

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Гринева Алина Алексеевна

**МОДИФИКАЦИЯ КООРДИНИРОВАННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ
В КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА: ПРИНЦИП И ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ И ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители: кандидат химических наук Валяев Дмитрий Александрович
доктор химических наук Нефедов Сергей Евгеньевич

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

1.	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
2.1.	Карбены и их комплексы с переходными металлами.....	9
2.2.	Общие представления о химии комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами на основе имидазольных производных.....	12
2.2.1.	Наиболее распространенные способы получения комплексов с N-гетероциклическими карбенами.....	15
2.2.2.	Методы количественной оценки электронодонорных свойств N-гетероциклических карбеновых лигандов.....	16
2.2.3.	Стерические свойства N-гетероциклических карбеновых лигандов и существующие подходы для их сравнения.....	22
2.3.	Мезоионные карбеновые комплексы с имидазольным каркасом.....	24
2.3.1.	Синтез и основные характеристики имидазол-4-илиденовых комплексов переходных металлов.....	24
2.3.2.	Биядерные соединения с имидазол-4,5-диилиденовыми и имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами.....	33
2.4.	Амбидентатные имидазол-2-илидены: синтез и координационная химия.....	43
2.4.1.	Карбеновые производные содержащие нейтральные донорные группы в гетероциклическом кольце.....	43
2.4.2.	Имидазол-2-илидены с анионными функциональными группами.....	50

3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	56
3.1.	Модификация IMes лиганда в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$ и синтез гетерополиметаллических соединений на основе амбидентатного IMes-CO_2^- лиганда.....	56
3.2.	Получение IMes^{F} и $\text{IMes}^{\text{F}2}$ лигандов электрофильным фторированием абнормального карбена в комплексах марганца.....	63
3.3.	Синтез MnZn комплекса с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом и его применение в кросс-сочетании Негиши.....	69
3.4.	Окислительное C–C сочетание анионных имидазол-4-илиденов.....	71
3.5.	Синтез имидазол-2,4-илиденовых комплексов переходных металлов и их применение в гомогенном катализе.....	85
4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	94
5.	ВЫВОДЫ.....	131
6.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Дизайн новых лигандов с заданными свойствами играет ключевую роль в координационной химии. Открытие в 1991 году стабильных N-гетероциклических карбенов (N-Heterocyclic Carbene, NHC) дало мощный толчок к развитию металлоорганической химии, гомогенного катализа и многих смежных химических областей. Комбинация уникальных электронных и стерических свойств NHC, позволяющая эффективно стабилизировать электронно- и координационно-ненасыщенные соединения переходных металлов и элементов главных групп, обусловила повсеместное распространение этих соединений с начала 21 века. Помимо наиболее известного применения NHC в гомогенном катализе, как лигандов в высокоэффективных каталитических системах на основе переходных металлов, так и свободных карбенов в органокатализе, данные соединения активно используются для создания функциональных материалов, в том числе фотоактивных систем (OLED), металлоорганических трехмерных каркасных структур и полимеров, а также для селективной модификации поверхности и в медицине в качестве компонентов для новых анти-бактериальных и анти-раковых препаратов.

Хотя химия NHC интенсивно развивается уже почти 30 лет и внесла свой вклад в три Нобелевские премии (2005, метатезис олефинов; 2007, химия поверхности; 2010, реакции кросс-сочетания), эта область исследования все еще очень далека от своего завершения. Стоит отметить, что самыми изученными и практически значимыми NHC до сих пор остаются их первые представители - имидазол-2-илидены (IAr: IMes, Ar = 2,4,6-триметилфенил; IPr, Ar = 2,6-диизопропилфенил), получаемые депротонированием легко доступных имидазольных солей. Тем не менее, как модификация обычных IAr, подчас самая минимальная, так и дизайн новых структурных типов NHC требует, в первую очередь, разработки эффективных методов синтеза их

предшественников, представляющей зачастую весьма нелегкую задачу для традиционных методов органического синтеза.

Цели работы. Целью диссертационного исследования являлось получение новых ННС лигандов путем модификации имидазол-2-илиденов непосредственно в координационной сфере атома марганца и их дальнейшее использование.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов были выбраны комплексы марганца с имидазол-2-илиденовыми и имидазол-2,4-диилиденовыми ННС лигандами и их производные с другими переходными металлами. В работе были применены современные методы органического и металлорганического синтеза с использованием техники Шленка. Рентгеноструктурные исследования выполнены доктором Н. Люганом (Лаборатория координационной химии Национального Центра Научных Исследований Франции (LCC CNRS, г. Тулуза, Франция), доктором Д. А. Валяевым (LCC CNRS), д.х.н., проф. С. Е. Нефедовым (ИОНХ РАН) и д.х.н., проф. В. Н. Хрустальевым (РУДН). Значительная часть синтетических и физико-химических исследований была выполнена автором на базе LCC CNRS в рамках совместной аспирантуры, финансируемой стипендией Вернадского (Посольство Франции в Москве). Квантово-химические расчеты методом функционала плотности выполнены д.х.н. О. А. Филипповым (ИНЭОС РАН).

Автор выражает глубокую благодарность докторам Н. Люгану и В. Сезару (LCC CNRS), а также к.х.н. М. А. Уваровой (ИОНХ РАН) за помощь в подготовке этой работы.

Научная новизна и практическая значимость исследования. В рамках диссертационного исследования синтезированы новые ННС карбены посредством непосредственной модификации каркаса координированного IMes лиганда по атому C4 в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$, доступном в больших количествах из цимантрена $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ и свободного IMes карбена.

Показано, что этот комплекс может быть депротонирован $n\text{BuLi}$ в мягких условиях с образованием комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом (μIMes), не склонного к характерной для

таких соединений миграции переходного металла с обычного карбенового положения C2 в аномальную позицию C4.

Найдено, что взаимодействие комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с CO_2 с последующим протонированием HCl ведет к образованию продукта $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{COOH}})$, дальнейшие реакции которого с ацетатными комплексами меди и цинка $(1,10\text{-phen})\text{M}(\text{OAc})_2$ приводят к полиметаллическим комплексам M_3Mn_4 на основе нового амбидентатного NHC-карбоксилатного лиганда.

Показано, что последовательное электрофильное фторирование аномального карбена в $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с помощью $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ ведет к образованию марганцевых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{F}1-2})$ с ранее неизвестными моно- и бисфторзамещенными $\text{IMes}^{\text{F}1-2}$ лигандами, которые могут быть легко деметаллированы в соответствующие имидазольные соли $\text{IMes}^{\text{F}1-2}\text{HOTf}$ под действием сильной кислоты.

Обнаружено, что карбен $\text{IMes}^{\text{F}2}$ является более донорным чем его бисхлоро аналог $\text{IMes}^{\text{Cl}2}$. Систематическое экспериментальное и DFT исследование, показало, что эти неожиданные свойства являются следствием слабого π -акцепторного характера $\text{IMes}^{\text{F}2}$ вследствие значительного $+M$ эффекта фторных заместителей, компенсирующего его σ -донорные свойства, наименьшие среди всех известных имидазол-2-илиденов.

Показано, что реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с ZnCl_2 ведет к дикарбеновому комплексу с предполагаемой структурой $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{ZnCl}]$, способному выступать в качестве партнера в катализируемом $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ кросс-сочетании типа Негиши с 2-бромопиридином. Данная реакция представляет собой первый пример арилирования NHC в позиции C4.

Открыт новый тип реакционной способности для аномальных карбенов – окислительное C–C сочетание $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ под действием CuCl_2 или FeCl_3 , приводящее к биядерным комплексам на основе нового бискарбенового лиганда $\text{bis}(\text{IMes})$. Показано, что этот карбен может быть выделен в свободном состоянии и пригоден для селективного получения

гетеробиметаллических комплексов переходных металлов. Выявлено, что $\text{bis}(\text{IMes})$ в свободном и координированном состоянии находится в необычной плоской конформации стабилизированной двумя $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ взаимодействиями, приводящей, в частности, к электронному взаимодействию между двумя атомами металла через карбеновый лиганд наблюдаемому в его $\text{Mn}(\text{I})$ и $\text{Rh}(\text{I})$ комплексах.

Показано, что реакция $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Li}]$ с $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ приводит к биметаллическому дикарбеновому комплексу $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]$. Деметаллирование последнего ведет к образованию катионного комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(a\text{IMes})]\text{OTf}$ с аномальным карбеном $a\text{IMes}$, который далее может быть превращен в соответствующий комплекс $[(\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe})_2(\mu\text{IMes})]\text{OTf}$ координацией второго атома металла по $\text{C}2$ карбеновому атому. Эта синтетическая последовательность представляет собой первый эффективный метод синтеза имидазол-2,4-дилиденовых комплексов переходных металлов непосредственно из широко распространенных карбенов IAg .

