области обещает обогатить наше понимание электронных, пространственных и каталитических свойств комплексов M/NHC, открывая путь к разработке более эффективных и селективных каталитических систем для научного и промышленного применения.

Задача оценки и сравнения характеристик этих M/NHC комплексов с акцепторными заместителями сопряжена со значительными трудностями, так как относительно небольшие изменения в их составе, например, введение одной группы, могут привести к множеству едва заметных вариаций в их электронной структуре, и как результат, значительному изменению каталитической активности.

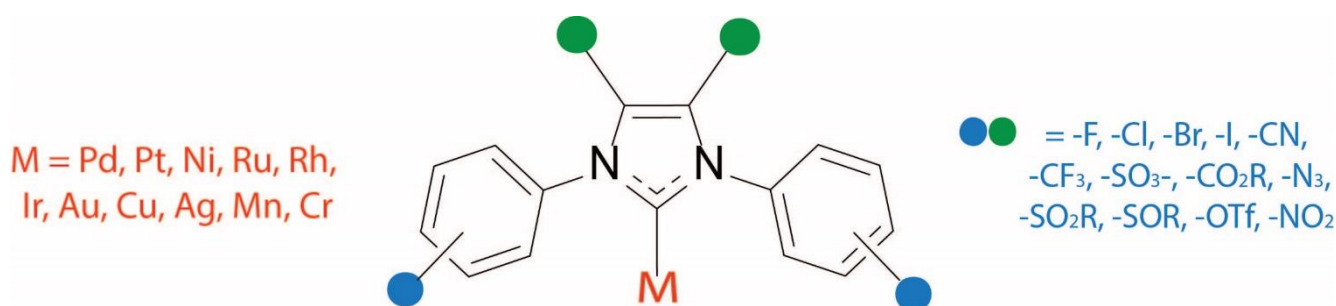


Рисунок 1. Схематическое изображение общего класса комплексов с NHC лигандами, рассмотренных в работе.

В литературном обзоре будут рассмотрены наиболее часто используемые на практике M/NHC комплексы на примере общего класса производных *N,N*-дифенилимидазолия. Для облегчения более детального анализа влияния заместителей, комплексы, которые содержат акцепторные заместители в фенильном кольце и комплексы, содержащие заместители в имидазолиевом кольце, обсуждается отдельно и совместно проиллюстрированы на рисунке 1.

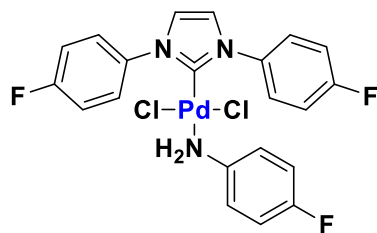
1.2. Влияние электроноакцепторных заместителей в арильном кольце NHC-лигандов на электронные и каталитические свойства комплексов металлов

Для систематизации литературных данных по исследованию влияния электроноакцепторных заместителей в *N*-фенильном фрагменте NHC-лигандов на свойства комплексов переходных металлов в таблице 1 приведены основные публикации. Представленная информация позволяет наглядно проследить, какие металлы и заместители изучены наиболее подробно, а также выявить пробелы в существующих исследованиях.

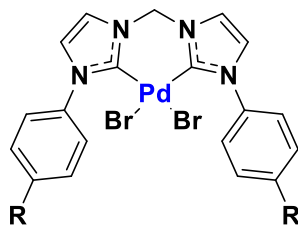
Таблица 1. Работы, посвященные изучению M/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями в *N*-фенильном фрагменте.

	Pd	Pt	Ni	Ru	Rh	Ir	Au	Cu	Ag	Mn, Cr
F	[43 - 49]	[50- 53]	[54]	[55- 60]	[61- 63]	[57,58, 64,68]	[69- 74]	[49,72,7 4,75]	[50,51,55,63,6 4,69,72,74,76]	
Cl		[51,77 ,78]		[55,79 ,80]		[67,81, 82]	[73]	[75]	[51]	
Br	[83 - 87]	[51,77 ,87,88 -90]	[91]	[92- 94]	[95]	[67,93, 96,97]	[73,98]	[99]	[51,89,98,100, 101]	[102 ,103]
I	[83]					[67]	[104]	[105]		
OTf						[67,97]				
CN		[50,53 ,78]								
NO₂	[44]	[51, 77]			[106, 107]		[106, 107]		[51]	
SO₃⁻	[108 - 114]	[115- 118]		[119]			[120- 128]	[129]	[108,116,119,1 20,123,128]	
CO₂R	[130]	[77,78]				[67]	[131]	[105, 132-136]		
SOR					[95]	[96,97]				
SO₂R					[95]	[93,96, 97]				
N₃								[129]		
CF₃		[50]			[63]			[48,75]		

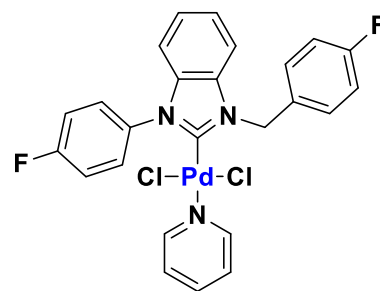
1.2.1. Pd/NHC комплексы



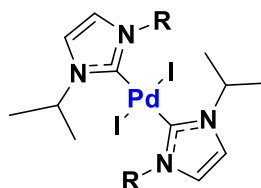
1
Рурк, 2006



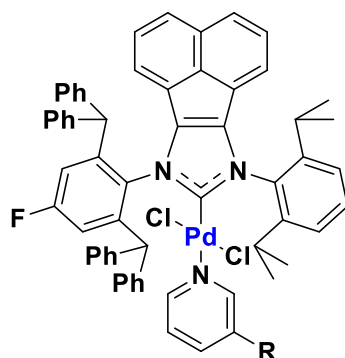
2a, R = F
2b, R = NO₂
Штрасснер, 2012



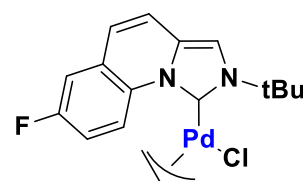
3
Ли, 2013



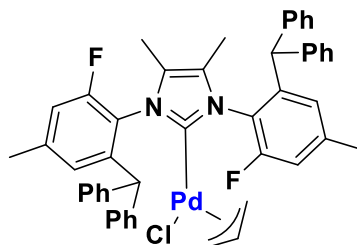
4, R = C₆F₅; C₆H₄F
Хонг, Хирао, 2014



5, R = H; Cl
Лиу, Хе, 2017



6
Васильев, 2017



7
Клавье, Модуит, 2020

Рисунок 2. Pd/NHC комплексы, содержащие заместитель –F в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

В 2006 году Рурк и коллеги впервые провели исследование фторсодержащих Pd/NHC комплексов, получив симметричный комплекс палладия, содержащий *n*-фторзамещённый NHC-лиганд (Рисунок 2) [43]. Авторы подробно описали разложение лиганда и *in situ* образование целевого комплекса **1** в ДМСО. В 2012 году Штрасснер и коллеги синтезировали метилен-связанные Pd/бис-NHC комплексы **2**, содержащие –F и –NO₂ заместители в *n*-положении *N*-арильного кольца [44]. Каталитическую активность полученных соединений оценивали в реакции Сузуки–Мияуры. Было установлено, что комплекс **2a** с *n*-фторзаместителем показал

выход продукта 77%, что выше, чем у *n*-незамещённого производного с 2,6-диизопропильными группами (44%), но ниже, чем у производного с *n*-метоксигруппой (95%) (Схема 1).

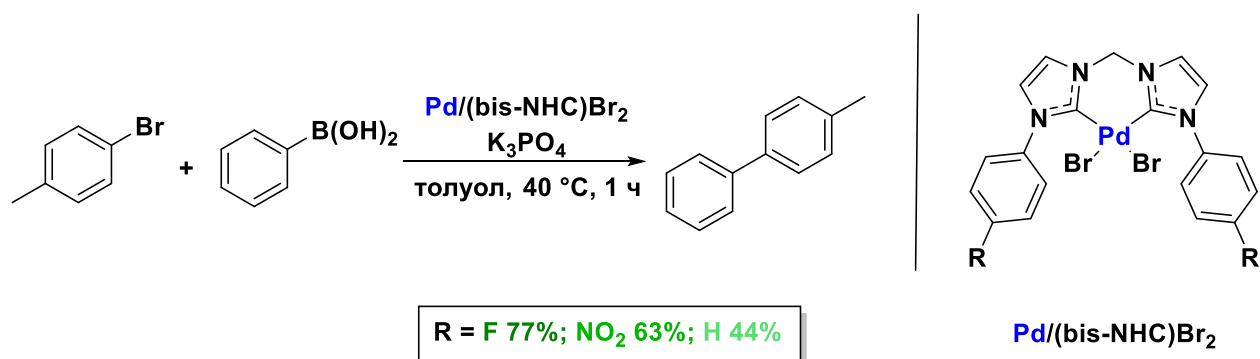


Схема 1. Кросс-сочетание Сузуки-Мияуры с катализатором $\text{Pd}/(\text{бис-NHC})\text{Br}_2$, замещённым электроноакцепторными группами.

В 2013 году Ли и коллеги провели исследование, в котором сравнили свойства нормальных и аномальных комплексов Pd, содержащих *n*-фторзаместитель в арильном кольце [45]. Согласно данным рентгеновской дифракции, было обнаружено удлинение связи Pd-С_{карбен} в комплексах **3**, содержащих *n*-фторзаместитель (1.964(7) Å), по сравнению с аналогом без заместителей в *n*-положении (1.955(4) Å). Каталитическая активность катализаторов с заместителями *n*-H, *n*-OMe и *n*-F была исследована как для активированных, так и не активированных субстратов в рамках реакции Мизороки-Хека. Для реакций с активированными галогенаренами наблюдалось снижение активности катализаторов в следующем порядке: EDG > H >> EWG. Однако для не активированных субстратов порядок активности катализаторов изменился на H > EWG > EDG. При оценке каталитической активности комплекса **3** в реакции прямого арилирования авторы обнаружили, что введение F-заместителя в Pd/NHC комплексы соответствовало порядку EDG > H > EWG, приводя к выходу продуктов 66%, 53% и 32% соответственно. В 2014 году Хонг, Хирао и коллеги исследовали цис-транс изомерию бис-Pd/NHC комплексов **4**, наблюдая стабилизацию цис-изомеров посредством нековалентных взаимодействий [46]. Исследователи продемонстрировали, что взаимодействия СН-π и CF-π могут существенно влиять на геометрию комплекса. Лиу с соавторами синтезировали асимметричные комплексы Pd/NHC, основанные на бис(имино)аценафтоновых (BIAN) NHC-лигандах, содержащих F-заместитель в *n*-положении *N*-арильного кольца [47]. Каталитическая активность комплекса **5** была исследована в реакции Бахвальда-Хартвига с использованием 0,5 мол.% катализатора, что привело к количественному выходу реакции. При снижении количества катализатора до 0,1 мол.%, выход реакции составил 87-89%, в то время как активность аналога, содержащего *n*-OMe заместитель была близка к количественной, а в реакции с использованием Pd/Ir выход составил 25%. Эти результаты указывают на то, что стерическая

нагрузка лиганда является определяющим фактором в реакции Бахвальда-Хартвига, а электроноакцепторные заместители не оказывают положительного воздействия. Васильев и коллеги в своей работе упомянули получение формально *n*-фторзамещённого Pd/NHC комплекса **6** при исследовании свойств аллил-лиганда. Однако авторы не обсуждали влияние свойств заместителя на комплекс, сосредоточив внимание на аллильном-лиганде [48].

В 2020 году Клавье, Модуит и коллеги опубликовали статью, описывающую синтез оптически чистых Pd/NHC комплексов **7**, содержащих *o*-F заместители в *N*-арильном кольце [49]. Исследования, проведённые с использованием DFT расчетов, показывают, что введение атома фтора в *o*-положение арильного кольца влияет на способность к вращению вокруг связи C-N.

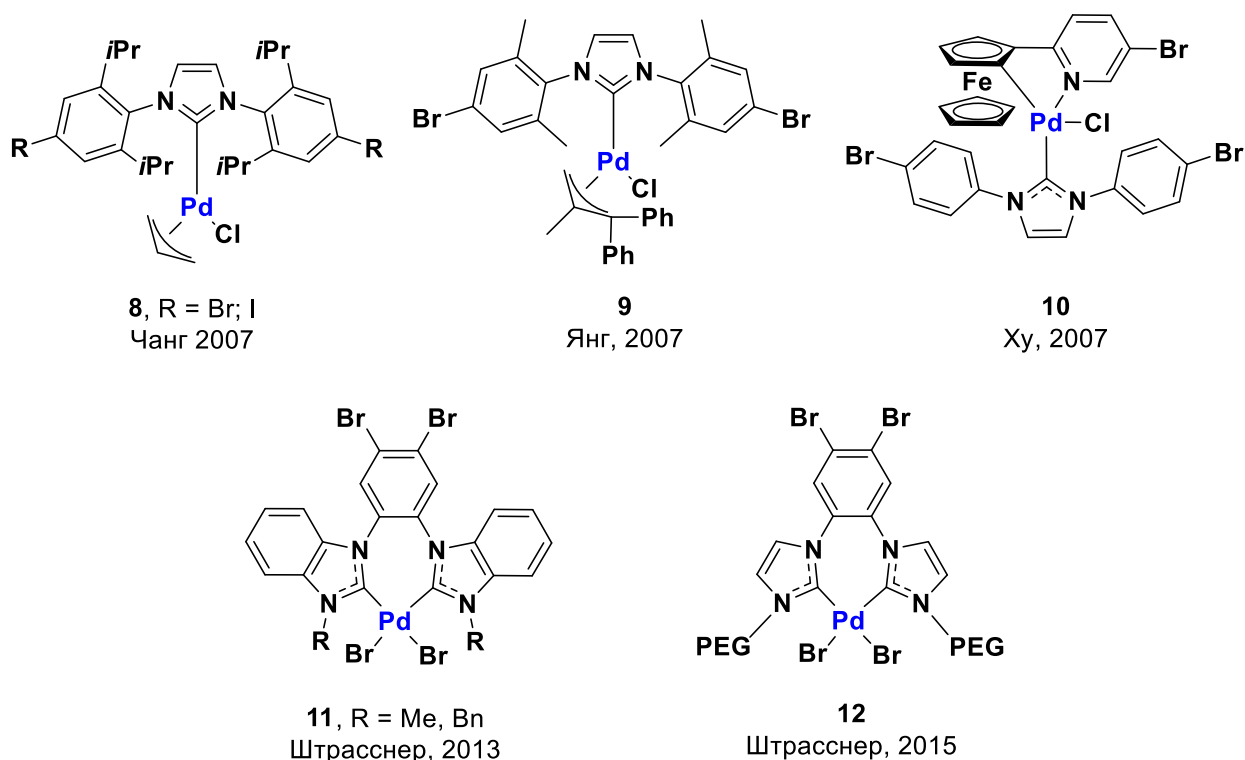


Рисунок 3. Примеры описанных Pd/NHC комплексов с заместителем –Br в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

Исследования Pd/NHC комплексов с бромными заместителями в ароматическом кольце начались в 2007 году, когда Чанг и коллеги сообщили о первых примерах синтеза палладиевых комплексов **8** (Рисунок 3), содержащих *N,N*-диарилзамещённые имидазолиевые лиганды с *n*-Br и *n*-I заместителями, включёнными в фенильное кольцо [83]. Авторы использовали эти комплексы в виде катионных производных, активированных добавлением серебряных солей AgBF₄ и AgSbF₆, в реакции полимеризации серии норборненов (Схема 2). Они исследовали влияние различных заместителей в *n*-положениях арильного кольца катализатора, таких как *n*-I, *n*-H и *n*-Br. Авторы наблюдали изменение выхода реакции в следующем порядке: Br > H > I в реакциях

полимеризации, включающих метиловые и бутиловые эфиры, а также незамещённый норборнен. Это наблюдение указывает на то, что наличие электроноакцепторного заместителя может положительно влиять на ход реакции.

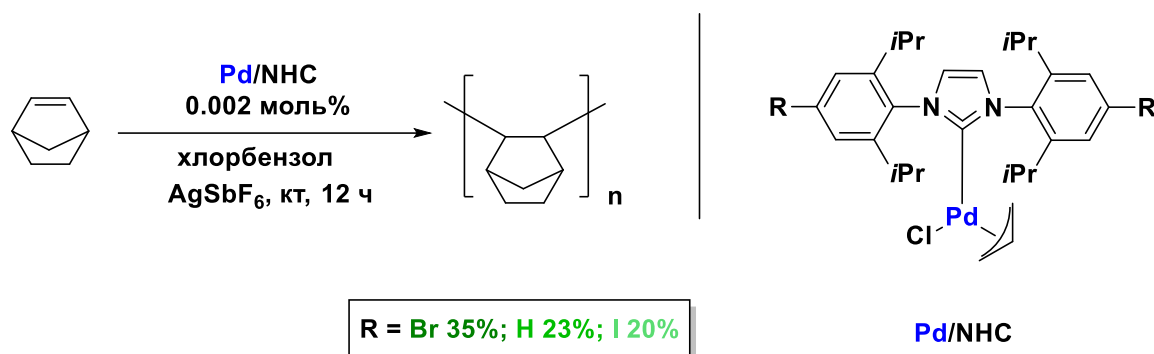


Схема 2. Полимеризация норборнена с катализатором Pd/IPr с заместителями -Br или -I.

В том же году было проведено дополнительное исследование, посвящённое свойствам аналогичного комплекса **9** с *n*-Br заместителем с более крупными алкильными группами в реакции изомеризации диенов [84]. Эксперимент показал, что введение -Br в *n*-положение арильного кольца увеличивает скорость реакции, но вызывает незначительное снижение выхода продукта по сравнению с серией *n*-незамещённых соединений. Важно отметить, что комплексы сравнения содержат изопропильные группы в *o*-положении, что препятствует точной оценке воздействия *n*-заместителя на каталитическую активность этих соединений. В 2012 году Ху и коллеги синтезировали циклопалладированный ферроценовый комплекс **10**, содержащий -Br в *n*-положении и свободные *o*-положения, и исследовали его каталитическую активность в реакции Мизороки-Хека [85]. Тем не менее, из-за наличия метильных групп в *o*-положении эталонного Pd/IMes комплекса, сложно точно оценить влияние *n*-заместителей на каталитическую активность комплексов. В 2013 году Штрасснер и коллеги синтезировали фенилен-связанные Pd/бис-NHC комплексы **11**, содержащие бромные заместители в *m*- и *n*-положениях относительно имидазолиевого кольца [86]. Катализаторы оценивали в реакциях функционализации пропана, показав, что введение -Br снизило каталитическую активность комплексов. Это подтверждает наблюдение, что снижение электронной плотности в результате включения электроноакцепторных групп ослабляет каталитическую эффективность в этой реакции. Кроме того, Pd/бис-NHC комплексы **12** были модифицированы путём интеграции PEG-групп для повышения их растворимости. Влияние этой модификации на каталитическую активность исследовано в реакции Сузуки-Мияуры [87]. Показано, что использование этих лигандов увеличивает активность по сравнению с Pd(OAc)₂, однако оценить влияние электроноакцепторного заместителя однозначно не удалось.

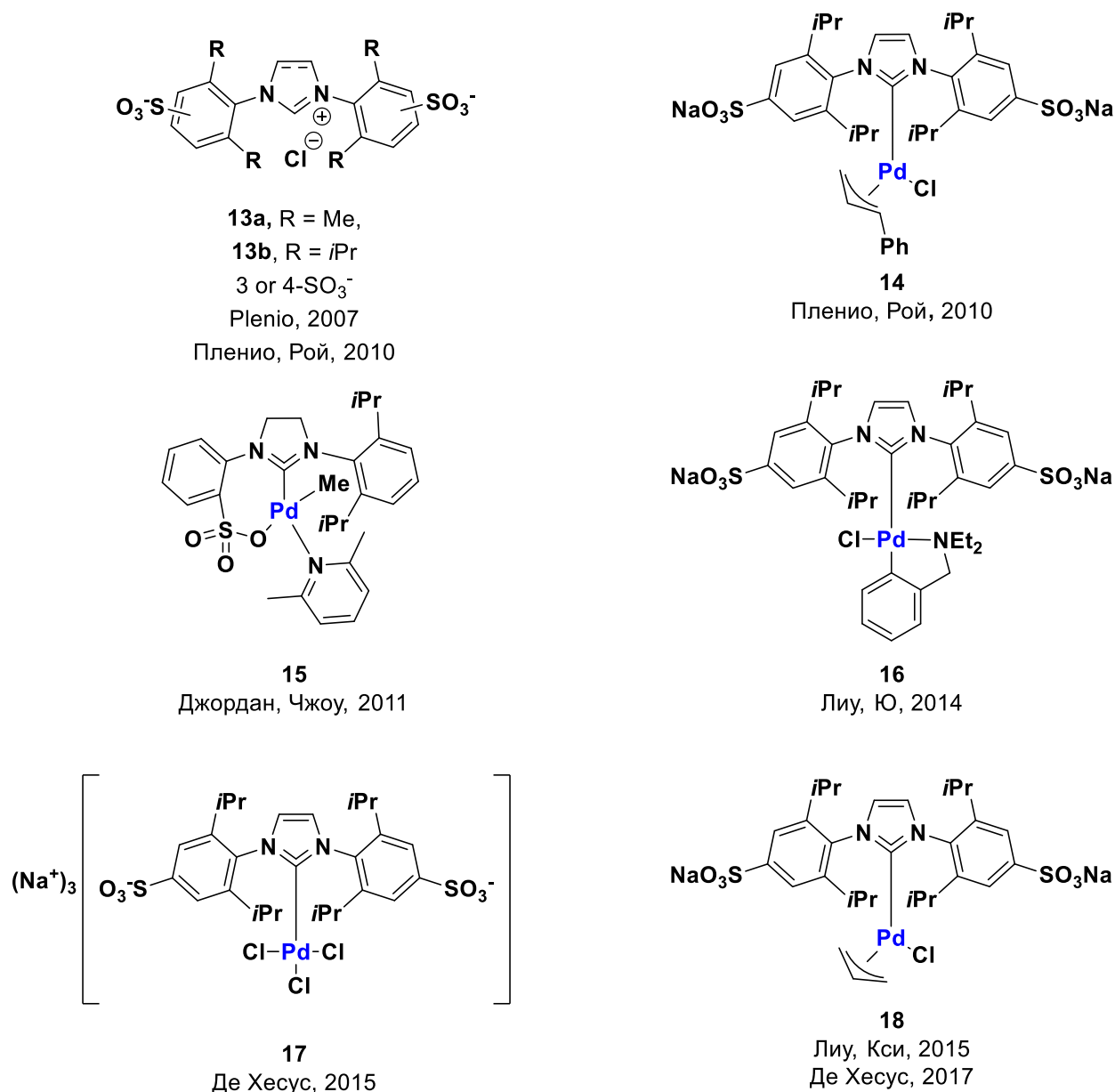
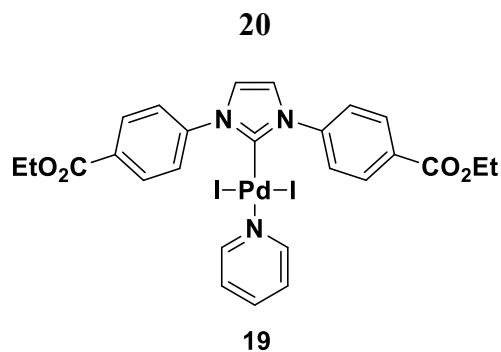


Рисунок 4. Примеры описанных Pd/NHC комплексов с –SO₃ заместителем в *N*-фенильном кольце.

Первые исследования водорастворимых Pd/NHC комплексов с SO₃⁻ заместителями были проведены Пленио и коллегами в 2007 году [108]. Авторы синтезировали *m*- и *n*-SO₃-замещённые NHC-лиганды **13** из сульфированных анилинов и использовали их в реакциях Сузуки-Мияуры в воде, достигнув высоких выходов при 1 мол.% палладия (Рисунок 4), однако, свойства акцептора SO₃-группы, обеспечивающей водорастворимость, не были изучены. В виду невозможности выделения стабильного целевого комплекса, он был синтезирован *in situ* путём смешения Na₂PdCl₄, имидазолиевой соли и едкого калия в воде. В 2010 году Рой и Пленио обнаружили, что *o*-диалкилзамещённые имидазолиевые соли стабильны при сульфировании с использованием хлористого сульфонила [109]. Авторы обнаружили, что для IPr·HCl сульфирование приводит к

образованию неразделимых *m*- и *n*-продуктов, а сульфирование 2,4,6-триизопропилзамещенной имидазолиевой не происходит вовсе. На основании проведенных исследований было предложено использовать прямое сульфирование для стерически незатруднённых NHC и пошаговый синтез с использованием сульфированного анилина для сильно замещённых NHC. Полученные комплексы были использованы в качестве *in situ* получаемых катализаторов в реакции Соногаширы, проведенной в воде с 0.25 мол.% Na_2PdCl_4 и 0.5 мол.% **13b** с высоким выходом. Комплекс $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{cinnamyl})$ показал лучшие каталитические свойства по сравнению с смесью Na_2PdCl_4 и имидазолиевой соли в реакции Сузуки-Мияуры. В 2011 году Джордан и Чжоу синтезировали серебряные и палладиевые металлоциклы с хелатирующими $-\text{SO}_3^-$ группами в *o*-положении *N*-фенильного кольца [110]. Авторы синтезировали Pd/NHC комплексы **15** и исследовали кинетику их изомеризации. В 2014 году Лиу, Ю и коллеги создали перерабатываемый катализатор $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{deba})$ **16** с *n*- SO_3Na группой [111]. Катализатор оказался эффективным в реакции двойного карбонилирования арилйодидов и аминов, давая выход альфа-кетоамидов для различных субстратов более 80%. Он продемонстрировал такую же эффективность в воде, как комплекс $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{PPh}_3)$ в диоксане, и использовался до трёх раз без потери активности. Анализ ААС показал, что 23% начального палладия оставалось после первого цикла, что указывает на избыточность загрузки в 1 мол.%. В 2015 году Де Хесус и коллеги использовали $\text{Na}_3(\text{NHC})\text{PdCl}_3$ комплекс **17** в реакции Сузуки-Мияуры, доказав возможность его использования для неактивированных арилхлоридов и стабильность даже при нагревании в течение нескольких дней [112]. При сравнении каталитической активности с ацетатом палладия и его производными фосфиновыми или пиридиновыми лигандами, полученный катализатор **17** продемонстрировал наивысшую активность. Он также показал высокую эффективность в реакции дегидрогалогенирования, в то время как ацетат палладия оказался неэффективным. В 2015 году Лиу, Кси и коллеги сообщили о регенерируемом водорастворимом катализаторе $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{allyl})$ с $-\text{SO}_3\text{Na}$ группой, который сохранял активность даже после четырёх циклов в реакции Соногаширы [113]. В 2017 году Де Хесус и коллеги синтезировали $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{allyl})$ комплексы **18** с $-\text{SO}_3$ группами для реакций Сузуки-Мияуры, но так как в исследовании не приводится сравнение с незамещённым аналогом, то остаётся неясным, как электроноакцепторный заместитель влияет на каталитические свойства [114].



Дуан, Яо, Гонг, 2018

Рисунок 5. Примеры описанных Pd/NHC комплексов с $-\text{CO}_2\text{R}$ заместителем в *N*-фенильном кольце.

Несмотря на отличные акцепторные свойства карбоксильной группы, был найден только один пример её использования в Pd/NHC комплексах. В 2018 году Дуан, Яо, Гонг и коллеги сообщили о синтезе Pd/NHC комплекса **19** (Рисунок 5) [130]. По данным ^1H ЯМР наблюдалось значительное повышение кислотности NHC-лиганда – сдвиг химического сдвига протона C2 на 2 м.д. по сравнению с другими описанными в литературе аналогами. Каталитическая активность этого комплекса была протестирована в реакции Бахвальда-Хартвига на хиральных субстратах, давая выход 61%, что превзошло активность $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ и фосфиновых комплексов, имевших выходы от 0% до 51%.

Таблица 2. Реакции с использованием Pd/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями.

Реакция	Кат, мол. %	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор- ль	Темп., °C	Время, ч		
Реакция Сузуки-Мияуры [44]	2a , 1	Толуол	40	1	F: 77 NO ₂ : 63	H: 44 OMe: 95
Реакция Мизороки-Хека [45]	3 , 0.5	-	140	24	24	<i>n</i> -H: 32 <i>n</i> -OMe: 16
Реакция прямого арилирования [45]	3 , 2.5	ДМА	140	18	32	H: 53 OMe: 66
Реакция Бахвальда- Хартвига [47]	5 , 0.1	1,4- диоксан	100	2	89	Me: 90 OMe: 97
Реакция полимеризации норборненов [83]	8 , 0,002	хлорбензол	кт	12	35	<i>n</i> -H: 23 <i>n</i> -I: 20

Реакция изомеризации диенов [84]	9, 5	ДХМ,	КТ	0.25	64	<i>n</i> -H: 30-180 мин, 44–74.
Реакция Мизороки-Хека [85]	10, 0,1	ДМА	150	2	73	IMes: 95
Реакция функционализации пропана [86]	11, 1	ТФУК	60	12	6	<i>m,n</i> -H ₂ : 30
Реакция Сузуки-Мияуры [87]	12, 0.1	H ₂ O/MeOH	40	12	25	-
Реакция Сузуки-Мияуры [108]	Na ₂ PdCl ₄ , 13, 1	H ₂ O	100	12-16	<i>n</i> -SO ₃ -IPr: >99	<i>n</i> -SO ₃ -SIPr: 56 <i>m</i> -SO ₃ -IMes: >99
Реакция Соногаширы [109]	Na ₂ PdCl ₄ , 13b, 0.5	H ₂ O/ <i>i</i> PrOH,	90-95	12	76-99	-
Реакция Сузуки-Мияуры [109]	14, 0.1	H ₂ O/ <i>n</i> BuOH,	100	12	80-99	-
Реакция двойного карбонилирования йодбензола [111]	16, 1	H ₂ O	80	12	27-94	-
Реакция Сузуки-Мияуры [112]	17, 0.1	H ₂ O/ <i>i</i> PrOH	60	6	100	-
Реакция Соногаширы [113]	18, 0.5	H ₂ O	60	6	88-94	-
Реакция Сузуки-Мияуры [114]	18, 0.5	H ₂ O	60	6	40-99	-
Реакция Бахвальда-Хартвига [130]	19, 3 мол.%	1,4-диоксан	100	12	61	Pd(OAc) ₂ : 0 Pd [(Ph) ₃ P] ₄ : 51

В заключение раздела можно отметить, что основным способом оценки влияния введения электроноакцепторных групп в Pd/NHC комплексы — это оценка их каталитической активности в различных реакциях.

1.2.2. Pt/NHC комплексы

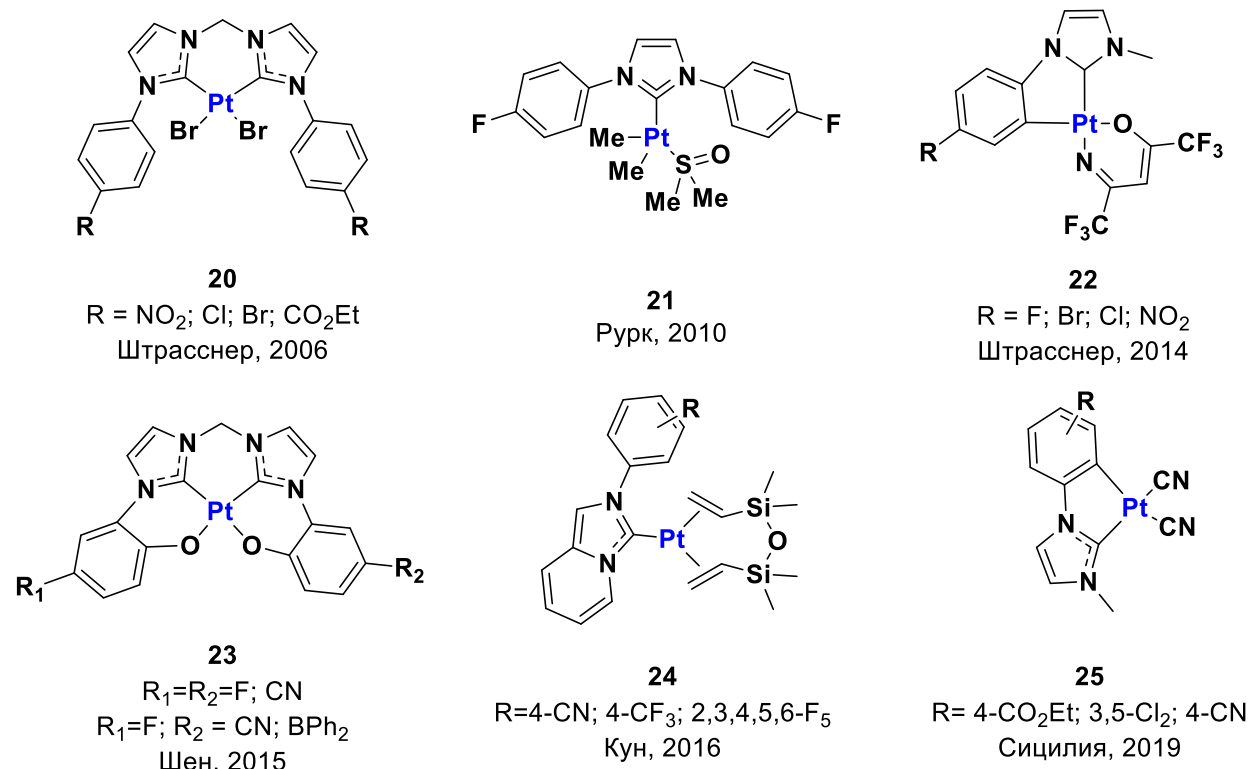


Рисунок 6. Примеры описанных Pt/NHC комплексов с –F и –Cl заместителями в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

В 2006 году Штрасснер и коллеги впервые сообщили о Pt/NHC комплексах с электроноакцепторными заместителями, полученные методом с использованием ацетилацетоната платины вместо платиновых галогенидов [77]. В ходе исследования были получены Pt/бис-NHC комплексы **20** (Рисунок 6), связанные через метиленовый мост с *n*-X (X = NO₂, Cl, Br и CO₂Et) заместителем. Использование ацетилацетоната позволило провести депротонирование имидазолиевых солей без необходимости в дополнительных основаниях. Анализ ¹³C ЯМР показал слабые сдвиги сигналов углеродных C2 атомов карбенов, связанные с наличием электроноакцепторных заместителей. В 2010 году Рурк и коллеги синтезировали Pt/NHC комплексы **21** с *n*-фторзаместителями в *N*-арильном кольце и изучили их стабильность [50]. Авторы синтезировали моно- и бис-NHC комплексы платины из KPtCl₄ и соответствующей имидазолиевой соли, а также моно-NHC комплекс с использованием серебряного агента и метильных комплексов Me₂Pt(ДМСО)₂. Отмечено, что циклоплатинирование происходит с удалением метильной группы при нагревании до 50 °С. Кроме того, они обнаружили, что полученные комплексы сохраняли стабильность при длительном нагревании, не теряя второй метильной группы.

В 2014 году Штрасснер и коллеги подчеркнули огромный потенциал циклопалладатов и циклоиридатов в развитии технологий органических светодиодов (OLED) [51]. Важно отметить, что первый известный комплекс C^*Pt/NHC , использованный в OLED, содержит -CN группу в *n*-положении *N*-арильного кольца. В ходе работы авторами синтезировано несколько *n*-замещённых C^*Pt/NHC комплексов **22** с такими заместителями, как -F, -Cl, -Br и -NO₂. Синтез проводился с использованием Ag/NHC, который образовывался и использовался в реакции трансметаллирования без предварительного выделения. Исследование фотолуминесцентных свойств синтезированных соединений показало, что пики поглощения для всех комплексов находятся примерно на 250 нм. Это значит, что заместители не оказывают значительного влияния на фотолуминесцентные свойства. В 2015 году Шен и коллеги занимались синтезом и изучением Pt/NHC комплексов **23** с бис-NHC, соединёнными метиленовым мостиком, которые имели хелатирующую группу в *o*-положении фенильного кольца и *n*-заместители -F и -CN [52]. Используя метод DFT, авторы показали, что по сравнению с -F₂, заместители -F/-CN увеличивали энергетическую щель между ВЗМО -НМСО на 0.2 эВ, в то время как -(CN)₂ увеличивали её на 0.19 эВ. Заменяя -F на -CN, удалось понизить энергию как НСМО, так и ВЗМО, при этом разрыв между ними увеличивался. Авторы смоделировали спектры поглощения и обнаружили, что в соответствии с акцепторными свойствами, заместители сдвигали область поглощения комплексов в диапазон 360-396 нм. Для Pt/NHC комплексов с заместителями -F/-CN и -(CN)₂ наблюдался сдвиг в синюю область, в то время как все заместители усилили общее поглощение по сравнению с введением -F₂. В 2016 году Кун и коллеги подготовили Pt/NHC комплексы **24** из катализаторов Карстеда и имидазолиевых солей с электроноакцепторными группами, такими как -C₆F₅, -CN и -CF₃ [53]. Полученные комплексы были устойчивы к влаге и воздуху, хотя они разлагались в растворе при воздействии света. Химические сдвиги ¹⁹⁵Pt ЯМР не отличались от таковых для катализаторов Марко, но введение электроноакцепторных заместителей вызывало сдвиг в сторону меньших значений (с значениями: незамещённый ¹⁹⁵Pt -5350 м.д., *n*-CN -5339 м.д., *n*-CF₃ -5344 м.д. и -C₆F₅ -5360 м.д.). Интересно, что -C₆F₅ проявил больше донорных свойств, чем акцепторных. Авторы также отметили это, объяснив при помощи квантово-химических расчетов, которые показали, что двугранный угол между фенильным и имидазолиевым кольцами близок к 90 ° из-за двух атомов фтора, создающих экранирующий эффект на атоме платины с ароматическим кольцом. Проведённое исследование методом циклической вольтамперометрии показало значительное влияние заместителя. Окислительный потенциал увеличивался для электроноакцепторных заместителей и уменьшался для донорных. УФ-видимая спектроскопия показала, что акцепторы повышают λ_{макс} в той же последовательности, что означает их смещение в видимую область спектра. Каталитическая активность этих комплексов оценена в реакциях гидросилилирования, и определен ТОФ. Установлено, что введение донорных заместителей

также снижает TON, при этом наивысший выход и селективность достигнуты в следующем порядке: $-\text{Ph} > -\text{C}_6\text{F}_5 > -\text{CN} > -\text{CF}_3$. Исследование показало, что каталитическая активность в реакциях гидросилилирования зависит от электронного эффекта лиганда, уменьшающего основность атома платины, что является благоприятным фактором для реакций гидросилилирования. Предполагается, что увеличение π -акцепторной способности лиганда способствует частичной диссоциации dvtms лиганда, облегчая более быстрое образование активной формы Pt/NHC . В 2019 году Сицилия и коллеги синтезировали циклоплатиновые соединения **25** с $n\text{-CN}$, $m\text{-Cl}_2$ и $n\text{-CO}_2\text{Et}$ заместителями в m - и n -положениях относительно имидазольного кольца [78]. Спектры показали незначительный сдвиг максимумов поглощения в красную область для комплексов с заместителем $-\text{Cl}_2$, в отличие от комплексов с заместителями $-\text{CO}_2^-$ и $-\text{CN}$. В спектрах ^{195}Pt ЯМР химический сдвиг платины также изменился для $-\text{Cl}_2$ на -4498 м.д., для $-\text{CO}_2\text{Et}$ на -4543 м.д. и для $-\text{CN}$ на -4539 м.д.

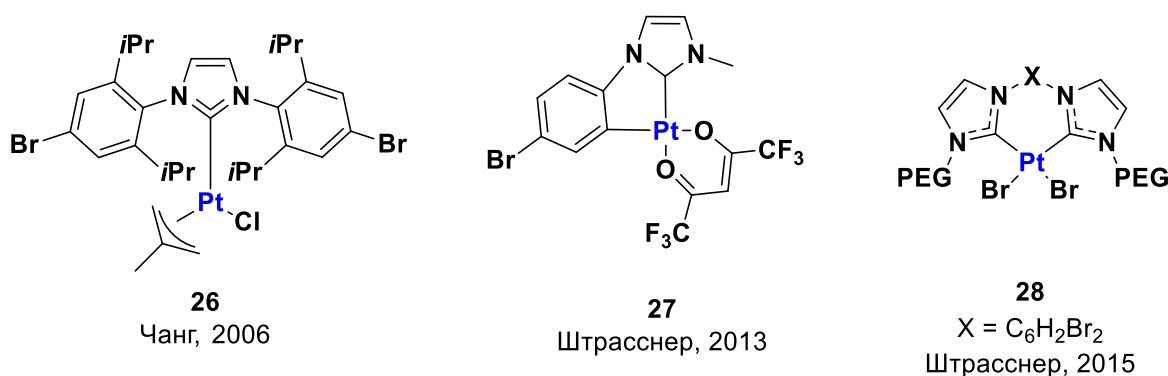


Рисунок 7. Примеры описанных Pt/NHC комплексов с $-\text{Br}$ заместителем в N -фенильном кольце.

Чанг и коллеги подробно описали синтез и эффективность $\text{Pt}/\text{NHC}(\text{allyl})\text{Cl}$ комплексов **26** в восстановительной циклизации алкадиенов, при этом катализатор с n -бромзамещённым лигандом дал на 2% более высокий выход продукта по сравнению с катализаторами, основанными на лигандах IMes и IPr (Рисунок 7) [88]. Команда Штрасснера изучила комплексы платины(II) **27**, предоставив данные по поглощению в УФ-видимой области, и отметила низкий квантовый выход и наименьшее поглощение для комплекса Pt/NHC с n -бромзаместителем [89,90]. В 2015 году авторы исследовали $\text{Pt}/\text{бис-NHC}$ комплексы **28**, используя аналоги с фениленовым и метиленовым мостом. Тесты каталитической активности в реакции гидросилилирования показали сопоставимую активность катализаторов между фенилен-связанными аналогами с 1 мол.% Br и метиленовыми производными с загрузкой 0,5 мол.%, что было объяснено пространственным расположением карбенов, а не донорно-акцепторными свойствами брома [87].

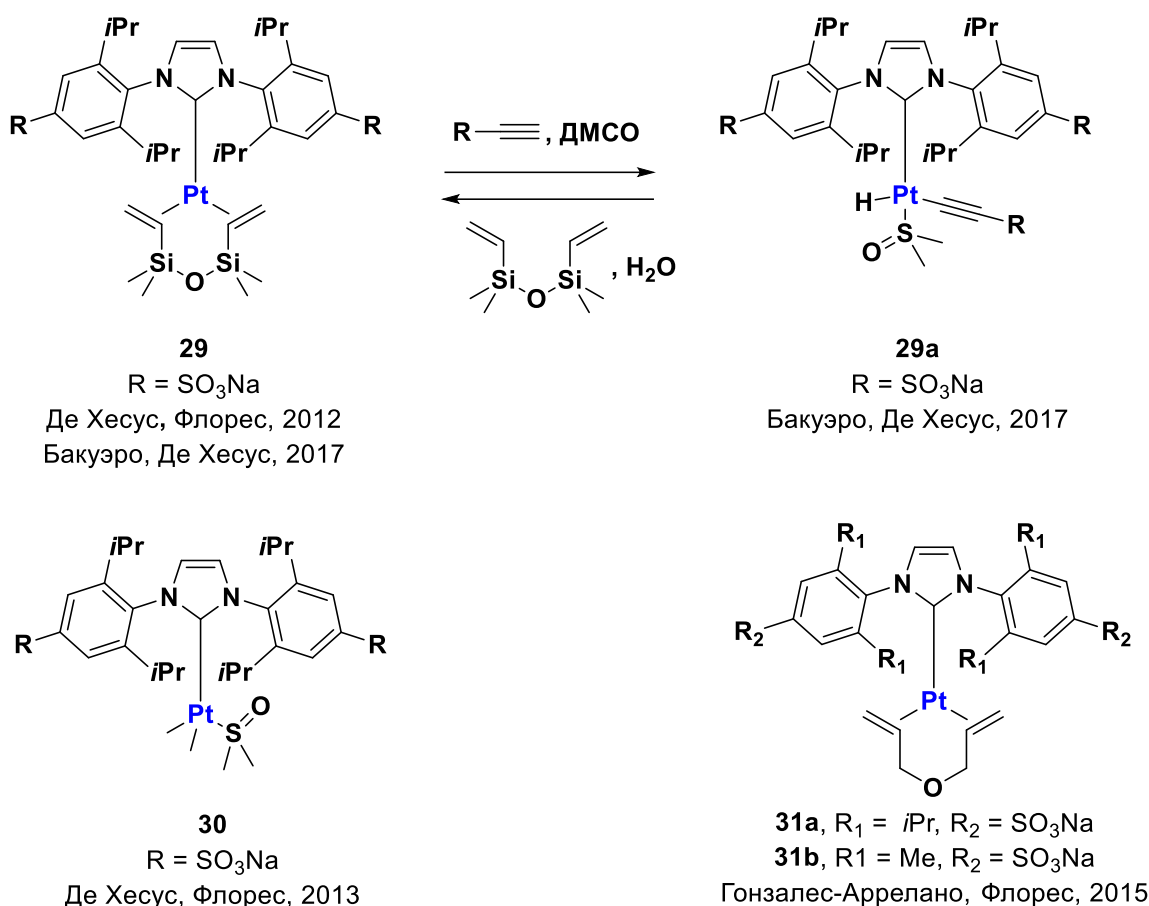


Рисунок 8. Примеры описанных комплексов Pt/NHC с –SO₃ заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2012 году Де Хесус, Флорес и коллеги исследовали Pt/IPr комплексы **29** с *n*-SO₃-заместителем, наблюдая выход 67% и селективность изомеров 60:40 β(E) в реакции гидросилилирования при более низкой каталитической активности по сравнению с другими комплексами (Рисунок 8) [115]. Авторы подчеркнули необходимость защиты комплекса от растворителей и возможность его переработки, используя термоморфные многокомпонентные растворители для облегчения переработки катализатора. В 2013 году они синтезировали Pt/IPr комплекс с *n*-SO₃-заместителем **30**. Комплекс обеспечил 91% и 100% конверсию в каталитическом гидрировании алкинов после одного и четырех часов соответственно [116].

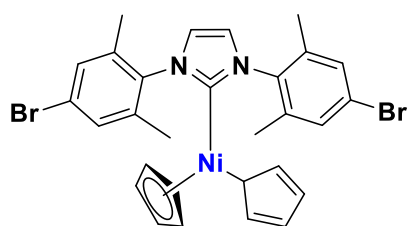
В 2015 году Гонзалес-Аррелано, Флорес и коллеги синтезировали Pt/NHC комплексы **31** с сульфо-группами в *n*- и *m*-положениях фенильных колец [117]. Конверсия и селективность комплексов изменялись в зависимости от положений сульфо-группы и заместителей кольца. Наилучший показатель конверсии (100%) и селективности (90:10 β(E)) был достигнут для *N*-сульфонилбутил-Pt/IMes и модифицированных *n*-сульфозамещённых Pt/IPr комплексов. В 2017 году Бакуэро и Де Хесус наблюдали окислительное присоединение CH₃I и алкинов к комплексам **29** или **31** с образованием гидридо(алкинил)платиновых(II) комплексов **29a** при мягких условиях, а также обратный процесс в воде [118].

Таблица 3. Реакции с использованием Pt/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями.

Реакция	Кат., мол. %	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор- ль	Темп., °C	Время, ч		
Гидросилилирование [53]	24 , 0.03	ксилен-d ₁₀	67	3	-C ₆ F ₅ : 94 -CN: 88 -CF ₃ : 89	-H: 95 -OMe: 92
Гидросилилирование [87]	28 , 1	H ₂ O/MeOH	80	16	70	-
Восстановительная циклизация алкадиенов [88]	26 , 5	ДХМ	70	12	78	IMes: 76 IPr: 76
Гидросилилирование [115]	29 , 0.1	H ₂ O	30	6	67	-
Гидратация алкинов [116]	30 , 2	H ₂ O	80	1	81	-
Гидросилилирование [117]	31 , 0.1	H ₂ O	30	6	31a : 43 31b : 44	-

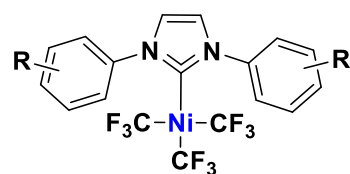
1.2.3. Ni/NHC комплексы

В 1999 году Джонс, Коули с соавторами успешно синтезировали Ni/NHC комплексы **32** (R = Br, Me) (Рисунок 9) при помощи реакции никеленоцена с соответствующим имидазольевым карбеном [91]. Исследователи попытались провести аналогичную реакцию с хромоценом, но она не удалась при R = Br, однако при использовании лиганда IMes был получен высокий выход реакции (72%), что подчеркивает чувствительность реакции к заместителям. В 2022 году Вичич, Клейн и их коллеги получили Ni/NHC^F комплексы **33**, смешав MeCN-Ni(CF₃)₃ комплекс с карбенами, содержащими заместители 2,4-F₂, 2,4,6-F₃ или 3,4,5-F₃ в арильных группах [54]. Тщательное исследование спектров ЯМР показало образование побочных продуктов в виде комплексов NHC-Ni(CF₃)₂(C₂F₅). Исследования синтезированных комплексов методом циклической вольтамперометрии показали, что первый окислительный потенциал увеличивается в ряду 2,4,6-F₃Ph < 2,4-F₂Ph < 3,4,5-F₃Ph, что свидетельствует о повышении акцепторных свойств лиганда.



32

Джонс, Коули, 1999



33

R = 2,4-F₂; 2,4,6-F₃; 3,4,5-F₃
Вичич, Кляйн, 2022

Рисунок 9. Примеры описанных Ni/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями в *N*-фенильном кольце.

Из-за ограниченного количества исследований, комплексы никеля с акцепторно-замещёнными лигандами NHC остаются относительно не исследованными. Данное явление может быть частично объяснено высокой активностью никеля и неустойчивостью получающихся комплексов.

1.2.4. Ru/NHC комплексы

При обсуждении Ru/NHC комплексов нельзя не упомянуть катализаторы Граббса, лежащие в основе множества исследований в области реакций метатезиса олефинов. Исследования Ru/NHC комплексов с электроно-акцепторными группами начались в 2006 году, когда Граббс и его команда синтезировали фторированный Ru/NHC комплекс **34** с 2,6-F₂-заместителями в арильных кольцах (Рисунок 10), полученный при помощи реакции трансметаллирования промежуточных соединений серебра [55]. Исследователи сравнили комплексы с одним NHC-лигандом и различными солигандами, включая PCy₃, а также комплексы без NHC в реакции RCM. Они обнаружили, что NHC существенно влияет на каталитические свойства комплекса, особенно когда возможны взаимодействия F-Ru, что приводит к значительному ускорению реакции RCM. В 2007 году Вугиукалакис и Граббс, ссылаясь на свою предыдущую работу [55], утверждали, что взаимодействие F-Ru приводит к увеличению каталитической активности [56]. Авторы описали синтез и данные рентгеновской дифракции для Ru/NHC комплексов, показав, что даже при наличии взаимодействий F-Ru в твердой фазе, присутствие фтора в растворе ускоряет вращение NHC, вероятно, из-за низкого стерического объема. Каталитические свойства комплекса **35** в реакции RCM были оценены при 30°C, и что примечательно, асимметричный катализатор Aryl^F-Im-Mes показал лучшую активность, чем симметричный Aryl^F, что указывает на то, что взаимодействие F-Ru ускоряет реакцию.

В 2008 году Тиэле, Пленио и их коллеги синтезировали различные Ru/NHC комплексы, включая комплексы с моно- и дигалогензамещёнными симметричными и асимметричными

производными [57]. В реакции RCM комплексы с хлорзамещением показали более низкие скорости реакции по сравнению с комплексами с *n*-NEt₂ и *n*-H заместителями, что соответствует правилу Граббса. В 2012 году Хоуп и коллеги синтезировали и охарактеризовали Ru/бис-NHC комплексы **36** со фтором в различных положениях арильного кольца [58]. Ими были синтезированы лиганды, содержащие -F или 2,4-F₂, но не удалось получить лиганд с 2,4,6-F₃ заместителями. Авторы провели реакцию [RuF₂(CO)₃]₄ с соответствующими имидазолиевыми солями, в результате чего при помощи активации связи C-H были получены цикло-рутениевые комплексы.

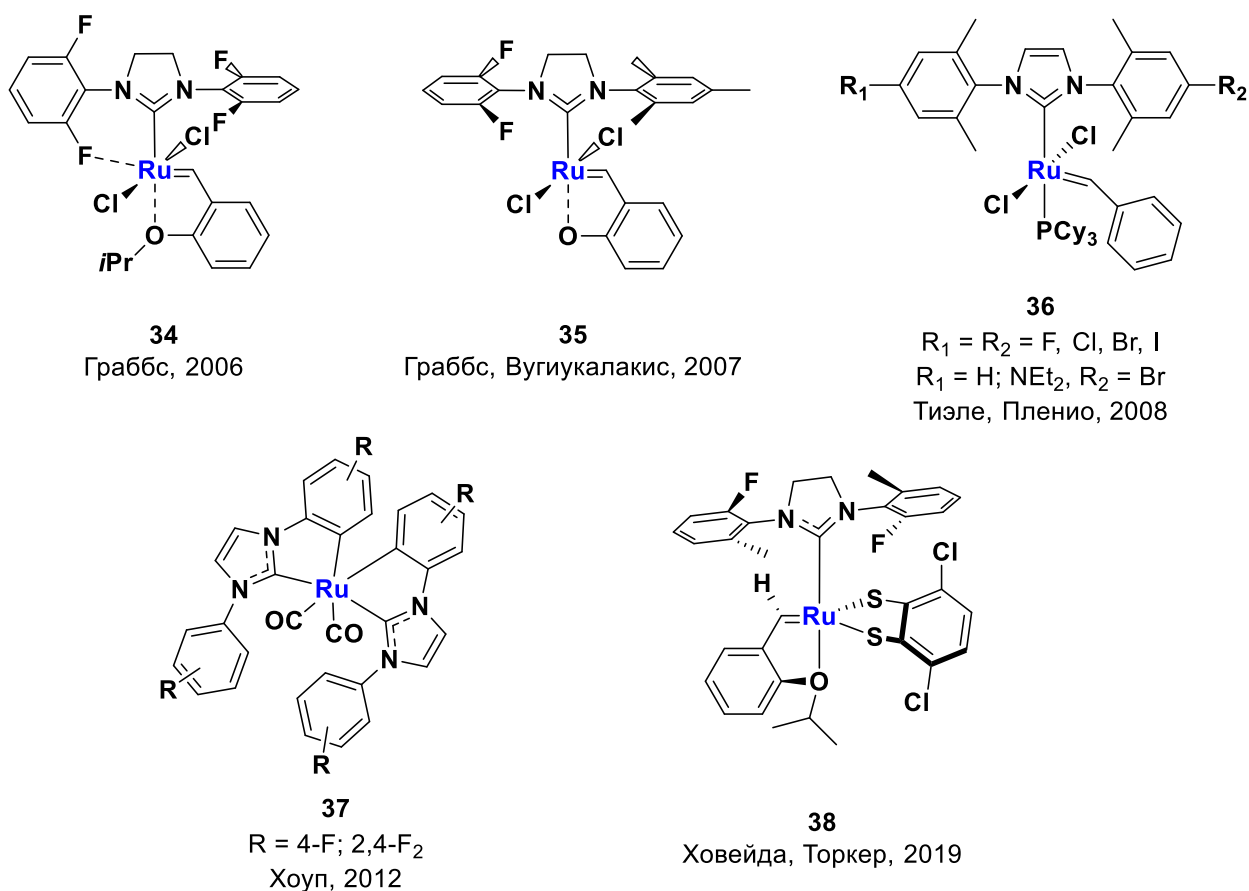


Рисунок 10. Примеры описанных Ru/NHC комплексов с F-заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2017 году Федоров, Копэре, Сигман, Тогни и их команда протестировали широкий спектр катализаторов Ru/NHC с различными заместителями в реакциях, таких как этенолиз, ROMP и RCM [59]. Исследователи оценили параметр %V_{bur} и обнаружили зависимость между селективностью и акцепторными свойствами лиганда. В 2019 году Ховейда, Торкер и их коллеги синтезировали Ru/NHC комплексы **37** с фтором в *o*-положении и различными дополнительными лигандами [60]. При применении к реакциям метатезиса олефинов, выходы варьировались от 28%, сопровождаясь значительным разрушением катализатора, что указывает на гомогенный

механизм реакции. Хотя авторы провели множество реакций и зафиксировали результаты, к сожалению, они не прокомментировали влияние атома фтора.