Впервые показано, что оба карбеновых фрагмента в анионном дитопическом μIMes лиганде являются заметно более донорными чем соответствующие монокарбены IMes и $a\text{IMes}$. Квантово-механическими расчетами с использованием метода EDA-ETS-NOCV показано, что эти электронные эффекты в имидазол-2,4-дилиденах вызваны одновременным увеличением σ -донирования и уменьшением π -акцепторных свойств вследствие делокализации отрицательного заряда в имидазольном гетероцикле. На примере гидросилилирования карбонильных соединений катализируемого серией катионных $\text{Fe}(\text{II})$ комплексов с IMes , $a\text{IMes}$ и μIMes лигандами наглядно продемонстрировано, что повышенные электронодонорные свойства последних могут приводить к увеличению каталитической активности.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационного исследования были представлены на четырех международных конференциях, в том числе, на коллоквиуме Французского Химического Общества (секция юго-востока Франции, г. Тулуза, 2017 г), 28-ой Международной конференции по металлоорганической химии (г. Флоренция, Италия, 2018 г), Симпозиуме

посвященном выделению первого стабильного карбена (г. Тулуза, Франция, 2018 г) и Международной конференции "Успехи синтеза и комплексообразования" (г. Москва, Россия, 2019 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных работ включая 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и 4 тезисов в сборниках докладов международных конференций.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Карбены и их комплексы с переходными металлами

Карбены представляют собой нейтральные соединения двухвалентного углерода с общей формулой $:CR^1R^2$, атом углерод в которых содержит только шесть валентных электронов. Долгое время эти высокореакционноспособные частицы генерировались только *in situ* для дальнейшего применения в органическом синтезе, в основном в реакциях циклопропанирования [1] и внедрения по C–H связи [2]. Хотя образование простейших карбенов **A** (Схема 1) постулировалось еще с начала XX века [3], долгое время даже спектральная характеристика такого рода соединений оставалась чрезвычайно трудной задачей.

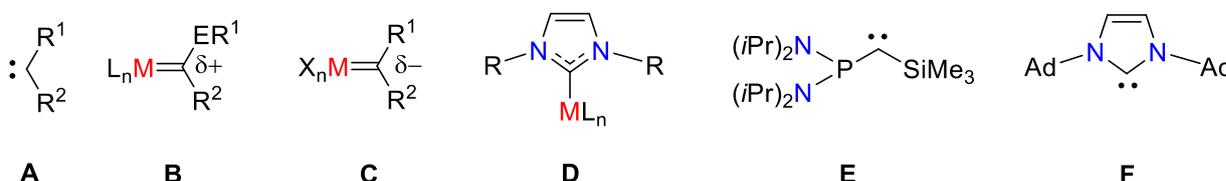


Схема 1

В 1964 г. Фишеру удалось получить первый комплекс **B** (Схема 1), содержащий карбеновый лиганд, продемонстрировав таким образом способность переходного металла эффективно стабилизировать молекулы с малым временем жизни [4]. Образование карбенового фрагмента было достигнуто непосредственной модификацией CO лиганда в координационной сфере переходного металла, путем нуклеофильного присоединения фениллития к $W(CO)_6$ с последующим O-алкилированием σ -ацильного аниона $(CO)_5W=C(Ph)OLi$ с образованием $[(CO)_5W=C(CH_3)OCH_3]$. Этот комплекс стал родоначальником нового класса металлорганических соединений – карбенов Фишера, как правило содержащих атом металла 6–8 группы в низких степенях окисления, π -акцепторные лиганды и гетероатом в α -положении,

обеспечивающий дополнительную электронную стабилизацию. Характерной особенностью таких комплексов является электрофильный характер карбенового атома углерода, что обусловило их широкое применение в стехиометрическом органическом синтезе [5].

Несколько позже в 1974 г. Широком было обнаружено, что α -элиминирование неопентана в σ -алкильном интермедиате $(t\text{BuCH}_2)_5\text{Ta}$ ведет к образованию карбенового комплекса нового типа $[(t\text{BuCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CH}t\text{Bu}] \text{C}$ (Схема 1) [6]. В отличие от карбенов Фишера, эти комплексы, названные впоследствии карбенами Широка, имеют выраженные нуклеофильные свойства карбенового лиганда и обычно характерны для ранних переходных металлов в высоких степенях окисления, стабилизированных сильнодонорными лигандами. Основной областью применения карбенов Широка стала реакция метатезиса олефинов, причем подобные каталитические системы нашли применение, как в лабораторной практике, так и в промышленном органическом синтезе [7].

В 1968 г. Ванцликом и Офеле был независимо открыт еще один класс карбеновых комплексов **D** (Схема 1), в настоящее время известных как N-гетероциклические карбены (N-Heterocyclic Carbenes, NHCs). Ванцликом было обнаружено, что взаимодействие N,N'-дифенилимидазольной соли с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ приводит к образованию NHC комплекса $\text{Hg}(\text{IPh})_2$ [8]. В это же время Офеле показал, что депротонирование $[\text{H}(\text{CO})_5\text{Cr}]^-$ с диметилимидазольным катионом хрома дает новый NHC комплекс $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ime})$ [9]. В дальнейшем ряд подобных соединений был получен Лаппертом путем разрыва активированной $\text{C}=\text{C}$ связи в тетрааминоалкенах в присутствии ненасыщенных комплексов переходных металлов [10]. Стоит отметить, что в отличие от карбенов Фишера и Широка, карбеновые атомы углерода в NHC лигандах очень редко непосредственно участвуют в химических реакциях.

Несмотря на то, что карбеновые комплексы разных типов были выделены достаточно давно, получение стабильных свободных карбенов долгое время оставалось нерешенной задачей. Первые успехи в этом

направлении были достигнуты в 1988 г. когда группе Бертрана удалось выделить λ^3 -фосфинокарбен **E** (Схема 1), стабилизированный объемными заместителями у атомов фосфора и кремния [11]. Тем не менее, лишь получение группой Ардуэнго в 1991 г. первого стабильного NHC **F** (Схема 1) депротонированием соответствующей имидазольной соли [12] дало мощный толчок к дальнейшему развитию химии этих соединений.

С тех пор как группой Херрманна в 1995 г. была впервые показана возможность эффективного применения NHC комплексов переходных металлов в гомогенном катализе [13], эта область стала одной из самых бурно развивающихся в металлоорганической химии. В частности, особо эффективные каталитические системы были созданы для реакций кросс-сочетания [14], [15], [16], циклоизомеризации [17] и метатезиса олефинов [18], [19] на основе NHC комплексов палладия, золота и рутения, соответственно (Схема 2). Стоит отметить, что ряд свободных N-гетероциклических карбенов, главным образом триаколилидены, также нашли широкое в области органокатализа [20].

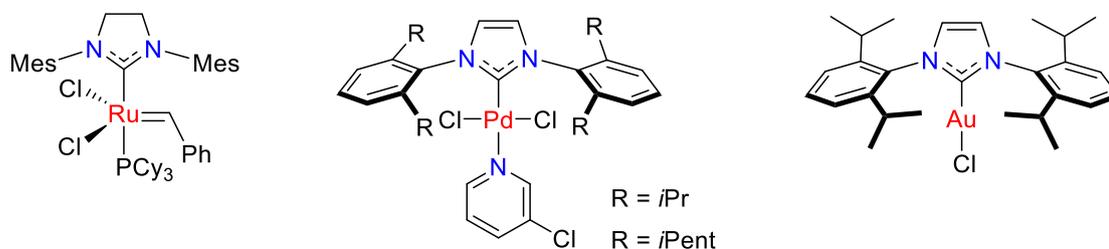


Схема 2

Несмотря на все успехи, достигнутые в химии NHC, исследования в этой области не теряют своей актуальности. Одной из насущных проблем является дизайн новых структурных типов NHC, требующий в первую очередь разработки эффективных методов синтеза их предшественников, что зачастую представляет весьма нелегкую задачу для традиционных методов органического синтеза [21].

2.2. Общие представления о химии комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами на основе имидазольных производных

Хотя на сегодняшний день известно огромное множество типов N-гетероциклических карбенов, самыми распространенными и хорошо изученными до сих пор остаются их первые представители – имидазол-2-илидены. Простейшие типы последних (IAr: IMes, Ar = 2,4,6-триметилфенил; IPr, Ar = 2,6-диизопропилфенил), как правило, получают депротонированием соответствующих имидазольных солей сильными малонуклеофильными основаниями NaH/*t*BuOK, *t*BuOK и KNMDS (KN(SiMe₃)₂) в ТГФ или толуоле (Схема 3). Имидазол-2-илидены с объемными заместителями при атомах азота в твердом виде могут храниться неограниченно долго в инертной атмосфере и их ключевой спектральной характеристикой является слабополюсный сдвиг сигнала карбенового атома углерода в ¹³C ЯМР спектрах (IAr: δ_C 210-220 ppm).

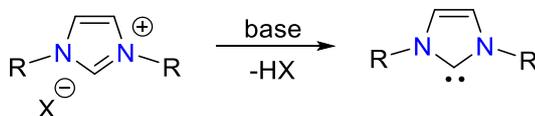


Схема 3

В литературе существует два основных подхода к получению имидазольных солей (Схема 4): алкилирование имидазола или его N-замещенных производных (**a**) и многокомпонентная циклизация первичных аминов, глиоксаля и формальдегида в присутствии кислот Бренстеда (**b-c**). В последнем случае, реакция может быть осуществлена как «one pot» методом (**b**), так и с выделением промежуточного диимина и его последующей циклизацией с параформальдегидом и Me₃SiCl (**c**). Первый способ синтеза, как правило, применяется для введения первичных алкильных заместителей, в то время как метод многокомпонентной циклизации более универсален и позволяет получать целевые имидазольные соли с объемными заместителями, в том числе и с ароматическими [22]. Как правило, эти подходы хорошо

работают для простейших имидазольных солей, тогда как синтез более сложных структурных типов зачастую гораздо более проблематичен.

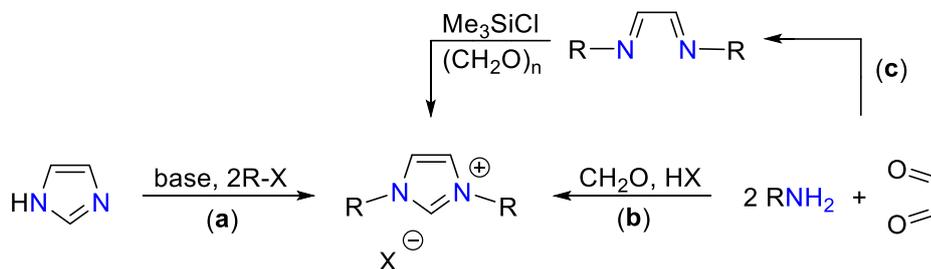


Схема 4

В частности, доступ к несимметричным имидазол-2-илиденам с вторичными циклоалкильными заместителями долгое время оставался нерешенной задачей вследствие невозможности прямого алкилирования имидазольных производных (Схема 4, а) из-за *E2*-элиминирования. После долгой оптимизации условий реакции в 2013 г. группой Мадуйи был разработан эффективный подход к получению 1-арил-3-циклоалкил имидазольных солей (Схема 5) [23]. Предложенный метод позволяет получить целевые имидазольные соли на больших загрузках с выходами до 93% и высокой селективностью относительно несимметричного продукта.

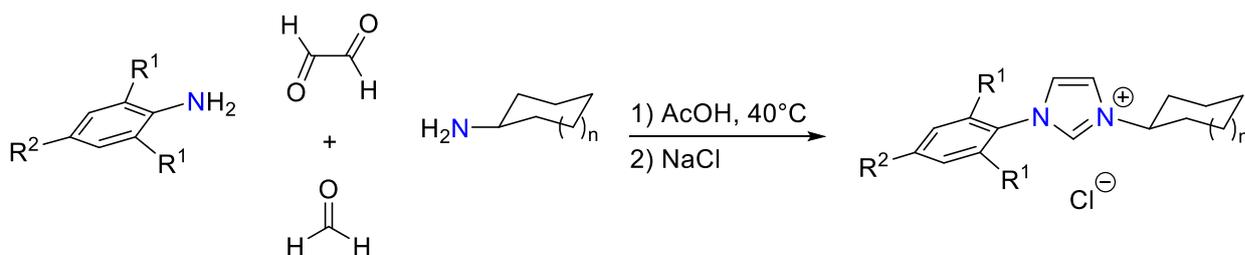


Схема 5

Важно отметить, что инденилидениновые комплексы Ru на основе полученных ННС лигандов проявили себя как высокоэффективные катализаторы в реакциях кросс-метатезиса терминальных алифатических олефинов (Схема 6) с низкой каталитической загрузкой и исключительно высокой селективностью [24].

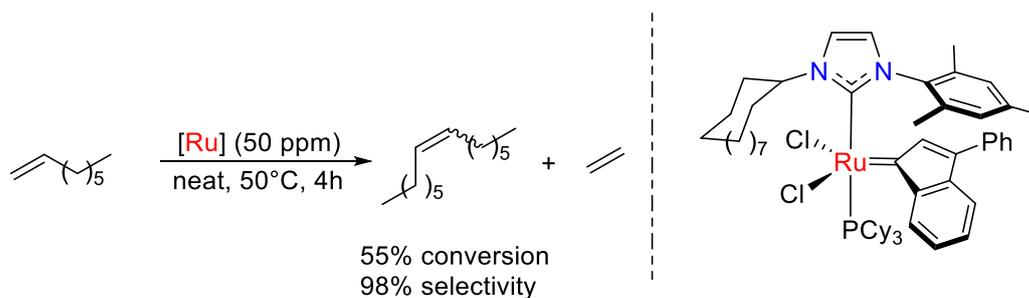


Схема 6

Модификация имидазол-2-илиденов может быть также осуществлена непосредственно в НИС каркасе, например, в положении С4 и С5. В частности, в нашей группе был разработан синтетический подход к диаминометилзамещенным производным IAr 1-2 (Схема 7) [25]. Алкилирование формамидина α -хлорацетамидом с последующей циклизацией продукта в присутствии Tf_2O ведет к образованию монозамещенных солей 1. Получение бис-NMe₂ аналогов 2 является еще более сложной процедурой и достигается генерированием *in situ* нестабильного дихлордиаминоэтилена, его взаимодействием с формамидином и последующей циклизацией индуцируемой TMSOTf.

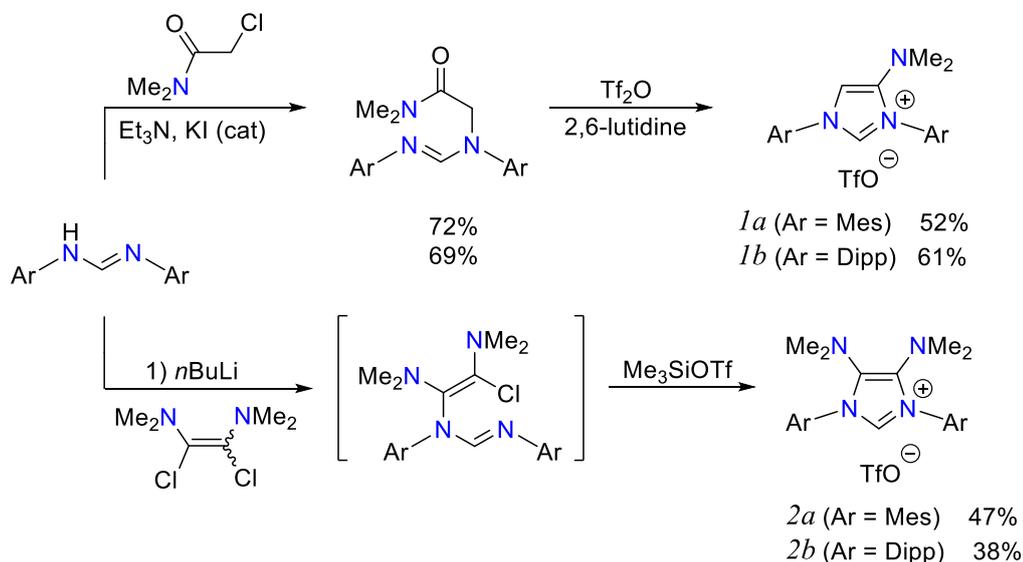


Схема 7

Было найдено, что комплексы палладия 3 и 4 (Схема 8) на основе аминокзамещенных IPr лигандов оказались гораздо более эффективны в процессах аминирования неактивированных арилхлоридов чем их обычные IPr аналоги [25], [26].

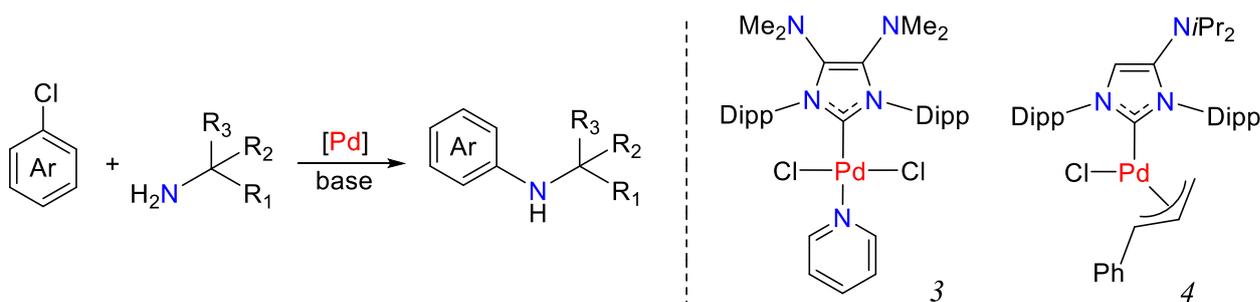


Схема 8

Вышеперечисленные примеры наглядно иллюстрируют, что, несмотря на всю сложность процесса функционализации имидазол-2-илиденов, данный класс соединений обладает высоким потенциалом для решения актуальных задач координационной химии и гомогенного катализа.

2.2.1. Наиболее распространенные способы получения комплексов с N-гетероциклическими карбенами

За последние 30 лет развития химии N-гетероциклических карбенов были получены NHC комплексы для всех переходных металлов, а также для большинства элементов главных групп и лантанидов.

Самым простым подходом к получению NHC комплексов является координация свободного карбена с соответствующим источником металла (Схема 9, **a**). Однако данный метод, во-первых, требует стабильности соответствующего NHC в условиях реакции, а также наличия навыков работы в инертной атмосфере и соответствующее лабораторное оснащение. Поэтому в ряде случаев более удобным является обработка смеси имидазольной соли и источника металла слабым основанием, в качестве которых используются карбонаты щелочных металлов или третичные амины (Схема 9, **b**). Частным случаем этого метода является синтез NHC комплексов, в котором в роли внутреннего основания выступает один из лигандов в координационной сфере металла (Схема 9, **c**), наиболее часто алкоксид, амид, алкил, ацетат или ацетилацетонат.