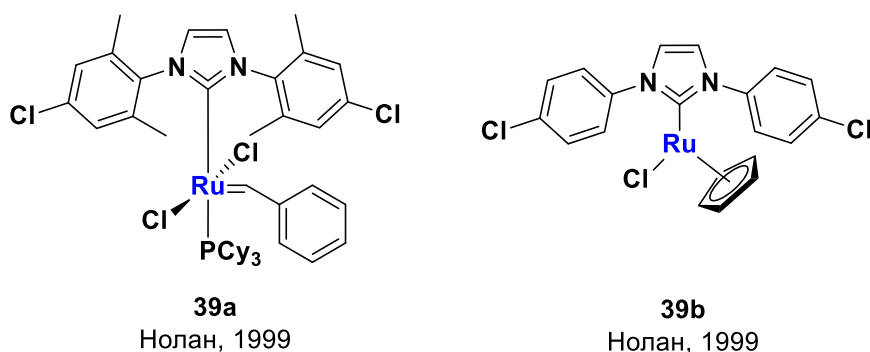


Рисунок 11. Примеры описанных комплексов Ru/NHC с Cl-заместителем в *N*-фенильном кольце.

Первый Ru/NHC комплекс **38** с атомом хлора в арильном кольце был упомянут в работе Нолана и соавторов 1999 года, но до сих пор не был исследован (Рисунок 11). Сравнение TON в реакции RCM показало увеличение с 14.4 экв/ч для ITol (1,3-бис(4-метилфенил)-имидазолилиден) до 17.0 экв/ч для IpCl (1,3-бис(4-хлорфенил)-имидазолилиден) [79]. В том же году был синтезирован Ru/NHC комплекс **39** с *n*-Cl-замещением [80]. Сигнал ^1H ЯМР для циклопентадиенильного кольца был сдвинут в сторону меньших значений, но не удалось установить четкую корреляцию с энергией связывания или длиной связи из-за энергии реорганизации. Авторы отметили, что IpCl проявлял меньшие донорные свойства, чем ITol, и что влияние заместителя, вероятно, незначительно из-за его расстояния от углеродного центра.

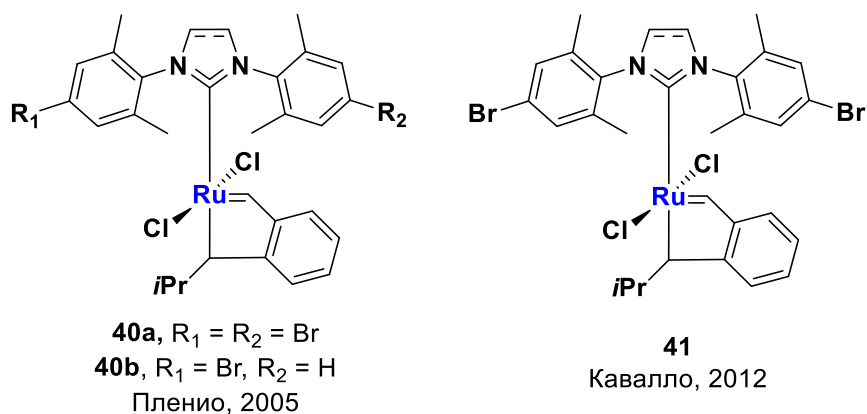


Рисунок 12. Примеры описанных Ru/NHC комплексов с Br-заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2005 году Пленио и Зюсснер провели сравнение окислительных потенциалов катализаторов Граббса II и Граббса-Ховейды **40**, в частности с заместителем $R = \text{Br}$ (Рисунок 12) [92]. Методом циклической вольтамперометрии обнаружено, что введение брома в *n*-положение арильного кольца приводит к увеличению редокс-потенциала комплекса. Интересно, что асимметричный моновобромзамещённый катализатор **40b** продемонстрировал более высокую

скорость реакции и выход продукта по сравнению с дибромозамещённым катализатором **40a** при применении в реакции RCM (Схема 3). Авторы не обнаружили корреляции между редокс-потенциалом Ru(II)/(III) и каталитической активностью.

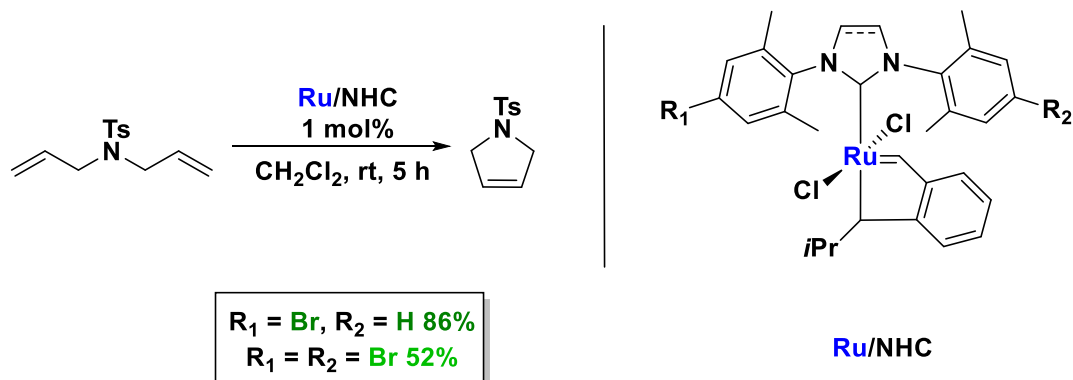


Схема 3. Реакция RCM с использованием бромзамещённого Ru/NHC комплекса.

В 2012 году Фаливене и Кавалло проанализировали редокс-потенциалы различных Ir/NHC и Ru/NHC комплексов, включая **41**, и обнаружили, что электроноакцепторные заместители повышают редокс-потенциал, однако не смогли предсказать каталитическую активность [93]. Авторы отметили, что группы в *n*-положении дестабилизируют НСМО восстановленных частиц, одновременно усиливая взаимодействия в окисленной форме. Расчётные данные показали, что донорные заместители в *n*-положении стабилизируют более высокие степени окисления, при этом самым значимым открытием стало возможное образование "пространственных" взаимодействий посредством донирования через C_{ipso} атом. В 2021 году Цахманн и Фюрстнер изучили образование катализаторов Граббса нового поколения через гем-гидрогенирование, изменяя заместители на лигандах NHC [94].

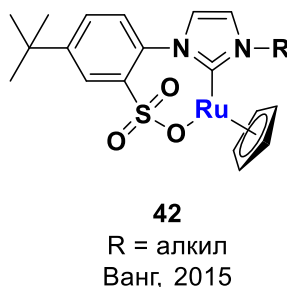


Рисунок 13. Ru/NHC комплекс с SO_3 -заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2015 году Ванг и его команда синтезировали Ru/NHC комплексы **42** с хелатирующей SO_3 группой [119]. Все синтезированные комплексы проявили активность в реакции ROMP при использовании сокатализатора Et_2AlCl . Наибольшие выходы были получены для соединений,

содержащих *N*-алкильные заместители без ароматических радикалов, в частности *-iPr* и *-nBu*, по сравнению с *-CH₂Me* и *-CH₂Ph*.

Таблица 4. Реакции с использованием Ru/NHC комплексов с электроноакцепторными группами.

Реакция	Кат., мол. %	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор-ль	Темп., °C	Время, ч		
RCM [55]	34, 1	ДХМ	30	0.25	96	-
RCM [56]	35, 1	ДХМ	30	0.25	96	-
Кросс-метатезис олефинов [60]	37, 5	ТГФ	22	8	97	-
RCM [92]	40b, 1	ДХМ	кт	5	86	42a: 54
ROMP [119]	42, 0.07	Толуол	85	3	99	-

Можно сделать вывод, что подавляющее большинство каталитических реакций, исследованных авторами с использованием комплексов Ru/NHC с электроноакцепторными заместителями, представляют собой различные формы реакций метатезиса олефинов, такие как RCM и ROMP.

1.2.5. Rh/NHC комплексы

В 2019 году Брисдон и коллеги синтезировали родиевые комплексы **43** на основе NHC с фторсодержащими лигандами для использования в реакциях транс-гидрирования (Схема 4) [61]. Родий был выбран в качестве металла из-за его схожих свойств с иридием в этой реакции и его магнитной активности, что позволяло исследовать реакцию с использованием ЯМР.

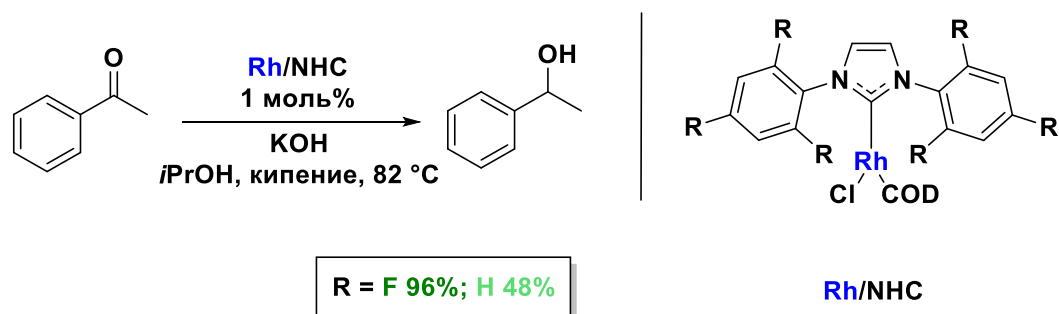


Схема 4. Реакция гидрирования с использованием F-замещённого Rh/NHC комплекса.

Закономерность, установленная по величине химического сдвига атома углерода карбена в спектрах ^{13}C ЯМР карбенового атома углерода, а также константы спин-спинового взаимодействия J_{CH} показали иерархию **43e**>**43c**>**43d**>**43b**>**43**. Эта последовательность отражает постепенное изменение электронной плотности на карбеновом центре и свидетельствует о различной донорной способности ННС-лигандов в зависимости от положения и природы заместителей. Наблюдаемая закономерность указывает на то, что *n*-заместитель оказывает более значительное влияние на электронную плотность, чем заместитель в *m*-положении. Это было подтверждено химическими сдвигами в ^1H ЯМР для протона C2 в имидазолиевых солях и в ^{77}Se ЯМР для селенидных ННС, что указывало на то, что по мере введения фтор-заместителей, у ННС-лигандов повышается π -акцепторность. Данные рентгеновской дифракции не показали взаимодействий металл-фтор, хотя были зафиксированы взаимодействия протонов *m*-положения фенильного кольца с хлоридом у атома палладия. Кратчайшая связь между родием и углеродом была найдена в **43b** (2.000(8) Å), **43e** (2.006(4) Å), IPh (2.016(3) Å), **43a** (2.021(11) Å), **43d** (2.029(5) Å) и IMes (2.049(2) Å). Рассчитанные значения % V_{bur} увеличивались с увеличением числа атомов фтора и превышали значение для IMes (32,9%) как в **43c** (33,8%), так и в **43e** (34,8%). При оценке каталитической активности было установлено, что выход реакции уменьшается в следующем порядке: **43e**>**43c**>**43d**>**43b**>**43a**>IMes>IPh.

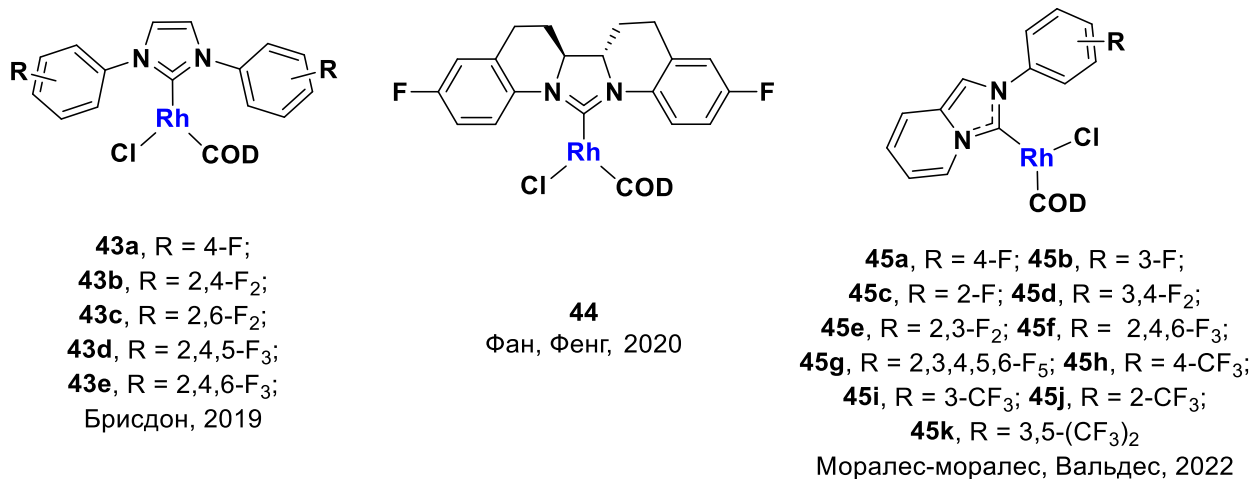


Рисунок 14. Примеры описанных Rh/NHC комплексов с F-заместителем в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

В 2020 году Фан, Фэнг и коллеги синтезировали конденсированные ННС для создания хиральных комплексов, включая комплекс с *n*-фторзамещением (Рисунок 13) [62]. Спектр ^{13}C ЯМР показал более слабые химические сдвиги для этого комплекса по сравнению с незамещёнными аналогами, что указывает на значительное влияние стерических факторов на свойства комплекса Rh/NHC. Хотя комплекс с F-заместителем имел высокие значения параметра

ТЕР, незамещённые комплексы показали лучшую селективность в реакциях внутримолекулярного α -арилирования с использованием ацетата палладия. В 2022 году Моралес-Моралес, Вальдес и их команда создали серию комплексов Rh/NHC с -F и -CF₃ заместителями для изучения эффектов замещения [63]. Введение фтора сдвигало сигналы ¹³C ЯМР в сторону более высоких значений, при этом *o*-заместитель оказывал наибольшее влияние на химсдвиг. Наиболее активные катализаторы в реакциях арилирования включали комплексы с *o*-фтор заместителем, при этом активность увеличивалась с добавлением фтора, что делало **45f** и **45g** наиболее эффективными.

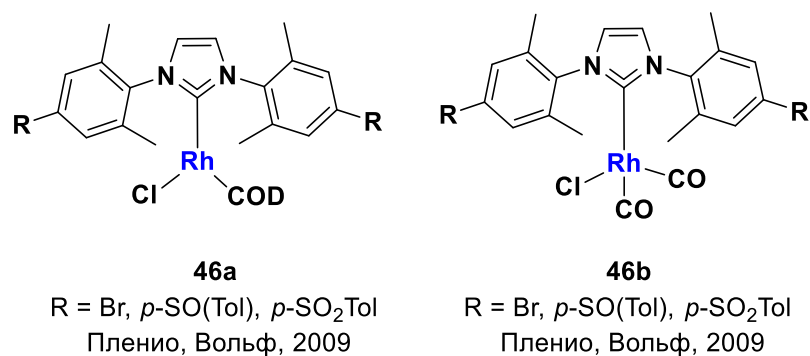


Рисунок 15. Примеры описанных Rh/NHC комплексов с Br-заместителем в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

В 2009 году Вольф и Пленио изучили Rh/NHC(L)Cl комплексы **46** (L = COD, CO) и обнаружили, что эффект заместителя влияет на редокс-потенциал и частоту поглощения в ИК-спектре (Рисунок 14) [95]. Авторы обнаружили, что редокс-потенциалы Rh(I)/(II) являются обратимыми и, используя предложенную ими формулу, получили значения редокс потенциалов для иридиевых аналогов, сделав вывод, что эффект NHC-лиганда предсказуем в комплексах с различными металлами.

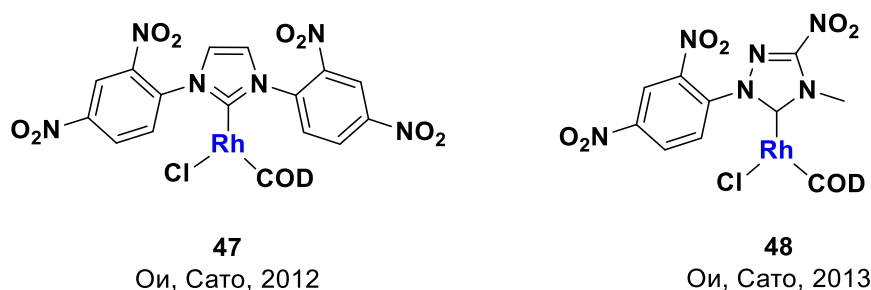


Рисунок 16. Примеры описанных комплексов Rh/NHC с NO₂-заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2012 году Ои, Сато и коллеги описали синтез Rh/NHC комплексов **47** с 2,4-динитрофенильными (DNP) заместителями (Рисунок 15) [106]. Авторы обнаружили, что

конденсация лиганда с дикетосубстратом невозможна. Инфракрасная спектроскопия показала увеличение колебательных частот для DNP и IDNP (бис DNP), что указывает на уменьшение электронной плотности в металлическом центре. IDNP был похож на комплекс с PPh_3 лигандом, а данные рентгеновской дифракции показали значительную стерическую нагрузку $-NO_2$ группы. Параметр $\%V_{bur}$ был выше для IDNP, чем для DNP, но ниже, чем для IPr. Комплексы золота с описанными лигандами показали повышенную каталитическую активность в реакции гидроалкоксилирования циклогексена, при этом IDNP обеспечил выход 78%, по сравнению с 70% для IPr.

В 2013 году были синтезированы Rh/NHC(L)Cl комплексы **48** с сильно акцепторными карбенами на основе триазола, в которые были введены группы DNP, $-CN$ или $-NO_2$ в 5-положение триазолиевого кольца [107]. Это привело к увеличению значения параметра TEP и сдвигу сигнала ^{13}C ЯМР в сторону более высоких значений в комплексе с NO_2 заместителем. Длина связи Rh-C и параметр $\%V_{bur}$ изменялись нелинейно при введении групп $-CN$ и $-NO_2$. Расчёты показали, что нитро- и цианогруппы увеличивали π -вклад в связь M-NHC. В реакции гидроалкоксилирования каталитическая активность улучшалась с 5- NO_2 заместителем, давая выход 81%, тогда как выходы без нитро и с двумя *N*-IDNP заместителями составили 74% и 66% соответственно, что значительно превосходило IPr (7%).

Таблица 5. Реакции с использованием Rh/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями.

Реакция	Кат., мол.%	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор- ль	Темп., °C	Время, ч		
Трансферное гидрирование [61]	45e , 0.01	<i>i</i> -PrOH	кипение	1	~96	IPh: 48
Внутримолекулярное арилирование [62]	Pd(OAc) ₂ , NHC*HCl, 11	ДМЭ	60	24	>95	H: >95
Арилирование альдегидов [63]	47g , 0.5	EtOH	кипение	1	>99	H: 91

1.2.6. Ir/NHC комплексы

В 2009 году Ардуэнго и Иконару сообщили о создании *n*-фторзамещённого Ir/NHC комплекса **49**, полученный из серебряного производного (Рисунок 16) [64]. Авторы оценили каталитическую активность синтезированного комплекса в реакции каталитического

восстановления ацетофенона с использованием изопропилового спирта. Через один час выход составил 31%, а через два часа увеличился до 87%, в то время как аналоги показали выход реакции 90% всего за один час.

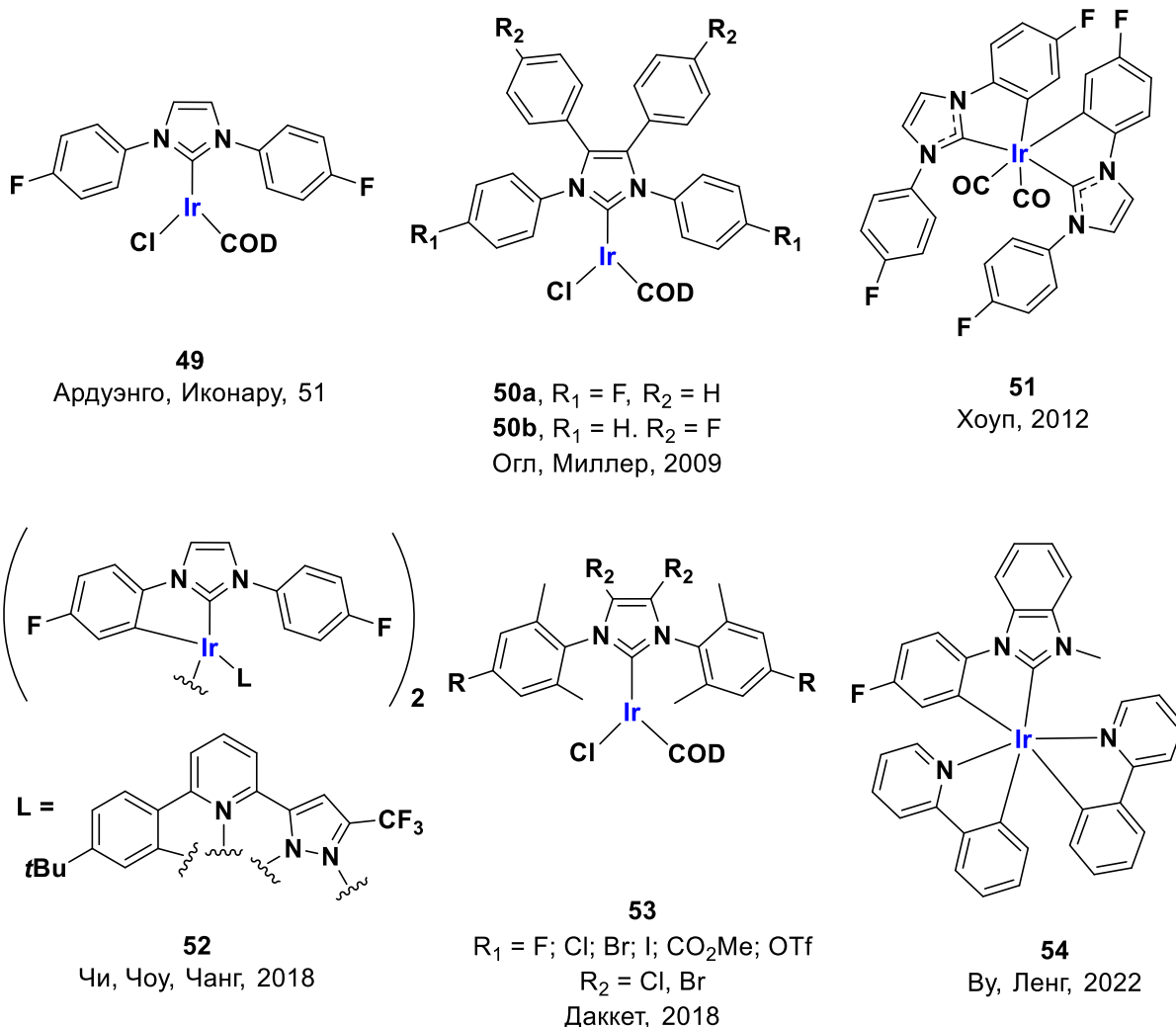


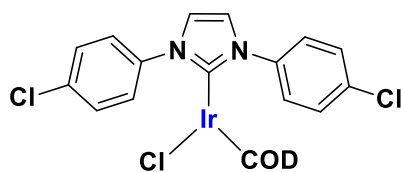
Рисунок 17. Примеры описанных комплексов Ir/NHC с фторзаместителем в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

Позже, в 2009 году, Огл и Миллер синтезировали Ir/NHC(L)Cl комплексы **50** ($L = COD, (CO)_2$) с *N*-(*n*-фторфенил) заместителями, а также с *n*-фторфенильными группами в 4,5 положениях имидазольного кольца [65]. При сравнении TOF для *n*-фтор-замещенного комплекса (360 ч^{-1}) было установлено, что он ниже, чем для *n*-метоксизамещенного (1260 ч^{-1}), но выше, чем для IMes (83 ч^{-1}), что указывает на корреляцию между TOF и донорно-акцепторными свойствами. Однако, введение фтора в имидазольное кольцо оказало менее значительное влияние на TOF. Исследование также показало, что интеграция F- в *n*-положение фенильного кольца привела к снижению вычисленного заряда на углеродном атоме C2 на $0.045e^-$, в то время

как введение через 4,5-положения имидазолиевого кольца привела к изменению всего на $0.001e^-$. В аналогичном исследовании 2012 года Хоуп и коллеги синтезировали Ir/NHC комплекс **51** с *n*-фторзамещением [58]. Подобно Ru/NHC комплексам, при реакции NHC с $\text{IrF}_3(\text{CO})_3$ наблюдалось образование циклоиридатов.

В 2018 году Чи, Чоу, Чанг и их коллеги продемонстрировали использование фторсодержащих диридиевых комплексов в технологиях светодиодов (LED) [66]. Высокий квантовый выход (28%) наблюдался у соединений **52**, включая симметричные NHC и моно-*n*-фторзамещённые. Специфическое влияние атома фтора не было изучено в этом исследовании, но, вероятно, оно было связано с изменениями уровней энергии ВЗМО и НСМО. Даккетт и коллеги синтезировали различные Ir/NHC комплексы **53** с различными *o*-, *m*- и *n*-заместителями, включая внедрение электроноакцепторных групп, таких как -F, -Cl, -Br, -I, -CO₂R и -OTf в *n*-положение [67]. Так же авторы вводили заместители бром и хлор в 4,5-положения имидазолиевого кольца. Исследователи обнаружили, что *n*-заместитель сильно влияет на ТЕР, в то время как изменения в длине алкильного заместителя в *o*- и *m*-положениях оказывали относительно незначительное влияние. В целом, донорные заместители снижали ТЕР как в фенильном, так и в имидазолиевом кольцах, тогда как электроноакцепторные заместители повышали его. Рассчитанный % V_{bur} был постоянно высоким для *n*-замещённых комплексов, при этом заместители оказывали минимальное воздействие.

В 2022 году Ву, Лэнг и коллеги синтезировали *n*-фторзамещённый Ir/NHC комплекс **54** [68]. Авторы исследовали фотолюминесцентные свойства и наблюдали, что спектры поглощения для *n*-фторзамещённого комплекса были довольно схожи с таковыми для *n*-незамещённого комплекса. Это указывает на то, что заместитель не оказывал значительного воздействия на электронную конверсию этих комплексов. Спектры эмиссии также были очень близки, при этом заместители вызывали лишь незначительные изменения. Среди них фторзамещённый комплекс имел наивысшую частоту.



55

Дакетт, 2020

Рисунок 18. Ir/NHC комплексы с Cl-заместителем в *N*-фенильном кольце.

Даккетт и коллеги опубликовали исследование серии лигандов Ir/NHC, включая *n*-хлорзамещённый, использованных в процессе SABRE (Рисунок 17) [81]. Вариации лиганда

использовались для улучшения сигнала путём модуляции скорости обмена субстрата. Аналогично, *n*-хлорзамещённые Ir/NHC комплексы были исследованы командой Даккетта в работе 2020 года, в которой изучалась роль концентраций в процессе SABRE [82].

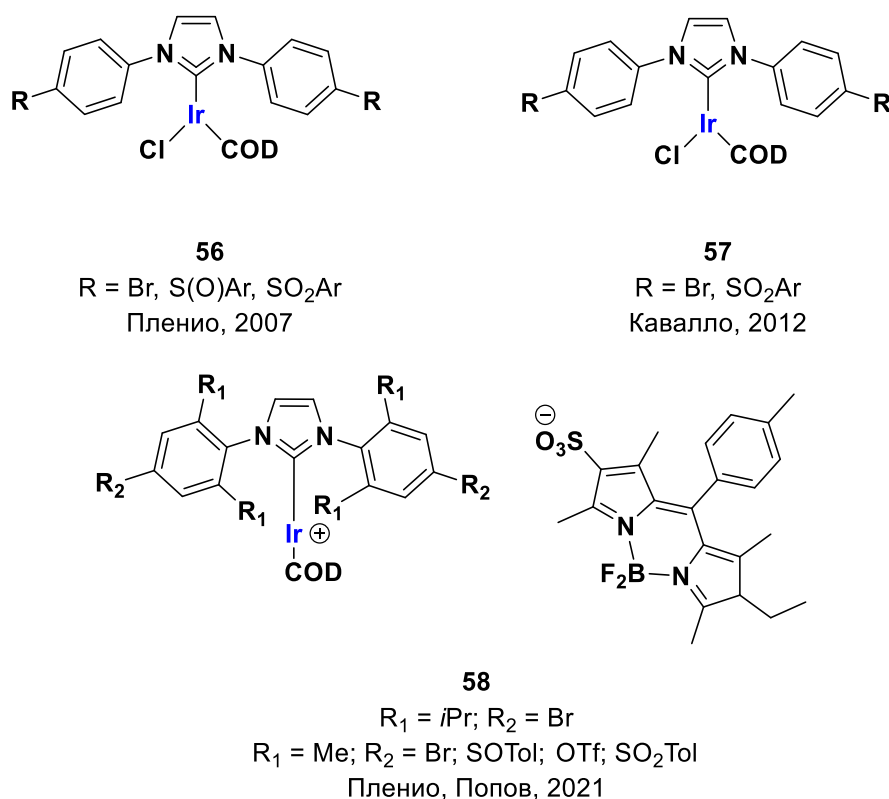


Рисунок 19. Примеры описанных Ir/NHC комплексов с Br-заместителем в *N*-фенильном кольце. Также приведены производные с другими заместителями, синтезированные в тех же работах.

В 2007 году Пленио и коллеги синтезировали ряд Ir/NHC комплексов **56** с 2,6-диметильным заместителем в *o*-положении и различными *n*-заместителями, включая Br, SO₂R (Рисунок 18) [96]. Авторы получили сульфосодержащие лиганды, селективно окисляя *n*-SR-замещённые имидазолиевые соли перекисью водорода. Показано, что акцепторные свойства увеличиваются с увеличением параметра ТЕР. Также было продемонстрировано, что электроноакцепторные заместители повышают редокс-потенциал, и подтверждено электрохимически необратимое окисление Ir/NHC(CO)₂Cl. В статье 2012 года Кавалло обсуждается синтез Ir/NHC комплексов **57** с -Br и -SO₂Ar заместителями [93]. Попов и Пленио исследовали ионные комплексы Ir/NHC широкого спектра с BODIPY, заменив хлорид ион для флуоресцентных исследований. Было установлено, что введение электроноакцепторных заместителей повышают редокс-потенциал комплекса, что свидетельствует об усилении устойчивости к окислению и изменении электронной плотности вокруг металла. При этом показано, что наряду с электронным вкладом, значительную роль играет и стерический фактор, влияющий на общую стабильность и реакционную способность комплексов. [97]. Заместитель

в *η*-положении имел минимальное влияние на %V_{bur}, в то же время была выявлена чёткая корреляция между редокс-потенциалом комплекса и его флуоресцентными свойствами: увеличение редокс-потенциала сопровождалось изменением интенсивности и положения полосы флуоресценции.

1.2.7. Au/NHC комплексы

В 2014 году Сонг, Ли и коллеги синтезировали *η*-бромзамещённый Au/NHC комплекс **59** и функционализировали его при помощи реакции кросс-сочетания с 2,2'-битиофеном, получив полимер с равномерным распределением золотых наночастиц размером около 5,3 нм. (Рисунок 19) [98].

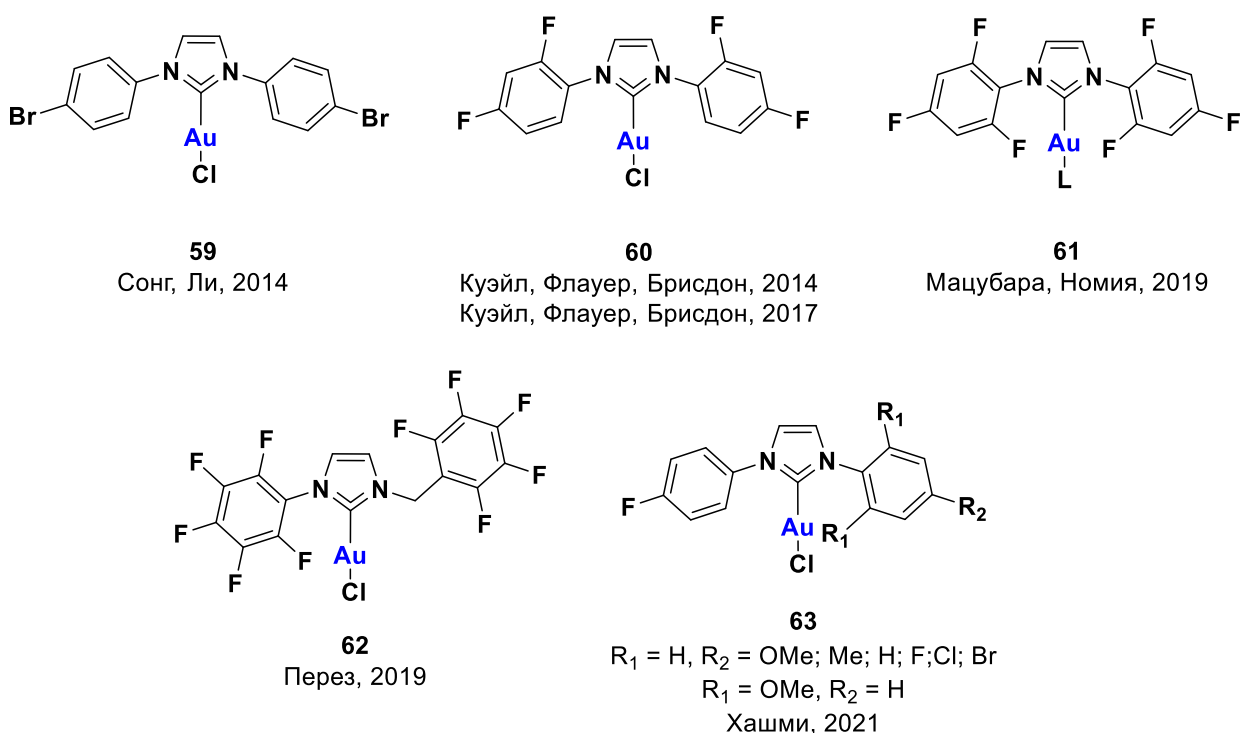
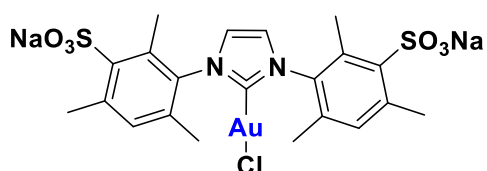


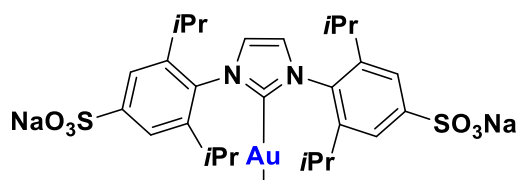
Рисунок 20. Примеры описанных Au/NHC комплексов с F, Cl, Br заместителями в *N*-фенильном кольце.

Ли и коллеги синтезировали каталитические Au/NHC-I пористые органические материалы и протестировали их в реакции гидратации алкинов с выходом 88% [104]. Тем временем, Брисдон, Флауэр, Квейл и коллеги синтезировали Au/2,4-F₂NHC комплекс **60** и получили выход 88% в реакции A³-сочетания с использованием CF₃CH₂OH в качестве растворителя, отметив, что прямой синтез в K₂AuCl₄ и 3-хлоропиридина был невозможен [69]. Разложение катализатора в ходе реакции подтверждено с помощью метода ¹⁹F ЯМР. Мацубара, Номия и коллеги синтезировали Au/NHC комплекс **61** с 2,4,6-F₃ заместителями и протестировали катализатор в реакции гидратации дифенилацетилена [71]. Перес и коллеги синтезировали Ag/NHC, Au/NHC

комплекс **62** и Cu/NHC комплексы, при этом методом ^{13}C ЯМР показано минимальное влияние заместителей имидазола на карбеновый центр. Комплекс Au/NHC с $-\text{C}_6\text{F}_5$ имел самую короткую связь Au-C [72]. В 2021 году Хашми и коллеги синтезировали Au/NHC комплексы **63** с симметричными и асимметричными *n*-замещёнными арильными заместителями, отметив низкий выход для галогенсодержащих NHC, за исключением *n*-фторзаместителя, который продемонстрировал выход 46%. Синтезы комплексов с *o*-заместителями проходили с низким выходом из-за нестабильности исходных соединений [73].

**64**

Чегени, Папп, Като, Джоо, 2011
Безениус, 2017

**65**

Сильбестри, 2013
Сильбестри, Гурович, 2014
Сильбестри, 2015
Сильбестри, Дорн, 2017
Сильбестри, Мойно, 2017
Мойно, Сильбестри, 2019

Рисунок 21. Примеры описанных комплексов Au/NHC с SO_3 -заместителем в *N*-фенильном кольце.

Чегени, Папп, Като и Джоо сульфировали лиганды IMes и SIMes, чтобы сделать их водорастворимыми и получили из них Au/NHC комплексы **64** (Рисунок 20) [120]. Каталитическая активность полученных соединений была оценена в реакциях гидрирования алкинов в воде без кислых сокатализаторов и агентах активации Ag^+ . Полная конверсия была достигнута за 90 минут при 0,1 мол.% загрузке катализатора. Авторы показали, что присутствие кислоты увеличивало TOF. В 2013 году Сильбестри и коллеги синтезировали Au/NHC комплекс **65**, наблюдая в качестве продуктов как моно-, так и бис-NHC комплексы [121]. Авторы оптимизировали методику синтеза, чтобы получить преимущественно моно-NHC комплексы, и преобразовали их в катионные формы с использованием серебряных солей, что вызвало смещение химического сдвига в спектрах ^{13}C ЯМР. Каталитическую активность оценили в реакции гидрирования терминальных алкинов в воде, при этом была показана высокая степень регенерации сульфонированных катализаторов по сравнению с несulfонированными комплексами Au/NHC (Схема 5).

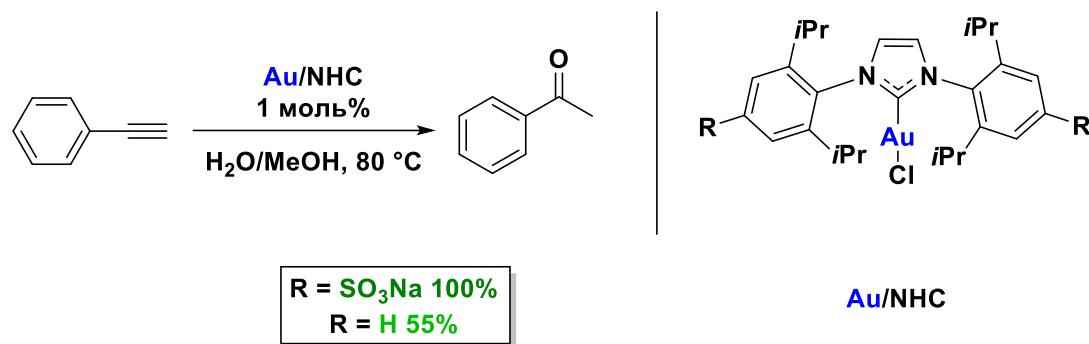


Схема 5. Реакция гидрирования терминальных алкинов с использованием Au/NHC комплексов.

В 2014 году коллектив Сильбестри и Гуровича исследовали биологическую активность различных Au/NHC комплексов **65** против бактериальных штаммов [122]. Авторы обнаружили, что в ряде случаев биологическая активность комплекса совпадала с активностью лиганда. Гидрофильность сыграла значительную роль в активности комплексов, а *N,N*-диарилимидазолиевый лиганд продемонстрировал меньшую активность по сравнению с его *N*-алкильными аналогами. Тем не менее, поскольку эти комплексы обычно растворяются в ДМСО, это изучение активности в воде является актуальной задачей для исследований. Сильбестри и коллеги синтезировали Ag/NHC комплексы с лигандом IPr, содержащие сульфонильную группу в *n*-положении, из которых реакцией трансметаллирования был получен Au/NHC комплекс **65** [123]. При тестировании каталитической активности в реакции гидрирования алкинов полученные комплексы демонстрировали высокую каталитическую эффективность, с использованием всего 0,05 моль.% катализатора даже в воде (13 ч.). За пять циклов катализатор потерял всего 30% своей активности.

Сильбестри, Дорн и коллеги синтезировали серию Au/NHC комплексов **65** с *n*-SO₃⁻-заместителями в фенильных кольцах, проявляющие полную конверсию в реакции гидратации терминальных алкинов в течение 30 минут при использовании 1 мол.% катализатора. Используя DFT расчеты для всех изученных комплексов, авторы выявили взаимодействие между золотом и кислородом сульфонильной группы в алкильном комплексе, что привело к более энергетически благоприятному конформеру и объяснило различия в каталитической активности [124]. В том же году Сильбестри, Мояно и коллеги синтезировали наночастицы, нагревая водные растворы комплексов Au/NHC, а затем анализировали их с помощью ТЕМ. Образование наименьших размеров частиц 9±2 нм наблюдалось с использованием комплекса **65**. Полученный коллоидный раствор демонстрировал стабильность в D₂O при комнатной температуре и даже в течение трех дней при 80 °C [125].

В 2017 году Безениус и коллеги использовали комплекс **64**, в котором хлорид ион был заменён на различные алкины, связывая его с биологически активными молекулами для

хемоселективной модификации [126]. В 2019 году Мояно, Сильбестри и их команда изучили Au-NPs, стабилизированные ННС-лигандами [127]. С помощью ИК-спектроскопии авторы обнаружили поглощательные полосы ННС и продемонстрировали, что взаимодействия лиганда с наночастицами увеличивают положительный заряд на имидазолиевой соли и укрепляют С-Н связь, что было отражено в ИК спектрах. Исследователи получили золотые наночастицы, покрытые ННС-лигандами с сульфогруппами, для восстановления 1,3-динитробензола до диамина, генерируя комплекс **65** *in situ* путём смешения HAuCl_4 с имидазолиевой солью и определяя выход реакции по спектрам поглощения реакционной массы. Мояно, Сильбестри и их коллеги исследовали использование сульфонированных ННС-лигандов с золотыми наночастицами для восстановления динитробензола в *n*-нитроанилин [128].

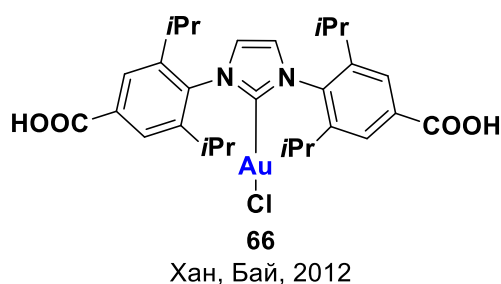


Рисунок 22. Комплекс Au/NHC с COOH-заместителем в *N*-фенильном кольце.

В 2012 году Хан, Бай и коллеги представили самоорганизующийся MOF, включающий Au/NHC комплекс **66**, функционализированный в *n*-положении CO_2H -группами (Рисунок 21) [131]. Авторы обсудили влияние заместителей на конечный каркас, но роль электроноакцепторных групп не была рассмотрена.

Таблица 6. Реакции с использованием Au/NHC с электроноакцепторными заместителями.

Реакция	Кат., мол. %	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор -ль	Темп., °C	Время, ч		
A^3 -сочетание [69]	59 , 1	CHCl_3	40	24	65	-
Гидратация алкинов [71]	60 , 0.67	Диоксан / H_2O	80	24	9.3	IMes: 8.9
Гидроалкоксилирование [106]	Au/IDN P, 5	Толуол	120	24	78	IPr: 70
Гидроалкоксилирование [106,107]	Au/IDN P, 5	PhCl	100	20	66	IPr: 7

Гидратация алкинов [120]	64, 0.1	H ₂ O/Me ОН	Кипение	1.5	99	-
Гидратация алкинов [121]	65, 1	H ₂ O/Me ОН	80	12	100	H: 55
Гидратация алкинов [123]	65, 1	H ₂ O/Me ОН	80	4	100	-
Гидратация алкинов [124]	65, 1	H ₂ O/Me ОН	100	1	100	-

1.2.8. Cu/NHC комплексы

В 2015 году Сонг и коллеги синтезировали Ag/NHC комплексы с *n*-бромзамещённым лигандом, а затем реакцией трансметаллирования синтезировали Cu/NHC комплекс **67** (Рисунок 22) [99].

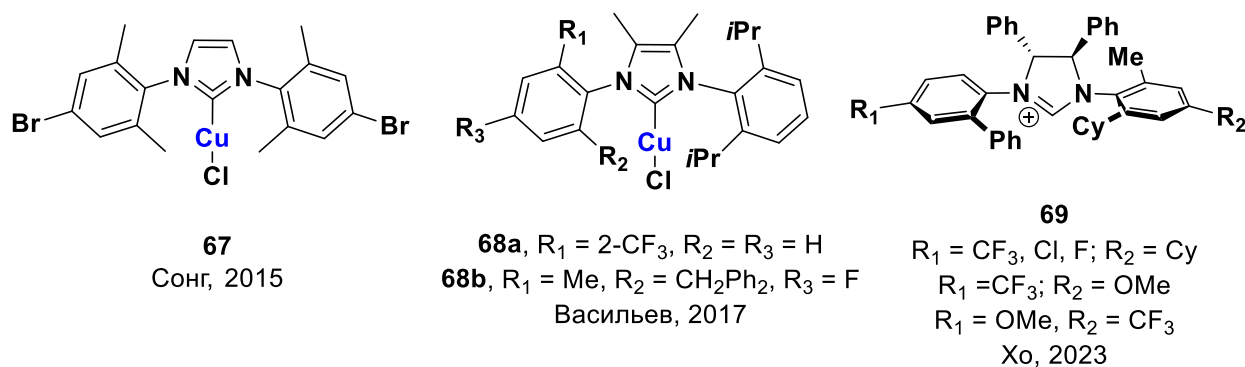
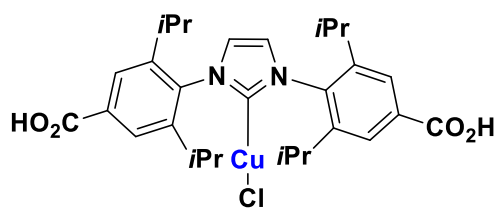
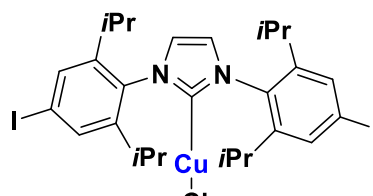


Рисунок 23. Примеры описанных Cu/NHC комплексов с F, Cl, Br, CF₃ заместителями в *N*-фенильном кольце.

Авторы отмечали схожесть редокс-потенциалов этих комплексов с их производными, в которых вместо брома используется 2,2'-бифеновая группа. В 2020 году, как уже упоминалось, Клавье и его коллеги исследовали синтез асимметричных хиральных M/NHC комплексов **68** (где M = Cu, Pd или Au) с использованием прохиральных имидазолиевых солей, содержащих *o*-CF₃ и *n*-фтор заместители [48]. В 2022 году Хо и его коллеги успешно получили хиральные Cu/NHC комплексы **69** с различными *n*-заместителями (-F, -Cl, -CF₃), оказывающими влияние на электронные свойства структур (Таблица 7). [75]. Высокие показатели селективности были достигнуты как с донорными (-OMe), так и с акцепторными (-Cl) группами, которые продемонстрировали лучшую эффективность по сравнению с водородом, что подчеркивает отсутствие прямой зависимости между электронными свойствами заместителей и их влиянием на результативность реакций борирования.

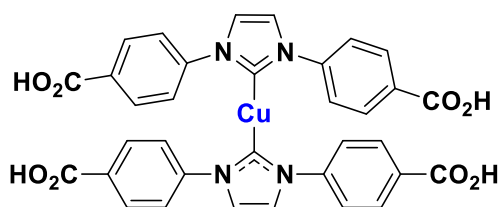


70

Сон, 2009
Сон, 2015

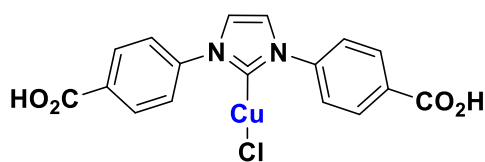
71

Сон, 2015

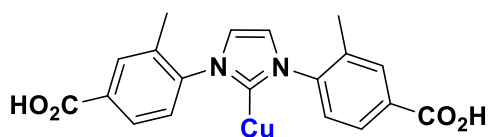


72

Самби, 2014

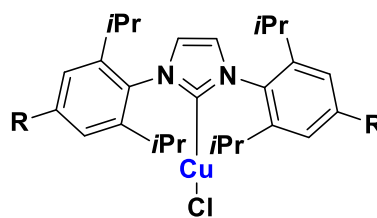


73

Ли, Ким, 2017
Биндер, 2023

74

Дуан, Сун, Яо, 2019



75

R = SO₃⁻; N₃

Джиллинхэм, 2019

Рисунок 24. Примеры описанных Cu/NHC комплексов с -I и -CO₂H заместителями в *N*-фенильном кольце.

В 2009 году Сон и коллеги синтезировали МОФ, связывающую ионы Cu(II) и включающую Cu(I)/NHC комплексы **70**, используя имидазолиевую соль с *n*-CO₂H заместителем (Рисунок 23) [132]. В 2010 году авторы продемонстрировали, что Cu(I)/NHC комплексы **70** и **71** могут быть получены путём взаимодействия оксида меди(II) с *n*-I-и *n*-CO₂H-замещёнными имидазолиевыми солями, что придаёт каталитические свойства супрамолекулярным системам [105]. Впоследствии авторы разработали супрамолекулярные структуры, взаимодействуя с нитратом церия, где группа -CO₂H служила связующим элементом. В 2014 году Самби и коллеги *in situ* синтезировали Cu/(NHC)₂ комплексы **72**, которые связывались в МОФ, содержащих включения Cu(I)/NHC [133]. Эти комплексы были изучены в реакции *N*-формилирования HCO₂B(pin), полученного в результате гидроборирования углекислого газа, с выходом 92% при 5 мол.% и 10 мол.% (выход при 1 моль.% составил 66%). В 2017 году Ли, Ким и коллеги продемонстрировали, что добавление CuCl (3 экв.) к *n*-сульфоимидазолиевой соли образует расширенную структуру МОФ, содержащую Cu/NHC комплексы **73**, связанные через -CO₂H-

Cu(II) фрагменты [134]. Авторы провели анализ электронных и физических свойств полученных структур и установили, что присутствие меди накладывает ограничения на использование безводных растворителей и снижает термическую стабильность системы. В ходе эксперимента была осуществлена реакция борирования *n*-бромбензола, в результате которой был получен продукт с выходом 34%. Важно отметить, что в процессе данной реакции наблюдалась деградация супрамолекулярной структуры.

В 2019 году Дуан, Сун, Яо и их коллеги синтезировали МОФ, используя ионы Cu(II), с включениями Cu/NHC комплекса **74**, полученными из нитрата меди (II) и имидазолиевой соли [135]. Авторы сообщили о почти количественных выходах в реакции борирования β -циклогексенона-2, отмечая минимальную потерю каталитической активности и отсутствие вымывания катализатора в ходе процесса. Биндер и коллеги обнаружили, что Cu(NHC)₂ в МОФ способны диссоциировать под воздействием ультразвука, образуя активные катализаторы Cu/NHC, эффективно катализирующие клик-реакции [136]. Установлено, что увеличение числа циклов ультразвуковой обработки приводит к повышению выхода целевого продукта, тогда как в отсутствие ультразвука реакция протекала значительно медленнее.

В 2019 году Джиллингхем и коллеги синтезировали несколько Cu/NHC комплексов **75**, содержащие *n*-SO₃⁻ и *n*-N₃-заместители. [129]. С применением клик-реакции через алкильный фрагмент к производному с *n*-N₃-заместителем была присоединена заряженная четвертичная аммониевая группа, что способствовало улучшению растворимости полученных соединений. Данные комплексы были исследованы в реакциях алкилирования ДНК с использованием диазосоединений, где выход продуктов составил 40-82% для комплекса, содержащего сульфонатную группу и 56% для комплекса с азидной группой. Авторы подчеркнули, что варьирование структуры азидных соединений путем введения различных заместителей позволяет точно регулировать активность, селективность и другие ключевые характеристики получаемых систем.

Таблица 7. Реакции с использованием Cu/NHC комплексов с электроноакцепторными заместителями.

Реакция	Кат, мол. %	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор- ль	Темп., °C	Время, ч		
Борирование [75]	CuCl, <i>n</i> -Cl-NHC*HCl, 5	ТГФ	-25	24	>90	>90
Алкилирование ДНК [129]	Cu/4-SO ₃ -NHC, 20	H ₂ O	rt	24	82	N ₃ : 56

Борирование [135]	Cu/NHC- COOH, 5	ТГФ	25	24	96	-
----------------------	--------------------	-----	----	----	----	---

1.2.9. Ag/NHC комплексы

В 2005 году Абнерети и коллеги получали ионные соединения $[\text{Ag}(\text{IMes}^{\text{Br}})_2]^+[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{ZrCl}_2\}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]^-$ путём смешения Ag/NHC комплексов **76** с растворами хлоридов Zr и Ti, что так же сопровождалось образованием осадка хлорида серебра (Рисунок 24) [101]. Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что формирование связей Br-Ag-Br способствует организации структуры в расширенную параллельную конфигурацию. Эти результаты позволили заключить, что комплексы Ag/NHC не проявляют свойств агентов трансметаллирования для металлов четвёртой группы с кислотностью по Льюису. В 2008 году Миллер и коллеги синтезировали серию комплексов M/NHC, включая асимметричный Ag/(*n*-F-NHC) комплекс **77** с *N*-фенильным заместителем, используя методологию сопряжения альдиминов [76].

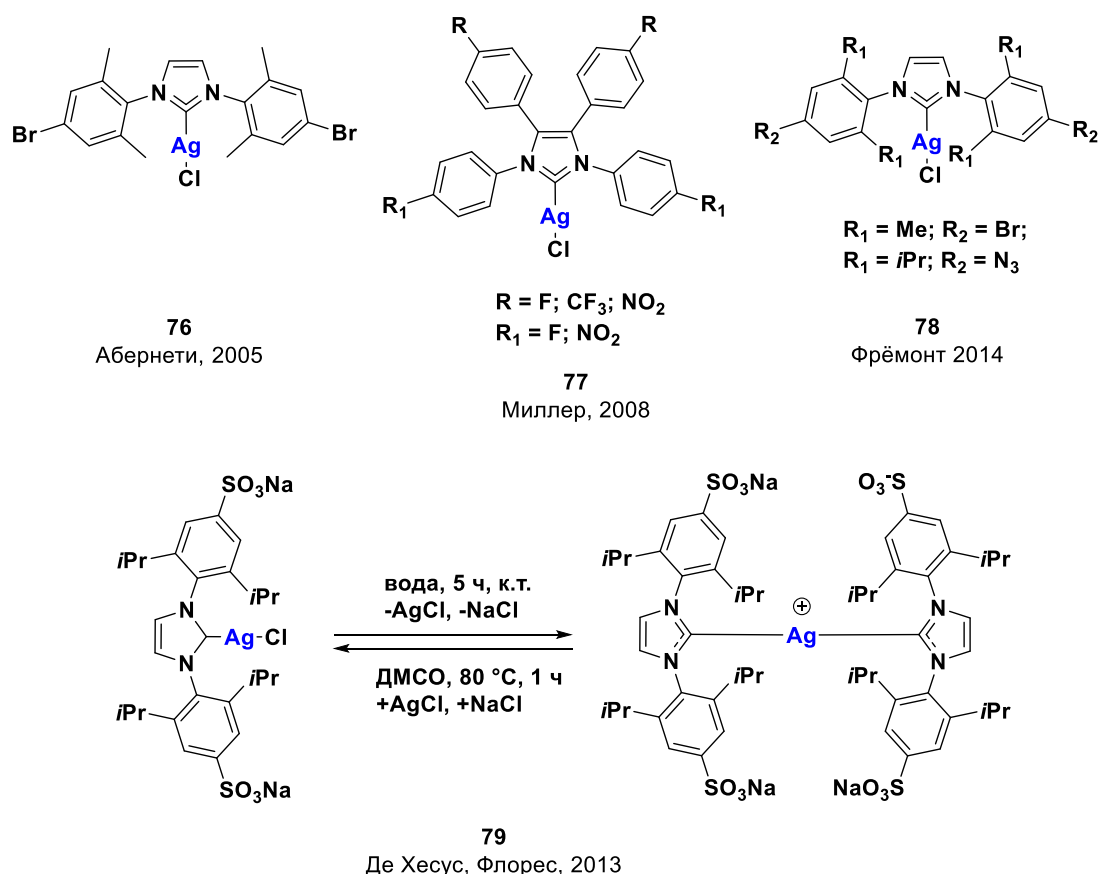


Рисунок 25. Примеры описанных комплексов Ag/NHC с электроноакцепторными заместителями в *N*-фенильном кольце.