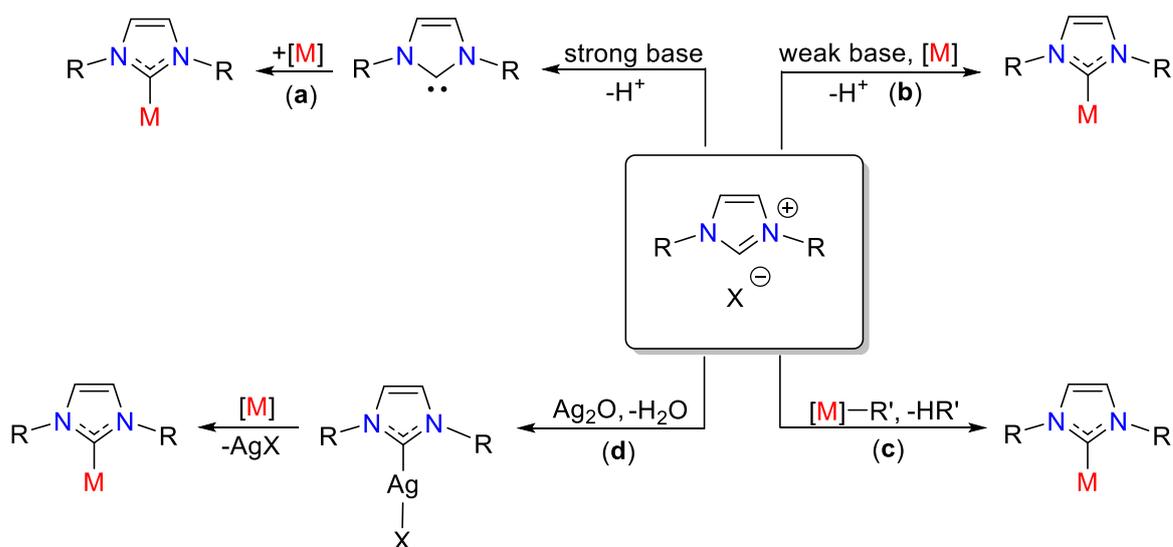


Схема 9

Еще одним эффективным и удобным методом получения ННС комплексов переходных металлов является перенос карбенового лиганда из ННС комплексов серебра (Схема 8, **d**). Последние как правило получают *in situ* в мягких условиях взаимодействием соответствующих галогенидных имидазольных солей с Ag_2O и зачастую малочувствительны к воде, что способствует широкому распространению этого подхода.

2.2.2. Методы количественной оценки электронодонорных свойств N-гетероциклических карбеновых лигандов

Способность классических ННС лигандов выступать в роли сильных σ -доноров и слабых π -акцепторов (Рисунок 1) широко используется для стабилизации электронодефицитных металлоцентров. Возможность варьирования в широком диапазоне электронных и стерических свойств ННС лигандов привели к быстрому росту их численности и потребовали разработки физико-химических методов для сравнения этих характеристик [27]. Так как объектом исследования данной диссертационной работы являются имидазол-2-

илидены, то все нижеописанные универсальные методы будут рассмотрены на примере этого класса ННС.



Рисунок 1.

Одной из самых главных характеристик ННС, которая зачастую играет ключевую роль в области катализа, является их общая донорность. Для ее количественной оценки применяют измерение значения Толмановского электронного параметра (Tolman Electronic Parameter, ТЕР) и электрохимические исследования.

Метод оценки электронных свойств лигандов типа L, разработанный Толманом еще в 1977 г. [28], основан на измерении частот валентных асимметричных колебаний ν_{CO} в комплексах $[(CO)_3NiL]$. Увеличение глобальной донорной способности лиганда L приводит к повышению электронной плотности на атоме металла и, следовательно, вызывает рост вклада обратного π -донирования в связь Ni–CO (Рисунок 2). Ослабление порядка связи C≡O вследствие заселения π^* -орбиталей находит отражение в ИК-спектрах в виде уменьшения частот ν_{CO} .



Рисунок 2

Изначально в качестве объектов для измерения ТЕР были использованы комплексы $[(CO)_3NiL]$ (Схема 10), однако высокая летучесть и токсичность $[Ni(CO)_4]$ привели к постепенной замене данного комплекса на новые более удобные системы. На сегодняшний день в качестве таковых применяют плоскоквадратные комплексы родия и иридия *cis*- $[MCl(CO)_2(NHC)]$ (Схема

10), которые могут быть легко синтезированы обработкой стабильных $[\text{MCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ газообразным CO при комнатной температуре.

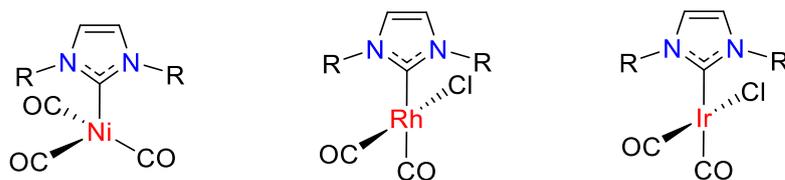


Схема 10

Полученные данные для Rh(I) и Ir(I) комплексов хорошо коррелируют с TEP, который может быть рассчитан на основе следующих уравнений, где $\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ это среднее значение между частотами полос симметричных и асимметричных валентных колебаний в растворе хлористого метилена.

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8475\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}} [\text{cm}^{-1}] + 336.2 \text{ (Ir)}$$

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.8001\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}} [\text{cm}^{-1}] + 420.0 \text{ (Rh)}$$

Примеры определения TEP по родиевой шкале для нескольких имидазол-2-илиденов приведены в Таблице 1. Как видно из этих данных, разница в значениях TEP для структурно-близких NHC зачастую невелика, поэтому для корректного сравнения донорных свойств необходима регистрация ИК спектров комплексов в одинаковых условиях (золотой стандарт – раствор в CH_2Cl_2).

Таблица 1

NHC лиганд	$\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	TEP, cm^{-1}	Ссылка
	2039	1996, 2082	2053	[27]
	2038	1996, 2079	2051	[27]
	2036	1994, 2077	2049	[25]
	2034	1992, 2075	2047	[25]

Несмотря на свою эффективность ТЕР имеет ряд ограничений, в частности достаточно большую погрешность определения положения полос ν_{CO} (максимальная точность около 0.5 см^{-1}). Альтернативным и иногда чуть более точным способом оценки глобальных электронных свойств ННС лигандов является сравнение потенциала окисления редокс пары M^I/M^{II} ($M = Rh, Ir$) для соответствующих комплексов $[MCl(COD)(NHC)]$ (Схема 11) [29].

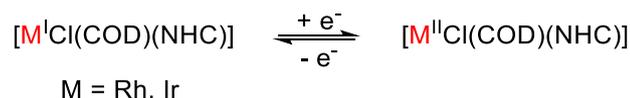


Схема 11

В отличие от ТЕР данный метод обладает большей чувствительностью вследствие меньшей погрешности определения потенциала (около 5 mV), однако важно учитывать, что он применим только для обратимых или квазиобратимых процессов. При исследовании ряда ННС комплексов в группе Пленнио [30], было установлено, что общий диапазон шкалы ТЕР метода для них ограничиваются 10.5 см^{-1} , в то время как разброс потенциалов окисления $E_{1/2}$ составил 350 mV . Благодаря этому, электрохимический метод способен показать разницу в донорной способности ННС различающихся удаленными заместителями арильных групп у атомов азота, например в случае комплексов *5a* и *5b* (Схема 12) окисляющихся при $+0.817$ и $+0.791 \text{ V}$ соответственно, в то время как ИК данные их Rh(I) карбонильных комплексов полностью идентичны ($\nu_{CO}^{cp} 2040.5 \text{ см}^{-1}$).

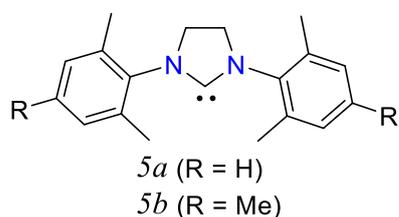
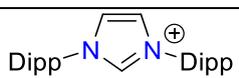
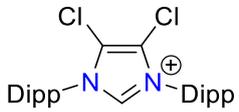
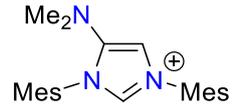
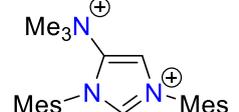


Схема 12

Оба вышеизложенных метода позволяют оценить донорные свойства ННС лигандов в целом и не отражают вклада отдельных связывающих взаимодействий. Для количественного анализа σ -донорной и π -акцепторной составляющих недавно были разработаны дополнительные методы на основе ЯМР спектроскопии.

Согласно работам Гантера σ -дониорвание ННС коррелирует со значениями константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{CH}}$ между атомами углерода и водорода в C2 позиции в соответствующих азольных солях [31]. В рамках данного подхода имидазольные соли рассматриваются как комплексы, в которых карбен координирован с протоном. Установлено, что значение $^1J_{\text{CH}}$ коррелирует с σ -донорной способностью имидазол-2-илиденов, при этом, чем ниже донорная способность исследуемого ННС лиганда, тем больше значение $^1J_{\text{CH}}$ в соответствующей имидазольной соли. В Таблице 2 приведены несколько характерных примеров уменьшения σ -дониорвания ННС при введении акцепторных заместителей. Стоит отметить, что значение $^1J_{\text{CH}}$ может также слегка изменяться как в зависимости от противоиона, так и от полярности растворителя, поэтому данные измерения должны проводиться в максимально схожих условиях.

Таблица 2

Лиганд	$^1J_{\text{CH}}$, Hz	Растворитель	Ссылка
	225	DMSO- d_6	[31]
	229	DMSO- d_6	[31]
	225	CDCl_3	[32]
	231	CD_3CN	[32]

На ранних этапах развития химии ННС, эти лиганды рассматривались только как сильные σ -доноры с незначительной π -акцепторной составляющей. Однако последующие исследования показали необходимость учета вклада π -дативного взаимодействия при изучении их электронных свойств. В 2013 г. Бертраном [33] было предложено использовать для количественной оценки π -акцепторных свойств ННС химический сдвиг сигнала фосфиниденовых производных $\text{NHC}=\text{PPh}$ в ^{31}P ЯМР спектрах (Схема 13, слева). Обнаружено, что

в случаях слабых π -акцепторных способностей ННС фосфиниденовый аддукт существует главным образом как резонансная структура **A**, что отражается в ^{31}P ЯМР спектре смещением сигнала в сильное поле. Наоборот, усиление π -акцепторного характера ННС приводит к увеличению кратности связи $\text{P}=\text{C}$ из-за дативного взаимодействия (форма **B**) и слабому сдвигу фосфорного сигнала.

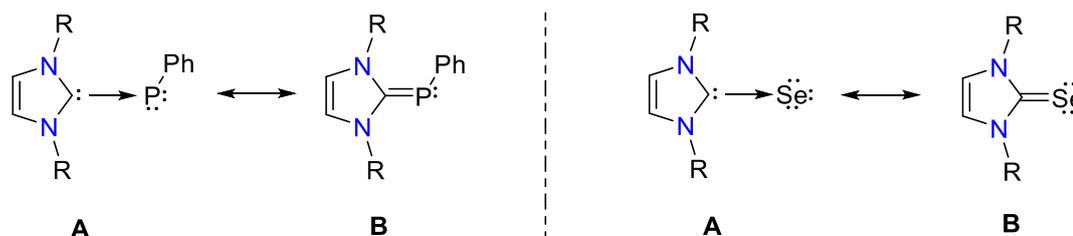


Схема 13

Фосфиниденовые производные могут быть получены из свободных ННС либо напрямую взаимодействием с $(\text{PhP})_3$ (Схема 14, а), либо реакцией с PhPCl_2 в присутствии TMSOTf с последующим восстановлением KC_8 или Mg (Схема 14, б).

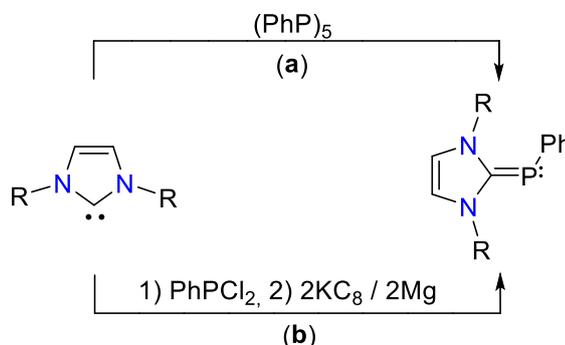


Схема 14

В дополнение к способу Бертрана, Гантер разработал альтернативный метод для оценки π -акцепторных способностей ННС, основанный на измерении химического сдвига ^{77}Se в селеномочевинах $\text{NHC}=\text{Se}$ [34] и использующий тот же самый принцип преобладания одной из резонансных структур в зависимости от природы ННС лиганда (Схема 13, справа). Селеномочевины, получаемые обработкой свободных карбенов селеном (Схема 15), гораздо более стабильны, чем ННС-фосфинидены, поэтому метод Гантера в настоящее время получает все большее распространение.

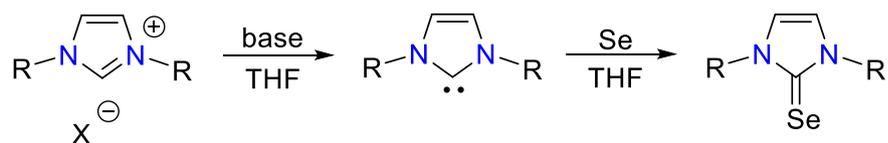


Схема 15

В качестве примера использования обоих ЯМР маркеров в Таблице 3 показано увеличение π -акцепторности имидазол-2-илиденов, как при переходе от алкильных заместителей при атомах азота к арильным, так и при замене Mes на более объемные Dipp группы.

Таблица 3

NHC	NHC=PPh	δ_P , ppm	NHC=Se	δ_{Se} , ppm	Ссылка
		-53.5		3.0	[25]
		-23.0		35.0	[25]
		-18.9		87.0	[25]

2.2.3. Стерические свойства N-гетероциклических карбеновых лигандов и существующие подходы для их сравнения

Наряду с электронными свойствами важнейшей характеристикой N-гетероциклических карбенов является их стерические свойства. Для их количественной оценки Ноланом и Кавалло был введен параметр % V_{bur} (percentage of buried volume) [35], соответствующий проценту от объема сферы радиусом r , занимаемым NHC лигандом в соответствующем комплексе (Рисунок 3, слева). Важно отметить, что радиус сферы (r) и длина связи $M-C_{\text{карбен}}$ (d)

являются фиксированными значениями ($r = 3 \text{ \AA}$ или 3.5 \AA ; $d = 2 \text{ \AA}$). Значение $\% V_{\text{bur}}$ может быть вычислено как на основании геометрии НЧС, полученной рентгено-структурным анализом, так и с использованием оптимизированных в газовой фазе структур. Для упрощения нахождения значений данного параметра в группе Кавалло было разработано специальное программного обеспечение SambVca [36], [37]. Значения $\% V_{\text{bur}}$ для некоторых типичных имидазол-2-илиденов приведены в Таблице 4.

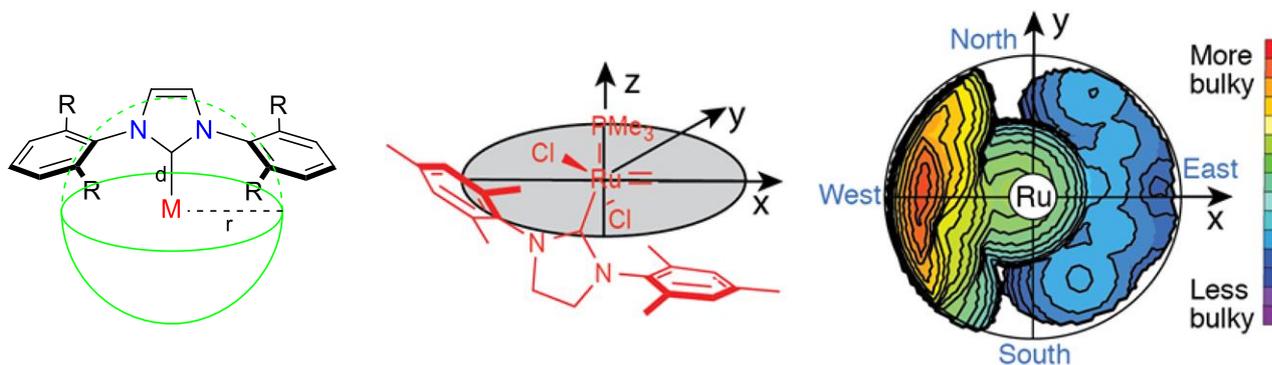


Рисунок 3

Таблица 4

Лиганд	$\% V_{\text{bur}}$	Ссылка
	24.9	[37]
	31.6	[38]
	33.6	[38]
	39.9	[25]

Тем не менее, первичные данные V_{bur} не всегда в полной мере отражают особенности стерических свойств разных НЧС лигандов. Для решения данной проблемы, а также для лучшей визуализации группой Кавалло были разработаны так называемые топографические стерические карты [39]. Подобно

географическим, топографические стерические карты представляют собой полусферы или квадранты с атомом металла в центре. На рисунке 3 справа показана такая карта для модельного катализатора Граббса (формула в центре). Степень стерической нагруженности металла находит отражение в цветовой гамме: коричневым зонам соответствует наиболее заблокированные участки, а синим же более свободные области. В отличие от значения V_{bur} , которое отражает номинальные стерические характеристики ННС лиганда в целом, данный подход позволяет оценить стерические свойства карбенов более комплексным образом. Поскольку топографические карты ННС лигандов отражают ситуацию непосредственно в ближней координационной сфере атома металла, данный метод получил широкое распространение в области гомогенного катализа для оценки способов координации субстратов и предсказания возможной селективности реакции.

2.3. Мезоионные карбеновые комплексы с имидазольным каркасом

2.3.1. Синтез и основные характеристики имидазол-4-илиденовых комплексов переходных металлов

Долгое время считалось, что имидазольные соли могут образовывать ННС комплексы только по C2 положению. Однако дальнейшие исследования показали, что в некоторых случаях возможно образование комплексов с имидазол-4-илиденовыми или так называемыми абнормальными карбенами $aNHC$ (Схема 16). В отличие от имидазол-2-илиденов их абнормальные аналоги являются нейтральными соединениями, структура которых может быть представлена только резонансными формами с разделением зарядов (Схема 16), в связи с чем такие соединения относят к мезоионным карбенам (MesoIonic Carbenes, MICs).

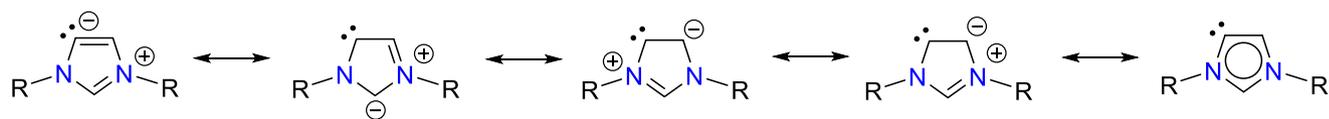


Схема 16

Хотя получение *a*NHC комплексов осуществляется с использованием принципиально тех же синтетических приемов, что и для классических имидазол-2-илиденов (Схема 9, стр. 15), их химия заметно сложнее и зависит от большего количества факторов.