В 2014 году Фрёмонт и коллеги изучили влияние Ag/NHC комплекса **78** таких как *n*-Br, *n*-N₃ и их производных, полученных посредством клик-реакции, на развитие биопленок у различных бактерий [100]. В том же году Чжоу, Джордан и их команда исследовали металоциклы Ag и Pd с хелатирующей -SO₃⁻ группой в *o*-положении фенильного кольца [108]. Сульфонатный заместитель выступал связующим звеном между фенильным лигандом и металлом, способствуя формированию бис-структур (AgNHC)₂. Как отмечалось ранее, в 2013 году Де Хесус и коллеги описали синтез (*n*-SO₃-IPr)/Ag комплекса **79** и наблюдали его обратимое превращение: в водной среде Ag/(NHC)Na₂ превращается в Ag/(NHC)₂Na при комнатной температуре за пять часов и возвращается к исходной форме в ДМСО при 80°C в течении одного часа [116].

Лёгкость образования Ag/NHC комплексов способствует их частому использованию в качестве промежуточных соединений при синтезе M/NHC комплексов [50,51,55,63,64,69,72,89,98,99,119,120,123,128]. В 2023 году Коротких и его коллеги обнаружили, что комплексы Ag/Cu/Au/NHC с F-заместителем обладают мощными антимикробными свойствами [74].

1.2.10. Mn/NHC и Cr/NHC комплексы

В 2001 году Томпсон и коллеги осуществили синтез соединения (η^1 -C₅H₅)(η^2 -C₅H₅)Mn(карбен)₂, формально являющимся четырнадцатиелектронным комплексом, проводя реакцию марганоцена с (4-бром-2,6-диметил)фенилзамещённым лигандом [102]. В 2007 году Чанг и коллеги исследовали условия получения Cr/NHC комплексов, используя [Cr{=OMe(R)}(CO)₅] (R = Me, *n*Bu, Ph) и Cr(THF)(CO)₅ [103]. Было установлено, что выход продуктов для комплексов с исходным лигандом THF был существенно ниже по сравнению с другими системами. Для случаев, когда традиционные методики не обеспечивали желаемого результата, были проведены реакции с использованием микроволнового излучения. Авторы также получили W/NHC(CO)₅ и Mo/NHC(CO)₅, продемонстрировав возможность применения аналогичных методологических подходов для включения карбеновых лигандов NHC в координационные сферы таких металлов, как вольфрам и молибден.

Выводы по разделу 1.2.

Литературные данные свидетельствуют, что введение электроноакцепторных заместителей (галогены, нитрогруппа, циано- и сульфогруппы, а также сильные акцепторы типа CF₃) в *N*-ароматическое кольцо NHC-лиганда оказывает сложное и многогранное влияние на электронные и каталитические свойства комплексов переходных металлов. Для Pd/NHC-катализаторов показано, что фтор- и хлорзамещённые лиганды могут существенно повышать эффективность реакций кросс-сочетания, обеспечивая стабилизацию активных форм Pd(0). При этом сильные акцепторы, такие как -NO₂ или -SO₃⁻, зачастую снижают донорные свойства NHC

и приводят к уменьшению каталитической активности. Аналогичные закономерности выявлены и для других металлов. Так, Pt- и Ir-комплексы демонстрируют заметные изменения редокс-свойств и фотофизических характеристик при введении акцепторных заместителей, что используется в материалах для OLED и фотокатализе. У Ru- и Rh-комплексов с электроноакцепторными группами наблюдается улучшение селективности в гидрировании и изомеризации олефинов. В случае Au/NHC систем отмечено, что акцепторные группы способствуют стабилизации линейных d^{10} -комплексов и повышают их устойчивость в реакциях активации алкинов.

Таким образом, влияние электроноакцепторных заместителей в *N*-ароматическом кольце определяется их природой, положением (*o*-, *m*-, *p*-замещение), а также балансом между электронными и стерическими факторами. Для большинства металлов акцепторные группы открывают возможность тонкой настройки каталитической активности и стабильности комплексов, однако характер их действия не универсален и требует отдельного анализа для каждой системы.

1.3. Акцепторные заместители в 4,5-положениях имидазолиевого кольца NHC-лиганда: влияние на каталитические и электронные свойства M/NHC комплекса.

Несмотря на значительный объём данных о комплексах с акцепторными заместителями в 4,5-положениях имидазолиевого кольца, результаты этих исследований остаются разрозненными и зачастую трудно сопоставимыми. В таблице 8 обобщены основные литературные источники, что позволяет выявить наиболее изученные направления и обратить внимание на недостаточно исследованные аспекты.

Таблица 8. Представительные примеры исследований комплексов M/NHC с электроноакцепторными заместителями в имидазолиевом кольце.

	Pd	Pt	Ni	Ru	Rh	Ir	Ag	Mn	Au	Cu
F	-	-	-	-	[137]	-	-	[137, 138]	-	-
Cl	[139-169]	[170-172]	[173-177]	[80, 178-188]	[139, 189-198]	[67,81, 188-204]	[139,190, 198,205-212,236, 271]	-	[198, 213-237]	[238-259]
Br	[144,168,	[172]		-	-	[67, 263]	-	-	[264-266]	-

	169,260 -262]									
I	[260,26 2]	-		-	-	-	-	-	-	-
CN	[139,14 2,168,2 60,267- 269]	-		[178 ,183, 184]	[106,13 9,190,1 95,270]	-	[271]	-	-	-
NO₂	[139,16 8]	-		[179 ,183, 184]	[106, 139, 195]	-	[271]	-	[106, 264]	-
CF₃	[139]	-		-	[139]	-	-	-	[264]	-
4F-Ph	-	-		-	-	[64, 76]	[76]	-	-	-
=O	-	-		-	[272]	[272]	-	-	-	-
C=O	[273]	-		-	[274, 275]	[274]	[276]	-	[235, 277]	[278, 279]
CO₂R	[280]	-		-	-	-	-	-	-	-
P(O)R₂	-	-	-	-	[281]	[281]	-	-	[283]	-

1.3.1 Pd/NHC комплексы

В 2004 году Беллер и коллеги провели сравнительную оценку каталитической активности двух комплексов - 4,5-Cl₂-замещённого комплекса Pd/IMes^{Cl}(dvtms) и 4,5-незамещённый комплекса Pd/IMes(dvtms) - в реакции теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Реакцию проводили при температуре 70 °С в течение 16 часов с 1 мол.% катализатора. Полученные результаты продемонстрировали отсутствие значительных различий в выходе реакции между двумя катализаторами (Таблица 9) [139]. В 2021 году Асаченко и коллеги исследовали аналогичную реакцию, изменив условия проведения: реакцию проводили при комнатной температуре в течение 72 часов, сравнивая 0,1 мол.% комплекса Pd/IPr^{Cl}(allyl)Cl и его нехлорированного аналога. Авторы обнаружили, что введение хлора в 4,5-положении имидазольного кольца привело к значительному снижению конверсии реакции с 100% до 46% [140].

В 2008 году Белявски и коллеги синтезировали комплексы $\text{Pd}/(\text{MMim}^{\text{EWG}})_2\text{I}_2$ (MMim = 1,3-диметилимидазолиум) с различными заместителями в 4,5- положении, такими как $-\text{Cl}_2$, моно $-\text{CF}_3$, моно $-\text{NO}_2$ и $-(\text{CN})_2$ [141]. Каталитическая активность полученных $\text{Pd}/\text{MMim}^{\text{EWG}}$ комплексов оценена в реакции Хека, и результаты показали, что комплекс с $-\text{CF}_3$ заместителем был более активным, чем комплекс с $-\text{NO}_2$, несмотря на схожие значения электроотрицательности. Это открытие предполагает разделение σ - и π -вкладов в связь M -NHC (Схема 6). Особый интерес представляет комплекс с $-\text{CN}$ заместителем, который продемонстрировал наибольшую продолжительность активности среди всех исследованных соединений, оставаясь активным в течение 8 часов, в то время как 4,5-незамещённый комплекс утратил активность через 1,5 часа. Исследователи предложили, что повышенная стабильность была связана с π -взаимодействием цианогруппы, что обеспечивало стабильность комплекса $\text{Pd}^0/\text{NHC}^{\text{EWG}}$.

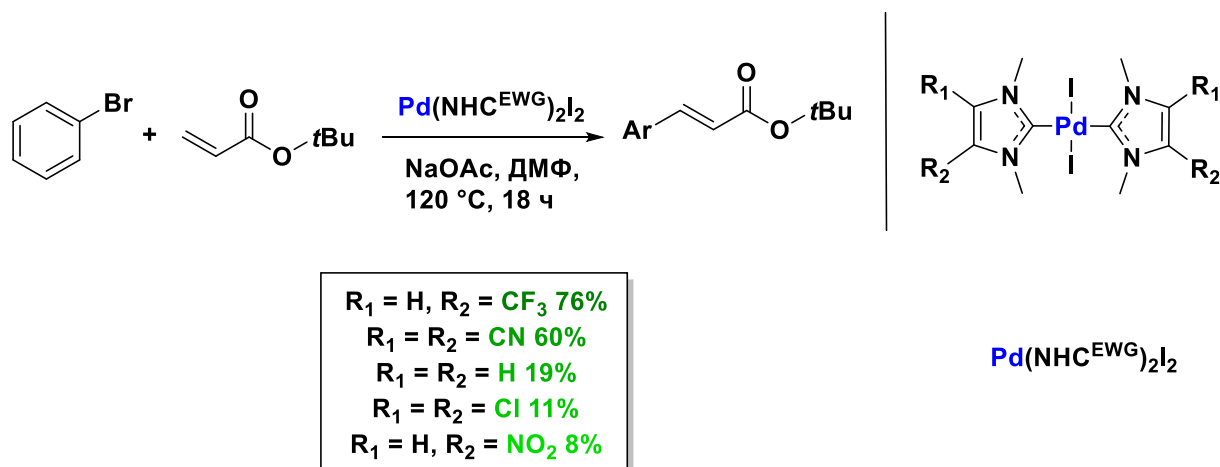


Схема 6. Реакция Мизороки-Хека с использованием $\text{Pd}/(\text{NHC}^{\text{EWG}})_2\text{I}_2$.

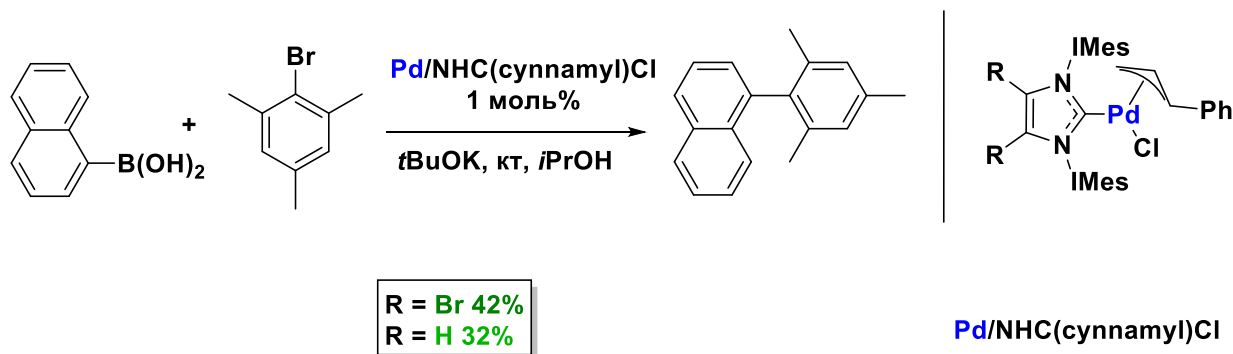


Схема 7. Реакция Сузуки-Мияуры с использованием комплексов $\text{Pd}/\text{NHC}(\text{cinnamyl})\text{Cl}$.

В 2015 году Коул и коллеги провели оценку изменений в каталитических свойствах комплексов 4,5-бромзамещённого $\text{Pd}/\text{IPr}(\text{cinnamyl})\text{Cl}$ и $\text{Pd}/\text{IMes}(\text{cinnamyl})\text{Cl}$ в реакции Сузуки-Мияуры [169]. Предположительно, высокая стабильность связи $\text{NHC}^{\text{Br}}\text{-Pd}$ обусловила различия

в выходах реакции: для Pd/IPr был достигнут выход 97%, а для Pd/IPr^{Br} - 95%; в случае Pd/IMes выход составил 42% для Pd/IMes^{Br} и 32% для Pd/IMes (Схема 7). Важно отметить, что связь C-Br в катализаторе не изменялась в ходе реакции и не подвергалась арилированию. В 2017 году Сезар и коллеги исследовали ключевые принципы замещения в имидазольном кольце, сравнив комплекс Pd/IPr(Py) с Pd/IPr^{Cl} в реакции аминирования Бахвальда-Хартвига [142]. Авторы оценили каталитическую активность в реакции морфолина с *n*-хлоронизолом и *o*-хлоронизолом при комнатной температуре. В первом случае активность Pd/IPr^{Cl}(Py) была выше, чем у Pd/IPr(Py), а в случае с *o*-хлоронизолом комплекс Pd/IPr(Py) дал выход реакции 15%, в то время как Pd/IPr^{Cl}(Py) был неактивен. В 2017 году Чен и коллеги исследовали переключаемые комплексы Pd/NHC, содержащие нафтохиноновый фрагмент. Установлено, что комплексы Pd/NHC в восстановленной форме обладают низкой каталитической активностью в реакции полимеризации норборнена [273].

В 2020 году Нгуен и коллеги провели DFT расчёты электронных и стерических свойств серии различных комплексов палладия, платины и золота с NHC-лигандами и показали, что 4,5-бромзамещённые комплексы имеют наименьшее значение $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, что коррелирует с атомным зарядом Хирсфельда, что подтверждает возможность оценки донорных свойств NHC-лиганда с использованием теоретических методов [261].

Таблица 9. Реакции с использованием Pd/NHC с электроноакцепторными заместителями в имидазольном кольце. а – Реакция с *n*-хлоронизолом. б – реакция с *o*-хлоронизолом.

Реакция	Кат., мол.%	Условия			Выход, %	Сравнение, %
		Раствор- ль	Темп., С	Время, ч		
Теломеризация [139]	Pd/IMes ^{Cl} (dvtms), 1	MeOH	70	16	96	96
Теломеризация [140]	Pd/IPr ^{Cl} (allyl)Cl, 0.1	MeOH	к.т.	72	46	100
Реакция Мизороки- Хека[141]	Pd/(MMim ^{EWG}) ₂ I ₂ , 1	ДМФА	120	18	Cl: 11 CF ₃ : 76 NO ₂ : 8 CN: 60	19

Реакция	Pd/IMes ^{Br} (cinnamyl)Cl, 1	<i>i</i> PrOH	к.т.	2	42	32
Мизороки-Хека[169]						
Реакция	Pd/IPr ^{Cl} (Py), 0.5	ДМЭ	к.т.	2	90 ^a 0 ^b	70 ^a 15 ^b
Бахвальда-Хартвига[142]						

Хольдт и коллеги провели исследование прекатализаторов на основе Pd для реакций Сузуки-Мияуры и Мизороки-Хека с использованием арилбромидов. Установлено, что прекатализатор $[\text{PdCl}_2\{(\text{CN})_2\text{IMes}\}(\text{Py})]$ характеризуется наивысшими скоростями инициации, тогда как прекатализатор $[\text{PdCl}_2\{(\text{CN})_2\text{IMes}\}(\text{PPh}_3)]$ показал лучшую общую каталитическую активность. Прекатализаторы с более сильным π -акцепторным лигандом $(\text{CN})_2\text{IMes}$ не препятствуют образованию продукта и могут даже дать более высокие результаты по сравнению с прекатализатором $[\text{PdCl}_2(\text{IMes})(\text{Py})]$ с более сильным σ -донором IMes. Однако эксперименты по отравлению показали, что каталитическая активность прекатализаторов обусловлена наночастицами палладия [267-269]. Казин, Нолан и коллеги изучили новые комплексы с хлор и бром заместителями в 4,5-положениях имидазолиевого кольца. Анализ их свойств выявил, что лиганд IPr^{Br} демонстрирует промежуточные значения TEP и $\%V_{\text{bur}}$ по сравнению с IPr и IPr^{Cl} . При этом IPr^{Br} оказался более донорным, чем его хлорированный аналог, но менее донорным, чем IPr . В практических примерах комплексы с менее донорным IPr^{Cl} показали лучший результат в реакциях Сузуки-Мияуры и аминирования Бухвальда-Хартвига [144-146]. Кроме того, был разработан синтетический подход для получения комплексов платины с 4,5-дихлоро-*N*-гетероциклическим карбеном с использованием слабого основания [147].

Группа Органа и коллег активно исследует каталитическую активность комплексов с электроноакцепторной способностью атомов хлора в различных реакциях. Катализаторы $\text{Pd-NHC}^{\text{Cl}}$ показали эффективность в синтезе различных аминов, как третичных, так и вторичных, при мягких условиях [148-157,164]. Разработаны условия с использованием катализатора на основе Pd/NHC для расширения области применения реакции Бахвальда-Хартвига, включая конъюгацию ДНК-связанных (гетеро)ароматических хлоридов с (гетеро)ароматическими и селективными алифатическими аминными нуклеофилами [158]. Катализатор $\text{Pd-PEPPSI-IPr}^{\text{Cl}}$ использован как универсальный и полностью селективный инструмент для кросс-сочетания вторичных алкилцинковых реагентов с широким спектром ароматических и гетероароматических партнёров для окислительного присоединения, включая пяти- и шестичленные циклы [159,160]. Комплексы $\text{Pd-NHC}^{\text{Cl}}$ исследованы в химии кросс-сочетания

углерод-сера и признаны как наиболее легко активируемые, а значит, наиболее реакционноспособные при разработанных условиях реакции [161,162]. Также синтезированы дибромиды $\text{Pd}(\text{NHC}^{\text{Cl}})_2$ с тиоэфирным мостиком в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования алкинов с анилинами [163]. Массивный $\text{Pd-PEPPSI-IPent}^{\text{Cl}}$ позволил успешно проводить реакции Кумады–Тамаго–Кори, Бахвальда–Хартвига и C-C кросс-сочетания в мягких условиях, что упрощает синтез целевых продуктов [165-167].

Функционализация 4,5-положений лигандов имидазол-2-илиденов с использованием эфирных групп представляет собой перспективный подход для их последующего преобразования в широкий спектр функциональных. Такая стратегия позволяет получать разнообразный набор функционализированных *N*-гетероциклических карбеновых лигандов [280].

Комплекс $[\text{IMeBr}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]$, представляющий собой первый пример соединения, содержащего 4,5-дииодоимидазол-2-илиденовый лиганд, продемонстрировал превосходную каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с арилбромидами. Его эффективность оказалась значительно выше по сравнению с негалогенированными аналогами на основе имидазол-2-илиденовых лигандов [262].

В 2018 году Страсснер и коллеги синтезировали бис-NHC комплексы, содержащие различные мостики и замещённые атомами Cl- или CN- в 4,5-положениях имидазолиевого кольца, и получили из них комплексы палладия реакцией с ацетатом палладия [142]. Исследование полученных комплексов методом ^{13}C ЯМР показало, что заместитель -Cl способствует сдвигу сигнала углеродного атома карбена на 10 м.д. в слабое поле. Исследование с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что длина связи Pd-C при этом практически не изменяется. Каталитическая активность комплексов была оценена в реакции гидроарилрования алкенов, где выходы составили 45% для -Cl и 12% для CN-замещённого комплекса. В 2021 году Харпер и коллеги синтезировали серию комплексов с заместителями на 4,5-положениях, такими как Br_2 , Br-H, Cl_2 , Cl-H, I-H, CN_2 и CN-H (I_2 не удалось выделить) и оценили параметр NER [260]. Наибольший химсдвиг в сторону сильного поля наблюдался для CN_2 -заместителей (173,0 м.д.), за которыми следовали CN-H (174,8 м.д.), Cl_2 и Br_2 , что указывает на более слабый σ -донорный эффект этих NHC-лигандов. Анализ химических сдвигов соответствующих селенонов подтвердил аналогичную зависимость. Этот подход позволил количественно оценить как σ -донорные, так и π -акцепторные свойства лигандов, установив корреляцию с электронной природой заместителей и структурными особенностями. В 2022 году Харпер и коллеги продолжили изучение электронных свойств *N*-метилимидазолиевых NHC, модифицированных в 4,5-положениях, используя такие методы ЯМР, как химсдвиг ^{77}Se и параметр NER [168]. Малые размеры метильной группы позволили получить точные данные без

структурных помех. Результаты продемонстрировали, что электронные свойства карбенов могут быть предсказаны при контролируемых внешних условиях.

1.3.2. Pt/NHC комплексы

В 2006 году Фернандес, Мата и коллеги впервые синтезировали $\text{Pt}(0)\text{-NHC}^{\text{Cl}}$ комплексы используя метод трансметаллирования серебряных промежуточных соединений, которые использовались в реакциях диборирования алкенов и алкинов. На основании данных рентгеновской дифракции авторы отметили, что длина связи $\text{C}=\text{C}$ в имидазольном кольце в кристаллической структуре комплекса составляет 1,354 Å. Для катализаторов Марко, известных на тот момент, это значение варьировалось от 1,42 до 1,49 Å, что указывает на сниженные донорные способности лиганда из-за введения атомов хлора в имидазольное кольцо. При сравнении каталитической активности комплексов в реакции диборирования дифенилацетилена было установлено, что выход реакции для катализатора с 4,5- Cl_2 заместителями был более чем в два раза выше (41% против 19%) за 24 часа. Однако при борировании фенилэтилена $\text{B}_2(\text{cat})_2$ комплекс без замещений на 4,5-положения продемонстрировал более высокую селективность (94%) и выход (54%), чем комплекс с 4,5- Cl_2 заместителями (88% и 42%, соответственно) [170]. В 2007 году было показано, что комплексы $\text{Pt}(0)\text{-NHC}^{\text{Cl}}$ могут успешно использоваться в tandemных процессах, таких как реакции гидроборирования и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [171].

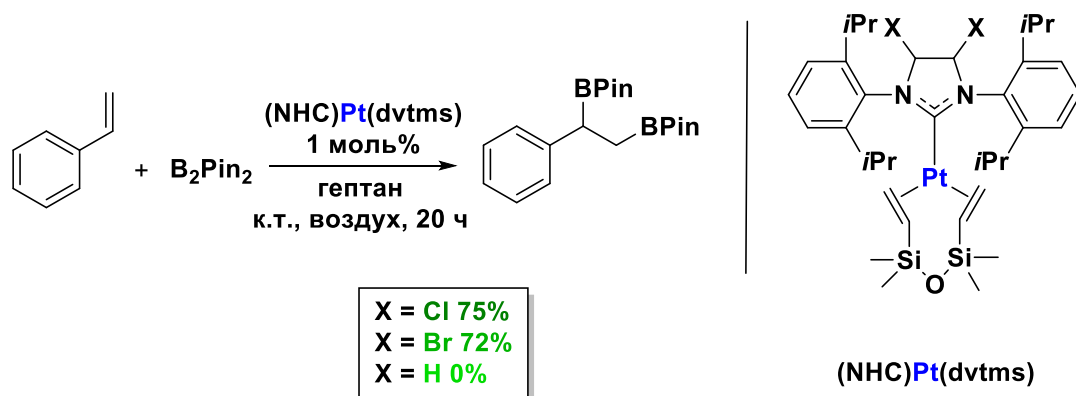


Схема 8. Реакции диборирования алкенов с использованием комплексов $(\text{NHC}^{\text{Cl}})\text{Pt}(\text{dvtms})$.

В 2020 году Асаченко и коллеги изучили реакцию диборирования алкенов с различными комплексами Pt/NHC и показали, что введение атомов хлора и брома в 4,5-положения имидазолиденового кольца значительно увеличивает выход реакции (Схема 8) [172].

1.3.3. Ni/NHC комплексы

В 2009 году Гусев выполнил DFT-расчёты ТЕР для широкого спектра комплексов $\text{Ni/NHC}(\text{CO})_3$, включая замещённые по 4,5-положения группами $-\text{CF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$ и $-\text{CN}$, и

установил, что донорные свойства лигандов увеличиваются в следующем порядке: $-\text{NO}_2 < -\text{CN} < -\text{CF}_3 < -\text{F} \approx -\text{Cl} < -\text{CO}_2\text{Me} < -\text{H}$ [175]. В 2013 году Крабтри и коллеги синтезировали комплекс $\text{Ni}/\text{NHC}^{\text{Cl}}(\text{Cp})$ из соответствующей азолиумной соли и NiCp_2 , а его электрохимические свойства были оценены методом циклической вольтамперометрии [176].

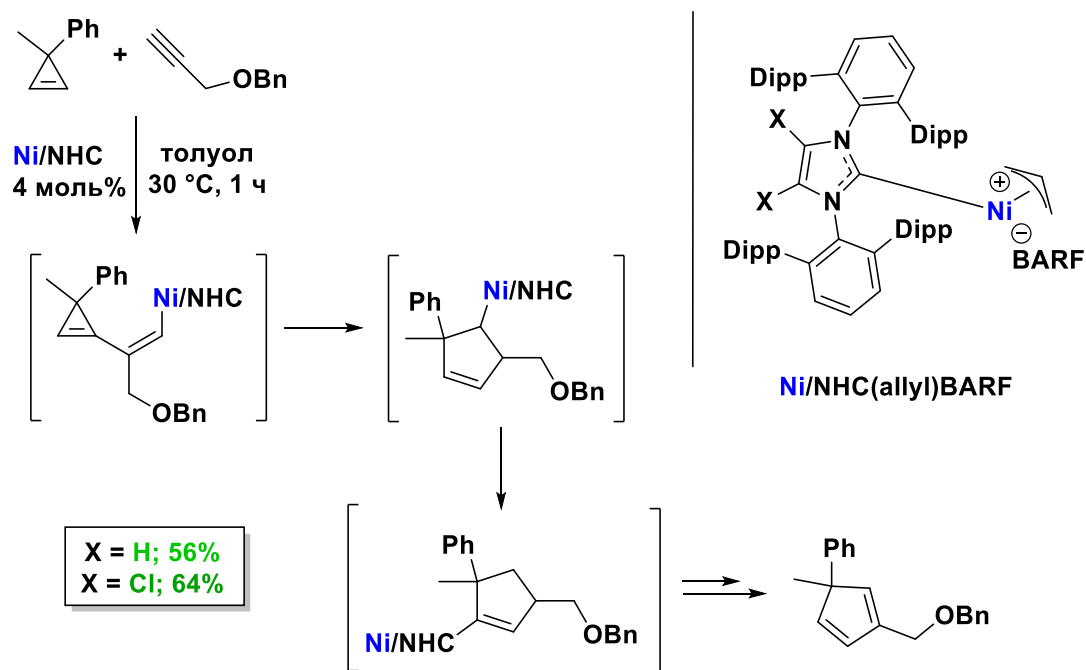


Схема 9. Предложенный механизм кросс-гидроалкенилирования/перестройки каскада (HARC) с алкинами, катализируемый комплексами Ni/NHC .

В 2019 году Хуан и Хо исследовали кросс-гидроалкенилирование/перестройку каскада (HARC) с использованием циклопропена и алкина в качестве субстратных пар при катализе комплексами Ni/NHC . Авторы показали, что выход реакции был выше для комплекса с 4,5- Cl_2 -заместителями, чем для незамещённого IPr (Схема 9) [174].

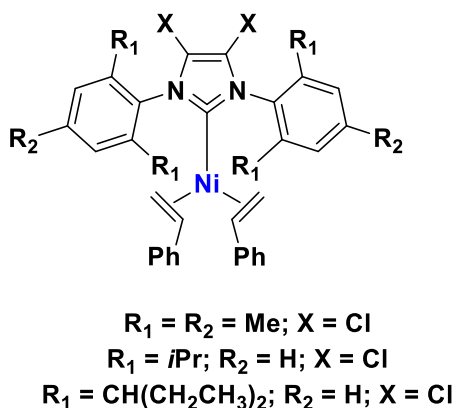


Рисунок 26. Примеры описанных комплексов Ni/NHC с замещением в имидазольном кольце, содержащим электроноакцепторные группы.

В 2018 году Лоуи и коллеги провели исследование Ni/NHC комплексов, используя пример [(NHC)Ni-(стирол)₂] (Рисунок 26) [173]. Авторы показали, что в комплексах с 4,5-Cl₂-замещением комбинация с металлом сдвигает сигнал карбена в ¹³C ЯМР в сильное поле менее, чем в аналогах с 4,5-замещением донорными группами или незамещённых (~15 м.д.). Измеренный ТЕР также оказался не наибольшим, но нормальным среди аналогов. Авторы выдвинули гипотезу, что объём заместителя в *o*-положении арильного кольца влияет на химический сдвиг в ¹³C ЯМР. Для полученных комплексов были рассчитаны значения %V_{bur}, и показано, что введение электроноакцепторных заместителей увеличивает это значение; в частности, для 4,5-Cl₂ %V_{bur} оказалось одним из самых высоких среди всех измеренных в работе. Авторы также предполагают, что заместитель в 4,5-положениях имидазольного кольца влияет на возможность вращения арильного кольца вокруг связи C-N. Синтезированные новые циклопентадиенильные комплексы никеля (II) с пикотил-NHC оказались неактивными в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, гидроаминирования активированных олефинов и кросс-сочетания арилгалогенидов с тиолами [177].

1.3.4. Ru/NHC комплексы

В 1994 году Пик и Пленио опубликовали статью о синтезе аналогов катализаторов Граббса с различными NHC, включая заместители 4-NO₂, 4,5-Cl₂, 4,5-(CN)₂ в имидазольном кольце [179]. Авторы исследовали полученные комплексы методом циклической вольтамперометрии и показали, что наибольший редокс-потенциал имеет 4,5-(CN)₂, за ним следуют 4-NO₂ и 4,5-Cl₂ с различными *N*-заместителями. Каталитическая активность полученных комплексов исследовалась в реакции RCM, и было показано, что выход реакции для всех трёх комплексов находится в узком диапазоне и увеличивается в ряду 4-NO₂ > 4,5-(CN)₂ > 4,5-Cl₂, хотя по кинетике 4-NO₂ является наиболее активным (Схема 10). Другим фактором, влияющим на выход реакции, является природа субстрата, так как 4,5-(CN)₂ наименее активен в реакциях с электронодефицитными субстратами. В статье исследуются преобразования комплексов Ru с 4,5-замещениями [182].

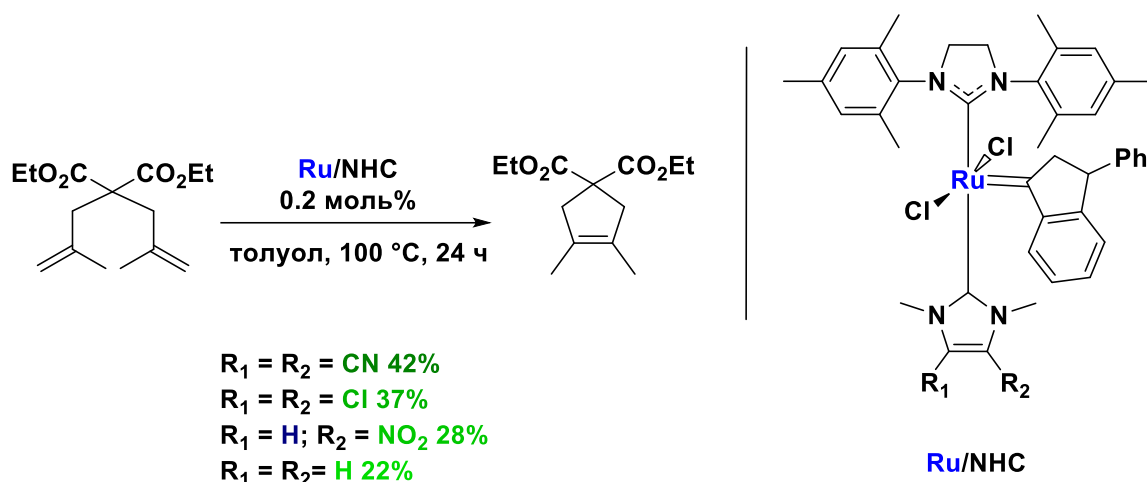


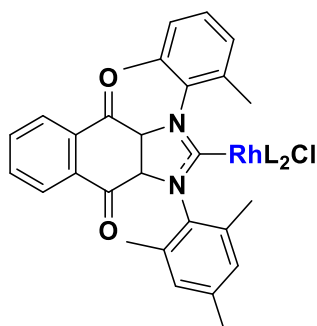
Схема 10. Реакция RCM с использованием $\text{Ru/NHC}^{\text{EWG}}$ комплексов.

В 2007 году Демонсо, Делож и коллеги исследовали влияние 4,5- Cl_2 замещения в $(n\text{-цимен})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{NHC})$ комплексе в реакции полимеризации метилметакрилата и метатезиса стирола. Установлено, что активность незамещённого комплекса значительно превышала активность замещённого аналога [180]. В 2010 году Пленио и Вольф синтезировали серию Ru/NHC комплексов с заместителями 4,5- CN_2 , $-\text{NO}_2$ и $-\text{Cl}$ и оценили их каталитическую активность в реакции RCM [183]. В 2013 году Тиле и коллеги изучили зависимость барьеров вращения от электронных эффектов заместителей на 4,5-положениях имидазолиевого кольца в Ru/NHC комплексах с помощью ЯМР [184]. Основное влияние на способность к вращению оказывает обратное донирование. Показано, что существует явная корреляция между барьером вращения и скоростью реакции RCM. Синтезирована серия комплексов Ru в виде производных, содержащих карбен-диэтильные лиганды, и изучена их способность гидрогенизировать олефины. Обнаружено, что лучшая система включает эфирные группы, способные к координации с металлом, и электронодонорные заместители на фрагменте карбена. Добавление CO генерирует катализаторы, селективные к терминальным олефинам, в то время как замещение PPh_3 на карбеновые лиганды и CO стабилизирует катализатор, но снижает его активность, а образование цвиттерионных видов усиливает активность терминальных олефинов [185]. Комплекс $[(\text{Cp}^*)\text{Ru}(\text{пиколил-NHC}^{\text{Cl}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ оказался эффективным и универсальным катализатором для переноса водорода в реакциях широкого спектра кетонов и иминов, а также для N -алкилирования нескольких аминов [186,187]. Новый лиганд на основе гексагидроиндацен-NHC был использован для синтеза рутениевых катализаторов метатезиса замыкания олефинового кольца. Хотя концепция ограниченной подвижности в o -алкильных заместителях не увеличивает активность катализатора, она стабилизирует менее стабильные комплексы типов Граббса II и Граббса-Ховейды [188].

1.3.5. Rh/NHC комплексы.

В работе коллектива Сезар 2017 года были рассмотрены Rh/NHC комплексы и их исследование в контексте Толмановских электронных параметров, а также соединения типа Rh/MMim(CO)₂Cl и Rh/MMim(COD)Cl [142]. Для анализа свойств этих комплексов использовались методы ЯМР и FTIR, при этом различные заместители демонстрировали различия в экспериментальных данных. Данные рентгеновской дифракции показали, что длина связи Rh-C для комплекса с -NO₂ заместителем оказывается короче, чем для комплекса с -CF₃ заместителем, что подтверждает наличие π -вклада в связь металл-лиганд. Каталитическая активность Rh/NHC комплексов была изучена в реакции гидроборирования алкенов. Установлено, что более выраженные акцепторные свойства лигандов ограничивают восстановительное элиминирование в процессе гидроборирования, поскольку акцепторы снижают электронную плотность на атоме металла. В результате σ -акцепторные лиганды обеспечивали более высокие выходы продуктов реакции по сравнению с π -акцепторными аналогами [141].

В 2001 году Фюрстнер и коллеги оценили геометрические свойства Ru/NHC комплекса с 4,5-Cl₂-заместителями в имидазолиевом фрагменте и обнаружили отсутствие различий по сравнению с его незамещённым аналогом [178].



L = COD; (CO)₂

81

Белявски, 2006

Рисунок 27. Хинон-аннелированный комплекс Rh/NHC.

В 2006 году Белявски и коллеги осуществили синтез лиганда NHC, содержащего функциональную группу, сопряжённую с атомом карбена, который проявляет чувствительность к π -эффектам. Для этого авторы связали *n*-хинон с 4,5-положениями имидазолиденового кольца, что позволило модулировать электронные свойства карбенового центра за счёт сопряжения с электроноакцепторной системой хинона (Рисунок 27). Целью этого исследования было изучение обратной π -донорной передачи в соответствующих металлокомплексах [275]. Лиганд имел

химический сдвиг протона C2 на 12.8 м.д. в ^1H ЯМР, что на тот момент было самым кислым сигналом среди известных имидазольевых солей и указывало на повышенную кислотность лиганда. Получены комплексы $\text{Rh}/\text{NHC}(\text{COD})\text{Cl}$, в которых атом Rh был связан с двумя π -кислыми карбонильными группами в карбонильном комплексе, что, вероятно, снижало его способность к обратному π -донированию. Анализ циклической вольтамперометрии показал, что первый восстановительный потенциал комплекса COD (-0,55 В) был выше, чем у карбонильного комплекса (-0,49 В), что подтвердило, что NHC-лиганд в комплексе COD был более насыщен электронами из-за обратного π -донирования Rh-C.

Лиганд бис(дихлороимидазолиден) был разработан Перисом и коллегами и использован для создания хелатных $\text{Rh}(\text{I})$ и $\text{Ir}(\text{I})/\text{NHC}$ комплексов. Предложено, что улучшенное каталитическое поведение может быть связано с координационными способностями лиганда COD, несмотря на незначительные различия в стерическом затруднении между хлорированными и нехлорированными NHC-лигандами [189]. Комплексы $\text{Cr}^*\text{Ir}(\text{III})$, содержащие *N*-алкенильные имидазол-2-илиденные лиганды, были синтезированы методом трансметаллирования серебряных карбеновых соединений. Каталитическая активность полученных комплексов исследована с изменением длины связующего между азольным кольцом и алкенильной группой, а также заместителей (-H, -Cl, -CH₃) в NHC-лигандах.

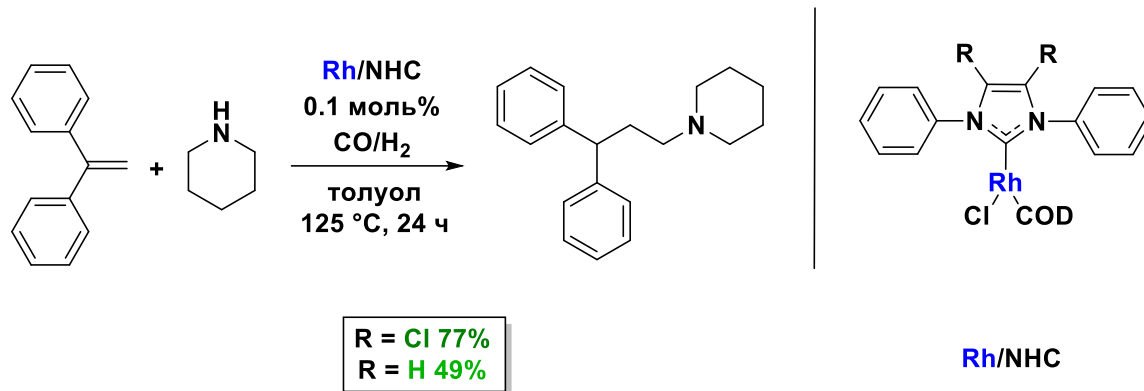


Схема 11. Реакция гидроаминометилирования с использованием комплексов Rh/NHC .

В 2007 году Беллер и коллеги синтезировали новые Rh/NHC комплексы, предназначенные для использования в реакции гидроаминометилировании олефинов. Авторы отметили увеличение выхода реакции при введении хлора в 4,5-положения NHC-лиганда (Схема 11) [192]. В том же году Белявски и коллеги синтезировали серию Ag/NHC комплексов, содержащих 4,5-дизамещенные NHC-лиганды с заместителями, такими как -CN, -H, -Cl и 4-NO₂ [271]. Затем авторы получили $\text{Rh}/\text{NHC}(\text{COD})\text{Cl}$ и $\text{Rh}/\text{NHC}(\text{COD})_2\text{Cl}$ комплексы и оценили их спектроскопические характеристики в ИК-спектроскопии. Обнаружено, что частота группы -CN уменьшалась при введении металла. Исследователи заметили, что COD и Cl оказывали

минимальное влияние, в то время как СО-группы значительно влияли на снижение обратного π -донирования между Rh и NHC. Примечательно, что вибрационные частоты -CN в Rh/NHC комплексах напоминали таковые в комплексах Ag/NHC, что предполагает, что эти металлы могут играть похожую роль в облегчении π -обратной связи. При сравнении химических сдвигов ^1H ЯМР для комплексов COD авторы показали, что незамещённый комплекс имел химический сдвиг 5,00 м.д. Это значение увеличивалось по мере замещения: для 4,5- Cl_2 (5.03 м.д.), 4- NO_2 (5.12 м.д.) и 4,5-(CN) $_2$ (5.17 м.д.).

В 2008 году Херманн и коллеги сообщили о синтезе комплексов Rh/NHC с 4,5- Cl_2 заместителями с использованием серебряных промежуточных соединений [190]. Кроме того, в результате реакции $\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ с лигандом, ранее модифицированным C_6F_5 -группой по второму положению имидазола, был получен комплекс с заместителями 4,5-(CN) $_2$. Авторы оценили химические сдвиги карбенов в ^{13}C ЯМР: для 4,5-(CN) $_2$ на 197.3 м.д., для 4,5- Cl_2 на 186.2 м.д., для незамещённого на 183,9 м.д., а J -константы связи Rh-C составили 50.87, 52.98 и 51.47, соответственно. В 2009 году Михалак и Сребро провели DFT-расчёты, исследуя Rh/NHC комплексы, и показали, что обратное π -донирование является важной частью взаимодействия между лигандом и металлом [195]. Согласно исследованию, сила обратного донирования уменьшается в ряду заместителей на 4,5-положениях имидазольного кольца: $\text{NO}_2(\text{бис}) > \text{CN} > \text{NO}_2(\text{моно}) > \text{Cl} > \text{H}$. В 2009 году Херманн и коллеги рассматривали различные способы синтеза комплексов Rh/NHC, замещённых по 4,5-положениям группами Cl и CN [196]. В 2010 году Белявски и коллеги синтезировали комплексы типа Януса $\text{M}/\text{NHC}(\text{COD})\text{Cl}$ и $\text{M}/\text{NHC}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), основанные на хинобис(имидазолилиденах) [274]. Авторы привели данные, что восстановительные потенциалы коррелируют с донорно-акцепторными свойствами лигандов. В 2010 году Гантер и коллеги синтезировали $\text{M}/\text{NHC}(\text{COD})\text{Cl}$ и $\text{M}/\text{NHC}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) комплексы с карбонильной группой в 4,5-положении имидазольного кольца [272]. Данные рентгеновской дифракции демонстрируют более короткую длину связи Ir-C при замещении, чем в незамещённом аналоге. Авторы отмечают сильный транс-эффект лиганда, очень сильное окрашивание и увеличение частоты полос поглощения при исследовании методом ИК-спектроскопии. В 2011 году Пленио и Вольф исследовали Rh/NHC комплексы, замещённые по 4,5-положениям группами Cl, NO_2 и CN, в реакции этенолиза сквалена [197]. В 2013 году Холт и коллеги синтезировали новые комплексы рутения и серебра, содержащие заместители -CN в 4,5-положениях. Анализируя электронные свойства и сравнивая значения TEP, авторы обнаружили, что комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$, в которых NHC является 4,5-дициано-1,3-димезитилазол-2-илиденом и 4,5-дициано-1,3-динеопентил-имидазол-2-илиденом, являются одними из немногих имидазол-2-илиденов с TEP 2060 cm^{-1} или выше. Это делает их значения TEP сопоставимыми с таковыми у третичных алкилфосфинов [270]. В 2014 году Штребель, Гейтс

и коллеги синтезировали комплексы Rh и Ir/NHC, замещённые P(O)Ph₂ в имидазолиевом кольце [281]. Измеренные параметры ТЕР и химсдвиги ЯМР показали, что полученные лиганды обладают меньшей донорной способностью, чем аналоги IMes. В 2023 году Нолан и коллеги синтезировали серию комплексов [Rh(асас)(CO)(NHC)], доступных через метод слабого основания, который был расширен использованием соли NHC·HCl в этом методе [191]. В 2013 году Афонсо, Гойс, Триндад и коллеги исследовали диродиевые комплексы в реакции окисления аллилов, но изменений в каталитической активности при 4,5-Cl₂-замещении не было замечено [193]. Оценка каталитической активности диродиевых комплексов показала, что 4,5-Cl₂-замещение может даже быть контрпродуктивным в реакции арилирования альдегидов [194].

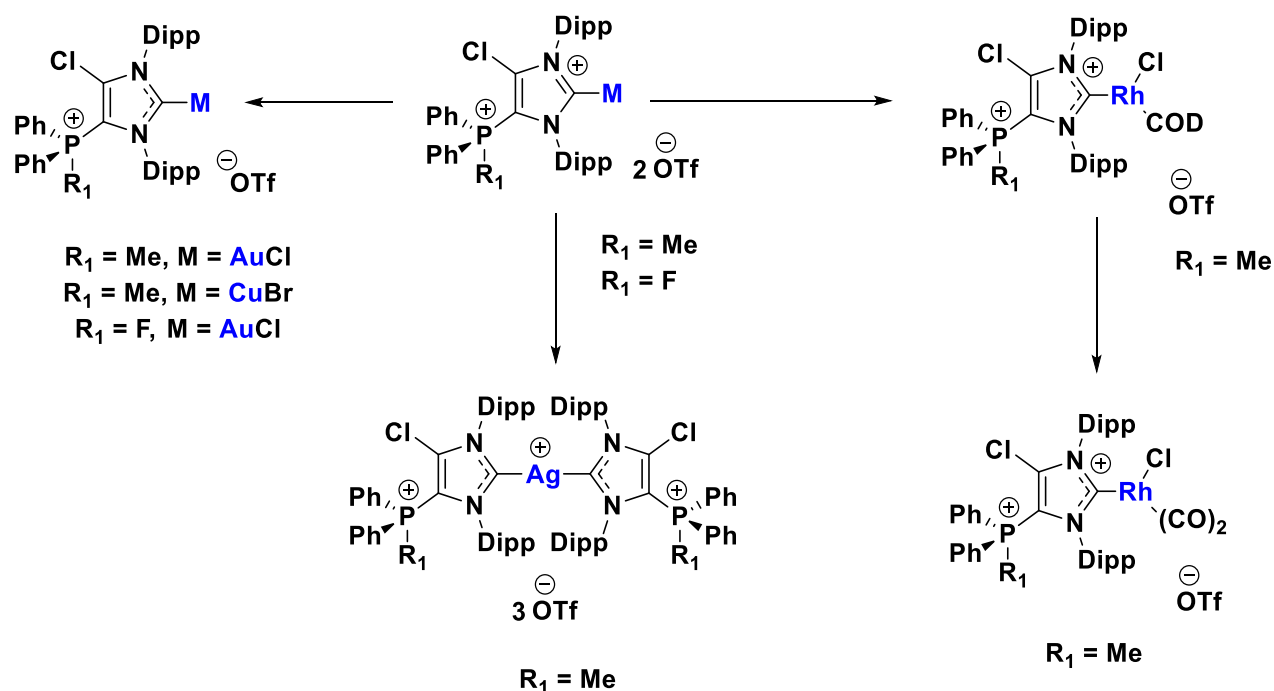


Схема 12. Синтез комплексов NHC, замещённых 4,5-фосфонием.

Синтез заряженных солей NHC в 4,5-положении стал возможным, и это, вероятно, окажет большое влияние на реакционную способность образующихся карбенов. Введение стереогенного центра возможно путём изменения заместителей в фосфониевом центре, заместителей на атомах азота в гетероцикле и выбора контраионов, что делает полученные системы интересными кандидатами для стереоселективного катализатора с участием переходных металлов или органических соединений (Схема 12) [198].

1.3.6. Ir/NHC комплексы

Интересные каталитические исследования были проведены для новой семьи иридиевых катализаторов для добавления Si-H к алкинам (Схема 13). Иридиевый комплекс, содержащий

хлор в 4,5-положении показал себя многообещающим катализатором в реакции гидросилирования алкинов, но оказался недостаточно стабильным [202].

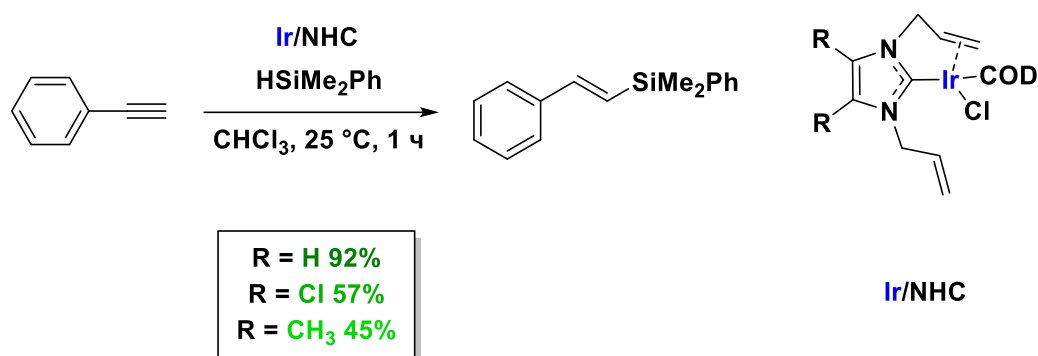


Схема 13. Гидросилирование алкинов с использованием Ir/NHC.

В реакции дегидрогенирования вторичных спиртов в среде 2,2,2-трифторэтанола с образованием соответствующих карбонильных соединений указанные комплексы не проявили значимой активности или селективности [203]. Были исследованы комплексы иридия с *N*-гетероциклическими дикарбенами, содержащими заместители хлор и бром в 4,5-положении имидазольного кольца, а также с пентаметилциклопентадиенильными (Cr^*) лигандами, для их применения в фотокатализе водной окислительной реакции в рамках цикла $Ru(bpy)_3^{2+}/S_2O_8^{2-}$. Исследование охватывает влияние различных diNHC-лигандов на каталитическую активность, включая анализ тенденций скорости эволюции O_2 , управления фотонами и констант скорости переноса электронов [200,204,263]. Так же был синтезирован комплекс Ir(I) с пиридин-4,5-дихлороимидазол-2-илиденовым лигандом, и его каталитическая активность была изучена в реакции в гидросилировании фенилацетилена и 4-аминофенилацетилена. Механизм реакции был подробно исследован с помощью ИЭР-МС [199].

1.3.7. Ag/NHC комплексы

В 2020 году Бантреиль, Гайяр и коллеги сообщили о успешном синтезе 4,5- Cl_2 -замещённых Ag/NHC и $Ag/(NHC)_2PF_6$ комплексов с использованием шаровой мельницы. Полученные катионные комплексы продемонстрировали показатель активности цитотоксичности от среднего до высокого [206]. В 2008 и 2009 годах Янгс, Лейд, Кэннон, Эстес и коллеги синтезировали серию Ag/NHC комплексов для борьбы с бактериальными биопленками [207,208]. Существует несколько исследований, использующих 4,5- Cl_2 -замещённые комплексы Ag/NHC в качестве антибактериальных и антимикробных агентов [209-211]. Были успешно синтезированы и охарактеризованы новые комплексы серебра с NHC карбеном, результаты исследований минимальной ингибирующей концентрации (MIC) которых показали результаты, сопоставимые с нитратом серебра, особенно для комплексов [4,5-дихлоро-1,3-бис(4-метоксибензил)имидазол-2-илиден]серебра(I)ацетат и (1,3-добензилимидазол-2-

илиден)серебра(I)ацетат. Заместитель бензоата в этих соединениях может быть дополнительно реактивирован с целевыми группами для обеспечения целенаправленной доставки соединений к бактериальным инфекциям [212,276].

1.3.8. Mn/NHC комплексы

В 2016 году Валяев, Сезар, Нефедов, Луган и коллеги разработали элегантный метод функционализации NHC в виде комплекса марганца под действием BuLi с последующей реакцией с CO₂ [137]. В 2019 году Сезар и Валяев сообщили о синтезе стабильного комплекса [CpMn(CO)₂(IMes)], который был фторирован в 4,5-положении с использованием BuLi и NFSI [138]. Воздействуя HOTf на фторированные комплексы марганца, были получены 4,(5)-фторсодержащие имидазолиевые соли с высоким выходом, из которых известными методами были получены Rh/NHC комплексы. Для всех полученных комплексов был оценен параметр TEP, и было показано, что для 4,5-Cl₂-замещенных лигандов параметр TEP составляет 2042,5, что немного превышает значение для фторированных аналогов, равное 2043. Экспериментальные наблюдения были подтверждены разделением σ -донорных и π -акцепторных вкладов в серии NHC, что позволило провести более глубокий анализ электронных характеристик. Показано, что π -акцепторные свойства IMes с 4,5-дифторзаместителями превышают таковые у IMes, но уступают характеристикам IMes с 4,5-дихлорзаместителями, что указывает на влияние фторзаместителей на электронную донорную способность. Полученные результаты подчеркивают сложное взаимодействие между фторзамещением и электронными свойствами в *N*-гетероциклических карбенах, раскрывая уникальное поведение фторированных NHC-лигандов.

1.3.9. Au/NHC комплексы

В 2016 году Михальска и Грела исследовали Au/NHC комплексы в реакции внутримолекулярного гидроаминирования и показали, что введение 4,5-Cl₂ заместителя в имидазолиевую структуру комплекса Au/IMes позволяет повысить выход реакции до 91% в сравнении с незамещённым комплексом Au/IMes, выход для которого составил 50% [227]. В 2007 году Садиги и коллеги наблюдали образование связей C-F при гидрофторировании алкинов, катализируемом комплексами Au/NHC [228]. В 2021 году Джоунс и коллеги сообщили о кристаллической структуре 4-бромзамещённого Au/(NHC)₂ комплекса [265]. В 2016 году Отт и коллеги исследовали 4-бромзамещённый Au/NHC комплекс как многообещающий противораковый и антибактериальный агент [266]. В 2020 году Тильсет и коллеги сообщили об окислении комплексов Au/NHC с использованием царской водки, в результате чего был получен производный с 4,5-Cl₂-замещением [237]. В 2013 году Готье и Сиснетти испытали

4,5-Cl₂-замещённые Au/NHC комплексы в качестве антиканцерогенных агентов [229]. В 2020 году Ито, Такамидзава, Сэки и коллеги исследовали свойства Au/NHC комплексов и показали, что с 4,5-Cl₂-заместитель NHC-лиганде комплекса перфторопиридин-4-ил-Au/NHC позволяет проявить свойства ферроэластичности в отличии от 4,5-I₂-замещения [230].