Впервые возможность образования таких соединений была выявлена в 2001 г. группой Крабтри в ходе термических реакций имидазольных солей **6** с гидридным комплексом $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ (Схема 17) [40], [41]. В этих условиях наблюдалось селективное образование продуктов **7** с бидентатными пиридин-*a*NHC лигандами и двух молекул водорода, получающихся в результате замещения $\eta^2\text{-H}_2$ лиганда на пиридин и использования третьего гидридного лиганда в качестве внутреннего основания. Важно отметить, что селективность этого процесса напрямую зависит от объема заместителя при атоме азота в соли **6** и в случае наименее стерически нагруженного метильного производного наблюдается образование практически эквимольной смеси комплексов **7** и **7'** с координацией металла по C4 и C2 карбеновым положениям, соответственно.

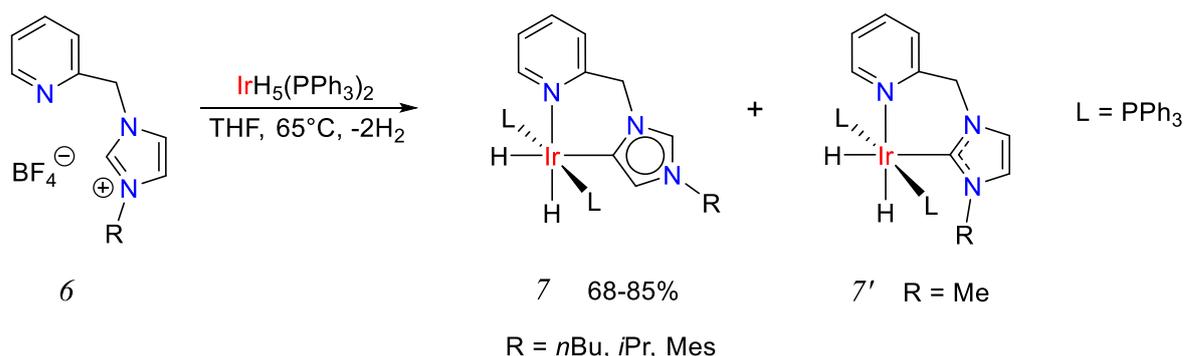


Схема 17

Те же самые иридиевые комплексы **7** и **7'** могут быть получены из катионного дигидридного соединения $[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{acetone})_2]\text{BF}_4$ с использованием NaHCO_3 в качестве слабого основания (Схема 18) [42]. Интересно отметить, что в этом случае оказалось возможным полностью

контролировать центр координации атома металла за счет выбора растворителя, что позволило селективно синтезировать аномальные и классические NHC комплексы с выходами 74-85% в ТГФ и CH_2Cl_2 , соответственно.

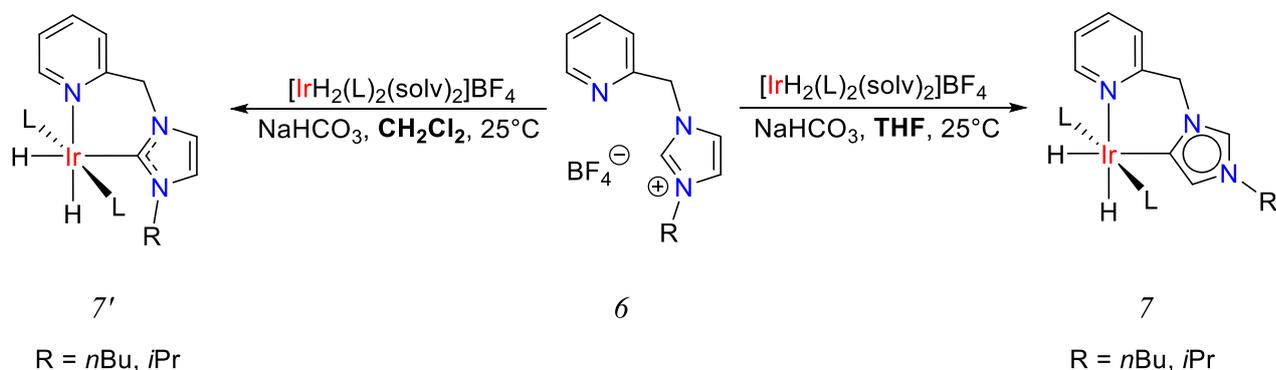


Схема 18

В группе Эстеруэласа было также показано, что C4/C2 селективность металлирования пиридин-имидазольной соли **6** полигидридом осмия $[\text{OsH}_6(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ напрямую зависит от противоиона (Схема 19) [43]. Наилучшие результаты для синтеза *a*NHC комплекса **8** были достигнуты с некоординирующимся BPh_4^- анионом (соотношение **8/8'** 84:16), тогда как использование BF_4^- соли приводит к практически статистической смеси (соотношение **8/8'** 56:44). В случае же бромидной соли **6** образуется практически эквимольная смесь **8**, **8'** и побочного продукта **9** с двумя хелатными NHC-пиридиновыми лигандами.

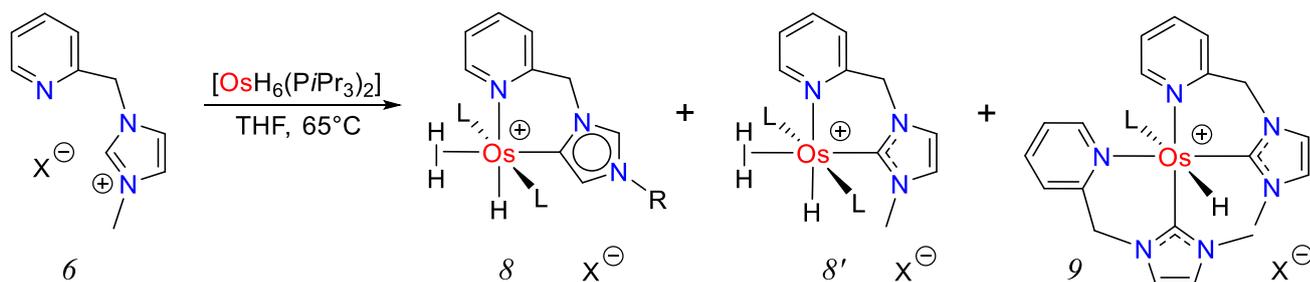


Схема 19

Активация имидазольной C4–H связи переходными металлами с образованием *a*NHC комплексов возможна также и для монодентатных имидазол-2-илиденов, причем стерические свойства исходных NHC играют ключевую роль в селективности процесса. В качестве характерных примеров

можно привести реакции осмиевого полигидридного комплекса с имидазольной солью **10** (Схема 20) [44], а также координацию свободных имидазол-2-илиденов **13** на карбонильные кластеры рутения (Схема 21) [45], [46], [47] причем в обоих случаях исключительно получают либо C2 либо C4 производные.

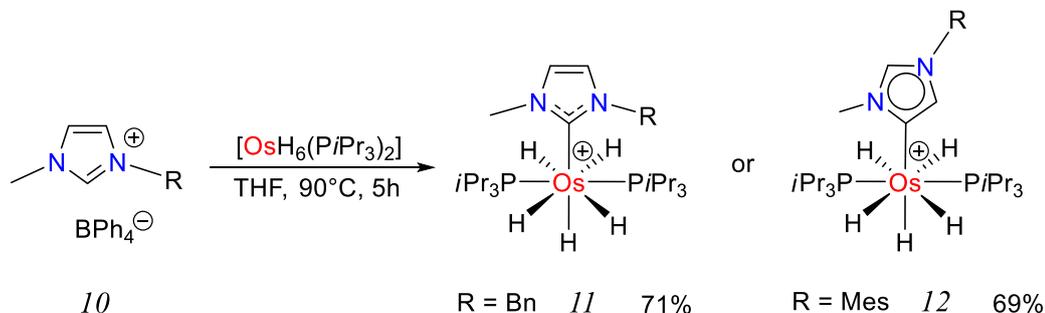


Схема 20

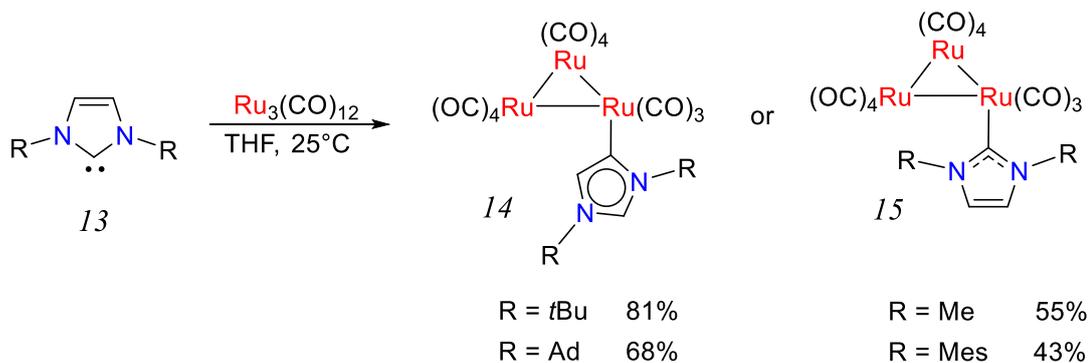


Схема 21

В то время как координация свободных имидазол-2-илиденов на атом металла является главным методом получения NHC комплексов, в случае имидазол-4-илиденов все не столь очевидно. Вследствие значительно меньшей кислотности C4–H связи в имидазольных солях по сравнению с C2–H (расчетные значения pKa = 25 и 33, соответственно [48]), получение свободных имидазол-4-илиденов за счет прямого депротонирования имидазольных солей требует наличия блокирующих заместителей в C2 положении, как правило, арильных групп.