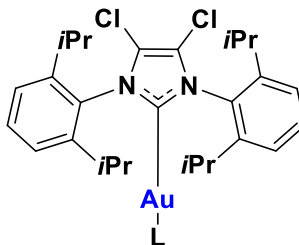


Рисунок 28. Общая формула комплекса Au/NHC^{Cl}.

Предложено несколько подходов к синтезу золотых комплексов с хлором в качестве заместителя в 4,5-положениях имидазольного кольца (Рисунок 28) [213,214,216-225]. Для синтеза комплексов (NHC)Au(I)OH используются эффективные методы без применения серебряных солей [214]. Введение хлора в 4,5-положении имидазольного кольца оказывает положительное влияние на тонкую настройку фотофизических свойств комплексов [226]. Для изучения серии Au(I)/NHC комплексов были проведены DFT расчёты с целью сравнения их электронных свойств и изменения сигналов ЯМР поведения с протонированными и свободными молекулами NHC. Результаты расчётов показали, что ¹³C ЯМР сигналы атома углерода C2 в комплексах [Au(NHC)(Cl)] и [NHC(H)][Cl] продемонстрировали увеличенное экранирование по сравнению со свободными *N*-гетероциклическими карбенами, со средними различиями 46.6 ± 2.2 и 73.7 ± 4.3 м.д. соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что Au(I)/NHC комплексы характеризуются значительным π -донированием от металла на лиганд, независимо от характера и степени σ -донорных взаимодействий между NHC и Au(I)-X (X = анионный лиганд) [223]. Было подтверждено, что молекулы растворителя благоприятно координируются с координационно ненасыщенным комплексом, где анион BF₄⁻ находится во внешней сфере [220]. Теоретические исследования воздействия заместителей на параметры комплексов Cu, Ag и Au были проведены Баятом и коллегами в 2011 году [205]. Методы DFT показали, что введение электроноакцепторных заместителей, таких как NO₂, CF₃ и Br в четвертое положение приводит к удлинению связи Au-C [264].

В 2016 году Ардуэнго, Штребель и коллеги сообщили о синтезе комплексов Au/NHC, замещённых 4,5-фосфоноамидами [231]. Авторы приводят данные ¹³C ЯМР, согласно которым химические сдвиги новых комплексов сдвинуты в слабое поле по сравнению с незамещёнными аналогами. Возможность использования Au/NHC комплексов в реакции силилстаннирования терминальных аллинов была продемонстрирована в работе Ёшиды в 2015 году [243]. Моэр и

соавторы исследовали синтез и свойства комплексов Au(I) с 1,3-замещёнными имидазол-2-илиденами. Тесты на цитотоксичность и ингибирование TrxR Au(I)/NHC комплексами показали их активность против раковых клеток и слабое воздействие на нераковые клетки НЕК-293Т [232-235]. Противораковая активность комплексов золота (I) также была изучена на клетках рака лёгких и колоректального рака [235,236,277].

1.3.10. Cu/NHC комплексы

В 2012 году Тсуи и коллеги исследовали стехиометрический механизм гидроборирования алкенов [250]. В 2021 году комплексы Cu/IMes и Cu/IPr с 4,5-Cl₂-замещением исследовались в реакции борирования терминальных алкинов, и было установлено, что введение хлора улучшает селективность реакции [242]. В 2019 году Гайяр и коллеги оценили цитотоксичность широкого спектра катионных комплексов Cu/NHC, включая 4,5-Cl₂-замещённые комплексы [245]. В 2019 году Нечаев, Асаченко и коллеги отметили, что комплекс Cu/NHC с 4,5-Cl₂-замещением был неактивен в реакции CuAAC (выход 1%) [246]. В 2016 году Гайяр, Коста, Хамель, Линарес и коллеги провели исследование зависимости люминесцентных свойств комплексов [Cu(NHC^{Cl})(dpa)][PF₆] от их структуры [247]. В 2015 году Миура, Хирано и Сакае искали подходящий лиганд для реакции аминоборирования и показали, что комплекс Cu/IPr^{Cl} не является лучшим решением для этой задачи, обеспечивая выход 5% против 51% для 4,5-незамещённого комплекса [248]. В 2015 году Цуи, Фуджихара и коллеги оценили эффект введения 4,5-Cl₂ заместителей в Cu/IPr комплекс в реакции образования C-C связей между алленами, углекислым газом и спиртами. На модельной реакции было показано, что выход реакции для Cl₂-замещённого комплекса выше (67%), чем для незамещённого Cu/IPr (62%) [244]. Механизм внедрения CO₂ был изучен при помощи DFT расчетов в 2015 и 2020 годах [252].

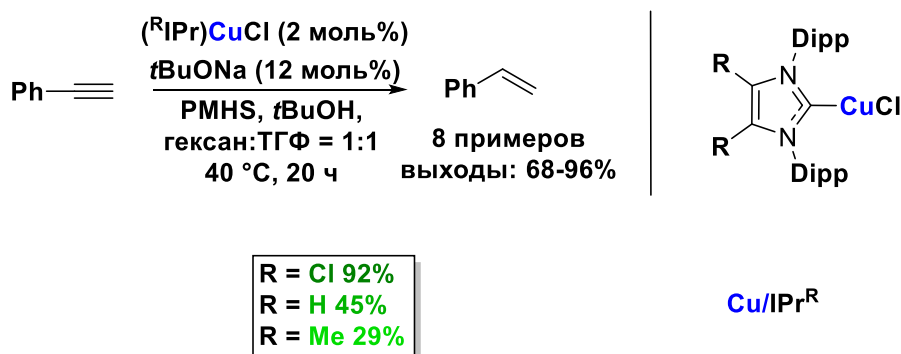


Схема 14. Семигидрирование алкинов при помощи Cu/NHC^{Cl} комплексов.

В 2012 году исследователи сравнивали каталитическую активность комплекса Cu/IPr^{Cl} в сравнении с комплексом Cu/IPr в реакции гидрирования алкинов. Включение 4,5-Cl₂-

заместителей в имидазолиевую структуру привело к увеличению выхода реакции с 45% до 92% (Схема 14) [250]. В 2010 году комплекс $\text{Cu/IPr}^{\text{Cl}}$ был протестирован в реакции гидрокарбоксилирования и показал лучшие результаты по сравнению с комплексами Cu на основе IPr и IMes [251]. В 2013 году Тсуйи и коллеги использовали комплекс $\text{Cu/IPr}^{\text{Cl}}$ в гидроборирования алленов [255]. В 2020 году Новиков и коллеги показали, что комплекс $\text{Cu/IPr}^{\text{Cl}}$ обеспечивает лучший выход реакции в реакции аллилборирования бензофенона по сравнению с комплексом Cu/IPr [256]. В 2013 году Уоррен и Чжан сообщили о синтезе комплексов Cu/NHC и $\{[\text{Cl}_2\text{IPr}]\text{Cu}\}_2(m\text{-S}(\text{CH}_2)_4\text{S})$ [257]. Разработана методология для синтеза аллилспиртов и вторичных *N*-арильных алкиламидов с использованием Cu-катализируемого присоединения и tandemных восстановительных реакций. Влияние менее донорного каркаса NHC на ход реакции не было обсуждено [238,239]. Четырехкомпонентная реакция для последовательной сборки β -борилированных тетразамещенных енонов на медных катализаторах была успешно реализована Манкадом и коллегами [240]. Для синтеза кетонов путём C-C кросс-сочетания арилбороновых эфиров с алкильными галогенидов были использованы Cu/NHC катализатор с сокатализатором на основе Mn [241]. Данная биметаллическая система функционирует в мягких условиях и обладает реакционной способностью, дополняющей палладиевый катализ.

1.3.11. M/NHC комплексы

В 2010 году Фельхаммер и его коллеги впервые опубликовали методику получения нейтральных 5-металлированных комплексов 1,3-оксазолина, 1,3-тиазолина, имидазолина, 1,3,4-оксазолина, 1,3,4-тиазолина и 1,3,4-триазолина-2-илидена хрома и вольфрама, представляющих собой первые полностью органометаллические версии 1,3-диполярных циклоприсоединений Хьюсгена. Комплексы металлов с изоцианидами являются истинными органометаллическими аналогами органических 1,3-диполей — «нитрильных илидов» Хьюсгена — с жёстко зафиксированными положительным и отрицательным центрами. Данный эффект обусловлен способностью металлического заместителя стабилизировать соседние карбокатионы и дополнительно усиливается электроноакцепторными заместителями при α -углеродном атоме, такими как CO_2Et или $\text{SO}_2\text{-}i\text{-Tol}$ [282]. В 2012 году Тонзетич и коллеги синтезировали комплекс $\text{FeCl}_3/\text{NHC}^{\text{Cl}}$ путём прямой реакции $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ и FeCl_3 с соответствующим карбеном [283]. В 2020 году Суреш и Ремья оценили различные эффекты замещения на комплексах $\text{M/NHC}(\text{CO})_n$ [284]. В 2022 году Бухмейзер, Коперет и коллеги синтезировали нейтральные и катионные комплексы молибдена с 1,3-диметил-4,5-дихлороимидазол-2-илиденом (IMe^{Cl}) и протестировали их в реакциях метатезиса олефинов при комнатной температуре, продемонстрировав высокую активность. Примечательно, что эффект хлорных заместителей на реактивность не обсуждался [285,286]. В 2022 году Дагорн и коллеги сообщили о синтезе, структуре и использовании

комплексов $\text{Zn/NHC}^{\text{Cl}}$ в реакциях гидроборации алкинов [287] В 2019 году Гриеко и Блакке синтезировали серию комплексов $\text{ReH}_5/\text{NHC}^{\text{Cl}}$. Авторы исследовали процесс быстрого обмена всех гидридных положений [288].

Выводы по разделу 1.3.

Функционализация 4,5-положений имидазолиевого кольца акцепторными группами является одним из наиболее эффективных способов модификации электронных характеристик ННС-лигандов. Введение атомов галогенов, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$ или $-\text{SO}_2\text{R}$ групп в общем случае снижает σ -донорные свойства карбена и усиливает π -акцепторный эффект, что приводит к укреплению связи металл–карбен и перераспределению электронной плотности в комплексе. Для Pd/NHC -катализаторов показано, что такие модификации обеспечивают значительный рост активности в реакциях Сузуки-Мияуры и гидроарилрования алкенов по сравнению с немодифицированными аналогами. Исследования Pt - и Ir -комплексов выявили усиление люминесцентных и фотокаталитических свойств при введении акцепторных групп в 4,5-положения, что используется в создании функциональных материалов. Для Ni -комплексов показано, что такие заместители изменяют электрохимические характеристики и улучшают устойчивость в реакциях кросс-сочетания. У комплексов Ru , Rh и Ag наблюдается заметное усиление каталитической активности в реакциях гидрирования и гидросилилирования. В случае Au и Cu лигандная модификация в 4,5-положениях приводит к стабилизации линейных комплексов и облегчает процессы активации кратных связей.

В отличие от замещений в N -ароматическом кольце, влияние стерических факторов при модификации в 4,5-положениях выражено значительно слабее, что делает данный подход более предсказуемым и эффективным для тонкой электронной настройки ННС-лигандов. Таким образом, акцепторные заместители в 4,5-положениях открывают широкие возможности для регулирования каталитических, электронных и фотофизических свойств M/NHC -комплексов и являются перспективным направлением в дизайне новых катализаторов и функциональных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литературный анализ подтверждает, что комплексы переходных металлов с N -гетероциклическими карбеновыми лигандами представляют собой одну из ключевых платформ современной каталитической химии. Возможность направленной модификации ННС делает их универсальными инструментами для регулирования свойств металлоцентра и тонкой настройки каталитической активности.

Наибольшее внимание исследователей сосредоточено на введении электроноакцепторных заместителей в различные позиции ННС-лиганда. Многочисленные работы демонстрируют, что такие модификации способны оказывать сильное влияние на электронные и каталитические характеристики комплексов, однако результаты зачастую носят противоречивый характер. Один и тот же заместитель может проявлять как положительный, так и отрицательный эффект в зависимости от металла, природы координационной сферы и условий реакции. Несмотря на заметный прогресс, накопленные данные остаются фрагментарными. Чаще всего исследования ограничиваются отдельными примерами или сериями соединений, что не позволяет сформулировать универсальные закономерности. Слабо изучены сравнительные аспекты влияния различных акцепторных групп, а также взаимосвязь между их положением в структуре лиганда и каталитическими свойствами комплекса. Недостаточно данных и о том, как именно акцепторные заместители влияют на устойчивость катализаторов и их селективность в многостадийных процессах. Особенно остро эта проблема стоит в случае заместителей в *N*-ароматических кольцах, где одновременно проявляются электронные и стерические эффекты, включая ограничение вращения вокруг связи C-N и изменение двугранного угла между гетероциклическим и ароматическим фрагментами. Несмотря на широкое распространение таких лигандов, систематических исследований, позволяющих разделить или сопоставить вклад этих факторов, практически нет. Между тем именно *N*-ароматические заместители обеспечивают наибольшую синтетическую гибкость и широкий диапазон структурного разнообразия, что делает их подходящей моделью для выявления общих принципов структура–свойство.

Таким образом, обзор литературы подчёркивает необходимость системного подхода к изучению акцепторно-модифицированных ННС-лигандов и их комплексов. Только комплексное исследование электронных, структурных и каталитических характеристик позволит выработать принципы рационального дизайна новых катализаторов, что и составляет основную задачу настоящей работы.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа литературных данных установлено, что введение акцепторных заместителей может существенно влиять на электронные свойства металлокомплексов. Вместе с тем, в настоящее время отсутствует возможность однозначного прогнозирования характера и степени этого влияния. Одной из ключевых проблем при использовании электроноакцепторных заместителей является их высокая реакционная способность, которая может негативно сказываться на стабильности каталитических систем и ограничивать область их применения в каталитических реакциях.

Как показывает анализ современных подходов к синтезу *N*-гетероциклических карбеновых лигандов, наиболее распространённым методом является использование замещённых анилинов в качестве исходных соединений, эффективность которого напрямую зависит от нуклеофильности аминогруппы. Следует отметить, что введение в ароматическое кольцо сильных электроноакцепторных заместителей приводит к снижению нуклеофильности указанной функциональной группы, что существенно затрудняет протекание ключевой стадии циклизации и, как следствие, осложняет получение имидазолиевых солей — важнейших предшественников NHC-лигандов. На свойства M/NHC-комплексов оказывают влияние такие параметры заместителей при фенильном кольце, как их электронная природа (донорно-акцепторные характеристики), пространственное расположение (*o*-, *m*-, *p*-положение) и стерический объём.

С учётом анализа литературы, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы переходных металлов (Pd, Ni, Au) с NHC-лигандами, содержащими один или несколько заместителей таких как –F, –Cl, –Br и –CF₃ в разных положениях фенильного кольца. Для более детального изучения влияния количества и положения заместителей был выбран фтор в качестве модельного заместителя, и исследованы соответствующие комплексы. Для исследования влияния акцепторных заместителей во фрагменте имидазолия в его структуру был введён объёмный акцепторный заместитель BIAN (бис(имино)аценафтохинон), что позволило оценить совместное влияние галогенов в качестве заместителей в фенильном кольце и стерически затруднённого акцепторного заместителя в самом имидазольном фрагменте на свойства формируемых металлокомплексов.

2.1. Синтез имидазолиевых солей с электроноакцепторными заместителями

Синтез имидазолиевых солей, являющихся ключевыми предшественниками *N*-гетероциклических карбенов, как правило, начинается с превращения анилинов в диазидиеновые структуры. Последние, аналогично другим основаниям Шиффа, характеризуются высокой химической реакционной способностью. При использовании

анилинов, содержащих электроноакцепторные заместители, наблюдается значительное снижение устойчивости образующихся диазидиенов, что существенно затрудняет дальнейшие стадии циклизации и синтеза целевых имидазольных солей. При попытках воспроизведения известных методик получения имидазольных солей на основе фторзамещенных анилинов было установлено, что диазидиены образуются в виде равновесной смеси с исходными аминами, а также моно- и бис-аминальными продуктами.

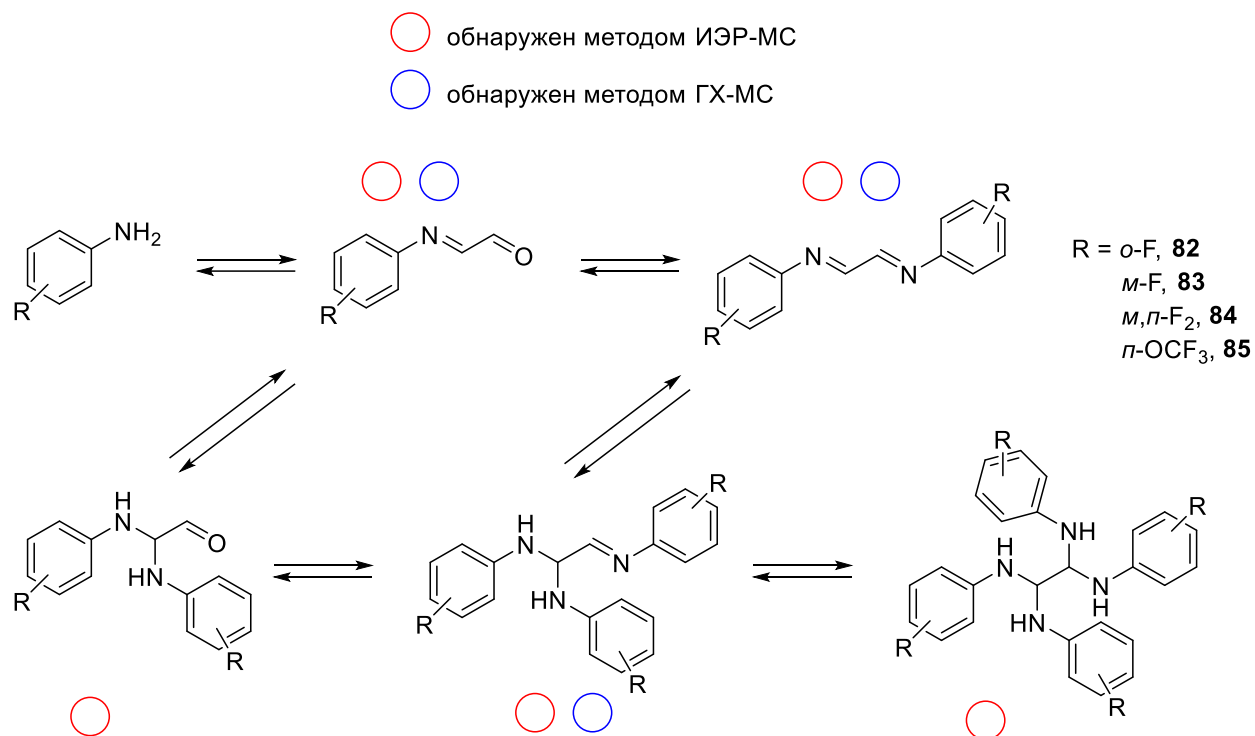


Схема 15. Равновесие для моно- и бисаминалей (соответствующие химические формулы были подтверждены с помощью ГХ-МС и ИЭР-МСВР).

Диазидиены склонны к быстрому разрушению в результате взаимодействия с водой, спиртами и аминами, особенно в кислых условиях или при нагревании. Это обстоятельство затрудняет их индивидуальное выделение, очистку и полноценную характеристику стандартными аналитическими методами. Однако факт образования диазидиеновых структур был подтверждён с использованием — масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС), проведённой для ряда замещённых диазидиенов: 2-F, 3-F, 4-F и 4-OCF₃ (Схема 15). Полученные данные свидетельствуют о том, что указанные промежуточные соединения действительно образуются в реакционной среде, несмотря на их низкую стабильность.

Для преодоления ограничений, связанных с низкой стабильностью диазидиеновых промежуточных соединений, была разработана методология их использования *in situ*, без выделения из реакционной среды, в мягких условиях (Схема 16). Основная идея подхода

заключается в смещении равновесия реакции образования диазadiens в сторону целевых продуктов за счёт минимизации содержания побочных веществ и подавления обратной реакции распада. Синтез проводили в полярном апротонном растворителе ДМФА в присутствии осушающего агента MgSO_4 , что позволяло эффективно связывать образующуюся воду и тем самым стабилизировать промежуточные диазadiens. Реакцию выдерживали в течение трёх суток при комнатной температуре для полной конверсии.

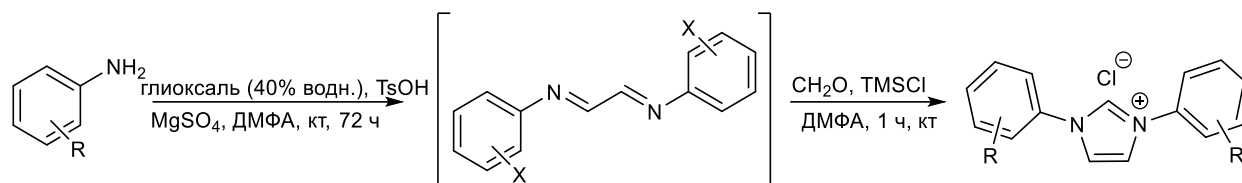


Схема 16. Двухэтапный «мягкий» метод синтеза солей имидазолия.

После завершения образования диазadiensой структуры осушитель отфильтровывали, а в реакционную смесь добавляли параформ и хлористый триметилсилил (TMSCl), обеспечивая условия для последующей циклизации и формирования целевого имидазольного цикла. Образующуюся имидазольную соль выделяли путём водной экстракции. Разработанная методика получила название «мягкий синтез имидазольных солей» и показала высокую эффективность при работе с *o*- и *m*-замещёнными анилинами, где применение традиционных жёстких условий сопряжено с протеканием большого количества побочных реакций, и может быть применима к широкому кругу анилинов.

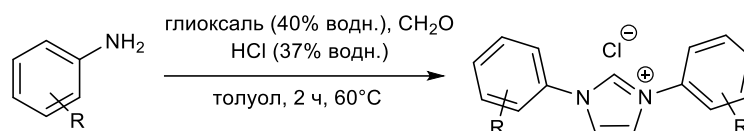


Схема 17. Одностадийный метод синтеза солей имидазолия.

Следует отметить, что для *n*-замещённых анилинов синтез имидазольных солей не вызывал существенных затруднений — целевые соединения удавалось получать с высокими выходами в условиях классической one-pot методики: температура 60–100 °С, время реакции 2 часа, толуол в качестве растворителя (Схема 17). Указанные условия обеспечивали эффективное протекание всех стадий реакции, включая образование диазadiensового промежуточного соединения и последующую циклизацию. Однако при переходе к более стерически затруднённым системам, таким как *o*- CF_3 -замещённые анилины, наблюдалось значительное снижение реакционной способности на стадии циклизации. Ни одна из испытанных методик - ни мягкий синтез, ни классический one-pot подход - не позволила получить целевую имидазольную соль в этих случаях. Предполагается, что причиной неудач является как пониженная

нуклеофильность замещённого анилина, так и значительная стерическая нагрузка, создаваемая заместителем в *o*-положении, что отрицательно сказывается на образовании как диазидиеновой структуры, так и последующем замыкании цикла.

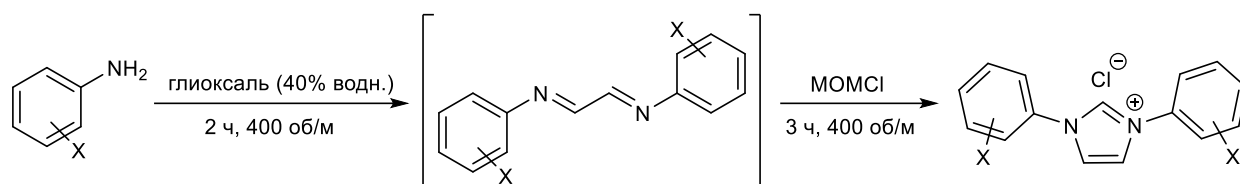
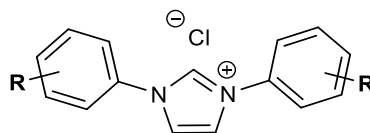


Схема 18. Двухэтапный механохимический метод синтеза солей имидазолия.

В качестве альтернативного подхода к синтезу имидазолиевых солей был применён механохимический метод (Схема 18). Синтез проводили путём интенсивного перемешивания анилина с водным раствором глиоксала и небольшой добавкой муравьиной кислоты в лабораторной мельнице в течение 2 часов. Затем к полученной реакционной смеси добавляли избыток MOMCl и перемешивание продолжали ещё 16 часов. Особый интерес представляет образование побочного продукта - хлорметилированной имидазолиевой соли, замещённой в *n*-положении фенильного кольца. Данный продукт потенциально может быть использован в дальнейших постмодификациях ННС-лигандов, что открывает дополнительные возможности для тонкой настройки их электронных и стерических свойств.

Таким образом, сочетание различных синтетических подходов позволило получить библиотеку имидазолиевых солей на основе имидазолиевого катиона. В рамках использованных подходов были синтезированы соединения, содержащие электроноакцепторные заместители (F, Cl, Br, CF₃) в *o*-, *m*- и *n*-положениях фенильного кольца. Особое внимание уделено фторсодержащим лигандам, для которых было проведено систематическое варьирование как количества, так и пространственного расположения атомов фтора в ароматическом фрагменте.

Таблица 10. Выходы полученных солей имидазолия с (F, Cl, Br, CF₃)-заместителями.



Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %
<i>o</i> -F, 86	49	<i>m</i> -Br, 93	29	<i>m,n</i> -F ₂ , 100	76
<i>m</i> -F, 87	80	<i>n</i> -Br, 94	99	<i>o,o</i> -F ₂ , 101	52
<i>n</i> -F, 88	82	<i>o</i> -CF ₃ , 95	11	<i>m,m</i> -F ₂ , 102	13
<i>o</i> -Cl, 89	11	<i>m</i> -CF ₃ , 96	62	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 103	42

<i>m</i> -Cl, 90	11	<i>n</i> -CF ₃ , 97	62	H, 104	17
<i>n</i> -Cl, 91	74	<i>n</i> -OCF ₃ , 98	55	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 105	63
<i>o</i> -Br, 92	30	<i>o,n</i> -F ₂ , 99	73		

Варьирование положения и количества заместителей в фенильном кольце позволило рассмотреть закономерности изменения свойств. Показано, что наилучшие выходы наблюдаются для соединений, имеющих *n*- либо *o,n*-заместитель, а в случае отсутствия *n*-заместителя выход имидазолиевой соли значительно снижается. При отсутствии заместителей во всех трех положениях происходят дополнительные побочные реакции, что еще больше уменьшает общий выход. Данное явление не может быть приписано только низкой нуклеофильности фторанилинов, поскольку в результате реакции не остается исходного анилина, но образуется большое количество побочных продуктов и смол.

Помимо вариации заместителей в фенильном кольце, был рассмотрен альтернативный подход к модификации структуры NHC-лиганда - введение расширенной π -системы непосредственно в имидазолиевый фрагмент. В качестве такой модификации использовали структурный мотив на основе бис(имино)аценафтохинона (BIAN). Данные соединения обладают повышенными акцепторными свойствами по сравнению с классическими NHC-лигандами, а также характеризуются значительным стерическим объёмом, что может положительно влиять на каталитическую активность и стабильность формируемых металлокомплексов.

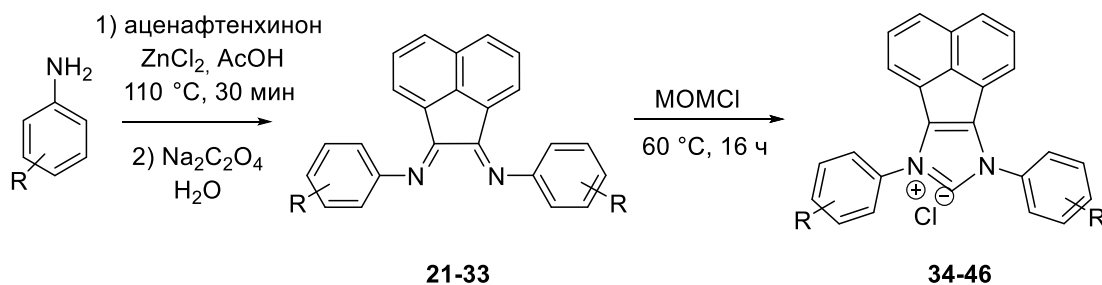
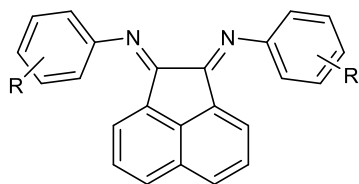


Схема 19. Синтез дииминов на основе BIAN путём конденсации анилинов с аценафтохиноном имидазолия ($R = 2,3,4\text{-F; Cl; Br; CF}_3$).

Синтез NHC-BIAN лигандов осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили аминирование аценафтохинона при повышенной температуре в реакции с соответствующим замещённым анилином в присутствии хлорида цинка в уксусной кислоте, что приводило к образованию координационного комплекса цинка с целевым диимином. На второй стадии диимин выделяли путём разложения цинкового комплекса при взаимодействии с насыщенным раствором оксалата натрия (Схема 19). Таким образом была получена в индивидуальном виде серия дииминов на основе BIAN-структуры, содержащих различные электроноакцепторные

заместители (F, Cl, Br, CF₃) в *o*-, *m*- и *n*-положениях фенильного кольца, а также незаменённый по фенильному кольцу аналог.

Таблица 11. Выходы полученных дииминов на основе BIAN с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



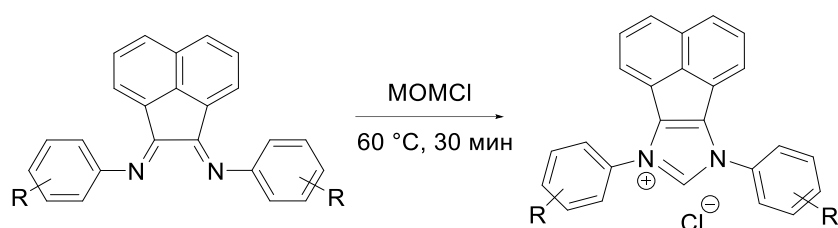
Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %
<i>o</i> -F, 106	38	<i>m</i> -Br, 113	70
<i>m</i> -F, 107	31	<i>n</i> -Br, 114	73
<i>n</i> -F, 108	82	<i>o</i> -CF ₃ , 115	- ^a
<i>o</i> -Cl, 109	46	<i>m</i> -CF ₃ , 116	82
<i>m</i> -Cl, 110	69	<i>n</i> -CF ₃ , 117	51
<i>n</i> -Cl, 111	76	H, 118	72
<i>o</i> -Br, 112	38		

^a - Диимин **117** был получен, однако в силу большой неустойчивости не был охарактеризован в индивидуальном виде.

Анализ экспериментальных данных показал, что как стерические, так и электронные факторы оказывают значительное влияние на протекание ключевых стадий синтеза (Таблица 11). Стерические затруднения играют доминирующую роль, тогда как электронные эффекты оказывают менее выраженное, но важное воздействие. Установлено, что синтезы с использованием *o*-замещенных соединений демонстрируют пониженные относительно незаменённого референсного соединения выходы целевых продуктов, что обусловлено значительными стерическими препятствиями вблизи реакционного центра, существенно затрудняющим протекание как стадии конденсации, так и последующей кватернизации. В случае *m*-замещенных соединений снижение стерической нагрузки способствует более эффективному протеканию реакций, обеспечивая повышение выхода продуктов по сравнению с соединениями, замещенными по *o*-положению. В сравнении с *o*- и *m*-изомерами, *n*-замещенные имеют минимальную стерическую нагрузку, что создает благоприятные условия для взаимодействия реагентов. Кроме того, в *n*-положении достигается наибольшая степень сопряжения между заместителями и реакционным центром, что усиливает электронные эффекты. Особенно это проявляется для электроноакцепторных групп, таких как фтор и бром, которые способствуют увеличению реакционной способности субстратов.

После выделения диимины использовали в синтезе целевых азолиевых солей, проводя реакцию с MOMCl при температуре 60 °С. Указанные условия обеспечивали эффективное протекание циклизации и образование стабильных NHC-предшественников - азолиевых солей на основе BIAN. Очистку полученных соединений осуществляли в два этапа: предварительное промывание диэтиловым эфиром позволяло удалить побочные продукты и непрореагировавшие исходные вещества, после чего целевые соли дополнительно очищали методом колоночной хроматографии, что обеспечило высокую степень чистоты полученных NHC-BIAN лигандов.

Таблица 12. Выходы полученных имидазолиевых солей на основе BIAN с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



Заместитель, R	Выход, %	Заместитель, R	Выход, %
<i>o</i> -F, 119	40	<i>m</i> -Br, 126	82
<i>m</i> -F, 120	70	<i>n</i> -Br, 127	84
<i>n</i> -F, 121	93	<i>o</i> -CF ₃ , 128	- ^a
<i>o</i> -Cl, 122	55	<i>m</i> -CF ₃ , 129	45
<i>m</i> -Cl, 123	79	<i>n</i> -CF ₃ , 130	49
<i>n</i> -Cl, 124	56	H, 131	70
<i>o</i> -Br, 125	72		

^a – Имидазолиевая соль **130** была получена, однако в силу большой неустойчивости не была охарактеризована в индивидуальном виде.

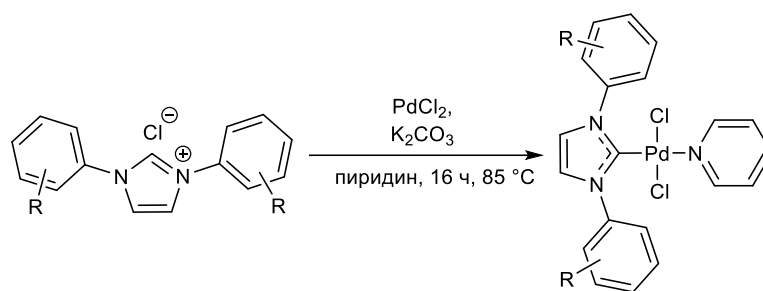
Дальнейшее изучение влияния природы заместителей позволило уточнить установленные закономерности. Фторзамещенные соединения демонстрируют значительное увеличение выхода как стадии конденсации, так и последующей кватернизации *n*-изомеров (82% для **108**, 93% для **121**), что обусловлено π -донорными свойствами фтора и его низким стерическим объемом. Хлорзамещенные соединения показывают умеренные результаты: наибольший выход наблюдается для *m*-изомеров (69% для **110**, 79% для **123**), однако выход *n*-изомеров несколько снижается (76% для **111**, 56% для **124**). Бром демонстрирует стабильную эффективность в условиях, где преобладают стерические ограничения. Выходы *m*- и *n*-изомеров оказываются практически одинаковыми (70–82% для **113–114**, 82–84% для **126–127**), что подтверждает его способность минимизировать влияние пространственных препятствий. Включение CF₃-группы в

o-положение фенильного кольца приводит к быстрому разложению субстрата. Включение CF₃-группы в *m*-положении приводит к образованию **116** диамина с хорошим выходом (82%), но значительно более низкий выход азолиевой соли **129** (45%). В *n*-положении обе стадии синтеза подавляются - 51% для **117**, 49% для **130**. Это подавление объясняется сильным σ -отталкиванием, которое дестабилизирует возникающий положительный заряд на этапе формирования соли.

2.2. Получение комплексов металлов с ННС-лигандами

Получение палладиевых комплексов проводили по известным ранее методикам. Исходный хлорид палладия (II) смешивали с имидазолиевой солью, карбонатом калия, растворяли в пиридине, барботировали аргоном, а затем нагревали до 85 °С при перемешивании. Продукт выделяли колоночной хроматографией. Полученные комплексы устойчивы на воздухе и к влаге вещества желтого цвета.

Таблица 13. Выходы полученных Pd/NHC комплексов из имидазолиевых солей с F, Cl, Br, CF₃-заместителями.



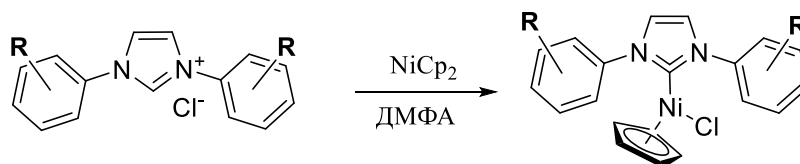
Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 132	62	<i>m</i> -Br, 139	62	<i>m,n</i> -F ₂ , 146	63
<i>m</i> -F, 133	71	<i>n</i> -Br, 140	80	<i>o,o</i> -F ₂ , 147	39
<i>n</i> -F, 134	56	<i>o</i> -CF ₃ , 141	68	<i>m,m</i> -F ₂ , 148	43
<i>o</i> -Cl, 135	18	<i>m</i> -CF ₃ , 142	50	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 149	58
<i>m</i> -Cl, 136	69	<i>n</i> -CF ₃ , 143	65	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 150	58
<i>n</i> -Cl, 137	54	<i>n</i> -OCF ₃ , 144	78	H, 151	81
<i>o</i> -Br, 138	53	<i>o,n</i> -F ₂ , 145	54		

Большинство Pd/NHC комплексов **134-153** были получены в герметичных пробирках с винтовыми крышками по описанной методике, однако комплекс **142** оказался исключением. Результатом реакции стала смесь Pd/NHC комплексов, различающихся галогенами при атоме палладия. Для смеси были выращены кристаллы, и рентгеноструктурный анализ показал, что соотношение Cl к Br составляло 0.7951(15):0.2049(15). В связи с трудностями разделения смеси

подобных комплексов, методика синтеза была модифицирована. Целевой продукт был получен в колбе Шленка путем добавления двух эквивалентов хлорида калия к реакционной смеси для подавления обмена галогенами.

Фторсодержащие имидазолиевые соли, помимо их применения в синтезе палладиевых комплексов, также были использованы для получения Ni/NHC комплексов. Однако при попытке воспроизвести известные литературные методики синтеза никелевых комплексов с NHC-лигандами были выявлены значительные трудности. Стандартные протоколы, как правило, разработаны для соединений, содержащих алкильные заместители в *o*-положениях фенильного кольца, обеспечивающие достаточную растворимость в относительно неполярных растворителях. В случае же полученных имидазолиевых солей их низкая растворимость в алифатических и слабополярных растворителях делала применение традиционных условий невозможным. В ходе оптимизации синтетической методики было принято решение перейти к использованию более полярного апротонного растворителя - абсолютированного ДМФА, что позволило обеспечить гомогенность реакционной смеси. Реакцию проводили в инертной атмосфере аргона с целью предотвращения окислительных процессов.

Таблица 14. Выходы полученных Pd/NHC комплексов из имидазолиевых солей с F, Cl, Br, CF₃-заместителями



Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 152	11	<i>o,o</i> -F ₂ , 157	35
<i>m</i> -F, 153	26	<i>m,m</i> -F ₂ , 158	28
<i>n</i> -F, 154	73	<i>o,m,n</i> -F ₃ , 159	86
<i>o,n</i> -F ₂ , 155	64	<i>o,o,n</i> -F ₃ , 160	46
<i>m,n</i> -F ₂ , 156	75	H, 161	46

Полученные комплексы проявили высокую склонность к активации, что затрудняло их стабильное выделение и дальнейшее исследование. Колоночная хроматография оказалась непригодной для очистки целевых продуктов вследствие их нестабильности, поэтому комплексы выделяли и очищали последовательным переосаждением. Полученные комплексы демонстрировали удовлетворительную стабильность при соблюдении условий бескислородной

и безводной среды, что позволило провести их дальнейшую физико-химическую характеристику.

Получение комплексов золота(I) состава Au/NHC проводили по литературной методике, адаптированной к условиям низкой растворимости исходных имидазолиевых солей, однако синтез осложнялся чрезвычайно высокой чувствительностью целевых соединений к внешним воздействиям. Установлено, что комплексы склонны к разложению при воздействии света, что проявлялось в образовании выпадении восстановленного золота, снижении выхода целевого продукта и проявления побочных реакций. Попытки минимизировать эти процессы путём проведения реакции в защищённых от света условиях показали определённую эффективность на стадии синтеза - в темноте реакция протекала с высоким выходом. Однако при последующей обработке, связанной с необходимостью разбавления реакционной смеси для выделения продукта, наблюдалось значительное разложение целевого соединения. Таким образом, несмотря на успешное протекание реакции *in situ*, выделение комплексов в чистом виде оставалось затруднительным.

Учитывая полученные данные, возникла необходимость минимизации использования растворителя при синтезе. Эту задачу удалось решить благодаря применению механохимического подхода - синтеза в твёрдой фазе без растворителя в лабораторной мельнице. Данный метод позволил успешно получить соединения **174**, **163**, **165-173** с выходами от 43 % до 99 %.

Таблица 15. Схема синтеза комплексов Au/BIAN-NHC. Приведены выходы синтезированных комплексов Au/NHC.

Заместитель	Выход, %	Заместитель	Выход, %
<i>o</i> -F, 162	70	<i>m</i> -Br, 169	85
<i>m</i> -F, 163	95	<i>n</i> -Br, 170	84
<i>n</i> -F, 164	59	<i>o</i> -CF ₃ , 171	- ^a
<i>o</i> -Cl, 165	92	<i>m</i> -CF ₃ , 172	67
<i>m</i> -Cl, 166	96	<i>n</i> -CF ₃ , 173	68
<i>n</i> -Cl, 167	96	H, 174	88
<i>o</i> -Br, 168	99		

^a – Комплекс **173** был получен, однако в силу низкой устойчивости не был охарактеризован в индивидуальном виде.

Для более детального изучения нестабильности комплексов золота проведён контрольный эксперимент с использованием ЯМР-спектроскопии. Для этого использовали абсолютированный дейтерохлороформ, в котором растворили навеску целевого комплекса и поместили раствор в ЯМР-ампулу из светлого стекла. После регистрации спектра ^1H ЯМР в начальный момент времени образец оставили при комнатной температуре на ночь. Другую порцию того же комплекса растворили в дейтерохлороформе, не подвергавшемся очистке, и поместили в ампулу из тёмного стекла. Анализ первоначальных спектров показал, что оба образца соответствуют чистым соединениям. Однако сравнение повторных спектров на следующий день выявило значительные различия: образец в светлой ампуле демонстрировал признаки частичного разложения, тогда как образец в тёмной ампуле остался стабильным. Таким образом, было подтверждено, что свет оказывает существенное влияние на стабильность данных комплексов.

2.3. Электронные свойства ННС-лигандов и комплексов

Для полученных соединений была поставлена задача комплексной оценки как электронных, так и стерических параметров, что является важным аспектом при изучении ННС-лигандов и их металлокомплексов. В качестве критериев для оценки π -акцепторных и σ -донорных свойств использовались: химический сдвиг ^{13}C ЯМР карбенового атома углерода C2 как мера донорных свойств, химический сдвиг ядра селена в соответствующих 2-селенопроизводных ($\delta(^{77}\text{Se})$), увеличивающийся по мере роста π -акцепторных свойств, и константа спин-спинового взаимодействия J_{CH} между атомом углерода C2 и сопряжённым протоном. Более высокие константы J_{CH} соответствуют более низким σ -донорным свойствам ННС-лигандов из-за увеличения s-характера связи C-H. Характеризация селенонов в индивидуальном виде не проводилась.

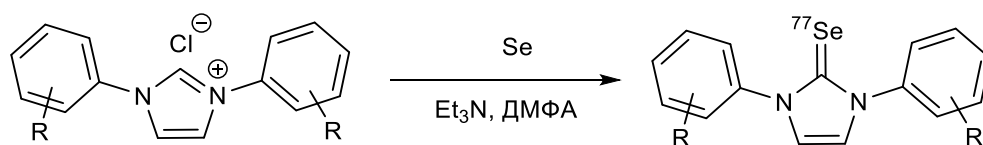


Схема 20. Получение селенонов из имидазильевых солей.

Серия селенонов была синтезирована путём реакции соли имидазолия с элементарным селеном в присутствии триэтиламина в ДМФА на воздухе (Схема 20) [289].

Таблица 16. Определение σ -донорных и π -акцепторных свойств имидазолиевых солей на основе химических сдвигов ЯМР ^{13}C и констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} для азолиевых солей.

Соединение	^{13}C (C2), м.д.	J_{CH} , Гц	^{77}Se , м.д.
104 , Н	134.5	225.4	57
86 , <i>o</i> -F	139.0	227.7	64
87 , <i>m</i> -F	135.8	226.3	70
88 , <i>n</i> -F	135.0	225.6	61
89 , <i>o</i> -Cl	139.2	227.2	-
90 , <i>m</i> -Cl	135.4	226.1	73
91 , <i>n</i> -Cl	135.1	225.8	68
92 , <i>o</i> -Br	139.6	227.0	-
93 , <i>m</i> -Br	135.4	226.3	-
94 , <i>n</i> -Br	135.0	225.9	70
95 , <i>o</i> -CF ₃	140.2	228.4	-
96 , <i>m</i> -CF ₃	136.1	226.3	75
97 , <i>n</i> -CF ₃	136.0	226.3	78
99 , <i>o,n</i> -F ₂	138.8	228.3	69
100 , <i>m,n</i> -F ₂	135.7	226.7	76
101 , <i>o,o</i> -F ₂	141.2	230.5	69
102 , <i>m,m</i> -F ₂	136.1	226.5	88
103 , <i>o,o,n</i> -F ₃	141.9	229.5	74
105 , <i>o,m,n</i> -F ₃	139.3	230.3	81

Анализируя таблицу 16 можно сделать следующие выводы: введение атома фтора в *o*-положение (**86**) за счет особенно сильно проявляемого именно в *o*-положении эффекта поля приводит к возникновению локального снижения электронной плотности в области π -сопряжения и повышению химсдвига ^{77}Se соответствующего селенона до 64 м.д., что указывает на усиление π -акцепторных свойств имидазольного фрагмента. Повышение J_{CH} до 227.7 Гц указывает на одновременное снижение σ -донорного характера. Введение атома фтора в

m-положение (**87**) даёт ещё более выраженный эффект по химсдвигу селенона - 70 м.д., несмотря на отсутствие сопряжения, здесь полевая компонента индуктивного эффекта сохраняется, тогда как +М-эффект отсутствует. В *n*-положении (**88**) влияние фтора ослабляется за счёт большей удалённости и компенсации +М- и -I-эффектов, в результате чего $\delta(^{77}\text{Se})$ и J_{CH} снижаются. Аналогичные зависимости наблюдаются и для хлор- и бромзамещенных соединений, однако полевая компонента заместителей у них выражена слабее, а резонансная составляющая несколько сильнее. Это приводит к более умеренному увеличению химсдвига селена при *m*- и *n*-замещении и к более сглаженным значениям J_{CH} . Например, при введении хлора в *m*-положение (**90**) $\delta(^{77}\text{Se})$ достигает 73 м.д., а J_{CH} — 226.1 Гц. Для соединения **91** (*n*-Cl) аналогичные параметры несколько ниже, что соответствует снижению эффективности полевого влияния по мере удаления заместителя. При замещении трифторметильной группой в *o*-положении (**95**) J_{CH} достигает 228.4 м.д., что является одним из максимальных значений среди всех исследованных соединений. Это объясняется тем, что сильный -I-эффект CF₃-группы наиболее эффективно проявляется вблизи имидазольного ядра. Соединения **96** и **97**, имеющие CF₃-группу в *m*- или *n*-положениях, характеризуются на высоким уровнем значения константы спин-спинового взаимодействия 226.3 м.д., что подчёркивает влияние полевого эффекта CF₃-группы даже при удалении от реакционного центра. Повышенные значения $\delta(^{77}\text{Se})$ (до 78 Гц) указывают усиление π -акцепторных свойств.

Полифторзамещённые производные позволяют наблюдать суммарное действие полевых эффектов от нескольких заместителей. Для соединения **102** с 3,5-F₂ заместителями параметр J_{CH} составляет 226.5 Гц, однако $\delta(^{77}\text{Se})$ достигает 88 м.д.— максимального значения среди всей серии, что указывает на наиболее выраженное снижение σ -донорных свойств под действием двух *m*-ориентированных полей. Для трифторзамещённых соединений **103** и **105** J_{CH} возрастает до 229.5 и 230.3 м.д. соответственно. Это отражает усиление полевого влияния как за счёт увеличения числа заместителей, так и за счёт их близости к реакционному центру. Одновременно высокие значения $\delta(^{77}\text{Se})$ (до 81 Гц) свидетельствуют о повышении π -акцепторных свойств в условиях комбинированного индуктивного воздействия нескольких атомов фтора.

Таблица 17. Сравнительный анализ химических сдвигов ЯМР ^{13}C и констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} для азолиевых солей на основе BIAN.

Соединение	J_{CH} , Гц	^{13}C (C2), м.д.	Соединение	J_{CH} , Гц	^{13}C (C2), м.д.
119 , <i>o</i> -F	228.9	141.3	125 , <i>o</i> -Br	228.5	141.3
120 , <i>m</i> -F	227.9	139.6	126 , <i>m</i> -Br	228.1	139.8
121 , <i>n</i> -F	227.2	139.3	127 , <i>n</i> -Br	227.2	139.1

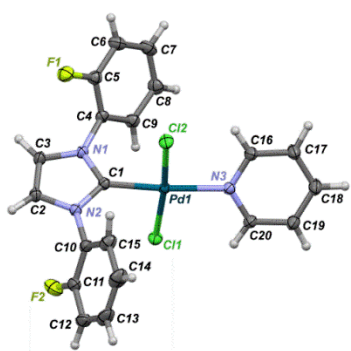
122 , <i>o</i> -Cl	228.7	142.0	128 , <i>m</i> -CF ₃	228.4	140.2
123 , <i>m</i> -Cl	228.1	139.7	129 , <i>n</i> -CF ₃	227.9	140.0
124 , <i>n</i> -Cl	227.2	139.3	130 , H	227.0	138.9

Закономерности, описанные при анализе таблицы 17 применимы так же при анализе лигандов на основе BIAN. Тенденция к смещению химического сдвига ^{13}C ЯМР в азиловых солях в сторону уменьшения и увеличения J_{CH} при введении F, Cl, Br и CF₃ заместителей наблюдается во всех сериях соединений, причем наиболее выраженное влияние на химический сдвиг оказывают *o*-замещенные изомеры. Примечательно, что группа CF₃ оказывает наиболее значительное влияние на σ -донорные характеристики, в то время как электронные эффекты галогенов уменьшаются в последовательности F > Cl > Br.

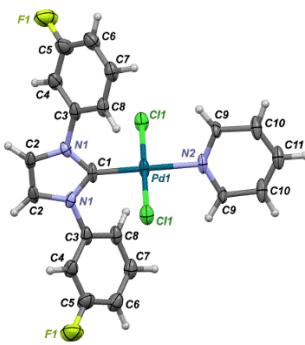
2.4. Геометрические параметры комплексов

2.4.1. Комплексы палладия

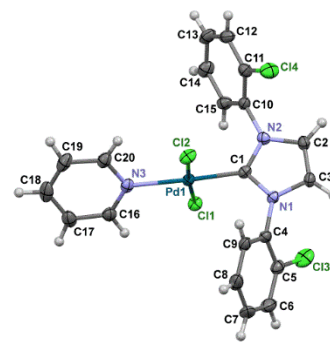
Для части синтезированных палладиевых комплексов были получены кристаллы методом газовой диффузии и проведено определение геометрических параметров соединений методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 29).



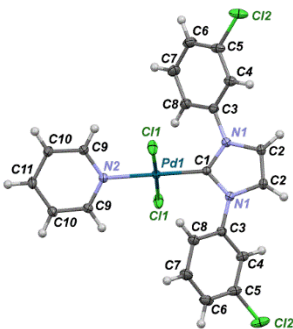
132



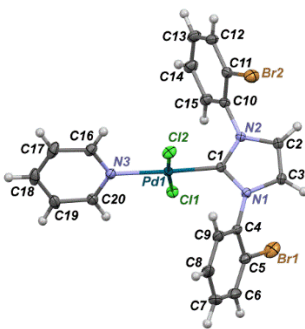
133



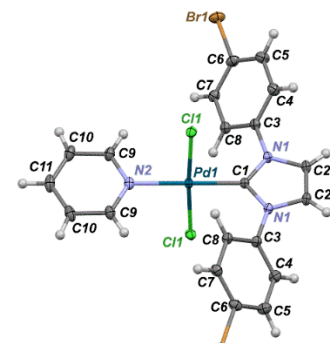
135



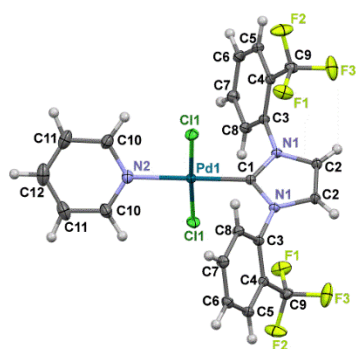
136



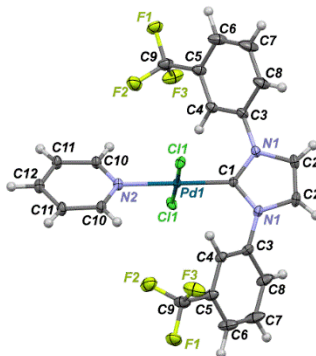
138



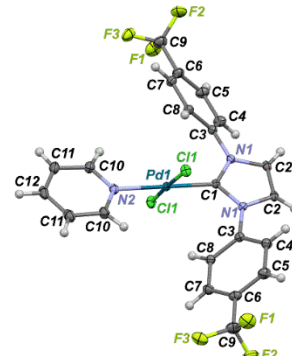
139



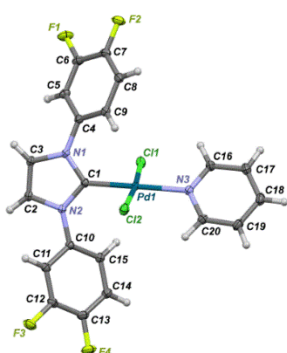
141



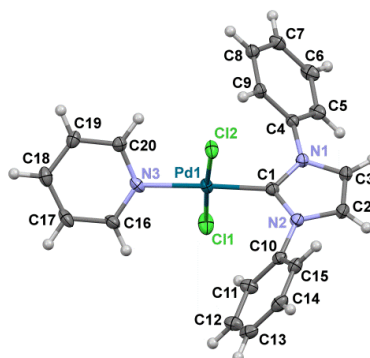
142



143



146



151

Рисунок 29. Кристаллические структуры Pd/NHC комплексов.

Во всех изученных структурах атом палладия находится в искажённом плоско-квадратном координационном окружении, тогда как стержневой фрагмент имидазолия сохраняет плоскую геометрию. Длины связей внутри фрагмента N_2C_3 , а также длины связей Pd–C (Таблица 18) находятся в пределах значений, характерных для большинства ранее описанных комплексов палладия с NHC-лигандами. Как и следовало ожидать для комплексов Pd/NHC, содержащих как NHC-лиганд, так и координированный амин, расположенный в транспозиции относительно карбенового углерода, в данных соединениях наблюдается проявление транс-эффекта. Это проявляется в незначительном уменьшении длин связей Pd–C (на 0.05–0.08 Å) по сравнению с аналогичными параметрами в других типах галогенсодержащих комплексов палладия с NHC, не содержащих NHC-лиганда.

Таблица 18. Длины связей Pd–C_{NHC}, определённые данными РСА (Å).

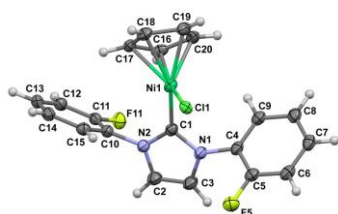
Комплекс	Длина связи Pd–C	Угол между Ph и N ₂ C ₃	Комплекс	Длина связи Pd–C	Угол между Ph и N ₂ C ₃
132, <i>o</i> -F	1.9481(11)	54.92(17)	141, <i>o</i> -CF ₃	1.9601(17)	67.12(3)
133, <i>m</i> -F	1.9497(15)	40.6(9)	142, <i>m</i> -CF ₃	1.971(3)	45.60(5)
135, <i>o</i> -Cl	1.956(3)	64.32(10)	143, <i>n</i> -CF ₃	1.948(2)	42.72(6)

136 , <i>m</i> -Cl	1.9645(14)	39.14(5)	146 , <i>m,n</i> -F ₂	1.9558(11)	39.88(17)
138 , <i>o</i> -Br	1.9514(12)	66.23(5)	151 , H	1.9599(11)	44.77(5)-50.72(5)
139 , <i>m</i> -Br	1.9500(18)	43.99(4)			

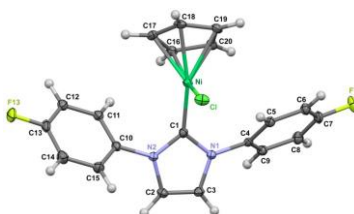
Двугранный угол между фрагментами Ph и N₂C₃ для дифенилзамещенных лигандов NHC в комплексах Pd может в некоторой степени указывать на степень стерических препятствий в соответствующих комплексах. Так, согласно Кембриджской структурной базе данных (CSD, версия 2021.1), диапазон значений угла Ph-N₂C₃ составляет 36,2-89,9° (среднее значение - 76,8°) в кристаллографически изученных Pd/NHC комплексах; другие комплексы Pd/NHC демонстрируют в среднем большие углы Ph-N₂C₃. Для небольшого числа ранее описанных Pd/NHC комплексов без заместителей в *o*-положениях фенильного кольца в NHC-лигандах (соответствующие CSD-рефкоды: BILDUY, KIFCAG, KIFCEK, KIFCIO, KIFCOU, MOBVOR и ХЕКFEZ5) этот угол значительно меньше - 36,2-70,2° (в среднем 51,2°). В *m*-замещенных комплексах **133**, **146**, **136**, **142** и *n*-замещенном комплексе **143** эти углы одни из самых маленьких. Двугранный угол Ph-N₂C₃ в **132** несколько больше из-за нековалентных взаимодействий с атомами фтора в *o*-положении, но относительно малы, что свидетельствует о довольно низкой стерической нагрузке.

2.4.2. Комплексы никеля

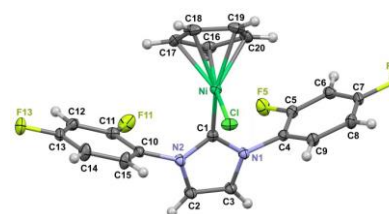
Структуры комплексов никеля с электроноакцепторными заместителями ранее были представлены слабо. Во всех установленных структурах кольцо Cp симметрично координировано к Ni²⁺, и проскальзывания кольца не наблюдается (Рисунок 30). Катион Ni²⁺ находится в псевдотригональном окружении: атомы Ni, Cl и C1 и Cp(центроид) расположены в одной плоскости, сумма трех углов относительно атома Ni составляет 360° (Таблица 19).



152



154



155

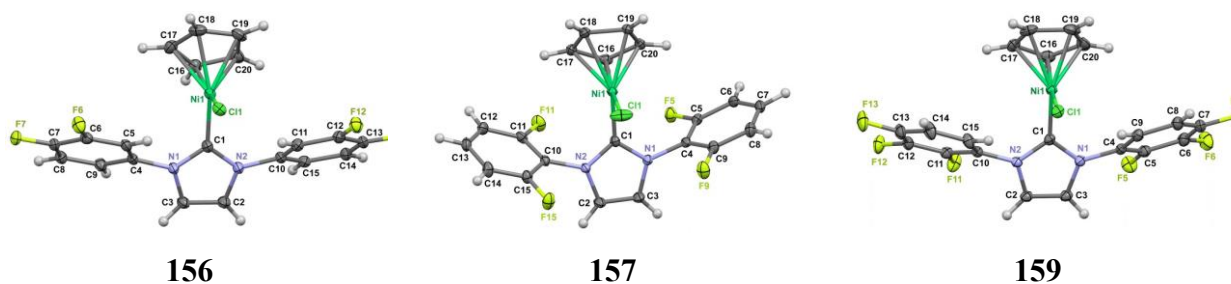


Рисунок 30. Кристаллические структуры Ni/NHC комплексов.

Таблица 19. Длины связей и двугранные углы в серии Ni/NHC комплексов.

Комплекс	Связь Ni-C, Å	Угол между Ph и N ₂ C ₃ , °	Комплекс	Связь Ni-C, Å	Угол между Ph и N ₂ C ₃ , °
152 , <i>o</i> -F	1.863(1)	61.62(7)-67.11(6)	156 , <i>m,n</i> -F ₂	1.883(2)	40.79(6)-42.92(6)
154 , <i>n</i> -F	1.888(1)	49.91(4)-53.14(6)	157 , <i>o,o</i> -F ₂	1.864(1)	88.01(4)-77.68(5)
155 , <i>o,n</i> -F ₂	1.863(1)	80.13(5)-78.55(5)	159 , <i>o,m,n</i> -F ₂	1.874(1)	45.38(6)-49.47(5)

При сравнении геометрических параметров соединений **155** и **159** можно заметить, что присутствие атома фтора в *m*-положении несколько увеличивает длину связи Ni-C. Аналогично, сравнение соединений **156**, **159** и **152** показывает, что введение *o*-заместителя приводит к эффекту укорочения связи. Сравнивая комплексы **154** и **156**, можно утверждать, что присутствие фтора в *m*-положении в сочетании с *n*-заместителем незначительно влияет на длину связи Ni-C, но увеличивает двугранный угол комплекса. Примечательно, что в комплексах **155** и **157** двугранный угол весьма схож несмотря на то, что комплекс **155** содержит *o,n*-заместители, а комплекс **157** два *o*-заместителя. В тоже время, в комплексе с одним *o*-фторзаместителем **152**, двугранный угол меньше, что даёт возможность рассуждать о синергетическом эффекте нескольких заместителей. Рассматривая двугранные углы в структурах **159** и **155**, обе из которых содержат *o,n*-заместители, можно заметить, что в **159** он меньше, чем в **155** за счет наличия в структуре **159** еще и *m*-заместителя. Примечательно, что при переходе к сравнению **159** и **156**, в отсутствие *o*-атома фтора, двугранный угол уменьшается, что указывает свойство *o*-заместителя увеличивать двугранный угол, а также объясняет, почему **157** имеет наибольшее значение двугранного угла в данной серии кристаллов.

2.4.3. Комплексы золота

Долгое время кристаллические структуры комплексов золота с фрагментом BIAN были ограничены двумя структурами: **174**•2THF (CCDC 771972, CSD refcode VAKDIV) и родственным комплексом, содержащим более пространственно-затрудненный арильный заместитель при обоих атомах азота – 2,6-(PhCHMe)-4-Me-(C₆H₂) (CCDC 1820703, CSD NEXFUU). В рамках

проведённых исследований методом рентгеновской дифракции были определены кристаллические структуры **162**, **165**•0,5CHCl₃, **167**•CH₂Cl₂, **17**•CHCl₃ и **174** (Рисунок 31).

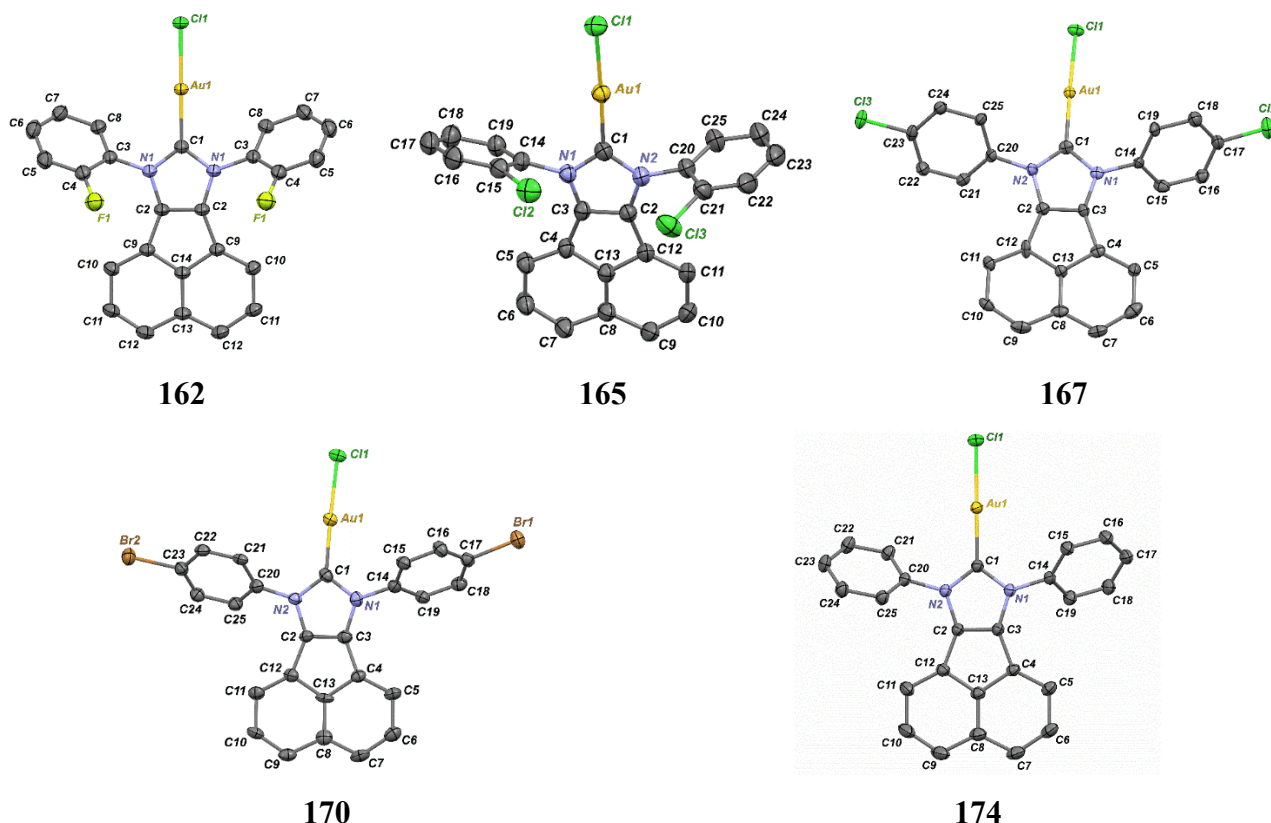


Рисунок 31. Кристаллические структуры Au/BIAN-NHC комплексов.

Атом Au(I), как и ожидалось, имеет линейное окружение $14e^-$ во всех структурах. Двугранные углы между фенильным кольцом и имидазольным кольцом C_3N_2 находятся в диапазоне от $47,9(3)^\circ$ до $57,9(3)^\circ$ для **174**, **162**, **167** и **170**. Такие большие значения указывают на то, что π - π -сопряжение существенно нарушено. Для **165** эти углы еще выше вплоть до $86,46(13)^\circ$. Расстояния Au-C для всех комплексов, содержащих BIAN, одинаковы в пределах определенных расчетных стандартных отклонений.

Таблица 20. Геометрические параметры комплексов Au/BIAN-NHC - длины связи Au-C (Å) и двугранный угол между Ph и N_2C_3 кольцами ($^\circ$).

Комплекс	Связь Au-C, Å	Угол между Ph и N_2C_3 , $^\circ$	Комплекс	Связь Au-C, Å	Угол между Ph и N_2C_3 , $^\circ$
162 , <i>o</i> -F	1.973(2)	50.70(11)	170 <i>n</i> -Cl	1.971(8)	57.9(3)-47.9(3)
165 , <i>o</i> -Cl	1.968(4)	71.31(12)-86.46(13)	174 , H	1.979(1)	48.02(5)-50.57(7)
167 , <i>n</i> -Br	1.963(8)	54.9(3)-48.2(3)			

2.5. Теоретическое исследование параметров комплексов

Детальная структурная характеристика молекулярных структур послужила источником данных для комбинированного экспериментально-теоретического исследования. Для выявления структурных и электронных тенденций в синтезированных комплексах была проведена серия DFT расчетов.

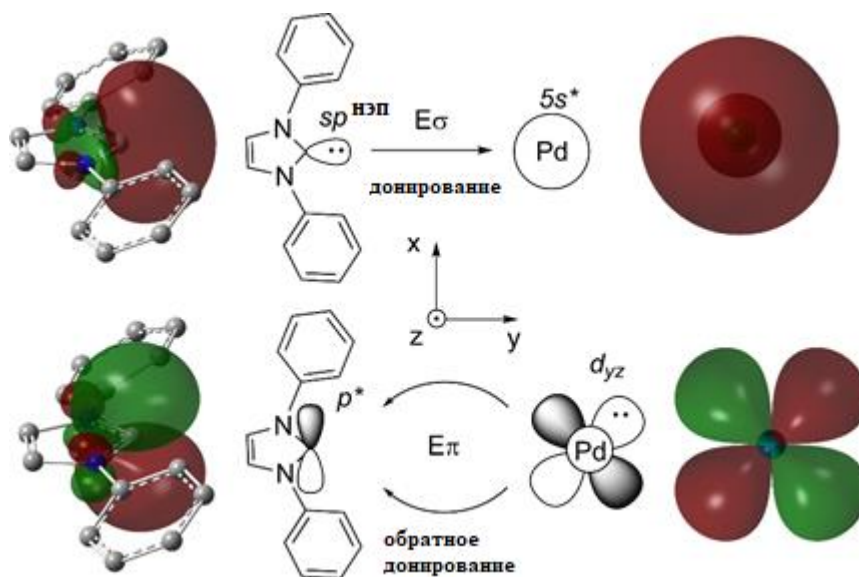


Рисунок 32. Занятые и вакантные орбитали NHC-лиганда и атома Pd, участвующего в связи Pd-NHC.

На первом этапе теоретического исследования был проведен анализ орбиталей естественных связей (NBO) для F, Cl, Br и CF₃ замещенных свободных NHC-лигандов. В соответствии с формальным подходом к электронной структуре NHC, атом карбена имеет три гибридные sp^2 -орбитали, одна из которых содержит неподеленную электронную пару, а две другие участвуют в образовании связей C–N. Полученные данные дали иную картину гибридизации атомных орбиталей: неподеленные электронные пары (НЭП) локализованы в sp^n -гибридных орбиталях (n слегка варьируется в пределах 1.03–1.06) (Рисунок 32), а две sp^m -гибридные орбитали отвечают за образование связей C–N ($m = 2.78$ – 2.84), при этом заселенность sp^{HOMO} -орбиталей практически одинакова для всех NHC. NHC также обладают вакантными чистыми p^* -орбиталями, локализованными на атомах карбенового атома углерода. Введение электроноакцепторных заместителей в фенильные кольца NHC-лигандов приводит к уменьшению энергии и стабилизации sp^{HOMO} -орбиталей на 0.08–0.54 эВ. Относительные энергии изомеров NHC с различным расположением электроноакцепторных заместителей коррелируют с энергией sp^{HOMO} орбиталей. Значения энергий $E(sp^{HOMO})$ в *o*-изомерах ниже, чем аналогичные параметры *m*- и *n*-изомеров, за исключением структур, содержащих фторзаместитель в

фенильном кольце, в этом случае энергия $sp^{H\Pi}$ -орбитали ниже для *m*-изомера. Энергии вакантных p^* -орбиталей зависят от структуры NHC аналогичным образом. $E(p^*)$ уменьшается в том же порядке, что и энергии $sp^{H\Pi}$ -орбиталей; следовательно, энергетическая разница между вакантными и занятыми орбиталями незначительна ($\Delta E = 6.33\text{--}6.39$ эВ). Энергия стабилизации определяется как природой заместителя, так и его положением и уменьшается в следующем ряду: $F > Cl \approx Br > CF_3$; $o > m > n$.

Таблица 21. Относительные полные энергии свободных NHC и энергии ключевых NBO. Расчеты проводились для монолигандных комплексов Pd^0/NHC .

Комплекс Pd^0/NHC	ΔE , ккал/моль	$E(sp^{H\Pi})$, эВ	$E(p^*)$, эВ	Комплекс Pd^0/NHC	ΔE , ккал/моль	$E(sp^{H\Pi})$, эВ	$E(p^*)$, эВ
132' , <i>o</i> -F	3.8	-7.94	-1.60	139' , <i>m</i> -Br	0.3	-8.12	-1.79
133' , <i>m</i> -F	0	-8.06	-1.72	140' , <i>n</i> -Br	0	-8.14	-1.80
134' , <i>p</i> -F	0.8	-7.99	-1.66	141' , <i>o</i> -CF ₃	8.0	-8.01	-1.62
135' , <i>o</i> -Cl	5.7	-7.92	-1.53	142' , <i>m</i> -CF ₃	1.0	-8.24	-1.91
136' , <i>m</i> -Cl	0.2	-8.13	-1.79	143' , <i>n</i> -CF ₃	0	-8.34	-2.00
137' , <i>n</i> -Cl	0	-8.13	-1.80	151' , H	-	-7.80	-1.47
138' , <i>o</i> -Br	5.9	-7.88	-1.49				

Согласно расчетам NBO, связь Pd-NHC образуется в основном за счет донорно-акцепторного взаимодействия $sp^{H\Pi}$ -орбитали карбена с вакантной $5s$ -орбиталью атома Pd (Рисунок 32). В результате этого взаимодействия заряд переносится с лиганда на металл, а образующаяся связь обладает σ -симметрией. Относительные значения энергии стабилизации $\Delta E^{(2)}\sigma$ показывают, что по сравнению с незамещенными комплексами σ -связь Pd-NHC становится слабее для *m*- и *n*-изомеров галогенированных NHC и, наоборот, усиливается для *o*-изомеров (Таблица 22), за исключением структур, содержащих фтор. Ослабление σ -компонента связи Pd-NHC ожидаемо, поскольку стабилизация орбитали $sp^{H\Pi}$ в несвязанных лигандах приводит к ослаблению донорно-акцепторного взаимодействия $sp^{H\Pi} \rightarrow 5sPd^*$. Однако *o*-изомеры выпадают из этой логики. Отметим, что чем менее стабилен изомер, тем выше его энергия стабилизации $E^{(2)}\sigma$.

Таблица 22. Энергии стабилизации донорно-акцепторных взаимодействий орбиталей, участвующих в образовании связи Pd-NHC. Анализ теории возмущений второго порядка. Все значения приведены в ккал/моль.

Pd/NHC	$\Delta E^{(2)}$	$\Delta E^{(2)}\sigma^a$	$\Delta E^{(2)}\pi^b$	$\Delta E^{(2)}\sigma + \Delta E^{(2)}\pi$	BDE
132' , <i>o</i> -F	3.0	-0.1	0.2	0.1	52.5

133' , <i>m</i> -F	0.05	-1.5	1.5	-0.1	51.6
134' , <i>n</i> -F	0	0.1	-0.1	0.1	52.4
135' , <i>o</i> -Cl	3.9	2.3	2.2	4.4	54.0
136' , <i>m</i> -Cl	0.3	-1.8	1.3	-0.4	52.1
137' , <i>n</i> -Cl	0	-1.2	0.7	-0.5	52.2
138' , <i>o</i> -Br	3.9	2.8	2.3	5.1	54.2
139' , <i>m</i> -Br	0.2	-1.7	1.3	-0.4	52.2
140' , <i>n</i> -Br	0	-1.4	0.8	-0.7	52.2
141' , <i>o</i> -CF ₃	5.4	2.4	2.2	4.5	54.4
142' , <i>m</i> -CF ₃	0.1	-2.2	0.8	-1.3	52.7
143' , <i>n</i> -CF ₃	0	-2.7	2.1	-0.7	51.8
151' , H	-	0.0	0.0	0.0	52.1

^a Энергия стабилизации, связанная с донорно-акцепторными взаимодействиями $sp^{HЭП} \rightarrow 5sPd^*$.

Приведены относительные значения. Энергия стабилизации комплекса Pd/NHC принята за нуль.

^b Относительные энергии стабилизации, связанные с донорно-акцепторными взаимодействиями $4d_{yz} \rightarrow p^*$. ^в Энергия диссоциации связи Pd-NHC.

Взаимодействие между занятой $4d_{yz}$ -орбиталью атома Pd и вакантной p^* -орбиталью карбена также вносит значительный вклад в прочность связи Pd-NHC. Эта связь обладает π -симметрией (Рисунок 32), а энергия стабилизации $E^{(2)}\pi$ колеблется в пределах 43,7-46,1 ккал/моль. В результате этого взаимодействия часть заряда обратно донируется с NHC-лиганда на металлический центр. Введение галогенов усиливает донорно-акцепторное взаимодействие $4d_{yz} \rightarrow p^*$ во всех рассчитанных комплексах, кроме **135'**, для которого параметр $\Delta E^{(2)}\pi$ имеет небольшое отрицательное значение (-0,1). Увеличение π -компоненты связи Pd-NHC является следствием того, что энергия вакантных p^* -орбиталей в NHC-лигандах с акцепторными заместителями ниже, чем в незамещенном лиганде. Однако неожиданно, что наибольшие значения $\Delta E^{(2)}\pi$ имеют *o*-изомеры, хотя энергия вакантных p^* -орбиталей для этих структур выше, чем для *m*- и *n*-изомеров (Таблица 21).

Для изучения причин, по которой связь металл-лиганд сильнее в *o*-изомерах, сравнены геометрические параметры комплексов Pd/NHC. Длины связей Pd-NHC в этих соединениях близки и различаются в пределах 0,01 Å. Геометрической особенностью, отличающей *o*-изомеры от других структур, является увеличение двугранных углов φ между гетероциклическим и фенильным кольцами. Увеличение φ происходит в результате стерического отталкивания заместителей от гетероциклического фрагмента. Это не относится к фторированным

соединениям, так как из-за малого атомного радиуса фтора значения двугранных углов близки для всех трех изомеров. Углы φ в *m*- и *n*-замещенных комплексах изменяются в пределах 42,4-44,6° (для незамещенного комплекса **153'** $\varphi = 43,8^\circ$), в то время как в *o*-изомерах двугранный угол увеличивается до 55,6-58,9°.

Таблица 23. Рассчитанные длины связей Pd-NHC и двугранный угол между гетероциклическим и фенильным кольцами для комплексов NHC-Pd⁰.

Комплекс	Длина связи Pd/NHC, Å	Φ , °	Комплекс	Длина связи Pd/NHC, Å	Φ , °
132' , <i>o</i> -F	1.94031	44.4	139' , <i>m</i> -Br	1.94000	43.2
133' , <i>m</i> -F	1.93992	42.9	140' , <i>n</i> -Br	1.94045	43.1
134' , <i>n</i> -F	1.94076	44.6	141' , <i>o</i> -CF ₃	1.93167	58.9
135' , <i>o</i> -Cl	1.93226	55.6	142' , <i>m</i> -CF ₃	1.94066	42.6
136' , <i>m</i> -Cl	1.93993	43.1	143' , <i>n</i> -CF ₃	1.93929	42.4
137' , <i>n</i> -Cl	1.94042	43.3	151' , H	1.94133	43.8
138' , <i>o</i> -Br	1.93120	58.0			

Для выяснения влияния угла φ на прочность связи Pd-NHC была просканирована поверхность потенциальной энергии по этому параметру для фенил-незамещенного комплекса **151'**. Оба угла φ изменялись синхронно, и для каждой точки полученной траектории был проведен NBO-анализ (Рисунок 33). Действительно, изменение φ приводит к существенному симбатному изменению энергий стабилизации $\Delta E^{(2)}\sigma$ и $\Delta E^{(2)}\pi$. Если величина двугранных углов превышает 43,8° (значение, соответствующее минимуму на ППЭ), то наблюдается усиление связи Pd-NHC за счет как σ -, так и π -компоненты. Структуры с углом φ менее 43,8° характеризуются пониженной прочностью связи металл-лиганд. Наибольшей прочностью связи обладает структура с перпендикулярной ориентацией фенильного и гетероциклического колец. Атом Pd и NHC слабее всего связаны в комплексе, в котором гетероцикл и фенильные заместители расположены копланарно. Разница в энергиях стабилизации $E^{(2)}\sigma$ для структур с углами φ , равными 0° и 90°, составляет 26 ккал/моль, что значительно больше, чем разница между структурами с разными заместителями. То же самое относится и к параметру $E^{(2)}\pi$, различия в котором достигают 7,9 ккал/моль. Таким образом, увеличение значений $\Delta E^{(2)}\sigma$ и $\Delta E^{(2)}\pi$ и связанная с этим прочность связи Pd-NHC в *o*-изомерах обусловлены увеличением угла между гетероциклическим и фенильным кольцами.

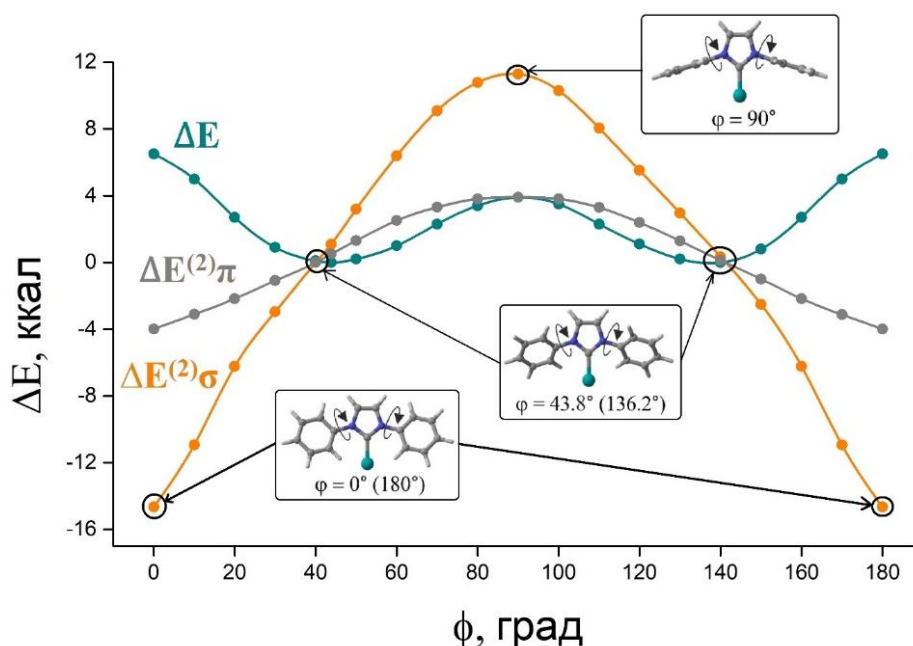


Рисунок 33. Зависимость полной энергии ΔE и энергий стабилизации ($\Delta E^{(2)}\sigma$ и $\Delta E^{(2)}\pi$) от двугранного угла между гетероциклическим и фенильным кольцами.

Строгой корреляции между энергией диссоциации связи Pd-NHC и суммой энергий стабилизации ($\Delta E^{(2)}\sigma + \Delta E^{(2)}\pi$) не существует, поскольку первый параметр определяется электронным отталкиванием и дисперсионным взаимодействием двух структурных фрагментов в дополнение к донорно-акцепторному взаимодействию орбиталей. Однако в целом результаты NBO-анализа и значения BDE согласуются друг с другом. Для *m*- и *n*-изомеров Pd/NHC и для всех изомеров фторированных структур энергия диссоциации близка к BDE незамещенного комплекса, поскольку уменьшение энергии σ -взаимодействия компенсируется увеличением π -вклада. *O*-изомеры хлорированных, бромированных и трифторметилированных комплексов имеют более прочную связь Pd-NHC за счет увеличения σ - и π -компоненты энергии связи.

2.6. Оптические и электрохимические свойства комплексов

Введение различных заместителей в ароматическое кольцо лиганда оказывает прямое влияние на энергетические уровни молекулярных орбиталей комплекса, в частности, на положение ВЗМО и НСМО. Эффективным инструментом для визуализации этих изменений стала УФ-спектроскопия, позволяющая не только наблюдать смещение полос поглощения, но и оценивать разницу между энергетическими уровнями. Абсолютные значения энергий указанных орбиталей были определены с помощью электрохимических исследований, включая циклическую вольтамперометрию. Полученные данные позволили установить корреляции между структурой лиганда и электрохимическими характеристиками комплексов, что имеет ключевое значение при оценке их каталитической активности и стабильности.

2.6.1. Комплексы никеля

На основании полученных спектроскопических данных можно сделать вывод о том, что введение фторсодержащих заместителей в молекулярный каркас Ni/NHC комплексов оказывает существенное влияние на их электронные свойства и оптические характеристики (Рисунок 34). Анализ УФ-видимой и люминесцентной спектроскопии исследуемых соединений позволяет проследить корреляцию между структурой комплексов и их свойствами.

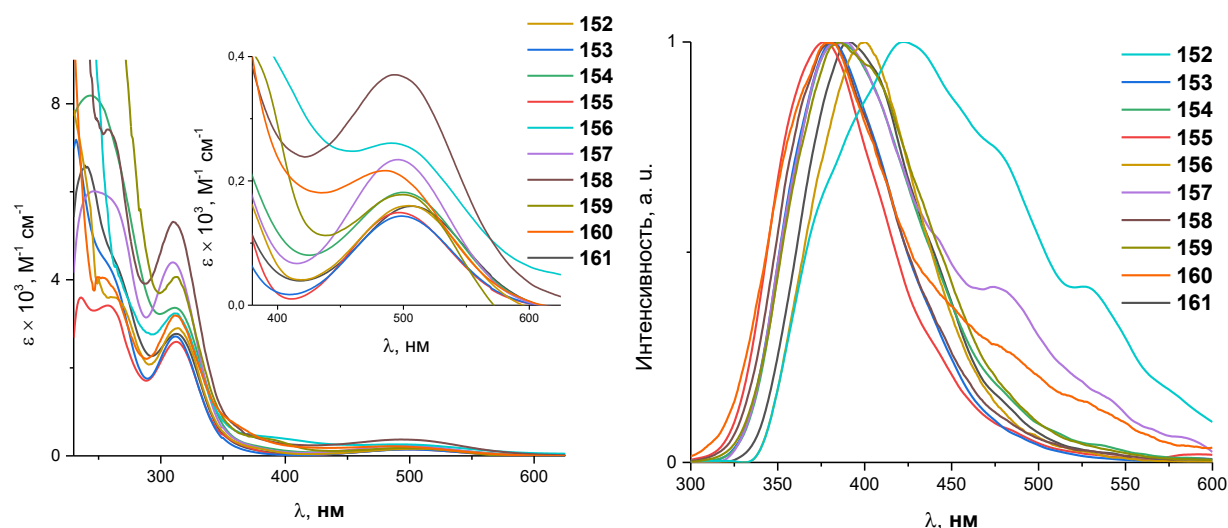


Рисунок 34. Спектры поглощения Ni/NHC комплексов в ДХМ (Слева). Нормализованные спектры фотолюминесценции, $\lambda_{\text{экс}} = 260 \text{ нм}$ (Справа).

Исследованные соединения демонстрируют поглощение в диапазоне 225-375 нм, с молярным коэффициентом экстинкции $103 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Эти особенности поглощения могут быть отнесены как к переходам переноса заряда между лигандом и металлом, так и между лигандом и металлом. Поглощение в области длин волн 450-550 нм связано с электронными переходами в системе Cr-Ni-Cl. Как следует из данных поглощению, при добавлении фторсодержащих заместителей пик поглощения при 505 нм несколько смещается в сторону более коротких длин волн. Этот сдвиг соответствует увеличению энергетического зазора между ВЗМО и НСМО, что является следствием уменьшения электронной плотности в системе Cr-Ni-Cl. В спектрах фотолюминесценции комплексов при облучении ультрафиолетом ($\lambda_{\text{экс}} = 260 \text{ нм}$) наблюдается характерный пик с узкой полосой эмиссии. Характеристики этой эмиссионной линии представлены в таблице 24.

Таблица 24. Электрохимические, оптические данные и рассчитанные значения энергии граничных орбиталей для Ni/NHC комплексов.

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

Условия: вольтамперограммы были записаны 0.1 М $\text{Bu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ электролите (содержание воды <20 м.д./0.5 ммоль) на стеклоглеродном дисковом электроде со скоростью сканирования 100 мВ/сек. Концентрация анализируемых веществ во всех случаях составляла 2,5 ммоль/л.

При введении фтора в молекулу наблюдается увеличение интенсивности люминесценции для соединений **155**, **156**, **157** и **160**, что в целом улучшает люминесцентные характеристики комплексов. При введении фтора в комплексы только в *o*- или *m*-положение наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции. В то же время в присутствии фтора в *o*-положении наблюдались корреляции: интенсивность люминесценции комплекса значительно выше, чем у комплексов без фтора в этом положении. Кроме того, при добавлении фтора в молекулу первичный пик смещается в сторону более коротких длин волн. В частности, в случае соединений **154** и **158** наблюдается сдвиг в сторону более длинноволновой области. Стоит отметить, что интенсивность люминесценции для этих соединений была ниже, чем для аналогов. Однако для соединения **159**, имеющего *o*-, *m*- и *n*-фтор-заместители, наблюдалось резкое снижение интенсивности люминесценции и появление дополнительного пика при 474 нм.

Энергетические уровни ВЗМО и НСМО были рассчитаны на основе электрохимических данных по ранее предложенным формулам:

$$E_{\text{НСМО}} = - (E_{[\text{semidif,red vs. Fe}^+/ \text{Fe}]} + 4.8)(\text{эВ});$$

$$E_{\text{ВЗМО}} = - (E_{[\text{semidif,red vs. Fe}^+/ \text{Fe}]} + 4.8) (\text{эВ}). [290]$$

При исследовании Ni/NHC комплексов, содержащих лиганды с различным числом атомов фтора, наблюдалась четкая тенденция изменения электрохимических свойств. Комплексы **152**,

153, 158 и 160 быстро разлагаются в растворе, поэтому измерения для них провести не удалось. При увеличении содержания фтора наблюдался заметный сдвиг окислительного потенциала, связанный с уменьшением энергии ВЗМО. Этот сдвиг свидетельствует о сильном электроноакцепторном эффекте фтора, который стабилизирует ВЗМО и понижает его энергетический уровень. Исследование показало, что присутствие атомов фтора в *o*-, *m*- и *n*-положениях комплекса **159** в составе фенильного фрагмента, значительно уменьшает энергетический разрыв между ВЗМО и НСМО. Это указывает на то, что пространственная конфигурация электроотрицательных атомов фтора важна для модуляции электронной структуры комплексов. Более того, когда фтор располагается исключительно в *m*- и *n*-положениях фенильной группы, наблюдается значительное увеличение энергии ВЗМО. Этот вывод позволяет предположить, что взаимодействие между атомами фтора и имидазольным кольцом может приводить к различным электронным эффектам в зависимости от их положения. Наблюдаемые различия можно объяснить влиянием замещения фтора на ароматические положения, что изменяет сопряжение и электронное распределение внутри лигандной системы, что, в свою очередь, влияет на энергию молекулярных орбиталей.

2.6.2. Комплексы золота

Как показано на рисунке 35, спектры поглощения соединений **162-174** в ДХМ демонстрируют полосы поглощения в диапазоне 285-500 нм, характеризующиеся молярным коэффициентом экстинкции $104 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Эти полосы связаны с электронными переходами внутри каркаса ННС и между лигандом и металлическим центром. Наблюдаемые особенности поглощения можно отнести к смешанным электронным переходам, включая перенос заряда металл-лиганд (MLCT) и перенос заряда лиганд-лиганд (LLCT). В частности, поглощение в области 450-500 нм объясняется электронными переходами с участием молекулы ННС-Au-Cl (Рисунок 35). Важно отметить, что край полосы поглощения остается постоянным для различных заместителей, что позволяет предположить, что на этот переход не влияют электронные или стерические свойства заместителей. Эти результаты указывают на то, что наблюдаемый электронный переход возникает в результате взаимодействия между металлическим центром и молекулярным каркасом лиганда, подчеркивая роль координации ННС-Au в модуляции оптических свойств соединения.

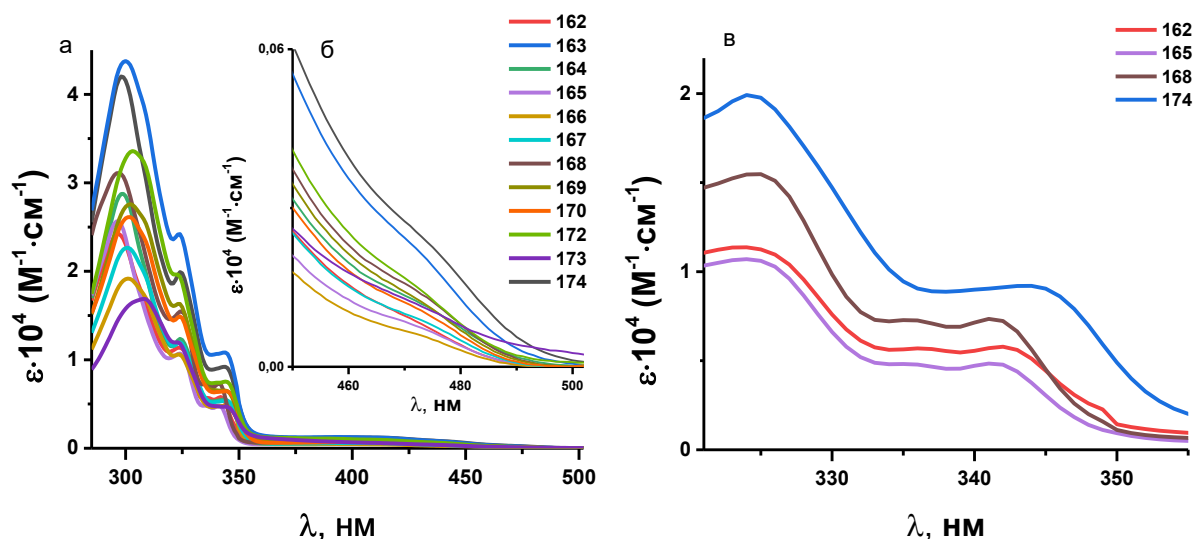


Рисунок 35. а) Спектры поглощения Au/NHC комплексов в ДХМ; б) Край поглощения Au/NHC комплексов; в) Спектры поглощения Au/NHC комплексов **162, 165, 168, 174**.

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

Таблица 25. Основные характеристики спектров поглощения соединений **162-174**.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{абс высота}}, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$E_{0-0}, \text{эВ}$
162 , <i>o</i> -F	298	324	335	471	2.54
163 , <i>м</i> -F	300	324	-	470	2.52
164 , <i>п</i> -F	300	324	-	473	2.52
165 , <i>o</i> -Cl	296	324	335	469	2.52
166 , <i>м</i> -Cl	301	324	-	470	2.53
167 , <i>п</i> -Cl	301	324	-	470	2.53
168 , <i>o</i> -Br	297	324	335	471	2.53
169 , <i>м</i> -Br	302	324	-	473	2.53
170 , <i>п</i> -Br	302	324	-	470	2.53
171 , <i>м</i> -CF ₃	303	324	-	470	2.53
173 , <i>п</i> -CF ₃	308	324	-	469	2.50
174 , H	298	324	-	472	2.50

Исходя из наблюдаемого максимума поглощения при 335 нм в спектрах *о*-замещенных комплексов, этот переход может быть отнесен к процессу MLCT. В пользу этого предположения говорит его сходство с переходами, наблюдаемыми в других комплексах Au(III), и характерный красный сдвиг, связанный со стабилизацией π^* -орбитали NHC. Переход MLCT обычно проявляется в виде низкоэнергетических полос в диапазоне 350-500 нм, отличных от

высокоэнергетических LC-переходов (250-350 нм) или структурированных внутрелигандных (IL) переходов.

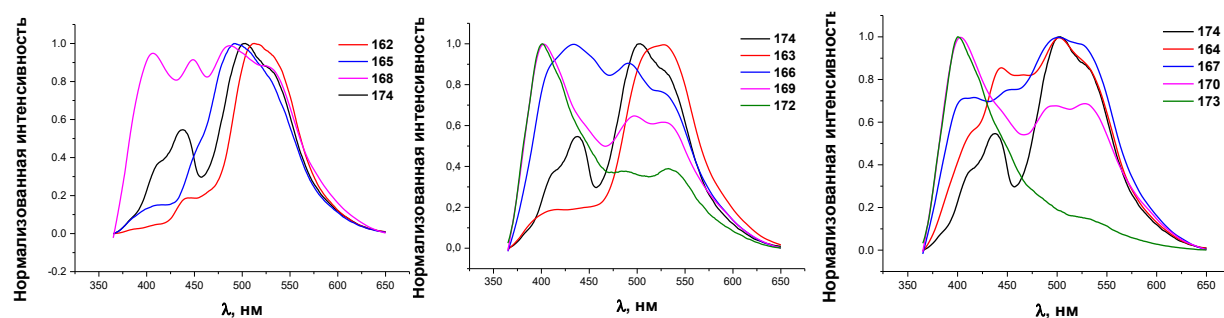


Рисунок 36. Нормализованные спектры люминесценции соединений **162-174** в ДХМ, $\lambda_{\text{экс}}=340$ нм.

Спектры люминесценции изученных соединений имеют сложный профиль, состоящий из суперпозиции четырех полос излучения в диапазоне 400-530 нм (Рисунок 36). Положение и относительная интенсивность этих полос зависят от типа и положения заместителей, что подчеркивает чувствительность эмиссионных характеристик к структурным модификациям. Относительные квантовые выходы люминесценции были рассчитаны с использованием родамина 6G в качестве эталонного стандарта ($\Phi_{\text{стандарт}} = 10\%$ при $\lambda_{\text{экс}} = 340$ нм, таблица 26). Результаты показывают, что все синтезированные соединения обладают низким квантовым выходом, не превышающим 1 %. Среди производных наибольший квантовый выход демонстрируют *o*-замещенные соединения, что свидетельствует о четкой зависимости от электронных свойств заместителей в порядке $\text{CF}_3 < \text{Cl} < \text{F}$. Однако исключение из этой закономерности наблюдается в случае бромированных производных, где наибольший квантовый выход демонстрирует *m*-изомер, что позволяет предположить наличие дополнительных стерических или электронных факторов.

Спектральный анализ выявил универсальный максимум люминесценции при 530 нм, наблюдаемый для всех соединений, включая незамещенный комплекс. Этот переход может быть отнесен к металлоцентрированному процессу, на который не влияют структурные модификации лиганда. Примечательно, что наиболее интенсивные полосы излучения в диапазоне 500-530 нм имеют самый низкий квантовый выход. Этот эффект особенно заметен для **164** и *n*-замещенных комплексов, что позволяет предположить, что эти заместители оказывают относительно слабое влияние на люминесцентные характеристики комплексов.

Таблица 26. Основные характеристики спектров люминесценции соединений.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\Phi \pm 0.01, \%$
162, o-F	-	440	515	530	0.91
163, m-F	410	-	510	530	0.12

164 , <i>n</i> -F	410	440	500	530	0.34
165 , <i>o</i> -Cl	410	-	490	530	0.77
166 , <i>m</i> -Cl	410	435	490	530	0.58
167 , <i>n</i> -Cl	410	450	500	530	0.31
168 , <i>o</i> -Br	410	450	485	530	0.17
169 , <i>m</i> -Br	400	-	490	530	0.25
170 , <i>n</i> -Br	400	-	490	530	0.18
172 , <i>m</i> -CF ₃	400	-	485	530	0.26
173 , <i>n</i> -CF ₃	400	-	485	530	0.22
174 , H	410	440	500	530	0.22
родамин 6G	-	-	-	530	10

Наблюдаемые спектральные изменения демонстрируют четкую зависимость как от природы, так и от положения заместителей. Примечательно, что производное **162** претерпевает батохромный сдвиг на 15 нм (от 500 до 515 нм), сопровождающийся четырехкратным увеличением квантового выхода по сравнению с **174**. Напротив, **165** демонстрирует гипохромный сдвиг на 10 нм (от 500 до 490 нм), сопровождающийся трехкратным увеличением квантового выхода. Комплекс с *m*-заместителем **166** демонстрирует гипсохромный сдвиг на 5 нм (440-435 нм) и двукратное увеличение квантового выхода. Однако производное **168** демонстрирует гипохромный сдвиг на 15 нм (от 500 до 485 нм) наряду с уменьшением квантового выхода, что подчеркивает негативное влияние стерически нагруженного заместителя Br на люминесцентные свойства. Особого внимания заслуживает поведение CF₃- и Br-замещенных производных в *m*- и *n*-положениях. В этих случаях наблюдается перераспределение интенсивности в пользу коротковолнового перехода вблизи 400 нм, сопровождающееся гипсохромным сдвигом на 10 нм. Такие спектральные изменения могут быть обусловлены усиленным внутримолекулярным переносом заряда, геометрическими искажениями внутри комплекса и эффектом тяжелого атома в бромированных производных. Примечательно, что профиль эмиссии демонстрирует сложную структуру в зависимости от типа и положения заместителей, особенно для *o*-замещенных, с квантовыми выходами в диапазоне от 0,1 до 0,9 %. Эти результаты подчеркивают критическую роль электронных и стерических эффектов в формировании сложных оптических свойств.

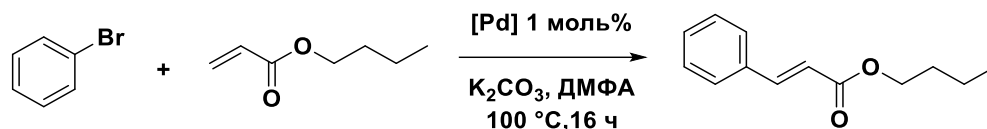
2.7. Каталитическая активность синтезированных комплексов

2.7.1. Реакция Мизороки–Хека (Pd/NHC)

При исследовании каталитических свойств комплексов Pd/NHC в реакциях кросс-сочетания было установлено, что характер и положение заместителей в арильной группе лиганда

оказывают существенное влияние на активность катализатора. Активность комплексов палладия была исследована в реакции Мизороки-Хека.

Таблица 27. Каталитическая активность Pd/NHC комплексов с F, Cl, Br и CF₃-заместителями в качестве предкатализаторов в реакции Мизороки-Хека между *n*-бромбензолом и бутилакрилатом, определенная методом ¹H ЯМР.



Комплекс	Выход, %	Комплекс	Выход, %
132 , <i>o</i> -F	17	139 , <i>m</i> -Br	45
133 , <i>m</i> -F	38	140 , <i>n</i> -Br	53
134 , <i>n</i> -F	33	141 , <i>o</i> -CF ₃	55
135 , <i>o</i> -Cl	14	142 , <i>m</i> -CF ₃	41
136 , <i>m</i> -Cl	35	143 , <i>n</i> -CF ₃	29
137 , <i>n</i> -Cl	29	151 , H	20
138 , <i>o</i> -Br	21		

В случае незамещенной ароматической группы в Pd/NHC комплексе **151** наблюдался выход 20 %. Примечательно, что при введении галогеновых и CF₃-заместителей наблюдались заметные изменения, только случаях **132** и **135** наблюдалось ухудшение каталитической активности и меньшие выходы, в тоже время выход реакции, наблюдаемый для *o*-бромзамещенного комплекса **138**, также мало отличается от референсного. Общим отличием является то, что в галогензамещенных комплексах **132** - **140** *m*- и *n*-замещение приводит к значительному увеличению выхода. Активность катализатора изменялась в соответствии со следующей тенденцией: R = Br > F > Cl для всех схем замещения (т.е. *n*-Br > *n*-F > *n*-Cl, и аналогичные тенденции для схем *o*-R и *m*-R). Иное поведение наблюдалось для группы CF₃, где наибольший выход был обнаружен в случае *o*-положения и наименьший - в случае *n*-положения заместителей. В целом, самые высокие выходы 53 % и 55 % наблюдались для Pd/NHC комплексов **140** и **141** с заместителями *n*-Br и *o*-CF₃.

2.7.2. Реакция гидротиирования алкинов (Ni/NHC)

Каталитическая активность комплексов никеля была оценена в реакции получения винилсульфидов, включающей присоединение по связи S-H тиолов к алкинам (Таблица 28). Присоединение марковниковского типа, приводящее к β-винилсульфиду, протекало в условиях, катализируемых Ni/NHC комплексами с высокой селективностью.

Таблица 28. Каталитическая активность Ni/NHC комплексов в реакции гидротииолирования гептина.

Комплекс	Выход, ^a %	Комплекс	Выход, ^a %
152 , <i>o</i> -F	11	157 , <i>o,o</i> -F ₂	60
153 , <i>m</i> -F	26	158 , <i>m,m</i> -F ₂	48
154 , <i>n</i> -F	41	159 , <i>o,m,n</i> -F ₃	35
155 , <i>o,n</i> -F ₂	53	160 , <i>o,o,n</i> -F ₃	46
156 , <i>m,n</i> -F ₂	43	161 , H	44

^a Определено при помощи ¹H ЯМР.

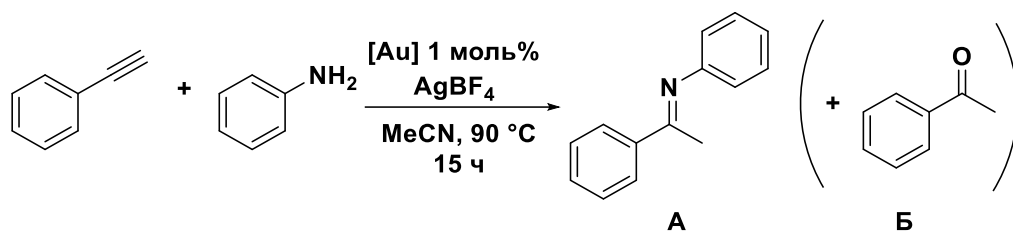
Результаты каталитических исследований Ni/NHC комплексов показали, что введение атома фтора в *n*-положение может как увеличивать выход реакции, как в случае **155** по сравнению с **152** и **156** по сравнению с **153**, так и снижать его, как для **160** и **157** (Таблица 28). Аналогично, введение фтора в *m*-положение, как в **156**, повышает выход образования винилсульфида по сравнению с **154**, однако **159** имеет более низкий выход по сравнению с **155**. Комплексы с двумя заместителями, одним из которых является *o*-F (**155**, **157**), увеличивают выход реакции, тогда как комплексы с тремя заместителями (**159**, **160**) снижают его. Наличие *m*-F заместителя на фенильном кольце в соединении **153** уменьшает выход реакции по сравнению с незамещенным комплексом **161**, тогда как наличие двух заместителей в обоих *m*-положениях в соединении **158** увеличивает выход, хотя это увеличение было незначительным. Сходный эффект, однако, более выражен при введении *o*-заместителей в одно или два положения фенильного кольца в соединениях **152** и **157**. Максимальный выход был достигнут для соединения **157**, содержащего два заместителя в *o*-положениях.

2.7.3. Реакция гидроаминирования алкинов (Au/NHC)

Для того чтобы оценить комбинированное влияние введения акцепторных заместителей в различные положения фенильного кольца NHC-лигандов с введением объёмного акцепторного заместителя в имидазольную систему, была проведена оценка каталитической активности Au/NHC комплексов в реакции гидроаминирования фенилацетилена. Каталитические эксперименты проводили в стандартных условиях: загрузка катализатора составляла 1 мол.%, реакцию проводили при 90 °C в ацетонитриле в качестве растворителя, реакционную смесь перемешивали в течение 15 часов. Перед использованием фенилацетилен и анилин высушивали

над молекулярными ситами (4 Å) для удаления следов воды, что обеспечивало воспроизводимость и достоверность полученных каталитических данных.

Таблица 29. Каталитическая активность Au/NHC комплексов в реакции гидроаминирования.



Комплекс	Конверсия	Выход, %	
	фенилацетилена, %	Продукт А	Продукт Б
162 , <i>o</i> -F	68	51	15
163 , <i>m</i> -F	67	51	15
164 , <i>n</i> -F	70	57	13
165 , <i>o</i> -Cl	76	62	14
166 , <i>m</i> -Cl	76	62	14
167 , <i>n</i> -Cl	73	59	15
168 , <i>o</i> -Br	59	44	15
169 , <i>m</i> -Br	73	57	16
170 , <i>n</i> -Br	75	58	17
171 , <i>m</i> -CF ₃	88	70	19
173 , <i>n</i> -CF ₃	90	73	17
174 , H	62	49	13

На основании данных о каталитической активности можно сделать вывод, что введение заместителей в молекулу катализатора существенно влияет на эффективность реакции гидроаминирования фенилацетилена. В частности, электроноакцепторные заместители, такие как F, Cl, Br и CF₃, обычно приводят к улучшению конверсии и селективности по отношению к желаемому продукту - имину А. Однако величина этого эффекта в значительной степени зависит как от природы, так и от положения заместителей. Фторзамещенные катализаторы **162-164** показали конверсию в диапазоне от 67% до 70%, с выходом имина 51-57%. Для хлорзамещенных катализаторов **165-167** наблюдалась еще более высокая эффективность: конверсии составляли от 73 до 76 %, а выходы 59-62 %. Бромзамещенные катализаторы **168-170** показали умеренные результаты, с конверсиями от 59 до 75 % и выходами от 44 до 58 %. Важно отметить, что комплексы с *o*-замещением, такие как **168**, продемонстрировали заметное снижение

каталитической активности из-за стерических препятствий, в отличие от их *m*- и *n*-замещенных аналогов.

Примечательно, что комплексы **172** и **173**, содержащие CF₃-группы, продемонстрировали самую высокую каталитическую эффективность, достигнув конверсии 88-90% и выхода 70-73%. Несмотря на отмеченные ранее пониженные синтетические выходы дииминовых предшественников, когда *m*-CF₃-замещенный диимин **116** демонстрировал более высокий выход синтеза, чем его *n*-аналог **117**, данные по каталитической активности подтверждают превосходство каталитической эффективности *n*-CF₃-замещенного катализатора **173**. Такое расхождение подчеркивает, что каталитическая эффективность не прямолинейно коррелирует с выходом синтеза прекурсоров, подчеркивая уникальные эффекты электронной стабилизации, оказываемые CF₃-заместителем в процессе катализа. Корреляция с химическими сдвигами ¹³C ЯМР дополнительно подтверждает эту интерпретацию, указывая на значительное уменьшение электронной плотности на карбеновом углероде для комплексов, содержащих электроноакцепторные заместители CF₃ (химические сдвиги 140,0-140,2 м.д. для азолиевых солей и 176.2-176.5 м.д. для Au/NHC комплексов). Таким образом, полученные результаты подтверждают, что введение электроноакцепторных заместителей, особенно в *n*-положение, существенно повышает каталитическую эффективность и селективность образования иминов в реакции гидроаминирования.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1. Приборы и методы исследования

Растворители и реагенты получали из коммерческих источников и очищали в соответствии с описанными методиками. Твердофазные синтезы проводились с использованием лабораторной мельницы Fritsch Pulverisette 23. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Merck UV-254. ЯМР-спектры ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, а также все двумерные корреляционные спектры регистрировали на приборах Bruker Avance 600 (600.1 МГц для канала ^1H канала), Bruker DRX 500 (500.1 МГц для канала ^1H канала), Bruker Avance 400 (400.1 МГц для канала ^1H канала) и Bruker Fourier 300 (300.1 МГц для канала ^1H канала). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборах Bruker micrOTOF (времяпролетный масс-анализатор), Bruker maXis (тандемный квадрупольный/времяпролетный масс-анализатор) и Bruker solarix 2XR (ИЦР масс-анализатор), оснащенных источником ионизации электрораспылением (ИЭР) Apollo II. Масс-спектрометрия ИЦР проводилась с использованием сверхпроводящего магнита с напряженностью поля 7 Т. Электронные абсорбционные спектры измеряли с помощью спектрометра Cary 5000 UV-Vis-NIR с разрешением по длине волны 0,05 нм в диапазоне 200–650 нм. Спектры фотolumинесценции были получены с использованием люминесцентного спектрометра PerkinElmer LS-55 с разрешением по спектру 0.5 нм и шириной спектральной щели 10 нм в диапазоне 350–700 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре, используя стандартную кварцевую кювету с оптической длиной пути 1 см и держатель для кюветы с одним положением для жидких образцов. Поведение комплексов при окислении и восстановлении исследовали методом циклической вольтамперометрии с использованием цифрового потенциостата IPC-Pro-MF (Econix).