Хотя впервые синтез комплекса родия **17** через свободный *a*NHC был осуществлен Ласаллетой еще в 2005 г. [49] (Схема 22), именно выделение первого стабильного имидазол-4-илидена группой Бертрана в 2009 г.

стимулировало значительный интерес к использованию данного подхода (Схема 23) [50].

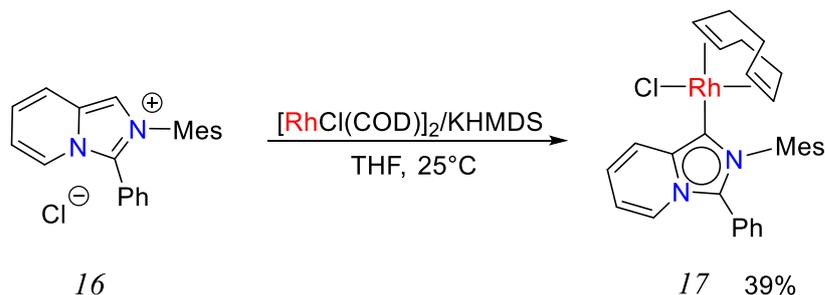


Схема 22

Свободный *a*NHC **19** был получен с хорошим выходом депротонированием имидазольной соли **18** с фенильной группой в С2 положении при помощи KHMDS (Схема 23). Применение литийорганических оснований приводит к количественному образованию стабильного *a*NHC комплекса лития **20**. Важно отметить, что эта реакция, как и в вышеописанных случаях синтеза абнормальных комплексов, сильно зависит от противоиона. В частности, депротонирование соли $[\text{19}]\text{BF}_4$ оказалось невозможным и реакция работает только с ее гидрохлоридными или гидробромидными аналогами, что объясняется облегчением гетеролитического разрыва C–H связи за счет образования более сильных водородных связей с этими анионами.

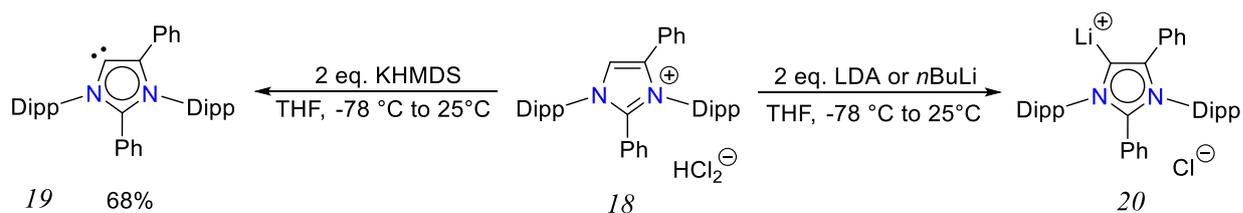


Схема 23

Абнормальный карбен **19** стабилен при комнатной температуре в течение нескольких дней, но с препаративной точки зрения удобнее его генерировать *in situ* и сразу использовать для получения металлокомплексов. В частности так были получены *a*NHC комплексы Fe(0) [51] Fe(II) [52], Ni(II) [53], Cu(I) [54], Au(I) [50] и Zn(II) [55], а также некоторых элементов главных групп [56], [57].

Тот же самый метод может быть использован и для синтеза свободных *a*NHC 19^R с разными арильными заместителями (Схема 24), причем было

обнаружено, что их стабильность и электронодонорные свойства сильно зависят от природы арильных заместителей в С2 и С5 положениях NHC каркаса [58].

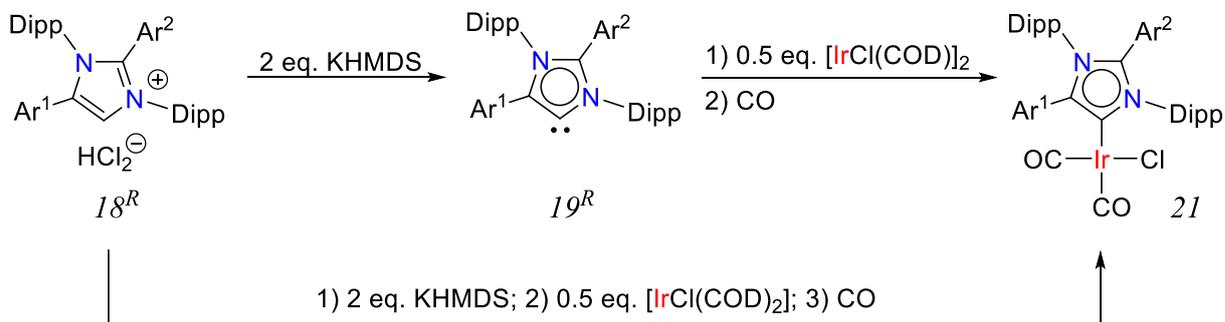


Схема 24

В то время как более акцепторные заместители помогают стабилизировать такие имидазол-4-илидены 19^R , выделение $a\text{NHC}$ с донорными арильными заместителями оказалось невозможным вследствие их малого времени жизни при комнатной температуре. Тем не менее, синтез последних при -80°C в присутствии источника металла дает возможность получить соответствующие комплексы 21 (Схема 24).

Сигналы карбеновых атомов углерода в ^{13}C ЯМР спектрах свободных $a\text{NHC}$ (δ_{C4} 200–205 ppm) находятся в более сильных полях, чем у их классических NHC аналогов (δ_{C2} 210–220 ppm). Важно отметить, что анализ данных ИК спектроскопии для комплексов $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(a\text{NHC})]$ 21 показал, что значения TEP для $a\text{NHC}$ (2036–2043 cm^{-1}) существенно ниже по сравнению с имидазол-2-илиденами (2049–2053 cm^{-1}). Также было показано, что влияние донорных свойств арильного заместителя в положении С5 на TEP заметно сильнее чем в положении С2, поскольку он находится в непосредственной близости от карбенового атома углерода.

Таким образом имидазол-4-илидены обладают еще более выраженными донорными свойствами чем их имидазол-2-илиденовые аналоги, что нашло свое применение в гомогенном катализе [59]. В частности, группой Хонга было проведено сравнение каталитической активности для структурно-близких комплексов палладия с NHC (22, 24) и $a\text{NHC}$ (23, 25) лигандами в реакции

Сузуки-Мияуры (Схема 25) [60]. Из результатов в Таблице 5 видно, что каталитическая активность и селективность для *a*NHC комплексов существенно выше, что согласуется с облегчением этапа окислительного присоединения за счет более донорных свойств этих лигандов.

Таблица 5

Катализатор	22	23	24	25
A	40	84	35	62
B	13	<0.1	7	<0.1

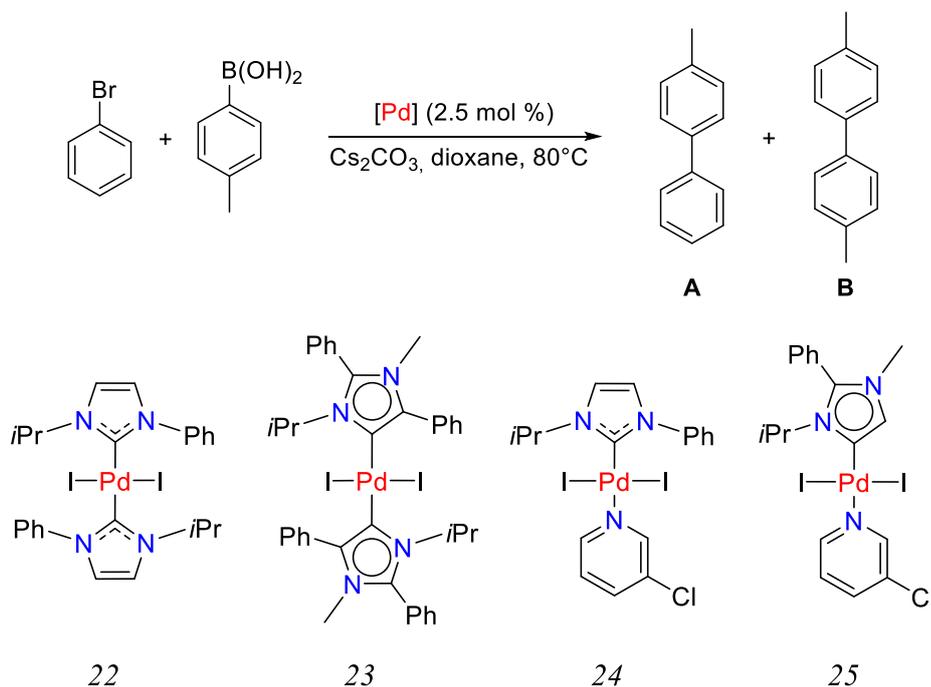


Схема 25

Также как и в случае комплексов классических NHC (Схема 9, стр. 16), получение их аномальных аналогов депротонированием имидазольных солей может быть осуществлено без применения сильных оснований. Например, *a*NHC комплексы палладия 26 могут быть синтезированы по реакции имидазольной соли [18]I с PdCl₂ в присутствии карбоната калия в пиридине (Схема 26) [61]. Несколько позже это же метод был применен для получения похожих комплексов 27 с аннелированными *a*NHC лигандами [62].