3.2. Инструментальные подходы

Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР указаны относительно растворителя в качестве внутреннего стандарта или относительно тетраметилсилана для ^1H , ^{13}C . Для ^1H ЯМР спектров (δ в м.д.): δ 0.00 для TMS, δ 2.50 для ДМСО- d_6 , δ 7.26 для CDCl_3 . Для ^{13}C ЯМР спектров (δ в м.д.): δ 0.00 для TMS, δ 39.5 для ДМСО- d_6 , δ 77.2 для CDCl_3 . Для ^{19}F ЯМР спектров: δ : -162.9 для C_6F_6 . Масс-спектрометрические исследования проводили в положительном (+)МС режиме (заземленная игла распыления, высоковольтный капилляр 4500 В; разность потенциалов с защитным экраном спрея -500 В), сканируя диапазон m/z 50 - 1500. Внешнюю калибровку шкалы масс осуществляли с помощью низкоконцентрированного калибровочного раствора “Tuning mix” (Agilent Technologies) или с помощью раствора формиата натрия (1 мг/мл в MeCN). Ввод образцов (если не указано иное) осуществляли с помощью шприца Hamilton RN 1750 на 500 мкл.

Скорость потока при вводе контролировали шприцевым насосом (3 мкл/мин). Сухой азот использовали в качестве газа распылителя (0.4 бар) и в качестве газа осушителя (4.0 л/мин, 250 °C). Спектры измеряли с частотой от 1 Гц до 4 Гц. Обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения Bruker Data Analysis 4.0 после вычитания фонового спектра. Приготовление растворов для электрохимических исследований и все измерения проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием воды и кислорода менее 0.1 и 0.01 м.д. соответственно. Предварительно ацетонитрил (HPLC-класса, Acros) с исходным содержанием воды <100 м.д. хранили над молекулярными ситами 4 Å, которые сушили под вакуумом масляного насоса при 200–250 °C в течение 4 ч. Bu₄NBF₄ (Sigma-Aldrich) сушили под вакуумом масляного насоса при 80 °C в течение 4 ч. Содержание воды в 0,1 М растворе Bu₄NPF₆ в ацетонитриле не превышало 20 м.д., что было определено титрованием по методу Карла Фишера на титраторе Mettler-Toledo C10SD. Растворы комплексов с концентрацией $2,5 \times 10^{-3}$ М в растворе фонового электролита подвергали электрохимическому исследованию в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке при скорости развертки потенциала 100 мВ·с⁻¹. В качестве рабочего электрода использовали дисковый стеклоуглеродный электрод диаметром 1.7 мм. Перед применением его полировали наждачной бумагой, а затем пастой ГОИ до получения зеркального блеска поверхности. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, предварительно отожженная в пламени газовой горелки для удаления оксидов и других возможных загрязнений. Потенциалы исследуемых процессов измеряли относительно серебряного провода, покрытого AgCl (полученного гальваностатической анодной обработкой в 5% растворе HCl), отделенного от основного объема электролита электролитическим мостиком, заполненным раствором фонового электролита. Опорный электрод калибровали по редокс-паре ферроцен/ферроцений. Кроме того, ферроцен использовали в качестве стандарта для установления уровня тока, соответствующего одному электрону, в данных экспериментальных условиях.

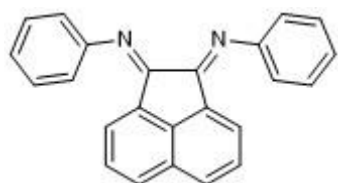
3.3. Синтетические методы

3.3.1. Общая методика синтеза дииминов на основе BIAN

В круглодонной колбе 15 мл смешали аценафтохинон (1 ммоль) с хлоридом цинка (2 ммоль) и ледяной уксусной кислотой (5 мл) и кипятили до полного растворения. Затем добавили анилин (2,3 ммоль) и нагревали реакционную массу с обратным холодильником в течение 30 мин. После охлаждения желтый осадок фильтровали, промывали уксусной кислотой и диэтиловым эфиром до обесцвечивания раствора, а затем высушивали на воздухе. Полученное вещество растворяли в ДХМ, добавляли насыщенный раствор оксалата натрия и взбалтывали смесь в делительной воронке. Органический слой был последовательно промыт водой и

рассолом, высушен над Na_2SO_4 . Полученный раствор упарили с получением продукта в виде порошка.

N^1, N^2 -бис(фенил)аценафтен-1,2-диимин (118).



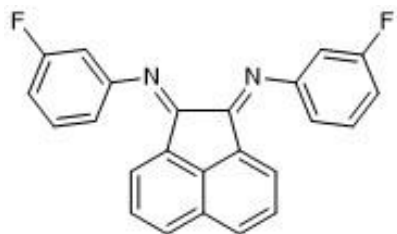
Выход 72%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.91 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Гц, 2H), 7.50 (dd, $J = 8.2, 7.4$ Гц, 4H), 7.39 (dd, $J = 8.3, 7.3$ Гц, 2H), 7.29 (tt, $J = 7.3, 1.1$ Гц, 2H), 7.16 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Гц, 4H), 6.86 (dd, $J = 7.4, 0.6$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.3, 151.9, 141.8, 131.2, 129.5, 129.0, 128.6, 127.7, 124.5, 124.0, 118.2. ИЭР-(+)МС, m/z : 333.1400, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$ 333.1386 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 4.2$ м.д.).

N^1, N^2 -Бис(2-фторфенил)аценафтен-1,2-диимин (106).



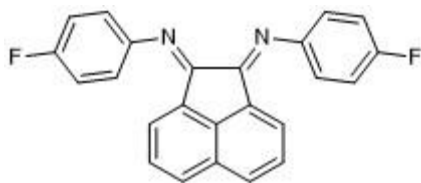
Выход 38%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.44 (dd, $J = 8.3, 7.3$ Гц, 2H), 7.27 – 7.20 (m, 8H), 7.05 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 162.9, 151.5 (d, $J = 246.4$ Гц), 141.8, 139.0 (d, $J = 13.2$ Гц), 131.3, 129.6, 129.1, 128.1, 125.8 (d, $J = 7.1$ Гц), 125.0 (d, $J = 3.8$ Гц), 123.5, 121.5 (d, $J = 2.1$ Гц), 116.5 (d, $J = 19.4$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -126.49. ИЭР-(+)МС, m/z : 369.1194, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2$ 369.1198 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.1$ м.д.).

N^1, N^2 -Бис(3-фторфенил)аценафтен-1,2-диимин (107).



Выход 31%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Гц, 2H), 7.43 (ddd, $J = 8.2, 6.7, 1.5$ Гц, 4H), 7.05 – 6.79 (m, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 163.6 (d, $J = 246.7$ Гц), 161.6, 153.2 (d, $J = 9.3$ Гц), 142.0, 131.3, 130.9 (d, $J = 9.3$ Гц), 129.4, 128.1, 127.8, 124.2, 113.9 (d, $J = 3.0$ Гц), 111.20 (d, $J = 21.2$ Гц), 105.80 (d, $J = 23.6$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -112.61. ИЭР-(+)МС, m/z : 369.1212, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2$ 369.1198 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 3.8$ м.д.).

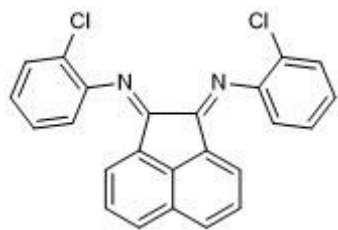
N^1, N^2 -Бис(4-фторфенил)аценафтен-1,2-диимин (108).



Выход 82%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.3, 7.2$ Гц, 2H), 7.18 (t, $J = 8.6$ Гц, 4H), 7.10 (dd, $J = 8.9, 5.0$ Гц, 4H), 6.94 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.9 (d, $J = 1.5$ Гц), 160.2 (d, $J = 242.7$ Гц), 147.6 (d, $J = 2.9$ Гц), 141.9, 131.3, 129.3, 128.4, 127.7, 123.9, 119.8 (d, $J = 7.9$ Гц), 116.3 (d, $J =$

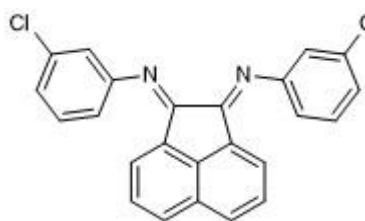
22.5 Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -120.39. ИЭР-(+)МС, m/z : 369.1206, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2$ 369.1198 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 2.2$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(2-хлорфенил)аценафтен-1,2-диимин (109).



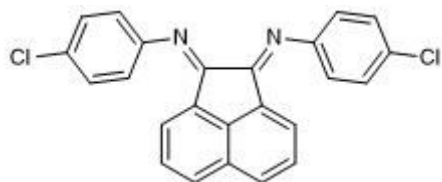
Выход 46%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J = 8.4, 0.6$ Гц, 2H), 7.52 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 2H), 7.49 – 7.31 (m, 4H), 7.27 – 7.12 (m, 4H), 6.85 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 162.3, 148.7, 141.7, 131.3, 130.4, 129.5, 129.0, 128.2, 127.9, 125.4, 123.7, 122.9, 119.8. ИЭР-(+)МС, m/z : 401.0615, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 401.0607 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 2.0$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(3-хлорфенил)аценафтен-1,2-диимин (110).



Выход 69%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.43 (q, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.29 – 7.22 (m, 2H), 7.15 (t, $J = 2.0$ Гц, 2H), 7.02 (ddd, $J = 7.9, 2.0, 1.0$ Гц, 2H), 6.93 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.6, 152.7, 142.0, 135.1, 131.3, 130.7, 129.5, 128.1, 127.9, 124.6, 124.2, 118.4, 116.5. ИЭР-(+)МС, m/z : 401.0607, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 401.0607 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.0$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(4-хлорфенил)аценафтен-1,2-диимин (111).



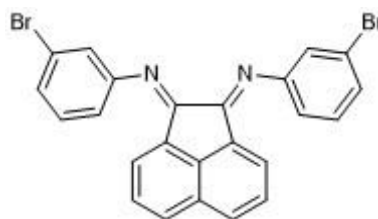
Выход 76%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J = 8.4, 0.7$ Гц, 2H), 7.44 (dd, $J = 8.5, 7.2$ Гц, 6H), 7.07 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H), 7.00 – 6.91 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.7, 150.1, 142.1, 131.4, 130.0, 129.8, 129.5, 128.3, 127.9, 124.2, 119.9. ИЭР-(+)МС, m/z : 401.0612, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 401.0607 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.2$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(2-бромфенил)аценафтен-1,2-диимин (112).



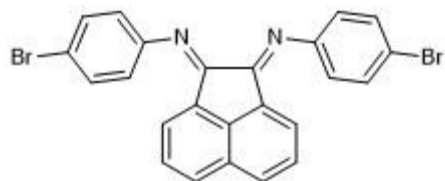
Выход 38%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.73 (d, $J = 9.1$ Гц, 2H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Гц, 4H), 7.15 (m, 4H), 6.85 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 162.3, 150.2, 141.7, 133.5, 131.4, 129.5, 129.0, 128.5, 128.2, 125.7, 123.8, 119.5, 112.4. ИЭР-(+)МС, m/z : 488.9602, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$ 488.9597 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(3-бромфенил)аценафтен-1,2-диимин (113).



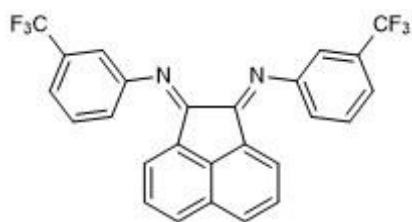
Выход 70%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.35 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.06 (d, $J = 7.7$ Гц, 1H), 6.93 (d, $J = 7.2$ Гц, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.8, 153.0, 142.1, 131.4, 131.1, 129.6, 128.2, 128.0, 127.6, 124.3, 123.2, 121.3, 117.1. ИЭР-(+)МС, m/z : 488.9604, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$ 488.9597 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.4$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(4-бромфенил)аценафтен-1,2-диимин (114).



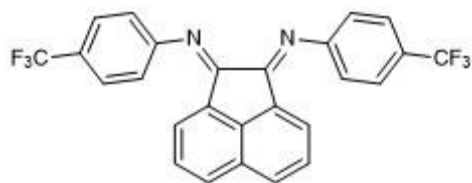
Выход 73%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.60 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H), 7.44 (dd, $J = 8.3$, 7.3 Гц, 2H), 7.02 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H), 6.97 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.6, 150.6, 142.1, 132.7, 131.5, 129.6, 128.3, 128.0, 124.3, 120.3, 117.7. ИЭР-(+)МС, m/z : 488.9594, вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$ 488.9597 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.1$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(3-(трифторметил)фенил)аценафтен-1,2-диимин (116).



Выход 82%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.65 – 7.52 (m, 4H), 7.48 – 7.38 (m, 4H), 7.33 (d, $J = 7.7$ Гц, 2H), 6.85 (d, $J = 7.2$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.8, 151.8, 142.1, 132.2, 131.8, 131.4, 130.1, 129.7, 128.0, 127.9, 124.0 (q, $J = 272.7$ Гц), 124.0, 121.7, 115.4 (q, $J = 3.8$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -63.73. ИЭР-(+)МС, m/z : 469.1129, вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$ 469.1134 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.1$ м.д.).

N^1,N^2 -Бис(4-(трифторметил)фенил)аценафтен-1,2-диимин (117).



Выход 51%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.76 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.45 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.23 (d, $J = 8.3$ Гц, 3H), 6.86 (d, $J = 7.3$ Гц, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 161.5, 154.6, 142.2, 131.5, 129.8, 128.1, 128.1, 127.0 (q, $J = 3.7$ Гц), 126.7, 124.5 (q, $J = 271.9$ Гц), 124.3, 118.5. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -62.84. ИЭР-(+)МС, m/z : 469.1135, вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$ 469.1134 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.2$ м.д.).

3.3.2. Методики синтеза имидазольных солей

«Мягкий» метод синтеза солей имидазолия (метод А)

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, добавляли анилин (5 ммоль), глиоксаль (2,60 ммоль, 40%-ный водный раствор) и растворяли в толуоле (25 мл). Затем добавляли параформ (2,70 ммоль) и HCl (2,70 ммоль, 37%-ный водный раствор). После перемешивания в течение 2 ч при температуре 60 °С растворитель удаляли с помощью ротационного испарителя при температуре 80 °С. Продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии в элюенте MeOH-ДХМ 1:13.

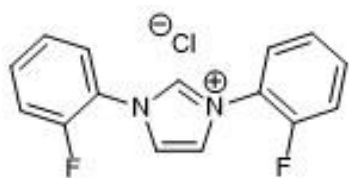
One-pot получение имидазольных солей (метод Б).

В круглодонной колбе объемом 50 мл растворяли анилин (2 ммоль) в толуоле (10 мл). Затем добавляли глиоксаль (40% водный раствор, 1 ммоль), параформальдегид (1,06 ммоль) и HCl (37% водн., 1 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°C, после чего растворитель выпаривали. Продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии в элюенте MeOH-ДХМ 1:13.

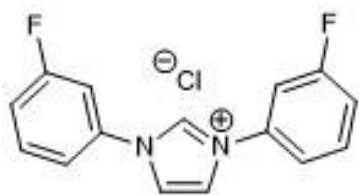
Механохимический метод получения имидазольных солей (Метод В).

Синтез проводили путём интенсивного перемешивания анилина (4 ммоль) с водным раствором глиоксаля (2 ммоль) (40% водный раствор) и двумя каплями муравьиной кислоты в лабораторной мельнице в течение 2 часов. Затем к полученной реакционной смеси добавляли 2 мл MOMCl и перемешивание продолжали ещё 16 часов. Продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии в элюенте MeOH-ДХМ 1:13.

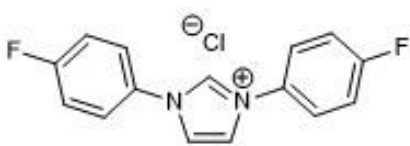
1,3-Бис(2-фторфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (86).



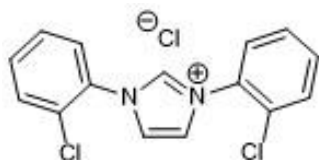
Выход 49%, метод А, белый порошок. ^1H ЯМР (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.24 (s, 1H), 8.47 (s, 2H), 7.95 (td, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 2H), 7.80–7.64 (m, 4H), 7.54 (td, $J = 7.7, 2.0$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.1 (d, $J_{\text{CF}} = 252.2$ Hz), 138.9, 133.2 (d, $J_{\text{CF}} = 8.1$ Hz), 127.5, 126.3 (d, $J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz), 124.4 (d, $J_{\text{CF}} = 2.8$ Hz), 123.0 (d, $J_{\text{CF}} = 11.2$ Hz), 117.9 (d, $J_{\text{CF}} = 18.9$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 MHz, DMSO- d_6) δ : -124.23. ИЭР-(+)МС, m/z : 257.0885, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_2 = 257.0885$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.0$ м.д.).

1,3-Бис(3-фторфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (87).

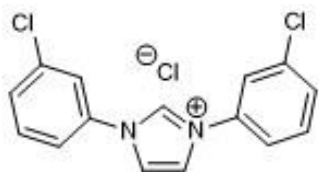
Выход 54%, метод А, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.71 (s, 1H), 8.69 (s, 2H), 8.06 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.94–7.86 (m, 2H), 7.77 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.8 (d, $J_{\text{CF}} = 245.9$ Hz), 136.3 (d, $J_{\text{CF}} = 10.7$ Hz), 135.8, 132.6 (d, $J_{\text{CF}} = 9.0$ Hz), 122.3, 118.5 (d, $J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz), 117.4 (d, $J_{\text{CF}} = 20.9$ Hz), 110.3 (d, $J_{\text{CF}} = 26.9$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, DMSO- d_6) δ : -110.42. ИЭР-(+)МС, m/z : 257.08857, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_2$: 257.08848 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.4$ м.д.).

1,3-Бис(4-фторфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (88).

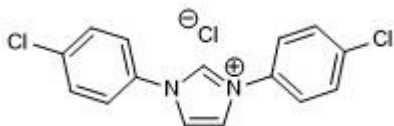
Выход 80%, метод А, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.38 (s, 1H), 8.55 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 7.99 (dd, $J = 9.1, 4.6$ Гц, 4H), 7.60 (t, $J = 8.8$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.4 (d, $J_{\text{CF}} = 247.5$ Гц), 135.1, 131.1 (d, $J_{\text{CF}} = 2.9$ Гц), 124.7 (d, $J_{\text{CF}} = 9.2$ Гц), 122.1, 117.1 (d, $J_{\text{CF}} = 23.6$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -111.42. ИЭР-(+)МС, m/z : 257.0884, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_2 = 257.0885$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.4$ м.д.).

1,3-Бис(2-хлорфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (89).

Выход 11%, метод А, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.18 (t, $J = 1.6$ Гц, 1H), 8.44 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 8.01–7.86 (m, 4H), 7.82–7.62 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.2, 132.8, 132.1, 130.8, 128.9, 128.9, 128.8, 124.4. ИЭР-(+)МС, m/z : 289.0297, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2 = 289.0294$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

1,3-Бис(3-хлорфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (90).

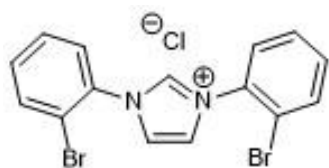
Выход 11%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.56 (s, 1H), 8.65 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.96 (dt, $J = 7.2, 2.1$ Гц, 2H), 7.81–7.69 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 135.6, 135.4, 134.4, 131.8, 129.9, 122.1, 121.8, 120.7. ИЭР-(+)МС, m/z : 289.0299, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2 = 289.0294$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.7$ м.д.).

1,3-Бис(4-хлорфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (91).

Выход 74%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.48 (t, $J = 1.7$ Гц, 1H), 8.60 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 7.98 (d, $J = 8.9$ Гц, 4H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6)

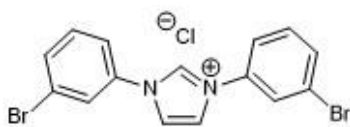
δ : 135.1, 134.6, 133.5, 130.1, 123.9, 121.9. ИЭР-(+)МС, m/z : 289.0299, вычислено для $C_{15}H_{11}Cl_2N_2$ = 289.0294 $[M+H]^+$, (Δ = 1.7 м.д.).

1,3-Бис(2-бромфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (92).



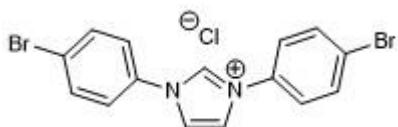
Выход 30%, метод А, белый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, D_2O) δ : 9.61 (t, J = 1.6 Гц, 1H), 7.99 (d, J = 1.6 Гц, 2H), 7.95 (dd, J = 7.8, 1.6 Гц, 2H), 7.76 (dd, J = 7.7, 1.9 Гц, 2H), 7.72–7.59 (m, 4H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, D_2O) δ : 138.1, 134.1, 133.5, 132.8, 129.3, 128.0, 124.2, 118.9. ИЭР-(+)МС, m/z : 378.9264, вычислено для $C_{15}H_{11}Br_2N_2$ = 378.9275 $[M+H]^+$, (Δ = 2.9 м.д.).

1,3-Бис(3-бромфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (93).



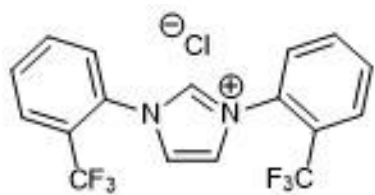
Выход 29%, метод А, белый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 10.55 (t, J = 1.7 Гц, 1H), 8.65 (d, J = 1.7 Гц, 2H), 8.29 (t, J = 2.0 Гц, 2H), 8.03–7.96 (m, 2H), 7.85 (dd, J = 7.2, 1.8 Гц, 2H), 7.67 (t, J = 8.1 Гц, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 135.7, 135.4, 132.8, 132.0, 124.8, 122.6, 121.8, 121.0. ИЭР-(+)МС, m/z : 378.9257, вычислено для $C_{15}H_{11}Br_2N_2$ = 378.9264 $[M+H]^+$, (Δ = 1.8 м.д.).

1,3-Бис(4-бромфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (94).



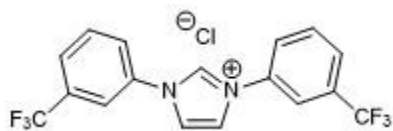
Выход 33%, метод Б, белый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 10.52 (s, 1H), 8.61 (d, J = 1.6 Гц, 2H), 7.94 (d, J = 2.6 Гц, 8H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 135.0, 133.9, 133.0, 124.1, 123.0, 121.8. ИЭР-(+)МС, m/z : 378.9261, вычислено для $C_{15}H_{11}Br_2N_2$ = 378.9264 $[M+H]^+$, (Δ = 0.8 м.д.).

1,3-Бис(2-(трифторметил)фенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (95).



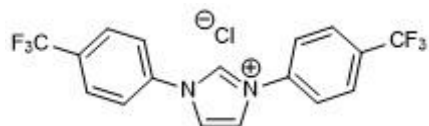
Выход 11%, метод В, белый порошок. 1H ЯМР (600 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 10.19 (s, 1H), 8.44 (d, J = 1.6 Гц, 2H), 8.13 (dd, J = 7.8, 1.4 Гц, 2H), 8.07 (td, J = 7.7, 1.5 Гц, 2H), 7.99 (ddd, J = 10.7, 7.4, 2.1 Гц, 4H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ : 140.9, 135.2, 133.1, 132.3, 130.8, 128.3, 126.0 (d, J_{CF} = 31.6 Гц), 125.95, 123.19 (d, J_{CF} = 273.4 Гц). $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (282.4 МГц, $DMCO-d_6$) δ : -58.53. ИЭР-(+)МС, m/z : 357.0815, вычислено для $C_{17}H_{11}F_6N_2$ = 357.0821 $[M+H]^+$, (Δ = 1.7 м.д.).

1,3-Бис(3-(трифторметил)фенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (96).



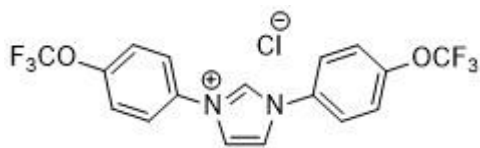
Выход 62%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.93 (s, 1H), 8.82 (s, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.41 (d, $J = 7.1$ Гц, 2H), 8.05–7.95 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 136.1, 135.2, 131.5, 130.6 (q, $J_{\text{CF}} = 32.9$ Гц), 126.6 (q, $J_{\text{CF}} = 3.9$ Гц), 126.3, 123.4 (q, $J_{\text{CF}} = 272.6$ Гц), 122.0, 119.3 (q, $J_{\text{CF}} = 3.9$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -61.43. ИЭР-(+)МС, m/z : 357.0823, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2 = 357.0821$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.6$ м.д.).

1,3-Бис(4-(трифторметил)фенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (97).



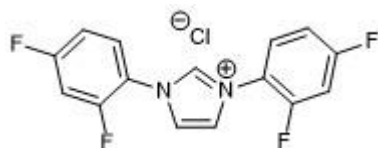
Выход 62%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.86 (t, $J = 1.7$ Гц, 1H), 8.78 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 8.27 (d, $J = 8.5$ Гц, 4H), 8.14 (d, $J = 8.6$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 137.6 (q, $J_{\text{CF}} = 1.3$ Гц), 136.0, 130.1 (q, $J_{\text{CF}} = 32.6$ Гц), 127.4 (q, $J_{\text{CF}} = 3.7$ Гц), 123.6 (q, $J_{\text{CF}} = 272.5$ Гц), 123.0, 122.0. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -61.42. ИЭР-(+)МС, m/z : 357.0819, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2 = 357.0821$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.6$ м.д.).

1,3-Бис(4-(трифторметокси)фенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (98).



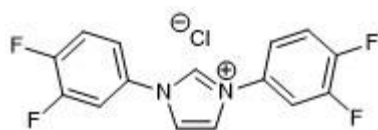
Выход 55%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.56 (s, 1H), 8.64 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 149.3 (d, $J_{\text{CF}} = 2.0$ Гц), 136.1, 134.0, 125.0, 123.3, 122.6, 120.4 (d, $J_{\text{CF}} = 257.5$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -57.24. ИЭР-(+)МС, m/z : 389.07210, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2 = 389.07192$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.5$ м.д.).

1,3-Бис(2,4-дифторфенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (99).



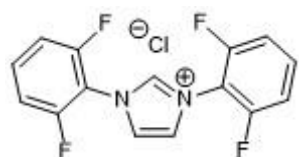
Выход 73%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.28 (s, 1H), 8.45 (s, 2H), 8.07 (td, $J = 8.9, 5.7$ Гц, 2H), 7.83 (ddd, $J = 11.4, 8.9, 2.8$ Гц, 2H), 7.50 (dddd, $J = 9.3, 8.1, 2.8, 1.5$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.9 (dd, $J = 251.1, 11.6$ Гц), 155.2 (dd, $J = 254.7, 13.5$ Гц), 138.8, 128.7 (d, $J = 10.6$ Гц), 123.9 (d, $J = 2.6$ Гц), 119.4 (dd, $J = 11.6, 4.0$ Гц), 113.0 (dd, $J = 23.2, 3.8$ Гц), 106.0 (dd, $J = 27.8, 23.3$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -105.73 (d, $J = 8.6$ Гц), -118.80 (d, $J = 8.6$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 293.0697, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_2 = 293.0696$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.3$ м.д.).

1,3-Бис(3,4-дифторфенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (100).



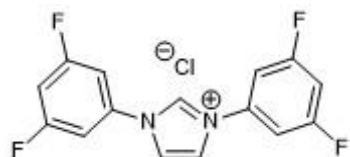
Выход 76%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.64 (t, $J = 1.7$ Гц, 1H), 8.62 (d, $J = 1.7$ Гц, 2H), 8.38–8.27 (m, 2H), 7.96–7.80 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 150.0 (dd, $J = 249.4, 11.9$ Гц), 149.5 (dd, $J = 248.0, 13.3$ Гц), 135.7, 131.1 (dd, $J = 8.8, 3.4$ Гц), 122.0, 119.4 (dd, $J = 7.3, 3.8$ Гц), 119.1 (d, $J = 18.9$ Гц), 112.6 (d, $J = 22.3$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.2 МГц, ДМСО- d_6) δ : -135.01 (d, $J = 22.6$ Гц), -136.21 (d, $J = 22.6$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 293.0704, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_2$ 293.0696 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.7$ м.д.).

1,3-Бис(2,6-дифторфенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (101).



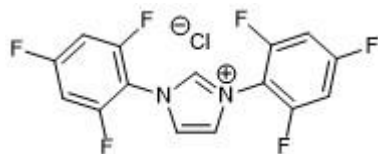
Выход 52%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.44 (s, 1H), 8.56 (d, $J = 1.4$ Гц, 2H), 7.98–7.72 (m, 2H), 7.59 (t, $J = 8.7$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 155.9 (dd, $J = 254.1, 2.5$ Гц), 141.2, 133.6 (t, $J = 10.0$ Гц), 125.0, 113.2 (dd, $J = 19.0, 3.5$ Гц), 112.2 (t, $J = 15.6$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -121.08. ИЭР-(+)МС, m/z : 293.0702, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_2$ 293.0696 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.0$ м.д.).

1,3-Бис(3,5-дифторфенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (102).



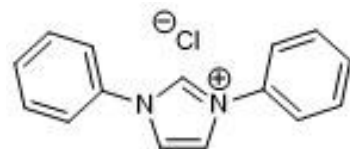
Выход 13%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.63 (t, $J = 1.7$ Гц, 1H), 8.66 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 8.06–7.80 (m, 4H), 7.65 (tt, $J = 9.3, 2.3$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.7 (dd, $J = 247.7, 14.5$ Гц), 136.3 (t, $J = 13.5$ Гц), 136.1, 121.7, 106.7 (d, $J = 30.6$ Гц), 105.9 (t, $J = 25.5$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -106.73. ИЭР-(+)МС, m/z : 293.0693, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_2$ 293.0696 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

1,3-Бис(2,4,6-трифторфенил)-1H-имидазол-3-иум хлорид (103).



Выход 42%, метод Б, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.34 (s, 1H), 8.51 (s, 2H), 7.79 (t, $J = 8.9$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 172.9 (d, $J = 182.8$ Гц), 163.0 (dt, $J = 252.6, 15.3$ Гц), 156.6 (ddd, $J = 254.5, 16.6, 5.0$ Гц), 141.4, 125.10, 109.60 (td, $J = 15.9, 5.5$ Гц), 102.38 (ddd, $J = 28.2, 24.2, 4.0$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -102.16 (t, $J = 7.5$ Гц), -117.44 (d, $J = 7.5$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 329.0508, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_2$ 329.0508 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.0$ м.д.).

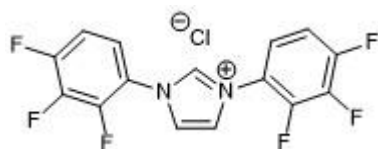
1,3-Дифенил-1H-имидазол-3-иум хлорид (104).



Выход 17%, метод В, белый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.51 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 8.05 – 7.89 (m, 4H), 7.67 (dt, $J = 24.6, 7.4$ Hz, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ :

135.1, 135.0, 130.6, 130.4, 122.5, 122.4. ИЭР-(+)МС, m/z : 221.1068, вычислено для $C_{15}H_{13}N_2 = 221.1073 [M]^+$, ($\Delta = 2.3$ м.д.).

1,3-Бис(2,3,4-трифторфенил)-1*H*-имидазол-3-иум хлорид (105).

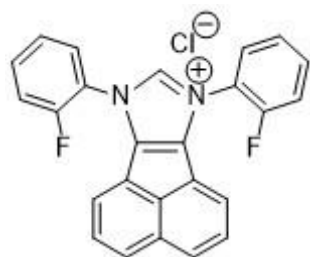


Выход 63%, метод Б, желтоватое масло. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.41 (s, 1H), 8.48 (s, 2H), 7.95 (dddd, $J = 10.1, 7.7, 5.1, 2.4$ Гц, 2H), 7.76 (tdd, $J = 9.8, 7.7, 2.3$ Гц, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 151.3 (dd, $J = 252.0, 9.5$ Гц), 144.9 (ddd, $J = 256.6, 12.3, 3.9$ Гц), 139.5 (ddd, $J = 251.2, 16.6, 13.6$ Гц), 139.3, 123.9 (d, $J = 2.7$ Гц), 122.1 (dd, $J = 8.8, 4.0$ Гц), 120.4 (dd, $J = 8.7, 3.8$ Гц), 113.5 (dd, $J = 19.0, 3.9$ Гц). $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (282.4 МГц, ДМСО- d_6) δ : -130.62 (dd, $J = 22.0, 7.8$ Гц), -141.41 (dd, $J = 21.3, 7.9$ Гц), -157.87 (t, $J = 21.7$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 329.0507, вычислено для $C_{15}H_7F_6N_2 = 329.0508 [M]^+$, ($\Delta = 0.3$ м.д.).

Общая методика синтеза хлоридов аценафтоимидазолия.

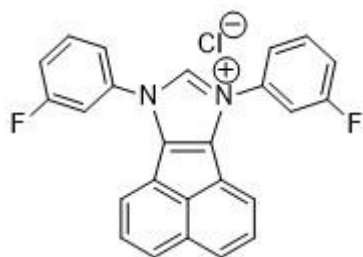
В пробирке объемом 8 мл смешали диимин на основе BIAN (0,5 ммоль) и MOMCl (0,75 ммоль), барботировали аргоном в течение 5 минут, нагревали до 60 °С и перемешивали в течение 8 ч. По истечении этого времени пробирку охлаждали до комнатной температуры. Растворители выпаривали, а полученную смесь очищали методом колоночной хроматографии (ДХМ/MeOH 13:1, силикагель) для получения соответствующего хлорида аценафтоимидазолия.

7,9-Бис(2-фторфенил)-7*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-9-иум хлорид (119).



Выход 40%, желтый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.32 (s, 1H), 8.30 – 8.14 (m, 4H), 7.94 – 7.75 (m, 8H), 7.69 (td, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 154.9 (d, $J = 252.8$ Гц), 141.3, 135.7, 133.6 (d, $J = 7.9$ Гц), 130.5, 129.3, 129.2, 128.5, 127.6, 126.3 (d, $J = 3.8$ Гц), 124.1 (d, $J = 2.5$ Гц), 122.5, 121.6 (d, $J = 11.7$ Гц), 117.8 (d, $J = 18.3$ Гц). $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -122.01. ИЭР-(+)МС, m/z : 381.1206, вычислено для $C_{26}H_{14}F_2N_2 = 381.1198 [M+H]^+$, ($\Delta = 1.2$ м.д.).

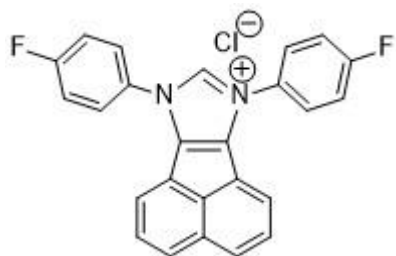
7,9-Бис(3-фторфенил)-7*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-9-иум хлорид (120).



Выход 70%, желтый порошок. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.26 (s, 1H), 8.25 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.11 (dt, $J = 9.2, 2.3$ Гц, 2H), 8.06 – 8.00 (m, 2H), 7.99 – 7.90 (m, 4H), 7.81 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H), 7.75 – 7.65 (m, 2H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.4 (d, $J = 247.4$ Гц), 139.6, 135.1, 135.0, 132.8 (d, $J = 9.1$ Гц), 130.6, 129.5, 129.4, 128.5,

124.3 122.5, 120.0 (d, $J = 3.3$ Гц), 118.1 (d, $J = 21.0$ Гц), 111.8 (d, $J = 26.3$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -109.39. ИЭР-(+)МС, m/z : 381.1201, вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2$ 381.1198 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.8$ м.д.).

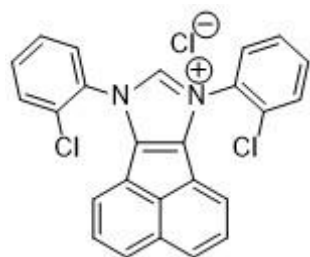
7,9-Бис(4-фторфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (121)



Выход 93%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.21 (s, 1H), 8.30 – 8.14 (m, 6H), 7.89 (d, $J = 7.0$ Гц, 2H), 7.83 – 7.67 (m, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 162.9 (d, $J = 248.9$ Гц), 139.3, 135.2, 130.4, 130.3 (d, $J = 3.0$ Гц), 129.5, 128.5, 128.4, 126.4 (d, $J = 9.4$ Гц), 124.0, 122.7, 117.7 (d, $J = 23.7$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -109.75. ИЭР-(+)МС, m/z : 381.1200, вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_2$ 381.1198 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.5$ м.д.).

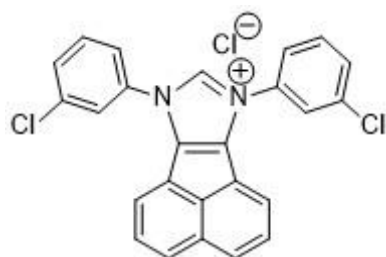
7,9-Бис(2-хлорфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (122).



Выход 55%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.27 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 7.9$ Гц, 4H), 8.05 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Гц, 2H), 7.87 (dtd, $J = 17.1, 7.5, 1.7$ Гц, 4H), 7.75 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H), 7.60 (d, $J = 7.0$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 142.0, 136.5, 134.0, 131.8, 131.5, 131.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.4, 129.3, 129.0, 124.6, 123.0. ИЭР-(+)МС,

m/z : 413.0602, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 413.0607 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.2$ м.д.).

7,9-Бис(3-хлорфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (123).

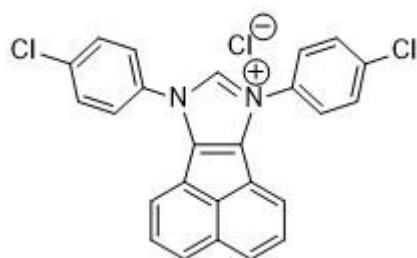


Выход 79%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.31 (s, 1H), 8.31 (m, 2H), 8.25 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.17 (ddd, $J = 5.9, 3.4, 2.2$ Гц, 2H), 7.97 – 7.88 (m, 6H), 7.81 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Гц, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.7, 135.0, 135.0, 134.7, 132.5, 131.1, 130.6, 129.5, 129.4, 128.5, 124.3, 124.0, 122.5, 122.5. ИЭР-

(+)МС, m/z : 413.0613, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 413.0607 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.4$ м.д.).

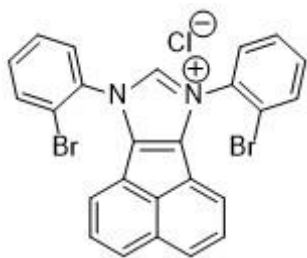
7,9-Бис(4-хлорфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (124).



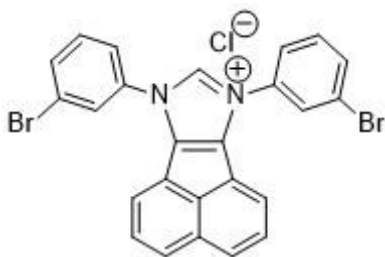
Выход 56%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.27 (s, 1H), 8.24 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.16 (d, $J = 8.8$ Гц, 4H), 7.95 (dd, $J = 8.1, 6.4$ Гц, 6H), 7.78 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР

(151 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.3, 135.5, 135.1, 132.8, 130.7, 130.5, 129.5, 129.5, 128.4, 125.7, 124.2, 122.6. ИЭР-(+)МС, m/z : 413.0603,

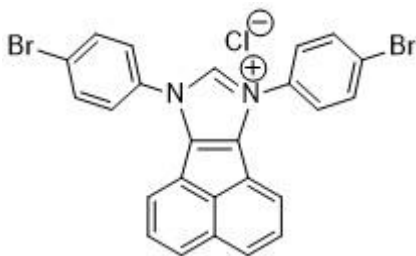
вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 413.0607 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

7,9-Бис(2-бромфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (125).

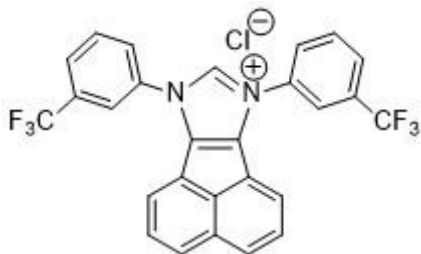
Выход 72%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.24 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 8.18 (ddd, $J = 7.8, 4.0, 1.7$ Гц, 4H), 7.88 (td, $J = 7.6, 1.7$ Гц, 2H), 7.81 (td, $J = 7.7, 1.8$ Гц, 2H), 7.74 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H), 7.54 (d, $J = 7.0$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 141.3, 136.0, 134.4, 133.7, 132.7, 130.6, 130.0, 129.4, 129.3, 128.8, 128.6, 124.0, 122.5, 119.1. ИЭР-(+)МС, m/z : 500.9593, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_2$ 500.9597 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.8$ м.д.).

7,9-Бис(3-бромфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (126).

Выход 82%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.31 (s, 1H), 8.44 (t, $J = 2.0$ Гц, 2H), 8.28 – 8.17 (m, 4H), 8.03 (ddd, $J = 8.1, 1.9, 0.9$ Гц, 2H), 7.92 (dd, $J = 7.2, 0.7$ Гц, 2H), 7.84 (t, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.80 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.8, 135.1, 134.9, 133.9, 132.6, 130.5, 129.4, 129.4, 128.4, 126.8, 124.1, 122.9, 122.8, 122.5. ИЭР-(+)МС, m/z : 500.9594, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_2$ 500.9597 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.6$ м.д.).

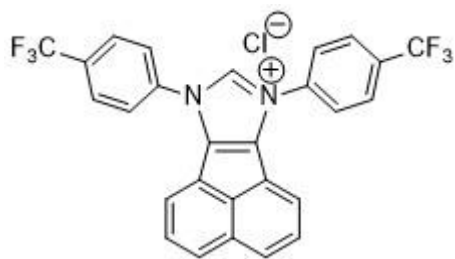
7,9-Бис(4-бромфенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (127).

Выход 84%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.21 (s, 1H), 8.24 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.14 – 8.02 (m, 8H), 7.95 (d, $J = 7.1$ Гц, 2H), 7.79 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ : 139.1, 135.1, 133.7, 133.2, 132.3, 130.5, 129.5, 129.5, 128.4, 125.8, 124.2, 124.0, 122.5. ИЭР-(+)МС, m/z : 500.9600, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_2$ 500.9597 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.6$ м.д.).

7,9-Бис(3-(трифторметил)фенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (129).

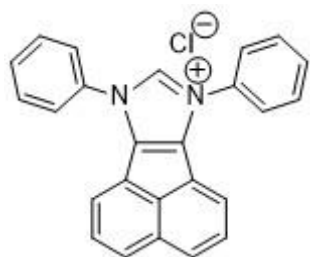
Выход 45%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.41 (s, 1H), 8.56 (d, $J = 2.0$ Гц, 2H), 8.52 (d, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.26 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.22 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.14 (t, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.92 (d, $J = 7.0$ Гц, 2H), 7.81 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 140.3, 135.1, 134.6, 132.3, 131.3, 130.8, 130.6, 129.5, 129.4, 128.4, 127.9, 124.2, 123.4 (d, $J = 272.8$ Гц), 122.5, 121.2 (d, $J = 4.0$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -61.38. ИЭР-(+)МС, m/z : 481.1118, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2$ 481.1134 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 3.3$ м.д.).

7,9-Бис(4-(трифторметил)фенил)-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (130).



Выход 49%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.44 (s, 1H), 8.39 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 8.34 – 8.21 (m, 6H), 8.01 (d, $J = 7.1$ Гц, 2H), 7.80 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 140.0, 137.1, 135.0, 131.2, 130.7, 130.6, 130.3, 129.4, 128.4, 128.0 (d, $J = 3.9$ Гц), 124.9, 124.5, 123.6 (q, $J = 272.7$ Гц), 122.4. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, ДМСО- d_6) δ : -61.41. ИЭР-(+)МС, m/z : 481.1125, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2$ 481.1134 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.9$ м.д.).

7,9-Бисфенил-7H-аценафто[1,2-d]имидазол-9-иум хлорид (131).

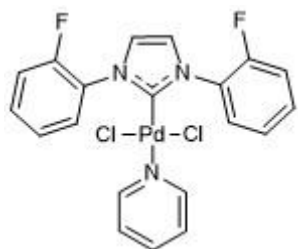


Выход 70%, оранжевый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ : 10.22 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 8.17 – 8.10 (m, 4H), 7.93 – 7.84 (m, 6H), 7.83 – 7.74 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ : 138.9, 135.0, 134.0, 130.9, 130.6, 130.3, 129.5, 129.4, 128.3, 123.9, 123.7, 122.8. ИЭР-(+)МС, m/z : 345.1390, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_2$ 345.1386 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.2$ м.д.).

3.3.3. Получение Pd/NHC комплексов.

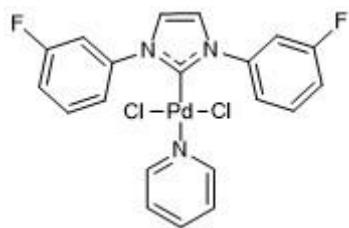
В атмосфере аргона в пробирку, снабженную магнитной мешалкой, загружали соль имидазолия (0.30 ммоль), PdCl_2 (0.29 ммоль), K_2CO_3 (1.50 ммоль) и пиридин (2 мл). Реакционную смесь нагревали при 85 °С при перемешивании в течение 16 ч. После завершения реакции реакцию смесь отфильтровывали через целит и промывали ДХМ. Растворители выпаривали, а полученную смесь очищали с помощью колоночной хроматографии с использованием ДХМ/этилацетата 10:1 в качестве элюента.

{1,3-Бис[2-фторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (132).



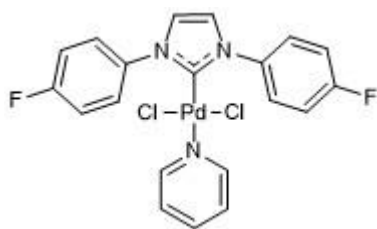
Выход 62%, желтый порошок ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.69–8.60 (m, 4H), 7.68 (tt, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H), 7.60–7.51 (m, 2H), 7.48–7.31 (m, 6H), 7.25–7.20 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 156.6 (d, $J_{\text{CF}} = 252.9$ Hz), 154.9, 151.1, 137.9, 131.1 (d, $J_{\text{CF}} = 7.7$ Hz), 130.1, 126.9 (d, $J_{\text{CF}} = 11.5$ Hz), 124.6 (d, $J_{\text{CF}} = 4.0$ Hz), 124.4, 124.2 (d, $J_{\text{CF}} = 3.0$ Hz), 116.8 (d, $J_{\text{CF}} = 19.3$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -123.61. ИЭР-(+)МС, m/z : 477.9943, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ 477.9955 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.5$ м.д.).

{1,3-Бис[3-фторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (133).



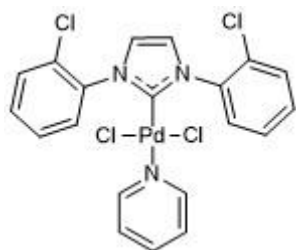
Выход 71%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.73–8.69 (m, 2H), 8.03–7.93 (m, 4H), 7.71 (tt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.60 (td, $J = 8.3, 6.1$ Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.31–7.23 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 162.7 (d, $J_{\text{CF}} = 248.8$ Hz), 153.1, 151.2, 140.4 (d, $J_{\text{CF}} = 10.1$ Hz), 138.0, 130.8 (d, $J_{\text{CF}} = 8.9$ Hz), 124.5, 123.6, 121.9 (d, $J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz), 116.4 (d, $J_{\text{CF}} = 21.0$ Hz), 113.9 (d, $J_{\text{CF}} = 25.1$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : –111.13. ИЭР-(+)МС, m/z : 477.9954, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{ClN}_3\text{Pd}$: 477.9955 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.2$ м.д.).

{1,3-Бис[4-фторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (134).



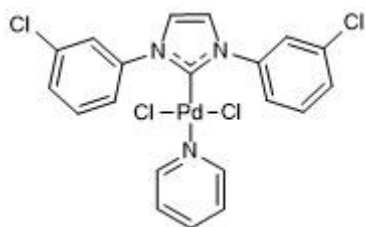
Выход 56%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.64 (d, $J = 4.9$ Гц, 2H), 8.06 (dd, $J = 8.8, 4.7$ Гц, 4H), 7.68 (t, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.33–7.19 (m, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 162.9 (d, $J_{\text{CF}} = 249.2$ Гц), 152.6, 151.3, 138.1, 135.4 (d, $J_{\text{CF}} = 3.1$ Гц), 128.4 (d, $J_{\text{CF}} = 8.8$ Гц), 124.6, 123.8, 116.6 (d, $J_{\text{CF}} = 23.1$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : –112.93. ИЭР-(+)МС, m/z : 477.9938, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{N}_3\text{Pd}$ = 477.9955 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 3.5$ м.д.).

{1,3-Бис[2-хлорфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (135).



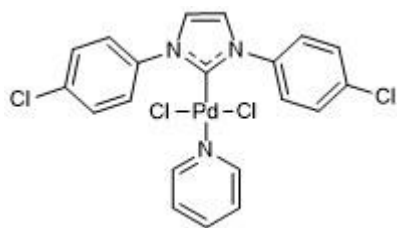
Выход 18%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.58 (dt, $J = 5.1, 1.6$ Гц, 2H), 8.44 (dd, $J = 7.6, 1.9$ Гц, 2H), 7.66–7.58 (m, 3H), 7.52 (pd, $J = 7.5, 1.9$ Гц, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.20–7.13 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 155.4, 151.3, 137.9, 136.6, 131.4, 131.1, 130.9, 130.8, 127.6, 124.4, 124.2. ИЭР-(+)МС, m/z : 509.9350, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Pd}$ = 509.9362 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.3$ м.д.).

{1,3-Бис[3-хлорфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (136).



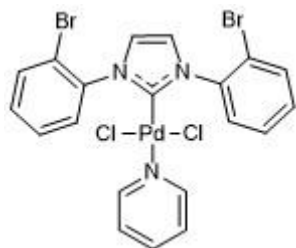
Выход 69%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.68 (m, 2H), 8.21–8.17 (m, 2H), 8.11 (dt, $J = 7.1, 2.1$ Гц, 2H), 7.69 (tt, $J = 7.6, 1.7$ Гц, 1H), 7.58–7.49 (m, 4H), 7.35 (s, 2H), 7.29–7.22 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 153.4, 151.2, 140.2, 138.0, 135.1, 130.5, 129.5, 126.3, 124.5, 124.4, 123.5. ИЭР-(+)МС, m/z : 509.9347, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Pd}$ = 509.9362 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.9$ м.д.).

{1,3-Бис[4-хлорфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (137).



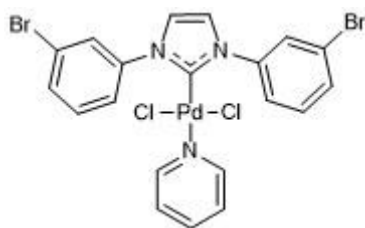
Выход 54%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.69 (m, 2H), 8.08 (d, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.72 (tt, $J = 8.0$, 1.5 Гц, 1H), 7.59 (d, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.33 (s, 2H), 7.30–7.25 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 152.7, 151.2, 138.0, 137.7, 135.2, 129.7, 127.5, 124.5, 123.6. ИЭР-(+)МС, m/z : 509.9376, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Pd} = 509.9362$ [M] $^+$, ($\Delta = 2.7$ м.д.).

{1,3-Бис[2-бромфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (138).



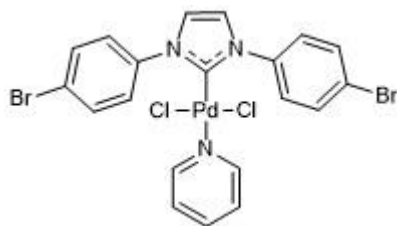
Выход 53%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.57 (m, 2H), 8.40 (dd, $J = 7.9$, 1.5 Гц, 2H), 7.80 (dd, $J = 8.0$, 1.3 Гц, 2H), 7.60 (m, $J = 7.8$, 1.5 Гц, 3H), 7.42 (td, $J = 7.8$, 1.6 Гц, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.16 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 155.0, 151.2, 138.0, 137.8, 133.9, 131.5, 131.0, 128.1, 124.2, 124.1, 120.7. ИЭР-(+)МС, m/z : 599.8323, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{Pd} = 599.8333$ [M] $^+$, ($\Delta = 1.7$ м.д.).

{1,3-Бис[3-бромфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (139).



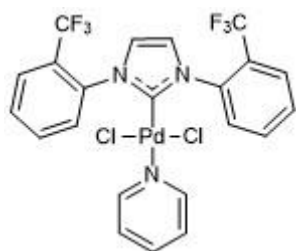
Выход 62%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.69 (m, 2H), 8.36 (t, $J = 1.9$ Гц, 2H), 8.15 (ddd, $J = 8.0$, 2.1, 1.0 Гц, 2H), 7.73–7.64 (m, 3H), 7.48 (t, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.29–7.23 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 153.7, 151.4, 140.4, 138.1, 132.5, 130.9, 129.3, 124.9, 124.7, 123.6, 122.9. ИЭР-(+)МС, m/z : 599.8326, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{Pd} = 599.8333$ [M] $^+$, ($\Delta = 1.2$ м.д.).

{1,3-Бис[4-бромфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (140).



Выход 80%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.72–8.67 (m, 2H), 8.05–7.99 (m, 4H), 7.78–7.68 (m, 5H), 7.33 (s, 2H), 7.28 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 152.7, 151.2, 138.2, 138.0, 132.7, 127.8, 124.5, 123.6, 123.3. ИЭР-(+)МС, m/z : 599.8336, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{ClN}_3\text{Pd} = 599.8333$ [M] $^+$, ($\Delta = 0.5$ м.д.).

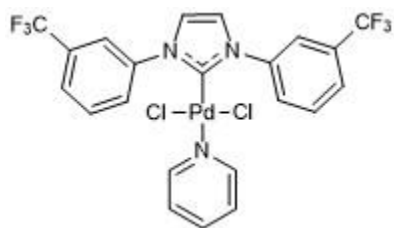
{1,3-Бис[2-(трифторметил)фенил]-имидазол-2-илиден}дихлор (пиридин) палладий (141).



Выход 68%, желтый порошок. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ : 8.60 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.54 (dt, $J = 5.0$, 1.6 Гц, 2H), 7.89 (dd, $J = 7.9$, 1.5 Гц, 2H), 7.84 (td, $J = 7.8$, 1.5 Гц, 2H), 7.70 (td, $J = 7.7$, 1.2 Гц, 1H), 7.61 (tt, $J = 7.6$, 1.7 Гц, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.17–7.14 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 156.2, 151.4, 137.9, 136.2, 132.9, 132.4, 130.3, 127.8 (d, $J_{\text{CF}} = 5.2$ Гц), 124.6,

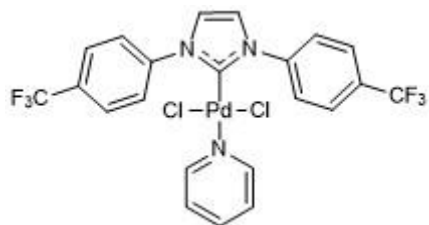
124.4, 123.0 (q, $J_{CF} = 273.7$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -58.62. ИЭР-(+)МС, m/z 578.9970, вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{Pd} = 578.9969$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.2$ м.д.).

{1,3-Бис[3-(трифторметил)фенил]-имидазол-2-илиден}дихлор (пиридин) палладий (142).



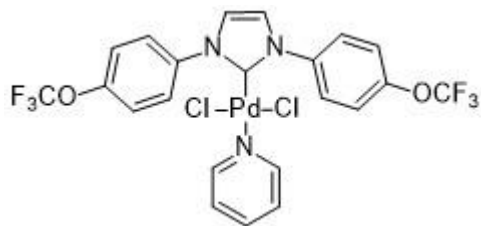
Выход 50%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.65 (m, 2H), 8.57 (s, 2H), 8.39 (d, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.81 (dt, $J = 15.6, 7.8$ Гц, 4H), 7.71 (tt, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.45 (s, 2H), 7.26 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 154.7, 151.2, 139.8, 138.2, 132.2 (q, $J_{CF} = 33.3$ Гц), 130.4, 129.5, 126.2 (q, $J_{CF} = 3.7$ Гц), 124.7, 123.8, 123.6 (q, $J_{CF} = 272.7$ Гц), 123.5 (q, $J_{CF} = 3.8$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -63.76. ИЭР-(+)МС, m/z : 577.9892, вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{Pd} = 577.9891$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.2$ м.д.).

{1,3-Бис[4-(трифторметил)фенил]-имидазол-2-илиден}дихлор (пиридин) палладий (143).



Выход 65%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.65 (m, 2H), 8.30 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.89 (d, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.70 (tt, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.40 (s, 2H), 7.29–7.23 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 153.9, 151.1, 141.9, 138.1, 131.5 (q, $J_{CF} = 32.9$ Гц), 126.8 (q, $J_{CF} = 3.7$ Гц), 126.7, 123.7 (d, $J_{CF} = 272.5$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -63.74. ИЭР-(+)МС, m/z : 577.9897, вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{Pd} = 577.9891$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

{1,3-Бис(4-(трифторметокси)фенил)-имидазол-2-илиден}дихлор (пиридин) палладий (144).



Выход 78%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.67–8.62 (m, 2H), 8.17 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.71 (tt, $J = 7.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.31–7.23 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 153.1, 151.1, 149.5 (q, $J_{CF} = 1.7$ Hz), 138.1, 137.5, 127.9, 124.5, 123.8, 121.7, 120.4 (d, $J_{CF} = 258.3$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -58.93. ИЭР-(+)МС, m/z : 609.9784, вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Pd} = 609.9789$ $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.8$ м.д.).

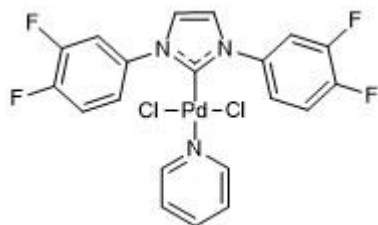
{1,3-Бис[2,4-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (145).



Выход 54%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.63 (m, 2H), 8.54 (td, $J = 8.7, 5.8$ Гц, 2H), 7.68 (tt, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 1H), 7.33 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 7.26–7.20 (m, 2H), 7.19–7.02 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 163.2 (dd, $J = 252.7, 11.0$ Гц), 157.2 (dd, $J = 255.6, 12.6$ Гц), 156.2, 151.3, 138.2, 131.3 (d, $J = 10.0$ Гц), 124.6, 124.4 (d, J

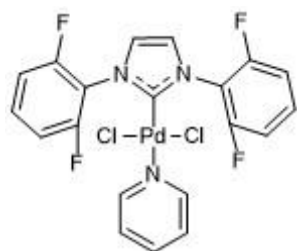
= 2.7 Гц), 123.31 (dd, $J = 11.9, 3.8$ Гц), 112.1 (dd, $J = 22.5, 3.9$ Гц), 105.4 (dd, $J = 26.7, 23.0$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -107.52 (d, $J = 8.0$ Гц), -118.36 (d, $J = 8.0$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 513.9765, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ 513.9766 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.2$ м.д.).

{1,3-Бис[3,4-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (146).



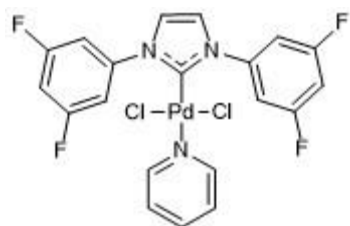
Выход 63%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.67–8.58 (m, 2H), 7.99 (ddd, $J = 10.1, 6.9, 2.6$ Гц, 2H), 7.84–7.76 (m, 2H), 7.65 (tt, $J = 7.6, 1.7$ Гц, 1H), 7.34 (q, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.24–7.16 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 154.1, 151.2, 151.0 (dd, $J = 251.8, 12.3$ Гц), 150.3 (dd, $J = 251.6, 13.4$ Гц), 138.3, 135.3 (dd, $J = 8.1, 3.6$ Гц), 124.7, 123.8, 122.8 (dd, $J = 6.8, 3.8$ Гц), 118.2 (d, $J = 18.8$ Гц), 116.4 (d, $J = 20.6$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -134.67 (d, $J = 21.3$ Гц), -136.56 (d, $J = 21.4$ Гц). ИЭР-(+)МС, m/z : 513.9752, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ 513.9766 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.7$ м.д.).

{1,3-Бис[2,6-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (147).

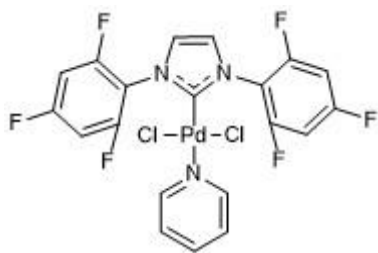


Выход 39%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.68–8.60 (m, 2H), 7.61 (tt, $J = 7.8, 1.8$ Гц, 1H), 7.59–7.48 (m, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.17 (m, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 160.5, 158.5 (dd, $J = 256.8, 2.9$ Гц), 151.5, 138.0, 131.6 (t, $J = 9.6$ Гц), 124.8, 124.3, 117.0 (t, $J = 15.5$ Гц), 112.5 (dd, $J = 19.6, 3.6$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -115.79. ИЭР-(+)МС, m/z : 513.9762, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ 513.9766 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.8$ м.д.).

{1,3-Бис[3,5-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (148).



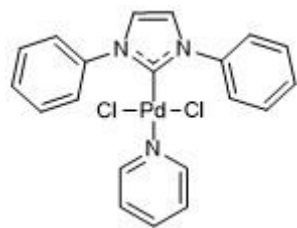
Выход 43%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.74–8.68 (m, 2H), 7.87–7.74 (m, 4H), 7.72 (tt, $J = 7.7, 1.6$ Гц, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.33–7.26 (m, 2H), 7.01 (tt, $J = 8.6, 2.3$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 163.12 (dd, $J = 251.0, 13.9$ Гц), 155.0, 151.3, 141.0 (t, $J = 12.6$ Гц), 138.3, 124.8, 123.8, 110.3 (d, $J = 28.7$ Гц), 105.4 (t, $J = 25.2$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -107.52. ИЭР-(+)МС, m/z : 473.9632, вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ 473.9611 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 4.4$ м.д.).

{1,3-Бис[2,4,6-трифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор (пиридин) палладий (149).

Выход 31%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.66 (m, 2H), 7.65 (tt, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.26 (s, 2H), 7.20 (m, 2H), 6.95 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 163.2 (dt, $J = 254.2, 14.2$ Гц), 158.8 (ddd, $J = 257.7, 15.4, 5.3$ Гц), 151.4, 138.0, 129.7, 124.8, 124.3, 113.7 (d, $J = 5.3$ Гц), 101.4 (ddd, $J = 27.2, 23.5, 4.0$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -104.11 (t, $J = 7.1$ Гц), -112.19 (d, $J = 7.1$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 588.9836, вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClF}_6\text{N}_4\text{Pd}$ 588.9846 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.7$ м.д.).

{1,3-Бис[2,3,4-трифторфенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (150).

Выход 58%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.67–8.60 (m, 2H), 8.34 (dddd, $J = 9.7, 7.6, 5.1, 2.5$ Гц, 2H), 7.71 (tt, $J = 7.6, 1.7$ Гц, 1H), 7.37 (d, $J = 1.6$ Гц, 2H), 7.33–7.18 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 157.6, 152.0 (ddd, $J = 254.2, 10.1, 2.6$ Гц), 151.2, 147.8, 147.0 (ddd, $J = 257.4, 11.8, 3.8$ Гц), 140.6 (ddd, $J = 254.7, 16.1, 13.7$ Гц), 138.3, 124.7, 124.4 (d, $J = 2.6$ Гц), 124.2 (dd, $J = 8.1, 4.2$ Гц), 112.3 (dd, $J = 18.5, 4.0$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -131.18 (dd, $J = 20.7, 8.3$ Гц), -141.31 (dd, $J = 20.2, 8.3$ Гц), -157.20 (t, $J = 20.4$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 549.9583, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{Pd}$ 549.9578 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.9$ м.д.).

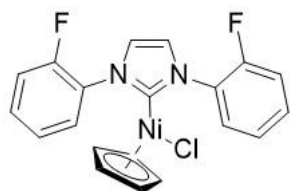
{1,3-Бис[фенил]-имидазол-2-илиден}дихлор(пиридин) палладий (151).

Выход 81%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.68–8.63 (m, 2H), 8.16–8.10 (m, 4H), 7.70–7.49 (m, 6H), 7.34 (s, 2H), 7.24–7.18 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 151.5, 151.3, 139.5, 137.9, 129.5, 129.2, 126.3, 124.4, 123.6. ИЭР-(+) МС, m/z : 366.0236, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Pd} + \text{CH}_3\text{CN} = 366.0224$ $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, ($\Delta = 3.3$ м.д.).

3.3.4. Получение Ni/NHC комплексов

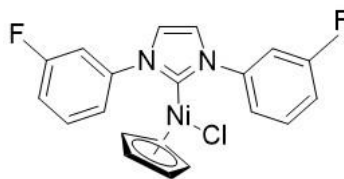
В пробирке Шленка объемом 25 мл, оснащенной магнитной мешалкой, смешали в атмосфере аргона соль имидазолия (0,5 ммоль), никелоцен (0,5 ммоль) и ДМФА (7 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Растворитель упарили, остаток промыли несколькими порциями ДХМ, который затем отфильтровали через слой целита 1 см. Собранный фильтрат упаривали и дополнительно очищали перекристаллизацией в системе ДХМ/гексан.

1,3-Бис[2-фторфенил]-имидазол-2-илиден}{циклопентадиенил} никель хлорид (152).



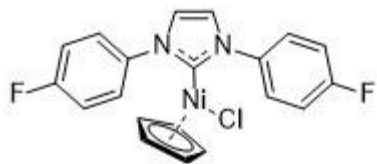
Выход 11%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.80 (t, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.54 (t, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.44–7.32 (m, 4H), 4.62 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 169.5, 156.7 (d, $J = 250.6$ Гц), 131.4, 131.0 (d, $J = 7.6$ Гц), 128.2 (d, $J = 11.3$ Гц), 124.9 (d, $J = 4.1$ Гц), 124.6 (d, $J = 2.3$ Гц), 116.2 (d, $J = 19.5$ Гц), 91.8. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : –125.37. ИЭР-(+) МС, m/z : 379.0552, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_2\text{Ni}$ 379.0551 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.3$ м.д.).

1,3-Бис[3-фторфенил]-имидазол-2-илиден}{циклопентадиенил} никель хлорид (153).



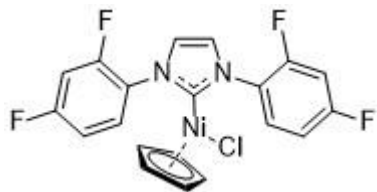
Выход 26%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.21 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Гц, 2H), 8.05 (dt, $J = 9.4, 2.3$ Гц, 2H), 7.65 (td, $J = 8.3, 6.2$ Гц, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.35–7.27 (m, 4H), 4.62 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 167.7, 162.6 (d, $J = 248.3$ Гц), 141.7 (d, $J = 10.0$ Гц), 130.6 (d, $J = 8.7$ Гц), 123.9, 122.09 (d, $J = 3.3$ Гц), 116.0 (d, $J = 21.0$ Гц), 113.8 (d, $J = 25.0$ Гц), 92.1. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : –111.35. ИЭР-(+) МС, m/z : 379.0544, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_2\text{Ni}$ 379.0551 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.8$ м.д.).

{1,3-Бис[4-фторфенил]-имидазол-2-илиден}{циклопентадиенил} никель хлорид (154).



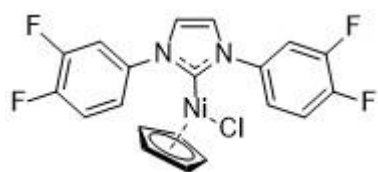
Выход 73%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.27–8.22 (m, 4H), 7.35 (t, $J = 8.5$ Гц, 4H), 7.32 (s, 2H), 4.58 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 166.8, 162.7 (d, $J = 249.0$ Гц), 136.8 (d, $J = 3.2$ Гц), 128.2 (d, $J = 8.7$ Гц), 124.0, 116.3 (d, $J = 22.9$ Гц), 92.0. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : –113.31. ИЭР-(+) МС, m/z : 414.0237, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{Ni}$ 414.0240 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.7$ м.д.).

{1,3-Бис[2,4-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}{циклопентадиенил} никель хлорид (155).



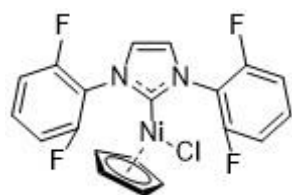
Выход 64%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.74 (td, $J = 8.9, 5.8$ Гц, 2H), 7.30 (d, $J = 1.5$ Гц, 2H), 7.25 (tdd, $J = 7.7, 2.8, 1.6$ Гц, 2H), 7.11 (ddd, $J = 10.6, 8.2, 2.8$ Гц, 2H), 4.65 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 170.6, 163.1 (dd, $J = 252.9, 10.7$ Гц), 157.0 (dd, $J = 253.2, 12.7$ Гц), 132.6 (d, $J = 10.0$ Гц), 124.8 (d, $J = 2.7$ Гц), 124.6 (d, $J = 7.3$ Гц), 112.2 (dd, $J = 22.4, 3.8$ Гц), 104.8 (dd, $J = 26.6, 23.2$ Гц), 91.9. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : –107.60 (d, $J = 7.5$ Гц), –120.45 (d, $J = 7.5$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 450.0043, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClF}_4\text{N}_2\text{Ni}$ 450.0051 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.8$ м.д.).

1,3-Бис[3,4-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}{циклопентадиенил} никель хлорид (156).



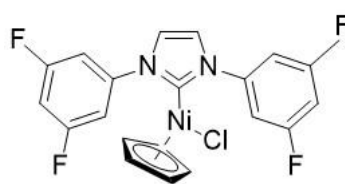
Выход 75%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.20 (ddd, $J = 10.6, 6.9, 2.6$ Гц, 2H), 8.14–8.06 (m, 2H), 7.46 (dt, $J = 9.7, 8.6$ Гц, 2H), 7.34 (s, 2H), 4.65 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 168.5, 150.8 (dd, $J = 251.7, 12.7$ Гц), 150.2 (dd, $J = 251.1, 13.5$ Гц), 136.7, 124.1, 122.8 (dd, $J = 6.7, 4.2$ Гц), 118.0 (d, $J = 18.5$ Гц), 116.2 (d, $J = 20.6$ Гц), 92.3. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -135.96 (d, $J = 21.1$ Гц), -136.99 (d, $J = 21.2$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 415.0376, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{Ni}$ 415.0363 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 3.1$ м.д.).

1,3-Бис[2,6-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}(циклопентадиенил) никель хлорид (157).



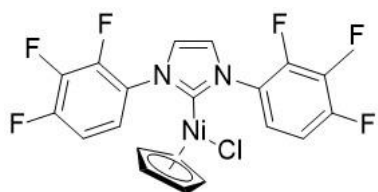
Выход 35%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.61 (tt, $J = 8.5, 6.0$ Гц, 2H), 7.30–7.19 (m, 6H), 4.76 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 175.5, 159.00 (dd, $J = 255.7, 3.2$ Гц), 131.6 (t, $J = 9.6$ Гц), 125.0, 118.3, 112.5 (dd, $J = 19.5, 3.7$ Гц), 92.2. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -116.76. ИЭР-(+) МС, m/z : 415.0346, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{Ni}$ 415.0363 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 4.1$ м.д.).

1,3-Бис[3,5-дифторфенил]-имидазол-2-илиден}(циклопентадиенил) никель хлорид (158).



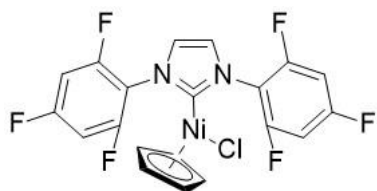
Выход 28%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.01 (dd, $J = 7.3, 1.7$ Гц, 4H), 7.37 (s, 2H), 7.07 (t, $J = 8.7, 2\text{H}$), 4.71 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 169.8, 163.1 (dd, $J = 250.8, 13.9$ Гц), 142.2 (t, $J = 12.9$ Гц), 124.0, 110.2 (d, $J = 29.1$ Гц), 104.9 (t, $J = 25.0$ Гц), 92.5. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -107.71. ИЭР-(+) МС, m/z : 415.0376, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{F}_4\text{N}_2\text{Ni}$ 415.0363 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 3.1$ м.д.).

1,3-Бис[2,3,4-трифторфенил]-имидазол-2-илиден}(циклопентадиенил) никель хлорид (159).



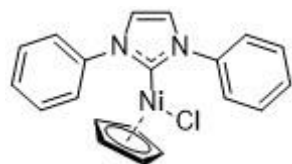
Выход 86%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.57 (tdd, $J = 9.2, 5.1, 2.5$ Гц, 2H), 7.43–7.27 (m, 4H), 4.69 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 172.4, 151.8 (ddd, $J = 254.5, 9.7, 2.4$ Гц), 146.7 (ddd, $J = 255.1, 11.9, 3.8$ Гц), 140.3 (d, $J = 254.2$ Гц), 125.4 (dd, $J = 7.8, 4.1$ Гц), 125.4 (dd, $J = 8.6, 3.9$ Гц), 124.8 (d, $J = 2.6$ Гц), 112.5 (dd, $J = 18.4, 4.0$ Гц), 92.1. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282.4 МГц, CDCl_3) δ : -131.29 (dd, $J = 20.7, 7.6$ Гц), -143.44 (dd, $J = 20.1, 7.6$ Гц), -158.20 (t, $J = 20.4$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 451.0183, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2\text{Ni}$ 451.0174 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.0$ м.д.).

1,3-Бис[2,4,6-трифторфенил]-имидазол-2-илиден}(циклопентадиенил) никель хлорид (160).



Выход 46%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.22 (s, 2H), 7.02 (t, $J = 8.2$ Гц, 4H), 4.79 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.7, 163.3 (dt, $J = 254.5, 14.3$ Гц), 159.3 (ddd, $J = 256.5, 15.3, 5.5$ Гц), 125.2, 115.0 (td, $J = 16.1, 5.2$ Гц), 101.5 (ddd, $J = 27.4, 23.6, 4.0$ Гц), 92.2. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -104.11 (t, $J = 7.1$ Гц), -112.19 (d, $J = 7.1$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 451.0156, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_2\text{Ni}$ 451.0174 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 4.0$ м.д.)

{1,3-Бис[фенил]-имидазол-2-илиден}(циклопентадиенил) никель хлорид (161).

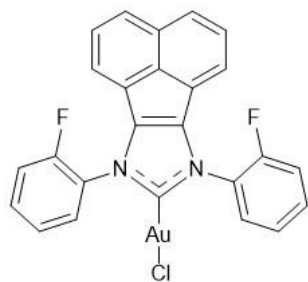


Выход 46%, красный порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.34–8.24 (m, 4H), 7.76–7.50 (m, 6H), 7.35 (s, 2H), 4.53 (s, 5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 166.1, 140.8, 129.3, 128.9, 126.3, 123.9, 92.0. ИЭР-(+) МС, m/z : 343.0738, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Ni}$ 343.0740 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.6$ м.д.).

3.3.5. Получение Au/NHC комплексов

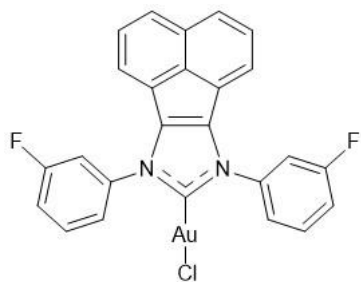
В мельницу объемом 5 мл, снабженную шариками, добавляли BIAN-NHC*HCl (0,186 ммоль), Au(DMC)Cl (0,186 ммоль) и K_2CO_3 (0,558 ммоль). Смесь твердых веществ измельчали в течение 1 часа при 1800 вибраций в минуту. Затем неочищенный продукт экстрагировали хлороформом, фильтровали через нейтральную окись алюминия и сушили под вакуумом. Полученный продукт, при необходимости, доочищали переосаждением в система ДХМ/пентан.

[7,9-Бис[2,6-бис(2-фторфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (162).



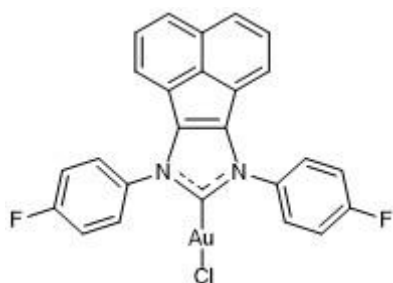
Выход 70%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.01 (t, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.88 (d, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.72 – 7.61 (m, 2H), 7.50 (ddd, $J = 17.0, 8.0, 6.2$ Гц, 6H), 7.36 (d, $J = 6.9$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, CDCl_3) δ : 178.2 (d, $J = 31.0$ Гц), 156.7 (d, $J = 254.0$ Гц), 137.6, 132.1 (d, $J = 4.4$ Гц), 132.1 (d, $J = 4.7$ Гц), 130.2, 129.8, 129.1 (d, $J = 9.9$ Гц), 128.8, 127.8, 125.9 (d, $J = 10.9$ Гц), 125.7 (d, $J = 4.1$ Гц), 125.6 (d, $J = 4.0$ Гц), 125.0 (d, $J = 3.6$ Гц), 122.2, 117.5 (d, $J = 6.6$ Гц), 117.4 (d, $J = 6.7$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -120.93, -121.38. ИЭР-(+) МС, m/z : 381.1219, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2$ 381.1198 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 5.5$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(3-фторфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (163).



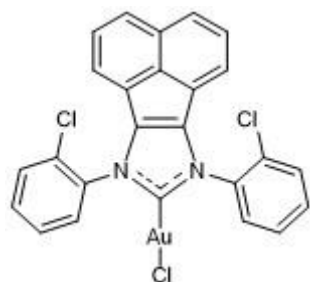
Выход 95%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.89 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 2H), 7.81 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.73 – 7.58 (m, 4H), 7.59 – 7.44 (m, 4H), 7.36 (td, $J = 8.6, 2.5$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.2, 163.1 (d, $J = 250.7$ Гц), 139.2 (d, $J = 9.8$ Гц), 137.1, 131.7 (d, $J = 8.8$ Гц), 130.4, 130.0, 129.5, 127.8, 124.7, 122.5, 121.4 (d, $J = 3.5$ Гц), 117.4 (d, $J = 20.9$ Гц), 113.2 (d, $J = 24.8$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -109.73. ИЭР-(+) МС, m/z : 577.0791, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{AuF}_2\text{N}_2$ 577.0785 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(4-фторфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (164).



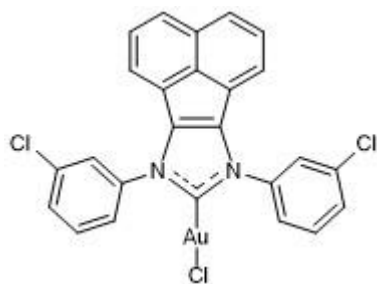
Выход 59%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J = 8.9, 4.6$ Гц, 4H), 7.90 – 7.85 (m, 2H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.4 (m, 2H), 7.36 (dd, $J = 9.0, 7.9$ Гц, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.1, 163.2 (d, $J = 251.0$ Гц), 137.2, 134.0 (d, $J = 3.4$ Гц), 130.5, 130.0, 129.3, 127.8, 127.3 (d, $J = 8.9$ Гц), 124.9, 122.3, 117.3 (d, $J = 23.2$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -110.98. ИЭР-(+) МС, m/z : 613.0573, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{AuClF}_2\text{N}_2$ 613.0552 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 3.4$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(2-хлорфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (165).



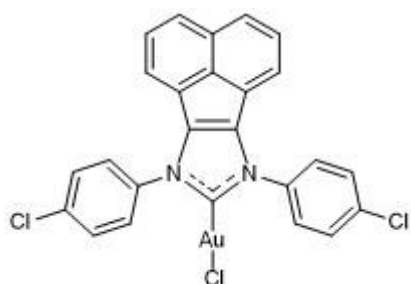
Выход 92%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.93 – 7.83 (m, 4H), 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.68 – 7.55 (m, 4H), 7.50 (ddd, $J = 8.5, 7.0, 2.0$ Гц, 2H), 7.23 (dd, $J = 6.9, 5.1$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 178.2, 137.4 (d, $J = 9.3$ Гц), 135.5, 131.7 (d, $J = 3.4$ Гц), 131.4, 131.1 (d, $J = 4.5$ Гц), 130.2, 129.7 (d, $J = 5.7$ Гц), 129.3, 129.0, 128.5 (d, $J = 5.7$ Гц), 127.7, 125.1, 122.2 (d, $J = 8.3$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 609.0183, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{AuN}_2\text{Cl}_2$ 609.0194 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.8$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(3-хлорфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (166).



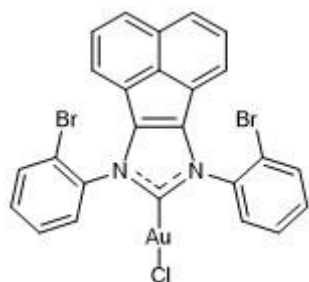
Выход 96%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.95 – 7.86 (m, 6H), 7.64 – 7.60 (m, 4H), 7.54 (dd, $J = 8.2, 7.1$ Гц, 2H), 7.47 (dd, $J = 7.1, 0.9$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.0, 138.8, 137.0, 135.7, 131.2, 130.3, 129.9, 129.7, 129.4, 127.8, 125.4, 124.6, 123.8, 122.4. ИЭР-(+) МС, m/z : 644.9963, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{AuCl}_3\text{N}_2$ 644.9961 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 0.3$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(4-хлорфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (167).



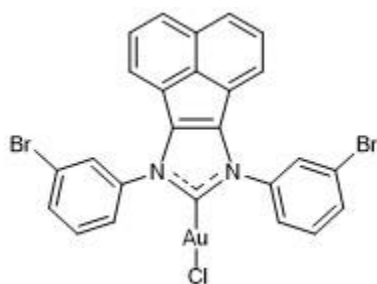
Выход 96%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.98 – 7.85 (m, 6H), 7.71 – 7.63 (m, 4H), 7.59 – 7.44 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.0, 137.2, 136.5, 136.2, 130.5, 130.0, 129.4, 127.8, 126.7, 124.8, 122.4, 119.9. ИЭР-(+) МС, m/z : 644.9954, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{AuCl}_3\text{N}_2$ 644.9961 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 0.3$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(2-бромфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (168).



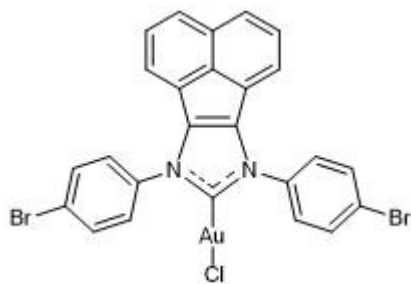
Выход 99%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.94 – 7.80 (m, 6H), 7.64 (td, $J = 7.7, 1.6$ Гц, 2H), 7.56 (td, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 2H), 7.53 – 7.45 (m, 2H), 7.20 (t, $J = 6.8$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 177.2 (d, $J = 10.2$ Гц), 136.3 (d, $J = 10.6$ Гц), 136.1, 133.3 (d, $J = 5.5$ Гц), 131.0 (d, $J = 4.5$ Гц), 129.1 (d, $J = 4.5$ Гц), 128.9, 128.7 (d, $J = 2.4$ Гц), 128.3 (d, $J = 12.2$ Гц), 128.1 (d, $J = 12.5$ Гц), 126.8, 124.2, 121.2 (d, $J = 11.3$ Гц), 120.0 (d, $J = 30.7$ Гц). ИЭР-(+) МС, m/z : 696.9175, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{AuBr}_2\text{N}_2$ 696.9184 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.3$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(3-бромфенил)-7,9-дигидро-8H-аценафто[1,2-d]имидазол-8-илиден] золота хлорид (169).



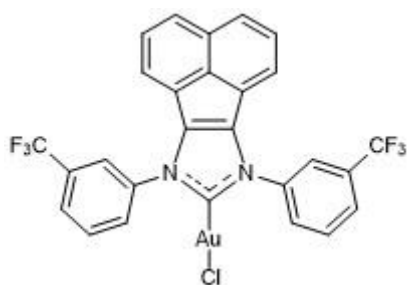
Выход 85%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.11 (t, $J = 2.0$ Гц, 2H), 8.00 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Гц, 2H), 7.92 (d, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.83 – 7.77 (m, 2H), 7.57 (td, $J = 8.0, 2.0$ Гц, 4H), 7.50 (d, $J = 7.0$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.2, 139.1, 137.1, 133.4, 131.6, 130.4, 130.0, 129.5, 128.3, 127.9, 124.7, 124.4, 123.5, 122.5. ИЭР-(+) МС, m/z : 1200.8640, вычислено для $(\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2)_2\text{Au}$ 1200.8640 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 2.9$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(4-бромфенил)-7,9-дигидро-8*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-8-илиден] золота хлорид (170).



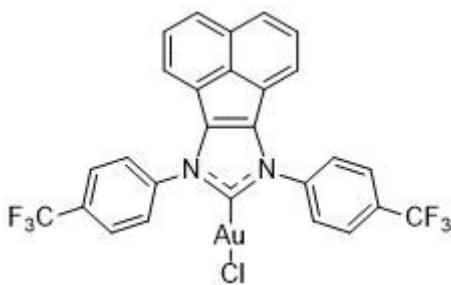
Выход 84%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.91 – 7.75 (m, 10H), 7.56 – 7.44 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (126 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 175.9, 137.1, 137.0, 133.5, 130.4, 130.0, 129.5, 127.8, 126.9, 124.8, 124.2, 122.4. ИЭР-(+) МС, m/z : 500.9589, вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2$ 500.9597 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ($\Delta = 1.6$ м.д.)

[7,9-Бис[2,6-бис(3-(трифторметил)фенил)-7,9-дигидро-8*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-8-илиден] золота хлорид (172).



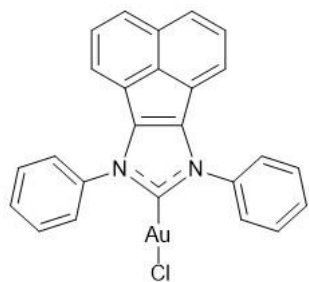
Выход 67%, желтый порошок. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ : 8.30 (dd, $J = 8.1, 2.2$ Гц, 2H), 8.20 (t, $J = 2.1$ Гц, 2H), 7.95 – 7.90 (m, 4H), 7.85 (t, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.55 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Гц, 2H), 7.47 – 7.41 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ : 176.5, 138.5, 137.3, 132.8 (q, $J = 33.6$ Гц), 131.2, 130.4, 130.1, 129.7, 129.1, 128.0, 127.0 (q, $J = 3.9, 3.4$ Гц), 124.5, 123.4 (d, $J = 272.8$ Гц), 122.4, 122.2 (q, $J = 3.7$ Гц). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -63.73. ИЭР-(+) МС, m/z : 677.0728, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{AuF}_6\text{N}_2$ 677.0721 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

[7,9-Бис[2,6-бис(4-(трифторметил)фенил)-7,9-дигидро-8*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-8-илиден] золота хлорид (173).



Выход 68%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.19 (d, $J = 8.2$ Гц, 4H), 7.99 (d, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.94 (dd, $J = 8.1, 0.9$ Гц, 2H), 7.57 (dd, $J = 8.1, 7.1$ Гц, 2H), 7.51 (dd, $J = 7.1, 0.9$ Гц, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 176.2, 140.7, 137.1, 132.3 (d, $J = 33.5$ Гц), 130.3, 130.0, 129.6, 127.5 (q, $J = 3.5$ Гц), 125.7, 124.4, 122.5, 118.4. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3) δ : -63.73. ИЭР-(+) МС, m/z : 677.0714, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{AuF}_6\text{N}_2$ 677.0721 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 1.0$ м.д.).

7,9-Бис[2,6-бисфенил-7,9-дигидро-8*H*-аценафто[1,2-*d*]имидазол-8-илиден] золота хлорид (174).



Выход 88%, желтый порошок. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.00 – 7.92 (m, 4H), 7.84 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Гц, 2H), 7.65 (q, $J = 7.5, 7.0$ Гц, 6H), 7.54 – 7.39 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ : 175.6, 138.1, 137.2, 130.6, 130.2, 130.0, 130.0, 129.1, 127.7, 125.4, 125.2, 122.3. ИЭР-(+) МС, m/z : 582.1213, вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{AuN}_2$ 582.1239 $[\text{M}]^+$, ($\Delta = 4.5$ м.д.)

3.3.6. Общие методики каталитических реакций

3.3.6.1. Реакция Мизороки–Хека

В атмосфере аргона в 7 мл виалу с магнитной мешалкой поместили K_2CO_3 (3 ммоль), бромбензол (1 ммоль), бутилакрилат (1.2 ммоль), ДМФА (2 мл) и 1 мол.% катализатора. Реакции проводили при 100 °С в течение 16 ч. Выход определяли методом ^1H ЯМР.

3.3.6.2. Реакция гидротиилирования

В атмосфере аргона в 12 мл виалу с магнитной мешалкой поместили ArSH (2 ммоль), 1 мол.% катализатора, Et_3N (1 мол.%) и 0.67 ммоль алкина. Реакции проводили при температуре 80 °С в течение 5 часов, добавляя через септу по 0.67 ммоль алкина дважды спустя 1 час и 2 часа реакции. Выход определяли методом ^1H ЯМР.

3.3.6.3. Реакция гидроаминирования

В атмосфере аргона в виалу 1.7 мл с магнитной мешалкой поместили фенилацетилен (0.5 ммоль), анилин (0.55 ммоль), катализатор (1 мол.%), AgBF_4 (2 мол.%), MeCN (0.5 мл). Реакции проводили при температуре 80 °С в течение 16 часов. Выход определяли методом ^1H ЯМР.

ВЫВОДЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene // J. Am. Chem. Soc. - 1991. – Т. 113, №1. С. 361-363.
2. Peris E. Smart *N*-heterocyclic carbene ligands in catalysis // Chem. Rev. – 2018. – Т. 118, № 19. – С. 9988–10031.
3. Reshi N.U.D., Bera J.K. Recent advances in annellated NHCs and their metal complexes // Coord. Chem. Rev. – 2020. – Т. 422, – С. e213334.
4. Zhao S., Yang Z., Jiang G., Huang S., Bian M., Lu Y., Liu W. An overview of anticancer platinum *N*-heterocyclic carbene complexes // Coord. Chem. Rev. – 2021. – Т. 449, С. e214217.
5. Lu Z., Zheng Q., Zeng G., Kuang Y., Clark H.J., Tu T. Highly efficient NHC-iridium-catalyzed β -methylation of alcohols with methanol at low catalyst loadings // Sci. China Chem. – 2021. – Т. 64. С. 1361–1366.
6. Sau S.C., Hota P.K., Mandal S.K., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable abnormal *N*-heterocyclic carbenes and their applications // Chem. Soc. Rev. – 2020. -Т. 49. С. 1233-1252.
7. Gao P., Szostak M. Hydration reactions catalyzed by transition metal–NHC (NHC = *N*-heterocyclic carbene) complexes // Coord. Chem. Rev. – 2023. – Т. 485. С. 215110.
8. Zhao Q., Meng G., Li G., Flach C., Mendelsohn R., Lalancette R., Szostak R., Szostak M. IPr# - highly hindered, broadly applicable *N*-heterocyclic carbenes // Chem. Sci. – 2021. – Т. 12. С. 10583–10589.
9. Zhao Q., Meng G., Nolan S.P., Szostak M. *N*-Heterocyclic carbene complexes in C-H activation reactions // Chem. Rev. – 2020. – Т. 120, №4. С. 1981–2048.
10. Li W., Wagener T., Hellmann L., Daniliuc C.G., Mück-Lichtenfeld C., Neugebauer J., Glorius F. Design of Ru(II)-NHC-diamine precatalysts directed by ligand cooperation: applications and mechanistic investigations for asymmetric hydrogenation // J. Am. Chem. Soc. – 2020. –Т. 142, №15. С. 7100–7107.
11. Iglesias M., Oro L.A. A leap forward in iridium-NHC catalysis: new horizons and mechanistic insights // Chem. Soc. Rev. – 2018. – Т. 47. С. 2772–2808.
12. Hu T., Lückemeier L., Daniliuc C., Glorius F. Ru-NHC-catalyzed asymmetric hydrogenation of 2-quinolones to chiral // Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – Т. 60, № 43. С. 23193–23196.
13. Ostrowska S., Scattolin T., Nolan S. P. *N*-Heterocyclic carbene complexes enabling the α -arylation of carbonyl compounds // ChemComm. – 2021. – Т. 57. С. 4354–4375.
14. Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. An overview of *N*-heterocyclic carbenes // Nature – 2014. - Т. 510. С. 485–496.
15. Pandey M.K., Choudhury J. Ester hydrogenation with bifunctional metal-NHC catalysts: recent advances // ACS Omega. - 2020. – Т. 5, № 48. С. 30775–30786.

-
16. Huang M., Wu Z., Krebs J., Friedrich A., Luo X., Westcott S.A., Radius U., Marder T.B. Ni-Catalyzed borylation of aryl sulfoxides // *Chem. Eur. J.* – 2021. T. 27, № 31. C. 8149–8158.
17. Lu Z., Zheng Q., Yang S., Qian C., Shen Y., Tu T. NHC-Iridium-catalyzed deoxygenative coupling of primary alcohols producing alkanes directly: synergistic hydrogenation with sodium formate generated in situ // *ACS Catal.* T. 11, № 17. C. 10796–10801.
18. Maji B., Bhandari A., Sadhukhan R., Choudhury J. Water-soluble and reusable Ru-NHC catalyst for aqueous-phase transfer hydrogenation of quinolines with formic acid // *Dalton Trans.* – 2022. – T. 51. C. 8258–8265.
19. Mandal T., Mondal M., Choudhury J. Hypercrosslinked polymer platform-anchored single-site heterogeneous Pd-NHC catalysts for diverse C-H functionalization // *Organometallics*. T. 40, № 15. C. 2443–2449.
20. Saper N.I., Ohgi A., Small D.W., Semba K., Nakao Y., Hartwig J.F. Nickel-catalysed anti-Markovnikov hydroarylation of unactivated alkenes with unactivated arenes facilitated by non-covalent interactions // *Nat. Chem.* – 2020. – T. 12. C. 276–283.
21. Balcells D., Nova A. Designing Pd and Ni catalysts for cross-coupling reactions by minimizing off-cycle species // *ACS Catal.* – 2018. – T. 8, № 4. C. 3499–3515.
22. Li G., Zhou T., Poater A., Cavallo L., Nolan S.P., Szostak M. Buchwald-Hartwig cross-coupling of amides (transamidation) by selective N-C(O) cleavage mediated by air- and moisture-stable [Pd(NHC)(allyl)Cl] precatalysts: catalyst evaluation and mechanism // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – T. 10. C. 710–716.
23. Lin B., Zhang X., Zhou C.Y., Che C.M. A PEGylated N-heterocyclic carbene-gold(i) complex: an efficient catalyst for cyclization reaction in water // *Org. Chem. Front.* – 2021. – T. 8. C. 1216–1222.
24. Martynova E.A., Tzouras N.V., Pisanò G., Cazin C.S.J., Nolan S.P. The “weak base route” leading to transition metal-N-heterocyclic carbene complexes // *ChemComm.* – 2021. – T. 57. C. 3836–3856.
25. Scattolin T., Nolan S.P. Synthetic routes to late transition metal–NHC complexes // *Trends Chem.* – 2020. – T. 2, № 8. C. 721–736.
26. Liu J., Lam T.L., Sit M.K., Wan Q., Yang C., Cheng G., Che C.H. Pure blue phosphorescent platinum(II) emitters supported by NHC-based pincer type ligands with unitary emission quantum yields // *J. Mater. Chem. C.* – 2022. – T. 10. C. 10271–10283.
27. Wan P.K., Tong K.C., Lok C.N., Zhang C., Chang X.Y., Sze K.H., Wong A.S.T., Che C.M. Platinum (II) N-heterocyclic carbene complexes arrest metastatic tumor growth // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* – 2021. T. 118, № 17. C. e2025806118.

-
28. Narouz R., Osten K.M., Unsworth P.J., Man R.W.Y., Salorinne K., Takano S., Tomihara R., Kaappa S., Malola S., Dinh C., Padmos J.D., Ayoo K., Garrett P.J., Nambo M., Horton J.H., Sargent E.H., Hakkinen H., Tsukuda T., Crudden C.M. *N*-heterocyclic carbene-functionalized magic-number gold nanoclusters // *Nat. Chem.* – 2019. – T. 11. C. 419–425.
29. Shen H., Wu Q., Malola S., Han Y., Xu Z., Qin R., Tang X., Chen Y.B., Teo B.K., Hakkinen H., Zheng N. *N*-Heterocyclic carbene-stabilized gold nanoclusters with organometallic motifs for promoting catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – T. 144. C. 10844–10853.
30. Lei Z., Endo M., Ube H., Shiraogawa T., Zhao P., Nagata K., Pei X., Eguchi T., Kamachi T., Ehara M., Ozawa T., Shionoya M., *N*-Heterocyclic carbene-based Ccentered Au(I)-Ag(I) clusters with intense phosphorescence and organelleselective translocation in cells // *Nat. Commun.* – 2022. – T. 13. C. 4288.
31. Sun J., Tang X., Tang J., Zhang Y., Li Z., Chaolumen S., Guo H.S., Simple approach toward *N*-heterocyclic carbene-protected gold nanoclusters // *Inorg. Chem.* 2023. – T. 62. C. 5088–5094.
32. Munoz-Castro A. Potential of *N*-heterocyclic carbene derivatives from Au₁₃ (dppe)₅Cl₂ gold superatoms. Evaluation of electronic, optical and chiroptical properties from relativistic DFT // *Inorg. Chem. Front.* – 2019. – T. 6. C. 2349-2358.
33. Carey D.M., Munoz-Castro A. Evaluation of *N*-heterocyclic carbene counterparts of classical gold clusters; bonding properties of octahedral CAu₆, icosahedral Au₁₃Cl₂, and bi-icosahedral Au₂₅Cl₂ cores from relativistic DFT calculations // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – T. 123. C. 12466–12473.
34. Gardiner M.G., Ho C.C. Recent advances in bidentate bis(*N*-heterocyclic carbene) transition metal complexes and their applications in metal-mediated reactions // *Coord. Chem. Rev.* -2018. – T. 375. C. 373–388.
35. Kuntze-Fechner M.W., Verplancke H., Tendra L., Diefenbach M., Krummenacher I., Braunschweig H., Marder T.B., Holthausen M.C., Radius U. Coligand role in the NHC nickel catalyzed C-F bond activation: Investigations on the insertion of bis(NHC) nickel into the C-F bond of hexafluorobenzene // *Chem. Sci.* – 2020. – T. 11. C. 11009–11023.
36. Lewis R.J., Koy M., Macino M., Das M., Carter J.H., Morgan D.J., Davies T.E., Ernst J.B., Freakley S.J., Glorius F., Hutchings G.J. *N*-heterocyclic carbene modified palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – T. 144, № 34. C. 15431-15436.
37. Shen L., Chen Z.N., Zheng Q., Wu J., Xu X., Tu T. Selective transformation of vicinal glycols to α -hydroxy acetates in water via a dehydrogenation and oxidization relay process by a self-supported single-site iridium catalyst // *ACS Catal.* – 2021. – T. 11, № 21. C. 12833–12839.

38. Buchspies J., Rahman M., Szostak M. Suzuki–Miyaura cross-coupling of amides using well-defined, air- and moisture-stable nickel/NHC (NHC = *N*-heterocyclic carbene) complexes // *Catalysts*. – 2020. – T. 10, № 4. C. 372–383.
39. Tendera L., Schaub T., Krahfuss M.J., Kuntze-Fechner M.W., Radius U. Large vs. small NHC ligands in nickel(0) complexes: the coordination of olefins, ketones and aldehydes at [Ni(NHC)₂] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – T. 33. C. 3194–3207.
40. Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P. The key role of R-NHC coupling (R = C, H, heteroatom) and M-NHC bond cleavage in the evolution of M/NHC complexes and formation of catalytically active species // *Chem. Sci.* – 2020.- T. 11. C. 6957–6977.
41. Huynh H.V. Electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes and their experimental determination // *Chem. Rev.* – 2018. – T. 118, № 19. C. 9457–9492.
42. Amouri H. Luminescent complexes of platinum, iridium, and coinage metals containing *N*-heterocyclic carbene ligands: design, structural diversity, and photophysical properties // *Chem. Rev.* – 2023. – T. 123, № 1. C. 230–270.
43. Randell K., Stanford M.J., Clarkson G.J., Rourke J.P. *N*-heterocyclic carbenes: Reaction to give anilines // *J. Organomet. Chem.* - 2006. – T. 691, № 16. C. 3411–3415.
44. Micksch M., Strassner T. Palladium(II) complexes with chelating biscarbene ligands in the catalytic Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – T. 35. C. 5872–5880.
45. Ke C., Kuo B., Nandi D., Lee H.M. Monodentate palladium complexes bearing abnormal and normal carbene ligands with a formally identical steric environment // *Organometallics*. – 2013. – T. 32, № 17. C. 4775–4784.
46. Xu X., Pooi B., Hirao H., Hong S.H. CH- π and CF- π interactions lead to structural changes of *N*-heterocyclic carbene palladium complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – T. 53, № 5. C. 1283–1287.
47. Lan X.B., Li Y., Li Y.F., Shen D.S., Ke Z., Liu F.S. Flexible steric bulky bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported *N*-heterocyclic carbene palladium precatalysts: catalytic application in Buchwald-Hartwig amination in air // *J. Org. Chem.* – 2017. – T. 82, № 6. C. 2914–2925.
48. Lyapchev R., Petrov P., Dangalov M., Vassilev N.G. Synthesis and structure elucidation of allyl Pd(II) complexes of NHC ligands derived from substituted imidazo[1,5-a]quinolin-1(2H)-ylidene // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – T. 851. C. 194–209.
49. Kong L., Morvan J., Pichon D., Jean M., Albalat M., Vives T., Colombel-Rouen S., Giorgi M., Dorcet V., Roisnel T., Crévisy C., Nuel D., Nava P., Humbel S., Vanthuyne N., Mauduit M., Clavier H. From prochiral *N*-heterocyclic carbenes to optically pure metal complexes: new opportunities in asymmetric catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – T. 142, № 1. C. 93–98.

50. Petretto G.L., Wang M., Rourke J.P. Platinum(II) *N*-heterocyclic carbene complexes: coordination and cyclometallation // Dalton Trans. – 2010. – T. 39. C. 7822–7825.
51. Tronnier A., Poethig A., Herdtweck E., Strassner T. C[^]C* Cyclometalated platinum(II) NHC complexes with β -ketoimine ligands // Organometallics. – 2014. – T. 33, № 4. C. 898–908.
52. Tian L., Luo Y., Zhang L., Li M., He R., Shen W. Theoretical insight into the role of triarylboron substituents in tetradentate dianionic bis(*N*-heterocyclic carbene) platinum(II) chelates – improving the performance of blue light emission // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – T. 11. C. 1902–1911.
53. Meister T.K., Kück J.W., Riener K., Pöthig A., Herrmann W.A., Kühn F.E. Decoding catalytic activity of platinum carbene hydrosilylation catalysts // J. Catal. – 2016. – T. 337. C. 157–166.
54. Shreiber S.T., Amin F., Schäfer S.A., Cramer R.E., Klein A., Vicic D.A. Synthesis, structure, and electrochemical properties of [LNi(Rf)(C₄F₈)][–] and [LNi(Rf)₃][–] complexes // Dalton Trans. – 2022. – T. 51, № 14. C. 5515–5523.
55. Ritter T., Day M.W., Grubbs R.H. Rate acceleration in olefin metathesis through a fluorine-ruthenium interaction // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – T. 128, № 36. C. 11768–11769.
56. Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H. Ruthenium olefin metathesis catalysts bearing an *N*-fluorophenyl-*N*-mesityl-substituted unsymmetrical *N*-heterocyclic carbene // Organometallics. – 2007. – T. 26, № 9. C. 2469–2472.
57. Leuthäuser S., Schmidts V., Thiele C.M., Plenio H., π -Face donor properties of *N*-heterocyclic carbenes in Grubbs II complexes // Chem. Eur. J. – 2008. – T. 14, № 18. C. 5465–5481.
58. Harding D.A.J., Hope E.G., Singh K., Solan G.A. Bis-cyclometalation of fluorinated *N*-aryl NHCs // Organometallics. – 2012. – T. 31, № 4. C. 1518–1523.
59. Engl P.S., Santiago C.B., Gordon C.P., Liao W.C., Fedorov A., Copéret C., Sigman M.S., Togni A. Exploiting and understanding the selectivity of Ru-*N*-Heterocyclic carbene metathesis catalysts for the ethenolysis of cyclic olefins to α,ω -dienes // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – T. 139, № 37. C. 13117–13125.
60. Liu Z., Xu C., Pozo J., Torker S., Hoveyda A.H. Ru-based catechothiolate complexes bearing an unsaturated NHC ligand: effective cross-metathesis catalysts for synthesis of (*Z*)- α,β -unsaturated esters, carboxylic acids, and primary, secondary, and Weinreb amides // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – T. 141, № 17. C. 7137–7146.
61. Jamil M.S.S., Alkaabi S., Brisdon A.K. Simple NMR predictors of catalytic hydrogenation activity for [Rh(cod)Cl(NHC)] complexes featuring fluorinated NHC ligands // Dalton Trans. – 2019. – T. 48, № 25. C. 9317–9327.

62. Xu C., Feng Y., Wang L.R., Ma W.P., He Y.M., Fan Q.H. Development of quinoline-derived chiral diaminocarbene ligands and their transition metal complexes: synthesis, structural characterization, and catalytic properties // *Organometallics*. – 2020. – T. 39, № 10. C. 1945–1960.
63. Turcio-García L.Á., Valdés H., Hernández-Ortega S., Canseco-Gonzalez D., Morales-Morales D. Arylation of aldehydes catalyzed by fluorinated NHC-Rh(I) complexes // *New J. Chem.* – 2022. – T. 46, № 35. C. 16789–16800.
64. Arduengo A.J., Iconaru L.I. Fused polycyclic nucleophilic carbenes – synthesis, structure, and function // *Dalton Trans.* – 2009. – T. 35. C. 6903–6914.
65. Ogle J.W., Miller S.A. Electronically tunable *N*-heterocyclic carbeneligands: 1,3-diaryl vs. 4,5-diaryl substitution // *Chem. Commun.* – 2009. – T. 38. (2009) 5728–5730.
66. Liao J., Rajakannu P., Gnanasekaran P., Tsai S., Lin C., Liu S., Chang C., Lee G., Chou P., Chen Z., Chi Y. Luminescent diiridium complexes with bridging pyrazolates : characterization and fabrication of OLEDs using vacuum thermal deposition // *Adv. Optical Mater.* – 2018. – T. 6, № 11. C. 1800083.
67. Rayner P.J., Norcott P., Appleby K.M., Iali W., John R.O., Hart S.J., Whitwood A.C., Duckett S.B. Fine-tuning the efficiency of para-hydrogen-induced hyperpolarization by rational *N*-heterocyclic carbene design // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9. C. 4251.
68. Cheng L., Deng L., Guo R., Leng Y., Wu J. Synthesis and characterization of heteroleptic bis-cyclometalated iridium (III) complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2022. – T. 972. C. 122375.
69. Price G.A., Brisdon A.K., Flower K.R., Pritchard R.G., Quayle P. Solvent effects in gold-catalysed A^3 -coupling reactions // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – T. 55, № 1. C. 151–154.
70. Price G.A., Brisdon A.K., Randall S., Lewis E., Whittaker D.M., Pritchard R.G., Muryn C.A., Flower K.R., Quayle P. Some insights into the gold-catalysed A^3 -coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – T. 846. C. 251–262.
71. Nomiya K., Murara Y., Iwasaki Y., Arai H., Yoshida T., Kasuga N.C., Matsubara T. Highly active, homogeneous catalysis by polyoxometalate-assisted *N*-heterocyclic carbene gold (I) complexes for hydration of diphenylacetylene // *Mol. Catal.* – 2019. – T. 469. C. 144–154.
72. Delgado-Rebollo M., García-Morales C., Maya C., Prieto A., Echavarren A.M., Pérez P.J. Coinage metal complexes bearing fluorinated *N*-Heterocyclic carbene ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – T. 898, C. 120856.
73. Vethacke V., Claus V., Dietl M.C., Ehjeij D., Meister A., Huber J.F., Paschai Darian L.K., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K. Access to unsymmetrically substituted diaryl gold *N*-acyclic carbene (NAC) and *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes via the isonitrile route // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – T. 364, № 3. C. 536–554.

74. Rayenko G.F., Avksentiev A.S., Sabarov V.S., Rusanov E.B., Ryabitsky A.B., Shishkina S.V., Komarovska-Porokhnyavets O.Z., Lubenets V.I., Korotkikh N.I. Synthesis and antimicrobial activity of carbene complexes of the imidazole, benzimidazole and 1,2,4-triazole series // *ChemistrySelect*. – 2023. – T. 8, № 9. C. e202203143.
75. Xi J., Ng E.W.H., Ho C.Y. Unsymmetric *N*-aryl substituent effects on chiral NHC-Cu: enantioselectivity and reactivity enhancement by ortho-H and syn-configuration // *ACS Catal.* – 2022. – T. 13, № 1. C. 407–421.
76. Ogle J.W., Zhang J., Reibenspies J.H., Abboud K.A., Miller S.A. Synthesis of electronically diverse tetraarylimidazolylidene carbenes via catalytic aldimine coupling // *Org. Lett.* – 2008. – T. 10, № 17. C. 3677–3680.
77. Ahrens S., Herdtweck E., Goutal S., Strassner T. Synthesis, structure and stability of new PtII-bis(*N*-heterocyclic carbene) complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – T. 6. C. 1268–1274.
78. Fuertes S., Chueca A.J., Martín A., Sicilia V. New NHC cycloplatinated compounds. Significance of the cyclometalated group on the electronic and emitting properties of bis-cyanide compounds // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – T. 889. C. 53–61.
79. Huang J., Schanz H., Stevens E.D., Nolan S.P. Influence of sterically demanding carbene ligation on catalytic behavior and thermal stability of ruthenium olefin metathesis catalysts // *Organometallics*. – 2019. – T. 18, № 25. (1999) 5375–5380.
80. Huang J., Schanz H., Stevens E.D., Nolan S.P. Stereoelectronic effects characterizing nucleophilic carbene ligands bound to the Cp*RuCl (Cp* = η^5 -C₅Me₅) moiety: a structural and thermochemical investigation // *Organometallics*. – 1999. – T. 18, № 12. C. 2370–2375.
81. Tickner B.J., Semenova O., Iali W., Rayner P.J., Whitwood A.C., Duckett S.B. Optimisation of pyruvate hyperpolarisation using SABRE by tuning the active magnetisation transfer catalyst // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – T. 10. C. 1343–1355.
82. Fekete M., Roy S.S., Duckett S.B. A role for low concentration reaction intermediates in the signal amplification by and experiment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – T. 22. C. 5033–5037.
83. Jung I.G., Seo J., Chung Y.K., Shin D.M., Chun S., Son S.U. Polymerization of carboxylic ester functionalized norbornenes catalyzed by (η^3 -Allyl)palladium complexes bearing *N*-heterocyclic carbene ligands // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2007. – T. 45, № 14. C. 3042–3052.
84. Song Y., Jung I.G., Lee H., Lee Y.T., Chung Y.K., Jang H. Cationic NHC-Pd (NHC = *N*-heterocyclic carbene) complex-catalyzed cycloisomerization of dienes // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – T. 48, № 35. C. 6142–6146.

85. Xu C., Duan L., Li Z., Li H., Lou X., Wang Z., Fau Y. *N*-Heterocyclic carbene adducts of cyclopalladated ferrocenylpyridine complex: synthesis, structural characterization and application in Heck reaction // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – T. 33, № 5. C. 1794-1796.
86. Munz D., Poethig A., Tronnier A., Strassner T. Ortho-phenylene bridged palladium bis-*N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure and catalysis // *Dalton Trans.* – 2013. – T. 42. C. 7297–7304.
87. Munz D., Allolio C., Meyer D., Micksch M., Roessner L., Strassner T. Oligoether substituted bis-NHC palladium and platinum complexes for aqueous Suzuki-Miyaura coupling and hydrosilylation // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – T. 794. C. 330–335.
88. Jung I.G., Seo J., Lee S.I., Choi S.Y., Chung Y.K. Reductive cyclization of diynes and enynes catalyzed by allyl platinum *N*-heterocyclic carbene complexes // *Organometallics*. – 2006. – T. 25, № 18. C. 4240–4242.
89. Tenne M., Unger Y., Strassner T. (Acetylacetonato- κ^2 O,O') [1-(4-bromo-phenyl- κ^2)-3-methyl-imidazol-2-yl-idene- κ^2]platinum(II) // *Acta Cryst.* – 2012. – T. 68. C. m203-m205.
90. Tronnier A., Nischan N., Strassner T. C^{*}C*-cyclometalated platinum (II) complexes with trifluoromethyl-acetylacetonate ligands - synthesis and electronic effects // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – T. 730. C. 37–43.
91. Abernethy C.D., Clyburne J.A.C., Cowley A.H., Jones R.A. Reactions of transition-metal metallocenes with stable carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – T. 121, № 10. C. 2329–2330.
92. Süßner M., Plenio H., π -Face donor properties of *N*-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* – 2005. – C. 5417–5419.
93. Credendino R., Falivene L., Cavallo L., π -Face donation from the aromatic *N*-substituent of *N*-heterocyclic carbene ligands to metal and its role in catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – T. 134, № 19. C. 8127-8135.
94. Zachmann R.J., Fürstner A. Light-driven gem hydrogenation: an orthogonal entry into “second-generation” ruthenium carbene catalysts for olefin metathesis // *Chem. Eur. J.* – 2021. – T. 27, № 28. C. 7663-7666.
95. Wolf S., Plenio H. Synthesis of (NHC)Rh(cod)Cl and (NHC)RhCl(CO)₂ complexes - Translation of the Rh- into the Ir-scale for the electronic properties of NHC ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – T. 694, № 9–10. C. 1487–1492.
96. Leuthäuser S., Schwarz D., Plenio H. Tuning the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes // *Chem. Eur. J.* – 2007. – T. 13, № 25. C. 7195-7203.
97. Popov S., Plenio H. Determination of stereoelectronic properties of NHC ligands via ion pairing and fluorescence spectroscopy // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – T. 36. C. 3708-3718.

-
98. Song S.G., Satheeshkumar C., Park J., Ahn J., Premkumar T., Lee Y., Song C. *N*-Heterocyclic carbene-based conducting polymer – gold nanoparticle hybrids and their catalytic application // *Macromolecules*. – 2014. – T. 47, № 19. C. 6566–6571.
99. Satheeshkumar C., Park J., Jeong D., Song S.G., Lee J., Song C. Synthesis and electronic properties of *N*-heterocyclic carbene-containing conducting polymers with coinage metals // *RSC Adv.* – 2015. – T. 5. C. 60892–60897.
100. Bernardi T., Badel S., Mayer P., Groelly J., de Frømont P., Jacques B., Braunstein P., Teyssot M., Gaulier C., Cisnetti, Gautier A., Roland S. High-throughput screening of metal-*N*-heterocyclic carbene complexes against biofilm formation by pathogenic bacteria // *ChemMedChem*. – 2014. – T. 9, № 6. C. 1140–1144.
101. Hollmann D., Kennedy A.R., Spicer M.D., Ramnial T., Clyburne J.A.C., Abernethy C.D. Reactions of (imidazol-2-ylidene)silver (I) chlorides with group 4 metal containing Lewis acids // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – T. 690, № 23. C. 5346–5352.
102. Abernethy C.D., Cowley A.H., Jones R.A., Macdonald C.L.B., Shukla P., Thompson L.K. Nucleophilic carbene complexes of manganocene // *Organometallics*. – 2001. – T. 20. C. 3629–3631.
103. Kim S., Choi S.Y., Lee Y.T., Park K.H., Sitzmann H., Chung Y.K. Synthesis of chromium *N*-heterocyclic carbene complexes using chromium Fischer carbenes as a source of chromium carbonyls // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – T. 692, № 24. C. 5390–5394.
104. Wang W., Zheng A., Zhao P., Xia C., Li F. Au-NHC@porous organic polymers: Synthetic control and its catalytic application in alkyne hydration reactions // *ACS Catal.* – 2014. – T. 4, № 1. C. 321–327.
105. Chun J., Lee H.S., Jung I.G., Lee S.W., Kim H.J., Son S.U. Cu₂O: a versatile reagent for base-free direct synthesis of NHC-copper complexes and decoration of 3D-MOF with coordinatively unsaturated NHC-copper species // *Organometallics*. – 2010. – T. 29, № 7. C. 1518–1521.
106. Sato T., Hirose Y., Yoshioka D., Oi S., *N*-Heterocyclic carbenes with a *N*-2,4-dinitrophenyl substituent: comparison with PPh₃ and IPr // *Organometallics*. – 2012. – T. 31, № 19. C. 6995–7003.
107. Sato T., Hirose Y., Yoshioka D., Shimojo T., Oi S. 1,2,4-Triazol-3-ylidenes with an *N*-2,4-dinitrophenyl substituent as strongly π -accepting *N*-heterocyclic carbenes // *Chem. Eur. J.* – 2013. – T. 19, № 46. C. 15710–15718.
108. Fleckenstein C., Roy S., Leuthäuser S., Plenio H. Sulfonated *N*-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water // *Chem. Commun.* – 2007. – C. 2870–2872
109. Roy S., Plenio H. Sulfonated *N*-heterocyclic carbenes for Pd-catalyzed Sonogashira and Suzuki–Miyaura coupling in aqueous solvents // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – T. 352, № 6. C. 1014–1022.

110. Zhou X., Jordan R.F. Synthesis, cis/trans isomerization, and reactivity of palladium alkyl complexes that contain a chelating *N*-heterocyclic-carbene sulfonate ligand // *Organometallics*. – 2011. – T. 30, № 17. C. 4632–4642.
111. Wang Y., Yang X., Zhang C., Yu J., Liu J., Xia C. Phosphine-free, efficient double carbonylation of aryl iodides with amines catalyzed by water-insoluble and water-soluble *N*-heterocyclic carbene–amine palladium complexes // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – T. 356, № 11-12. C. 2539–2546.
112. Garrido R., Hernández-Montes P.S., Gordillo Á., Gómez-Sal P., López-Mardomingo C., De Jesús E. Water-soluble palladium(II) complexes with sulfonated *N*-heterocyclic carbenes in Suzuki cross-coupling and hydrodehalogenation reactions // *Organometallics*. – 2015. – T. 34, № 10. C. 1855–1863.
113. Zhang C., Liu J., Xia C. Easily prepared water soluble Pd-NHC complex as an efficient, phosphine-free palladium catalyst for the Sonogashira reaction // *Chinese J. Catal.* – 2015. – T. 36, № 8. C. 1387–1390.
114. Asensio J.M., Andrés R., Gómez-Sal P., De Jesús E. Aqueous-phase chemistry of η^3 -allylpalladium(II) complexes with sulfonated *N*-heterocyclic carbene ligands: solvent effects in the protolysis of Pd-C bonds and Suzuki-Miyaura reactions // *Organometallics*. – 2017. – T. 36, № 21. C. 4191–4201.
115. Silbestri G.F., Flores J.C., De Jesús E. Water-soluble *N*-heterocyclic carbene platinum(0) complexes: recyclable catalysts for the hydrosilylation of alkynes in water at room temperature // *Organometallics*. – 2012. – T. 31, № 8. C. 3355–3360.
116. Baquero E.A., Silbestri G.F., Gómez Sal P., Flores J.C., De Jesús E. Sulfonated water-soluble *N*-heterocyclic carbene silver(I) complexes: behavior in aqueous medium and as NHC-transfer agents to platinum(II) // *Organometallics*. – 2013. – T. 32. C. 2814–2826.
117. Ruiz-Varilla A.M., Baquero E.A., Silbestri G.F., Gonzalez-Arellano C., De Jesús E., Flores J.C. Synthesis and behavior of novel sulfonated water-soluble *N*-heterocyclic carbene (η^4 -diene) platinum(0) complexes // *Dalton Trans.* – 2015. – T. 44. C. 18360–18369.
118. Baquero E.A., Silbestri G.F., Flores J.C., De Jesús E. Solvent-reversible addition of alkyne C–H bonds to water-soluble NHC platinum(0) complexes // *Organometallics*. – 2017. – T. 36, № 12. C. 2271–2274.
119. Li M., Song H., Wang B. Synthesis and structures of *N*-heterocyclic carbene-sulfonate ruthenium complexes and their applications in the ring-opening metathesis polymerization of norbornene // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – T. 24. C. 4055–4061.
120. Czégénia C.E., Papp G., Kathó Á., Joó F. Water-soluble gold(I)–NHC complexes of sulfonated IMes and SIMes and their catalytic activity in hydration of alkynes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – T. 340, № 1-2. C. 1–8.

-
121. Fernández G.A., Picco A.S., Ceolín M.R., Chopa A.B., Silbestri G.F. Synthesis and structural characterization of water-soluble gold(I) *N*-heterocyclic carbene complexes. An X ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS) study // *Organometallics*. – 2013. – T. 32, № 21. C. 6315-6323.
122. Fernández G.A., Vela Gurovic M.S., Olivera N.L., Chopa A.B., Silbestri G.F. Antibacterial properties of water-soluble gold (I) *N*-heterocyclic carbene complexes // *J. Inorg. Biochem.* – 2014. – T. 135. C. 54–57.
123. Fernández G.A., Chopa A.B., Silbestri G.F. A structure/catalytic activity study of gold(I)–NHC complexes, as well as their recyclability and reusability, in the hydration of alkynes in aqueous medium // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – T. 6. C. 1921-1929.
124. Fernández G.A., Dorn V., Chopa A.B., Silbestri G.F. Steric hindrance and electronic effects of sulfonatepropyl chain on gold center. An experimental and DFT study // *J. Organomet. Chem.* – 2017. – T. 852. C. 20–26.
125. Monti G.A., Fernández G.A., Correa N.M., Falcone R.D., Moyano F., Silbestri G.F. Gold nanoparticles stabilized with sulphonated imidazolium salts in water and reverse micelles // *R. Soc. Open Sci.* – 2017. – T. 4. C. 170481.
126. Kemper B., Von Gröning M., Lewe V., Spitzer D., Otremba T., Stergiou N., Schollmeyer D., Schmitt E., Jan Ravoo B., Besenius P. Reversible covalent and supramolecular functionalization of water-soluble gold (I) complexes // *Chem. Eur. J.* – 2017. – T. 23, № 25. C. 6048-6055.
127. Monti G.A., Correa N.M., Falcone R.D., Silbestri G.F., Moyano F. Gold nanoparticles stabilized by sulfonated-imidazolium salts as promising catalyst in water // *ChemistrySelect*. – 2019. – T. 4, № 46. C. 13496-13502.
128. Monti G.A., Correa N.M., Falcone R.D., Silbestri G.F., Moyano F. Water-soluble gold nanoparticles: recyclable catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds in water // *RSC Adv.* – 2020. – T. 10. C. 15065–15071.
129. Geigle S., Rasale D.B., Gillingham D. Synthesis of various water soluble and stable copper complexes bearing *N*-heterocyclic carbene ligands and their activity in DNA alkylation // *Helv. Chim. Acta.* – 2019. – T. 102, № 1. C. e1800183.
130. Duan W., Sun Z., Huo Y., Liu Y., Wu G., Wang R., Wu S., Yao Q., Gong S. NHC-Pd complex based on 1,3-bis (4-ethoxycarbonylphenyl) imidazolium chloride: synthesis, structure and catalytic activity in the synthesis of axially chiral benzophenone hydrazone // *App. Organomet. Chem.* – 2018. – T. 32, № 9. C. e4444.

131. Shi W., Liu D., Li X., Bai S., Wang Y., Han Y. Supramolecular coordination cages based on *N*-heterocyclic carbene-gold (I) ligands and their precursors: self-assembly, structural transformation and guest-binding properties // *Chem. Eur. J.* - 2012. – T. 27, № 29. C. 7853-7861.
132. Chun J., Jung I.G., Kim H.J., Park M., Lah M.S., Son S.U. Concomitant formation of *N*-heterocyclic carbene-copper complexes within a supramolecular network in the self-assembly of imidazolium dicarboxylate with metal ions // *Inorg. Chem.* – 2009. – T. 48, № 14. C. 6353–6355.
133. Burgun A., Crees R.S., Cole M.L., Doonan C.J., Sumby C.J. A 3-D diamondoid MOF catalyst based on in situ generated [Cu(L)₂] *N*-heterocyclic carbene (NHC) linkers: hydroboration of CO₂ // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50. C. 11760–11763.
134. Lee H., Kwon H., Sim J., Song D., Kim Y., Kim J., Kim K., Lee E. Synthetic control of coincidental formation of an *N*-heterocyclic carbene–copper(I) complex and imidazolium cations within metal–organic frameworks // *CrystEngComm.* – 2017. – T. 19. C. 1528-1534.
135. Yao Q., Lu X., Liu K., Ma C., Su J., Lin C., Li D., Dou J., Sun J., Duan W. An NHC-CuCl functionalized metal–organic framework for catalyzing β -boration of α,β -unsaturated carbonyl compounds // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. C. 5144-5148.
136. Shinde K.S., Michael P., Fuhrmann D., Binder W.H. A Mechanochemically active metal-organic framework (MOF) based on Cu-Bis-NHC-linkers: synthesis and mechano-catalytic activation // *Macromol. Chem. Phys.* – 2023. – T. 224, № 1. C. 2200207.
137. Grineva A.A., Filippov O.A., Nefedov S.E., Lugan N., César V., Valyaev D.A. Direct access to IMes^F and IMes^{F2} by electrophilic fluorination of abnormal *N*-heterocyclic carbenes // *Organometallics.* – 2019. – T. 38, № 11. C. 2330–2337.
138. Valyaev D.A., Uvarova M.A., Grineva A.A., César V., Nefedov S.N., Lugan N. Post-coordination backbone functionalization of an imidazol-2-ylidene and its application to synthesize heteropolymetallic complexes incorporating the ambidentate IMes^{CO2-} ligand // *Dalton Trans.* – 2016. – T. 45. C. 11953–11957.
139. Jackstell R., Harkal S., Jiao H., Spannenberg A., Borgmann C., Röttger D., Nierlich F., Elliot M., Niven S., Cavell K., Navarro O., Viciu M.S., Nolan S.P., Beller M. An industrially viable catalyst system for palladium-catalyzed telomerizations of 1,3-butadiene with alcohols // *Chem. Eur. J.* – 2004. – T. 10, № 16. C. 3891–3900.
140. Rzhavskiy S.A., Topchiy M.A., Bogachev V.N., Ageshina A.A., Minaeva L.I., Sterligov G.K., Nechaev M.S., Asachenko A.F. NHC Pd^{II} complexes for the solvent-free telomerisation of isoprene with methanol // *Mendeleev Commun.* – 2021. – T. 31, № 4. C. 478–480.

141. Khramov D.M., Rosen E.L., Er J.A.V., Vu P.D., Lynch V.M., Bielawski C.W. *N*-Heterocyclic carbenes: deducing σ - and π -contributions in Rh-catalyzed hydroboration and Pd-catalyzed coupling reactions // *Tetrahedron*. – 2008. – T. 64, № 29. C. 6853–6862.
142. Zhang Y., Lavigne G., Lugan N., César V. Buttrressing effect as a key design principle towards highly efficient palladium/*N*-heterocyclic carbene Buchwald–Hartwig amination catalysts // *Chem. Eur. J.* – 2017. – T. 23, № 55. C. 13792–13801.
143. Pinter P., Biffis A., Tubaro C., Tenne M., Kaliner M., Strassner T. Palladium(II) complexes with electron-poor, 4,5-disubstituted diimidazol-2-ylidene ligands: synthesis, characterization and catalytic activity // *Dalton Trans.* – 2015. – T. 44. C. 9391–9399.
144. Izquierdo F., Zinser C., Minenkov Y., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Cavallo L., Nahra F., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Insights into the catalytic activity of [Pd(NHC)(cin)Cl] (NHC=IPr, IPr^{Cl}, IPr^{Br}) complexes in the Suzuki–Miyaura reaction // *ChemCatChem*. – 2018. – T. 10, № 3. C. 601–611.
145. Liu Y., Scattolin T., Gobbo A., Beliš M., Van Hecke K., Nolan S.P., Cazin C.S.J. A simple synthetic route to well-defined [Pd(NHC)Cl(1'-Bu-indenyl)] pre-catalysts for cross-coupling reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2021. – T. 2022, № 1. C. e202100840.
146. Liu Y., Voloshkin V.A., Scattolin T., Peng M., Van Hecke K., Nolan S.P., Cazin C.S.J. Versatile and highly efficient *trans*-[Pd(NHC)Cl₂(DMS/THT)] precatalysts for C–N and C–C coupling reactions in green solvents // *Eur. J. Org. Chem.* – 2022. – T. 2022, № 14. C. e202200309.
147. Maliszewski B.P., Ritacco I., Beliš M., Hashim I.I., Tzouras N.V., Caporaso L., Cavallo L., Van Hecke K., Nahra F., Cazin C.S.J., Nolan S.P. A green route to platinum *N*-heterocyclic carbene complexes: mechanism and expanded scope // *Dalton Trans.* – 2022. – T. 51. C. 6204–6211.
148. Hoi K.H., Coggan J.A., Organ M.G. Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}: An effective catalyst for the preparation of triaryl amines // *Chem. Eur. J.* – 2019. – T. 19, № 3. C. 843–845.
149. 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 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – T. 53, № 12. C. 3223–3226.
150. Sharif S., Rucker R.P., Chandrasoma N., Mitchell D., Rodriguez M.J., Froese R.D.J., Organ M.G. Selective monoarylation of primary amines using the Pd-PEPPSI-IPent^{Cl} precatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – T. 54, № 33. C. 9507–9511.
151. Sharif S., Mitchell D., Rodriguez M.J., Farmer J.L., Organ M.G. *N*-Heteroarylation of optically pure α -amino esters using the Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}-o-picoline pre-catalyst // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22, № 42. C. 14860–14863.

-
152. Khadra A., Mayer S., Mitchell D., Rodriguez M.J., Organ M.G. A general protocol for the broad-spectrum cross-coupling of nonactivated sterically hindered 1° and 2° amines // *Organometallics*. – 2017. – T. 36, № 18. C. 3573–3577.
153. Khadra A., Mayer S., Organ M.G. Pd-PEPPSI-IPent^{Cl}: a useful catalyst for the coupling of 2-aminopyridine derivatives // *Chem. Eur. J.* – 2017. – T. 23, № 13. C. 3206–3212.
154. Semeniuchenko V., Braje W.M., Organ M.G. Sodium butylated hydroxytoluene: a functional group tolerant, eco-friendly base for solvent-free, Pd-catalysed amination // *Chem. Eur. J.* – 2021. – T. 27, № 49. C. 12535–12539.
155. Semeniuchenko V., Sharif S., Day J., Chandrasoma N., Pietro W.J., Manthorpe J., Braje W.M., Organ M.G. (DiMeIHept^{Cl})Pd: a low-load catalyst for solvent-free (melt) amination // *J. Org. Chem.* – 2021. – T. 86, № 15. C. 10343–10359.
156. Sather A.C., Martinot T.A. Data-rich experimentation enables palladium-catalyzed couplings of piperidines and five-membered (hetero)aromatic electrophiles // *Org. Process Res. Dev.* – 2019. – T. 23, № 8. C. 1725–1739.
157. Sharif S., Rodriguez M.J., Lu Y., Kopach M.E., Mitchell D., Hunter H.N., Organ M.G. Sodium butylated hydroxytoluene (NaBHT) as a new and efficient hydride source for Pd-catalysed reduction reactions // *Chem. Eur. J.* – 2019. – T. 25, № 57. C. 13099–13103.
158. Chen Y., Faver J.C., Ku A.F., Miklossy G., Riehle K., Bohren K.M., Ucisik M.N., Matzuk M.M., Yu Z., Simmons N. C-N coupling of DNA-conjugated (hetero)aryl bromides and chlorides for DNA-encoded chemical library synthesis // *Bioconjugate Chem.* – 2020. – T. 31, № 3. C. 770–780.
159. Atwater B., Chandrasoma N., Mitchell D., Rodriguez M.J., Pompeo M., Froese R.D.J., Organ M.G. The selective cross-coupling of secondary alkyl zinc reagents to five-membered-ring heterocycles using Pd-PEPPSI-IHept^{Cl} // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – T. 54, № 33. C. 9502–9506.
160. Atwater B., Chandrasoma N., Mitchell D., Rodriguez M.J., Organ M.G. Pd-PEPPSI-IHept^{Cl}: a general-purpose, highly reactive catalyst for the selective coupling of secondary alkyl organozincs // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22, № 41. C. 14531–14534.
161. 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 // *Chem. Eur. J.* – 2013. – T. 19, № 8. C. 2749–2756.
162. 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 // *Chem. Eur. J.* – 2014. – T. 20, № 48. C. 15790–15798.

163. Albrecht M., Lindner M.M. Cleavage of unreactive bonds with pincer metal complexes // Dalton Trans. – 2011. – T. 40. C. 8733–8744.
164. Sharif S., Day J., Hunter H.N., Lu Y., Mitchell D., Rodriguez M.J., Organ M.G. Cross-coupling of primary amides to aryl and heteroaryl partners using (DiMeIHept^{Cl})Pd promoted by trialkylboranes or B(C₆F₅)₃ // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – T. 139, № 51. C. 18436–18439.
165. Sinha N., Champagne P.A., Rodriguez M.J., Lu Y., Kopach M.E., Mitchell D., Organ M.G. One-pot sequential Kumada–Tamao–Corriu couplings of (hetero)aryl polyhalides in the presence of grignard-sensitive functional groups using Pd-PEPPSI-IPent^{Cl} // Chem. Eur. J. – 2019. – T. 25, № 26. C. 6508–6512.
166. Lombardi C., Rucker R.P., Froese R.D.J., Sharif S., Champagne P.A., Organ M.G. Rate and computational studies for Pd-NHC-catalyzed amination with primary alkylamines and secondary anilines: rationalizing selectivity for monoarylation versus diarylation with NHC ligands // Chem. Eur. J. – 2019. – T. 25, № 62. C. 14223–14229.
167. Sinha N., Heijnen D., Feringa B.L., Organ M.G. Murahashi cross-coupling at –78°C: a one-pot procedure for sequential C–C/C–C, C–C/C–N, and C–C/C–S cross-coupling of bromo-chloro-arenes // Chem. Eur. J. – 2019. – T. 25, № 39. C. 9180–9184.
168. Barnett C., Harper J.B., Cole M.L. Correlating electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes with structure, and the implications of using different probes // ChemistrySelect. – 2022. – T. 7, № 2. C. e202104348.
169. Furfari S.K., Gyton M.R., Twycross D., Cole M.L. Air stable NHCs: a study of stereoelectronics and metallorganic catalytic activity // Chem. Commun. – 2015. – T. 51. C. 74–76.
170. Lillo V., Mata J., Ramírez J., Peris E., Fernandez E. Catalytic diboration of unsaturated molecules with platinum(0)-NHC: selective synthesis of 1,2-dihydroxysulfones // Organometallics. – 2006. – T. 25, № 24. C. 5829–5831.
171. Lillo V., Mata J.A., Segarra A.M., Peris E., Fernandez E. The active role of NHC ligands in platinum-mediated tandem hydroboration-cross coupling reactions // Chem. Commun. – 2007. – C. 2184–2186.
172. Rzhavskiy S.A., Topchiy M.A., Lyssenko K.A., Philippova A.N., Belaya M.A., Ageshina A.A., Bermeshev M.V., Nechaev M.S., Asachenko A.F. New expanded-ring NHC platinum(0) complexes: Synthesis, structure and highly efficient diboration of terminal alkenes // J. Organomet. Chem. – 2020. – T. 912. C. 121140.
173. Felten S., Marshall S.F., Groom A.J., Vanderlinden R.T., Stolley R.M., Louie J. Synthesis and characterization of [(NHC)Ni(styrene)₂] complexes: isolation of monocarbene nickel complexes and benchmarking of %V_{bur} in (NHC)Ni- π systems // Organometallics. – 2018. – T. 37, № 21. C. 3687–3697.

174. Huang J., Ho C. [(NHC)Ni^{II}H]-Catalyzed cross-hydroalkenylation of cyclopropenes with alkynes: cyclopentadiene synthesis by [(NHC)Ni^{II}]-assisted C–C rearrangement // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – T. 58, № 17. C. 5702–5706.
175. Gusev D.G. Electronic and steric parameters of 76 *N*-heterocyclic carbenes in Ni(CO)₃(NHC) // *Organometallics*. – 2009. – T. 28, № 22. C. 6458–6461.
176. Luca O.R., Thompson B.A., Takase M.K., Crabtree R.H. Synthesis and electrochemistry of a series of cyclopentadienyl Ni *N*-heterocyclic carbene compounds // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – T. 730. C. 79–83.
177. Junquera L.B., Fernández F.E., Puerta M.C., Valerga P. Nickel(II) *N*-heterocyclic carbene complexes: versatile catalysts for C–C, C–S and C–N coupling reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – T. 2017, № 19. C. 2547–2556.
178. Fürstner A., Ackermann L., Gabor B., Goddard R., Lehmann C.W., Mynott R., Stelzer F., Thiel O.R. Comparative investigation of ruthenium-based metathesis catalysts bearing *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands // *Chem. Eur. J.* – 2001. – T. 7, № 15. C. 3236–3253.
179. Peeck L.H., Plenio H. Synthesis and RCM activity of [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(3-phenylindenylid-1-ene)] complexes // *Organometallics*. – 2010. – T. 29, № 12. C. 2761–2766.
180. Sauvage X., Borguet Y., Noels A.F., Delaude L., Demonceau A. Homobimetallic ruthenium-*N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization, and catalytic applications // *Adv. Synth. Catal.* – 2007. – T. 349, № 1–2. C. 255–265.
181. Borguet Y., Delaude L., Demonceau A. Homobimetallic ethylene- and vinylidene-ruthenium complexes for ATRP // *ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.* – 2012. – T. 1100. C. 115–132.
182. Dahcheh F., Stephan D.W. Reactions of ruthenium hydrides with ethyl-vinyl sulfide // *Dalton Trans.* – 2014. – T. 43. C. 3501–3507.
183. Wolf S., Plenio H. Facile synthesis of [(NHC)(NHC_{ewg})RuCl₂(CHPh)] complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – T. 695, № 22. C. 2418–2422.
184. Kolmer A., Kaltschnee L., Schmidts V., Peeck L.H., Plenio H., Thiele C.M. The influence of electronic modifications on rotational barriers of bis-NHC-complexes as observed by dynamic NMR spectroscopy // *Magn. Reson. Chem.* – 2013. – T. 51, № 11. C. 695–700.
185. Wang T., Prankevicius C., Lund C.L., Sgro M.J., Stephan D.W. Ruthenium carbene–diether ligand complexes: catalysts for hydrogenation of olefins // *Organometallics*. – 2013. – T. 32, № 7. C. 2168–2177.
186. Fernández F.E., Puerta M.C., Valerga P. Ruthenium(II) picolyl-NHC complexes: Synthesis, characterization, and catalytic activity in amine *N*-alkylation and transfer hydrogenation reactions // *Organometallics*. – 2012. – T. 31, № 19. C. 6868–6879.

187. Ventura-Espinosa D., Marzá-Beltrán A., Mata J.A. Catalytic hydrogen production by ruthenium complexes from the conversion of primary amines to nitriles: potential application as a liquid organic hydrogen carrier // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22, № 49. C. 17758–17766.
188. Savka R.D., Plenio H. A hexahydro-*s*-indacene based NHC ligand for olefin metathesis catalysts // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – T. 710. C. 68–74.
189. Viciano M., Mas-Marzá E., Sanaú M., Peris E. Synthesis and reactivity of new complexes of rhodium and iridium with bis(dichloroimidazolylidene) ligands. Electronic and catalytic implications of the introduction of the chloro substituents in the NHC rings // *Organometallics.* – 2006. – T. 25, № 12. C. 3063–3069.
190. Bittermann A., Härter P., Herdtweck E., Hoffmann S.D., Herrmann W.A. Acceptor substituted *N*-heterocyclic carbenes and their Rh(I) complexes: synthesis, structure and properties // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – T. 693, № 12. C. 2079–2090.
191. Guillet S.G., Ibni Hashim I., Beliš M., Van Hecke K., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Mechanistic Insights into the synthesis of [Rh(acac)(CO)(NHC)] (NHC=*N*-heterocyclic carbene) complexes using a weak base // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2023. – T. 26, № 24. C. e202300327.
192. Ahmed M., Buch C., Routaboul L., Jackstell R., Klein H., Spannenberg A., Beller M. Hydroaminomethylation with novel rhodium-carbene complexes: an efficient catalytic approach to pharmaceuticals // *Chem. Eur. J.* – 2007. – T. 13, № 5. C. 1594–1601.
193. Coelho J.A.S., Trindade A.F., Wanke R., Rocha B.G.M., Veiros L.F., Gois P.M.P., Pombeiro A.J.L., Afonso C.A.M. *N*-heterocyclic carbene dirhodium(II) complexes as catalysts for allylic and benzylic oxidations // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – T. 8. C. 1471–1478.
194. Trindade A.F., André V., Duarte M.T., Veiros L.F., Gois P.M.P., Afonso C.A.M. Selective arylation of aldehydes with di-rhodium(II)/NHC catalysts // *Tetrahedron.* – 2010. – T. 66, № 44. C. 8494–8502.
195. Srebro M., Michalak A. Theoretical analysis of bonding in *N*-heterocyclic carbene-rhodium complexes // *Inorg. Chem.* – 2009. – T. 48, № 12. C. 5361–5369.
196. Bittermann A., Baskakov D., Herrmann W.A. Carbene complexes made easily: Decomposition of reissert compounds and further synthetic approaches // *Organometallics.* – 2009. – T. 28, № 17. C. 5107–5111.
197. Wolf S., Plenio H. On the ethenolysis of natural rubber and squalene // *Green Chem.* – 2011. – T. 13. C. 2008–2012.
198. Schwedtmann K., Schoemaker R., Hennersdorf F., Bauzá A., Frontera A., Weiss R., Weigand J.J. Cationic 5-phosphonio-substituted *N*-heterocyclic carbenes // *Dalton Trans.* – 2016. – T. 45. C. 11384–11396.

199. Vicent C., Viciano M., Mas-Marzá E., Sanaú M., Peris E. Electrospray ionization mass spectrometry studies on the mechanism of hydrosilylation of terminal alkynes using an *N*-heterocyclic carbene complex of iridium, allow detection/characterization of all reaction intermediates // *Organometallics*. – 2006. – T. 25, № 15. C. 3713–3720.
200. Corberán R., Sanaú M., Peris E. “Cp*Ir(III)” complexes with hemicleaveable ligands of the type *N*-alkenyl imidazolin-2-ylidene. Reactivity and catalytic properties // *Organometallics*. – 2007. – T. 26, № 14. C. 3492–3498.
201. Corberán R., Peris E. An unusual example of base-free catalyzed reduction of C=O and C=NR bonds by transfer hydrogenation and some useful implications // *Organometallics*. – 2008. – T. 27, № 8. C. 1954–1958.
202. Zanardi A., Peris E., Mata J.A. Alkenyl-functionalized NHC iridium-based catalysts for hydrosilylation // *New J. Chem.* – 2008. – T. 32. C. 120–126.
203. Gülcemal S., Gülcemal D., Whitehead G.F.S., Xiao J. Acceptorless dehydrogenative oxidation of secondary alcohols catalysed by Cp*Ir^{III}–NHC complexes // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22, № 30. C. 10513–10522.
204. Aznarez F., Gao W., Lin Y., Hahn F.E., Jin G. Preparation of polynuclear NHC complexes by post-synthetic modification of half-sandwich rhodium and iridium complexes bearing C-azolato ligands // *Dalton Trans.* – 2018. – T. 47, № 28. C. 9442–9452.
205. Bayat M., Sedghi A., Ebrahimkhani L., Sabounchei S.J. *N*-Heterocyclic carbene or phosphorus ylide: which one forms a stronger bond with group 11 metals? A theoretical study // *Dalton Trans.* – 2017. – T. 46, № 1. C. 207–220.
206. Beillard A., Quintin F., Gatignol J., Retailleau P., Renaud J., Gaillard S., Métro T., Lamaty F., Bantreil X. Solving the challenging synthesis of highly cytotoxic silver complexes bearing sterically hindered NHC ligands with mechanochemistry // *Dalton Trans.* – 2020. – T. 49, № 36. C. 12592–12598.
207. Panzner M.J., Deeraksa A., Smith A., Wright B.D., Hindi K.M., Kascatan-Nebioglu A., Torres A.G., Judy B.M., Hovis C.E., Hilliard J.K., Mallett R.J., Cope E., Estes D.M., Cannon C.L., Leid J.G., Youngs W.J. Synthesis and in vitro efficacy studies of silver carbene complexes on biosafety level 3 bacteria // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – T. 13, № 2009. C. 1739–1745.
208. Hindi K.M., Siciliano T.J., Durmus S., Panzner M.J., Medvetz D.A., Reddy D.V., Hogue L.A., Hovis C.E., Hilliard J.K., Mallet R.J., Tessier C.A., Cannon C.L., Youngs W.J. Synthesis, stability, and antimicrobial studies of electronically tuned silver acetate *N*-heterocyclic carbenes // *J. Med. Chem.* – 2008. – T. 51, № 6. C. 1577–1583.

209. Lim Y.H., Tiemann K.M., Heo G.S., Wagers P.O., Rezenom Y. H., Zhang S., Zhang F., Youngs W.J., Hunstad D.A., Wooley K.L. Preparation and in vitro antimicrobial activity of silver-bearing degradable polymeric nanoparticles of polyphosphoester-block-poly(L-lactide) // *ACS Nano*. – 2015. – T. 9, № 2. C. 1995–2008.
210. Hindi K.M., Ditto A.J., Panzner M.J., Medvetz D.A., Han D.S., Hovis C.E., Hilliard J.K., Taylor J.B., Yun Y.H., Cannon C.L., Youngs W.J. The antimicrobial efficacy of sustained release silver-carbene complex-loaded L-tyrosine polyphosphate nanoparticles characterization, in vitro and in vivo studies // *Biomater*. – 2009. – T. 30, № 22. C. 3771–3779.
211. Mottais A., Berchel M., Le Gall T., Sibiril Y., D'Arbonneau F., Laurent V., Jaffrès P., Montier T. Antibacterial and transfection activities of nebulized formulations incorporating long n-alkyl chain silver *N*-heterocyclic carbene complexes // *Int. J. Pharm.* – 2019. – T. 567. C. 118500.
212. Patil S., Deally A., Gleeson B., Müller-Bunz H., Paradisi F., Tacke M. Synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies of symmetrically and non-symmetrically benzyl- or *p*-cyanobenzyl-substituted *N*-Heterocyclic carbene-silver complexes // *Appl. Organomet. Chem.* – 2010. – T. 24, № 11. C. 781–793.
213. Gaillard S., Slawin A.M.Z., Bonura A.T., Stevens E.D., Nolan S.P. Synthetic and structural studies of [AuCl₃(NHC)] complexes // *Organometallics*. – 2010. – T. 29, № 2. C. 394–402.
214. Gómez-Suárez A., Oonishi Y., Meiries S., Nolan S.P. [{Au(NHC)}₂(μ-OH)][BF₄]: silver-free and acid-free catalysts for water-inclusive gold-mediated organic transformations // *Organometallics*. T. 32, № 4. C. 1106–1111.
215. Patrick S.R., Gómez-Suárez A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. New [Au(NHC)(OH)] complexes for silver-free protocols // *Organometallics*. – 2014. – T. 33, № 1. C. 421–424.
216. Gómez-Suárez A., Gasperini D., Vummaleti S.V.C., Poater A., Cavallo L., Nolan S.P. Highly efficient and eco-friendly gold-catalyzed synthesis of homoallylic ketones // *ACS Catal.* – 2014. – T. 4, № 8. C. 2701–2705.
217. Nahra F., Patrick S.R., Bello D., Brill M., Obled A., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., O'Hagan D., Nolan S.P. Hydrofluorination of alkynes catalysed by gold bifluorides // *ChemCatChem* 7 (2) (2015) 240–244.
218. Gasperini D., Collado A., Gómez-Suárez A., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. Gold-acetonyl complexes: from side-products to valuable synthons // *Chem. Eur. J.* – 2015. – T. 21, № 14. C. 5403–5412.
219. Veenboer R.M.P., Gasperini D., Nahra F., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Expedient syntheses of neutral and cationic Au(I)-NHC complexes // *Organometallics*. – 2017. – T. 36, № 18. C. 3645–3653.

220. Veenboer R.M.P., Collado A., Dupuy S., Lebl T., Falivene L., Cavallo L., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Inner-sphere versus outer-sphere coordination of BF_4^- in a NHC-gold(I) complex // *Organometallics*. – 2017. – T. 36, № 15. C. 2861–2869.
221. Gasperini D., Greenhalgh M.D., Imad R., Siddiqui S., Malik A., Arshad F., Iqbal Choudhary M., Al-Majid A.M., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Nolan S.P., Smith A.D. Chiral Au^{I} - and Au^{III} -isothiourea complexes: synthesis, characterization and application // *Chem. Eur. J.* – 2019. – T. 25, № 4. C. 1064–1075.
222. Zinser C.M., Nahra F., Falivene L., Brill M., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Cavallo L., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Synthesis and reactivity of $[\text{Au}(\text{NHC})(\text{Bpin})]$ complexes // *Chem. Commun.* – 2019. – T. 55, № 47. C. 6799–6802.
223. Azofra L.M., Veenboer R.M.P., Falivene L., Vummaleti S.V.C., Poater A., Nolan S.P., Cavallo L. Quantifying electronic similarities between NHC-gold(I) complexes and their isolobal imidazolium precursors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – T. 21, № 28. C. 15615–15622.
224. Tzouras N.V., Saab M., Janssens W., Cauwenbergh T., Van Hecke K., Nahra F., Nolan S.P. Simple synthetic routes to *N*-Heterocyclic Carbene Gold(I)–Aryl Complexes: Expanded Scope and Reactivity // *Chem. Eur. J.* – 2020. – T. 26, № 24. C. 5541–5551.
225. Vanden Broeck S.M.P., Nelson D.J., Collado A., Falivene L., Cavallo L., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Van Hecke K., Nahra F., Cazin C.S.J., Nolan S.P. Synthesis of gold(I)–trifluoromethyl complexes and their role in generating spectroscopic evidence for a gold(I)–difluorocarbene species // *Chem. Eur. J.* – 2021. – T. 27, № 33. C. 8461–8467.
226. Tzouras N.V., Martynova E.A., Ma X., Scattolin T., Hupp B., Busen H., Saab M., Zhang Z., Falivene L., Pisanò G., Van Hecke K., Cavallo L., Cazin C.S.J., Steffen A., Nolan S.P. Simple synthetic routes to carbene-M-amido ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) complexes for luminescence and photocatalysis applications // *Chem. Eur. J.* – 2021. – T. 27, № 46. C. 11904–11911.
227. Michalska M., Grela K. Simple and mild synthesis of indoles via hydroamination reaction catalysed by NHC-gold complexes: looking for optimized conditions // *Synlett.* – 2016. – T. 27, № 4. C. 599–603.
228. Akana J.A., Bhattacharyya K.X., Müller P., Sadighi J.P. Reversible C-F bond formation and the Au-catalyzed hydrofluorination of alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – T. 129, № 25. C. 7736–7737.
229. Cisnetti F., Gautier A. Metal/*N*-heterocyclic carbene complexes: opportunities for the development of anticancer metallodrugs // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – T. 52, № 46. C. 11976–11978.
230. Seki T., Feng C., Kashiya K., Sakamoto S., Takasaki Y., Sasaki T., Takamizawa S., Ito H. Photoluminescent ferroelastic molecular crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – T. 59, № 23. C. 8839–8843.

231. Majhi P.K., Schnakenburg G., Arduengo A.J., Streubel R. Backbone phosphonamide-functionalized imidazol-2-ylidene complexes // *Aust. J. Chem.* – 2016. – T. 69, № 10. C. 1186–1192.
232. Pelz S., Mohr F. “Oxide route” for the preparation of mercury(II) N-heterocyclic carbene complexes // *Organometallics*. – 2011. – T. 30, № 3. C. 383–385.
233. Schuh E., Pflüger C., Citta A., Folda A., Rigobello M.P., Bindoli A., Casini A., Mohr F. Gold(I) carbene complexes causing thioredoxin 1 and thioredoxin 2 oxidation as potential anticancer agents // *J. Med. Chem.* – 2012. – T. 55, № 11. C. 5518–5528.
234. Schuh E., Werner S., Otte D., Monkowius U., Mohr F. A Neutral, Carbene-stabilized gold(III) triazide // *Organometallics*. – 2016. – T. 35, № 20. C. 3448–3451.
235. Klauke K., Werner S., Mohr F. Ethynyl complexes of gold(I) formed by transmetallation using tin(IV) or silicon(IV) compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – T. 2018, № 8. C. 1053–1056.
236. Siciliano T.J., Deblock M.C., Hindi K.M., Durmus S., Panzner M.J., Tessier C.A., Youngs W.J. Synthesis and anticancer properties of gold(I) and silver(I) N-heterocyclic carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – T. 696, № 5. C. 1066–1071.
237. Levchenko V., Glessi C., Øien-Ødegaard S., Tilset M. Organometallic chemistry in aqua regia: metal and ligand based oxidations of (NHC)AuCl complexes // *Dalton Trans.*, - 2020. – T. 49. C. 3473–3479.
238. Cheng L., Islam S.M., Mankad N.P. Synthesis of allylic alcohols via Cu-catalyzed hydrocarbonylative coupling of alkynes with alkyl halides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – T. 140, № 3. C. 1159–1164.
239. Zhao S., Mankad N.P. Synergistic copper-catalyzed reductive aminocarbonylation of alkyl iodides with nitroarenes // *Org. Lett.* – 2019. – T. 21, № 24. C. 10106–10110.
240. Cheng L., Mankad N.P. Copper-catalyzed borocarbonylative coupling of internal alkynes with unactivated alkyl halides: modular synthesis of tetrasubstituted β -borylenones // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – T. 57, № 32. C. 10328–10332.
241. Pye D.R., Cheng L., Mankad N.P. Cu/Mn bimetallic catalysis enables carbonylative Suzuki-Miyaura coupling with unactivated alkyl electrophiles // *Chem. Sci.* – 2017. – T. 8, № 7. C. 4750–4755.
242. Tsushima T., Tanaka H., Nakanishi K., Nakamoto M., Yoshida H. Origins of internal regioselectivity in copper-catalyzed borylation of terminal alkynes // *ACS Catal.* – 2021. – T. 11, № 23. C. 14381–14387.
243. Yoshida H., Hayashi Y., Ito Y., Takaki K. Inverse regioselectivity in the silylstannylation of alkynes and allenes: copper-catalyzed three-component coupling with a silylborane and a tin alkoxide // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51, № 46. C. 9440–9442.
244. Semba K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Y. Copper-catalyzed highly regio- and stereoselective directed hydroboration of unsymmetrical internal alkynes: Controlling regioselectivity by choice of catalytic species // *Chem. Eur. J.* – 2012. – T. 18, № 14. C. 4179–4184.

245. Elie M., Mahoro G.U., Duverger E., Renaud J.L., Daniellou R., Gaillard S. Cytotoxicity of cationic NHC copper(I) complexes coordinated to 2,2'-bis-pyridyl ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – T. 893. C. 21–31.
246. Topchiy M.A., Ageshina A.A., Griбанov P.S., Masoud S.M., Akmalov T.R., Nefedov S.E., Osipov S.N., Nechaev M.S., Asachenko A.F. Azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) in alkane solvents catalyzed by fluorinated NHC copper(I) complex // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – T. 2019, № 5. C. 1016–1020.
247. Elie M., Sguerra F., Di Meo F., Weber M.D., Marion R., Grimault A., Lohier J., Stallivieri A., Brosseau A., Pansu R.B., Renaud J., Linares M., Hamel M., Costa R.D., Gaillard S. Designing NHC-copper(I) dipyridylamine complexes for blue light-emitting electrochemical cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces* // - 2016. – T. 8, № 23. C. 14678–14691.
248. Sakae R., Hirano K., Miura M. Ligand-controlled regiodivergent Cu-catalyzed aminoboration of unactivated terminal alkenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137, № 20. C. 6460–6463.
249. Tani Y., Kuga K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Y. Copper-catalyzed C-C bond-forming transformation of CO₂ to alcohol oxidation level: Selective synthesis of homoallylic alcohols from allenes, CO₂, and hydrosilanes // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51, № 65. C. 13020–13023.
250. Semba K., Fujihara T., Xu T., Terao J., Tsuji Y. Copper-catalyzed highly selective semihydrogenation of non-polar carbon-carbon multiple bonds using a silane and an alcohol // *Adv. Synth. Catal.* – 2012. – T. 354, № 8. C. 1542–1550.
251. Fujihara T., Xu T., Semba K., Terao J., Tsuji Y. Copper-catalyzed hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide and hydrosilanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – T. 50, № 2. C. 523–527.
252. Zhao Y., Liu Y., Zhuo S. Reaction mechanism and regioselectivity of Cu(I)-catalyzed hydrocarboxylation of 1-phenyl-propyne with carbon dioxide // *Acta Phys. Chim. Sin.* – 2015. – T. 31, № 2. C. 237–244.
253. Shieh M., Liu Y., Li Y., Lin C.N., Wang C.C. Functionalized NHC-incorporated Te–Fe–Cu clusters: facile synthesis, electrochemistry, and catalytic reaction // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – T. 867. C. 161–169.
254. García-López D., Pavlovic L., Hopmann K.H. To bind or not to bind: mechanistic insights into C-CO₂ bond formation with late transition metals // *Organometallics*. – 2020. – T. 39, № 8. C. 1339–1347.
255. Semba K., Shinomiya M., Fujihara T., Terao J., Tsuji Y. Highly selective copper-catalyzed hydroboration of allenes and 1,3-dienes // *Chem. Eur. J.* – 2013. – T. 19, № 22. C. 7125–7132.
256. Novikov M.A., Bobrova A.Yu., Mezentsev I.A., Medvedev M.G., Tomilov Y.V. (2-Fluoroallyl)boration of ketones with (2-fluoroallyl)boronates // *J. Org. Chem.* – 2020. – T. 85, № 10. C. 6295–6308.

257. Zhang S., Warren T.H. Three coordinate models for the binuclear Cu_A electron-transfer site // Chem. Sci. – 2013. – T. 4, № 4. C. 1786–1792.
258. Shieh M., Liu Y., Wang C., Jian S., Lin C., Chen Y., Huang C. A comparative study on NHC-functionalized ternary Se/Te-Fe-Cu compounds: synthesis, catalysis, and the effect of chalcogens // New J. Chem. – 2019. – T. 43, № 30. C. 11832–11843.
259. Cai X., Ma T., Ding D., Wang Z., Li M., Chen S., Ma Z., Teng S., Du Y., Zhang T., Xu C. Investigation on the photophysical properties of Cu(I) complexes supported by *N*-heterocyclic carbene ligands with electron-donating/withdrawing groups on imidazolylidene unit // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2021. – T. 647, № 12. C. 1277–1283.
260. Barnett C., Cole M.L., Harper J.B. A dual NMR probe approach to understanding the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes // Chemistry–Methods. – 2021. – T. 1, № 8. C. 374–381.
261. Nguyen V.H., Dinh T.H.N., Dang T.T. Platinum(II), palladium(II) and gold(I) benzimidazolin-2-ylidene as potential probes for determination of *N*-heterocyclic carbene donor strengths and steric bulks by DFT calculations // J. Chem. Sci. – 2020. – T. 132, № 1. C. 80.
262. Avinash I., Gupta V., Karthik V., Anantharaman G. A straightforward synthesis of 4,5-dihalofunctionalized imidazol-2-ylidene/imidazolyl-metal complexes from trihaloimidazolium salts/imidazoles: Structure and catalytic studies // J. Organomet. Chem. – 2017. – T. 851. C. 104–114.
263. Volpe A., Natali M., Graiff C., Sartorel A., Tubaro C., Bonchio M. Novel iridium complexes with *N*-heterocyclic dicarbene ligands in light-driven water oxidation catalysis: photon management, ligand effect and catalyst evolution // Dalton Trans. – 2020. – T. 49, № 8. C. 2696–2705.
264. York J.T. Determining the impact of ligand and alkene substituents on bonding in gold(I)-alkene complexes supported by *N*-heterocyclic carbenes: a computational study // J. Phys. Chem. A. – 2016. – T. 120, № 30. C. 6064–6075.
265. Büssing R., Ott I., Jones P.G. Crystal structures of the gold NHC complex bis-(4-bromo-1,3-diethyl-imidazol-2-yl-idene)gold(I) iodide and its 1:1 adduct with trans-bis-(4-bromo-1,3-diethyl-imidazol-2-yl-idene)di-iodido-gold(III) iodide // Acta Cryst. – 2021. – T. E77. C. 1249–1252.
266. Schmidt C., Karge B., Misgeld R., Prokop A., Franke R., Brönstrup M., Ott I. Gold(I) NHC complexes: antiproliferative activity, cellular uptake, inhibition of mammalian and bacterial thioredoxin reductases, and gram-positive directed antibacterial effects // Chem. Eur. J. – 2017. – T. 23, № 8. C. 1869–1880.
267. Baier H., Kelling A., Holdt H. PEPPSI-effect on Suzuki-Miyaura reactions using 4,5-dicyano-1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene-palladium complexes: a comparison between trans-ligands // Eur. J. Inorg. Chem. – 2015. – T. 2015, № 11. C. 1950–1957.

268. Baier H., Metzner P., Körzdörfer T., Kelling A., Holdt H. Efficient palladium(II) precatalysts bearing 4,5-dicyanoimidazol-2-ylidene for the Mizoroki-Heck reaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – T. 2014. № 18. C. 2952–2960.
269. Baier H., Kelling A., Schilde U., Holdt H. Investigation of the catalytic activity of a 2-phenylidenepyridine palladium(II) complex bearing 4,5-dicyano-1,3-bis(mesityl)imidazol-2-ylidene in the Mizoroki-Heck reaction // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2016. – T. 642. C. 140–147.
270. Baier H., Kelling A., Jackstell R., Holdt H. Rhodium(I) and silver(I) complexes of 4,5-dicyano-1,3-dimesityl- and 4,5-dicyano-1,3-dineopentylimidazol-2-ylidene // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – T. 639, № 10. C. 1731–1739.
271. Khramov D.M., Lynch V.M., Bielawski C.W. *N*-heterocyclic carbene - transition metal complexes: spectroscopic and crystallographic analyses of π -back-bonding interactions // *Organometallics*. – 2007. – T. 26, № 24. C. 6042–6049.
272. Braun M., Frank W., Reiss G.J., Ganter C., An *N*-heterocyclic carbene ligand with an oxalamide backbone // *Organometallics*. – 2010. – T. 29, № 20. C. 4418–4420.
273. Zou W., Pang W., Chen C. Redox control in palladium catalyzed norbornene and alkyne polymerization // *Inorg. Chem. Front.* – 2017. – T. 4, № 5. C. 795–800.
274. Tennyson A.G., Ono R.J., Hudnall T.W., Khramov D.M., Er J.A.V., Kamplain J.W., Lynch V.M., Sessler J.L., Bielawski C.W. Quinobis(imidazolylidene): synthesis and study of an electron-configurable bis(*N*-heterocyclic carbene) and its bimetallic complexes // *Chem. Eur. J.* – 2010. – T. 16, № 1. C. 304–315.
275. Sanderson M.D., Kamplain J.W., Bielawski C.W. Quinone-annulated *N*-heterocyclic carbene-transition-metal complexes: observation of π -backbonding using FT-IR spectroscopy and cyclic voltammetry // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – T. 128, № 51. C. 16514–16515.
276. Knapp A.R., Panzner M.J., Medvetz D.A., Wright B.D., Tessier C.A., Youngs W.J. Synthesis and antimicrobial studies of silver *N*-heterocyclic carbene complexes bearing a methyl benzoate substituent // *Inorganica Chim. Acta*. – 2010. – T. 364, № 1. C. 125–131.
277. Selvakumar J., Miles M.H., Grossie D.A., Arumugam K. Synthesis and molecular structure of biologically significant bis(1,3-dimesityl-4,5-naphthoquinoimidazol-2-ylidene)gold(I) complexes with chloride and dichloridoaurate counter-ions // *Acta Cryst.* – 2019. – T. C75. C. 462–468.
278. César V., Mallardo V., Nano A., Dahm G., Lugan N., Lavigne G., Bellemin-Laponnaz S. IMes-acac: Hybrid combination of diaminocarbene and acetylacetonato sub-units into a new anionic ambidentate NHC ligand // *Chem. Commun.* – 2015. – T. 51, № 25. C. 5271–5274.

279. Bonfiglio A., Pallova L., César V., Gourlaouen C., Bellemin-Lapponnaz S., Daniel C., Polo F., Mauro M. Phosphorescent cationic heterodinuclear Ir^{III}/M^I complexes (M=Cu^I, Au^I) with a hybrid janus-type *N*-heterocyclic carbene bridge // *Chem. Eur. J.* – 2020. – T. 26, № 51. C. 11751–11766.
280. Hara K., Kanamori Y., Sawamura M. Ring carbon functionalization of *N*-heterocyclic carbene ligand with ester groups. Electronic effect of ester groups on coordination properties // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – T. 79, № 11. C. 1781–1786.
281. Majhi P.K., Serin S.C., Schnakenburg G., Gates D.P., Streubel R. Mono- and hetero-dinuclear complexes of janus-head NHC ligands possessing backbone phosphinoyl groups: the case of soft and hard metal centers // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – T. 2014, № 29. C. 4975–4983.
282. Schoder F., Plaia U., Metzner R., Sperber W., Beck W., Fehlhammer W.P. [3+2] Cycloadditions of metallo nitrile ylides and metallo nitrile imines with metal carbonyl, thiocarbonyl, and isocyanide complexes: heterodimetallic systems with bridging heterocycles // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – T. 636, № 5. C. 700–709.
283. Przyojski J.A., Arman H.D., Tonzetich Z.J. Complexes of iron(II) and iron(III) containing aryl-substituted *N*-heterocyclic carbene ligands // *Organometallics*. – 2012. – T. 31, № 8. C. 3264–3271.
284. Remya G.S., Suresh C.H. Substituent effect parameters: extending the applications to organometallic chemistry // *ChemPhysChem*. – 2020. – T. 21, № 10. C. 1028–1035.
285. Musso J.V., De Jesus Silva J., Benedikter M.J., Groos J., Frey W., Copéret C. Buchmeiser M.R. Cationic molybdenum oxo alkylidenes stabilized by *N*-heterocyclic carbenes: from molecular systems to efficient supported metathesis catalysts // *Chem. Sci.* – 2022. – T. 13, № 29. C. 8649–8656.
286. Elser I., Benedikter M.J., Schowner R., Frey W., Wang D., Buchmeiser M.R. Molybdenum imido alkylidene *N*-heterocyclic carbene complexes containing pyrrolide ligands: access to catalysts with sterically demanding alkoxides // *Organometallics*. – 2019. – T. 38, № 12. C. 2461–2471.
287. Guermazi R., Specklin D., Gourlaouen C., De Frémont P., Dagorne S. Two-coordinate NHC-supported Zn^{II} organocations: steric and electronic tunability and use in alkyne hydroboration catalysis // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2022. – T. 2022, № 6. C. e202101002.
288. Grieco G., Blacque O. Solution and solid-state structure of the first NHC-substituted rhenium heptahydrides // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – T. 2019, № 34. C. 3810–3819.
289. Chernenko A.Y., Baydikova V.A., Kuttyrev V.V., Astakhov A.V., Minyaev M.E., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Base-Ionizable Anionic NHC Ligands in Pd-catalyzed Reactions of Aryl Chlorides // *ChemCatChem*. – 2024. – T. 16. C. e202301471.
290. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications // *Adv. Mater.* – 2011. – T. 23. C. 2367–2371.