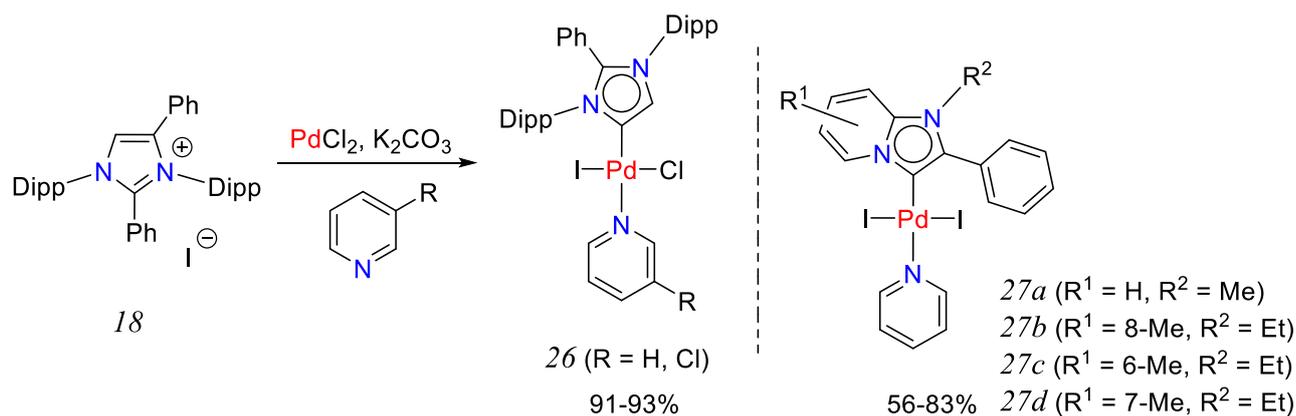


Схема 26

Успешное использование стратегии внутреннего основания (Схема 9с, стр. 16) в синтезе *a*NHC комплексов может быть проиллюстрировано взаимодействием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с бис-имидазольной солью 28, приводящего к образованию комплекса 29 с хелатным дикарбеновым лигандом (Схема 27) [63].

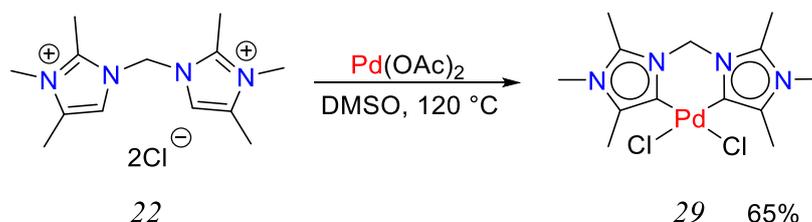


Схема 27

Синтез *a*NHC комплексов переходных металлов из соответствующих комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ получил заметно меньшее распространение, чем для классических имидазол-2-илиденов. Впервые этот подход был применен Лассалеттой при синтезе иридиевого комплекса 32 (Схема 28) [49] и позднее расширен для соединений других переходных металлов 33-35 [64]. Важно отметить, что данный подход может быть применен только для имидазольных солей, содержащих арильные заместители в положении С2, так как в случае аналогичных алкильных производных наблюдается окислительное расщепление связи С-С и образование классических NHC комплексов серебра [65].

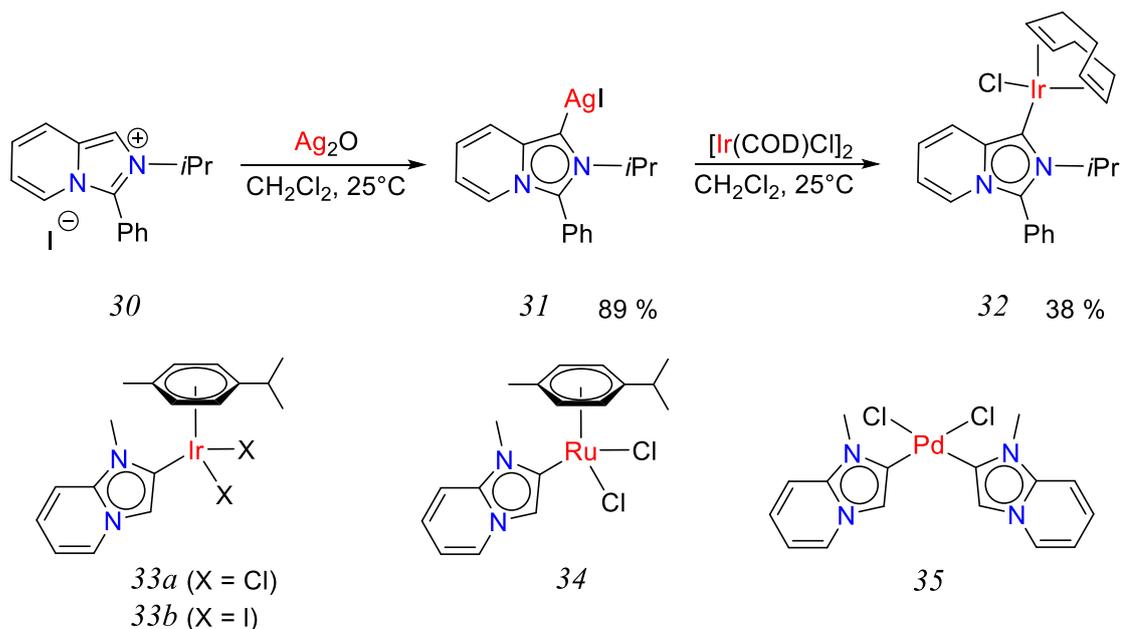


Схема 28

Помимо *a*NHC комплексов Ag(I) для переметаллирования могут применяться аналогичные производные Cu(I), что позволило удобно синтезировать с высокими выходами комплексы 36-39 для некоторых благородных переходных металлов (Схема 29) [66].

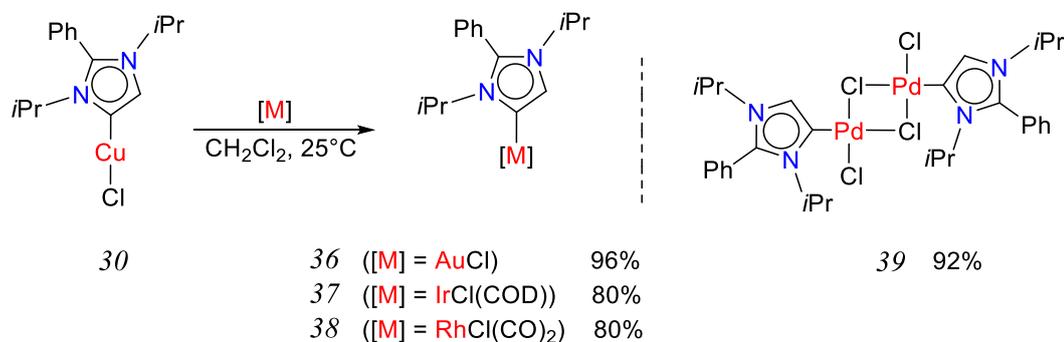


Схема 29

Специфическим методом получения аномальных карбеновых производных переходных металлов является термическая изомеризация имидазол-2-илиденовых комплексов (Схема 30), движущей силой которой является повышенная донорность меньший и стерический объем *a*NHC лигандов по сравнению с их NHC аналогами. Хотя подобные процессы не имеют общего характера, ряд интересных комплексов 40-44 был получен этим путем [67],[68], [69], [70].

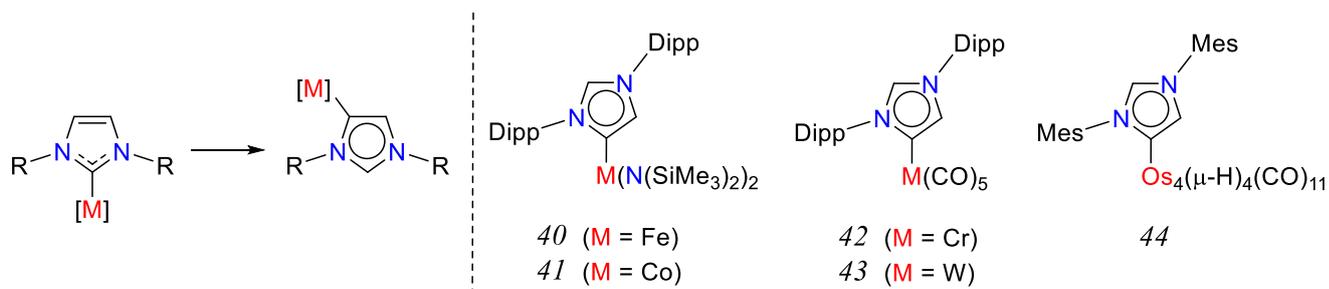


Схема 30

Таким образом, несмотря на тот факт, что на сегодняшний день синтез ННС комплексов, содержащих имидазол-4-илиденовые лиганды, представляет более сложную задачу по сравнению с их классическими ННС аналогами, данный класс соединений уже нашел широкое применение в металлоорганической химии и гомогенном катализе.

2.3.2. Биядерные соединения с имидазол-4,5-диилиденовыми и имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами

Вскоре после открытия имидазол-4-илиденовых комплексов, было обнаружено, что ННС на основе имидазольного ядра также могут связываться с металлами двумя атомами углерода одновременно, при этом карбеновые центры могут находиться либо в положении C4 и C5 (имидазол-4,5-диилидены, Схема 31, **a**) либо C4 и C2 (имидазол-2,4-диилидены, Схема 31, **b**) имидазольного цикла. Подобно аномальным ННС, их анионные дикарбеновые аналоги (N-Heterocyclic DiCarbenes, NHDC) представляют собой мезоинные соединения, структура которых может быть отражена основными резонансными формами, показанными на Схеме 31.

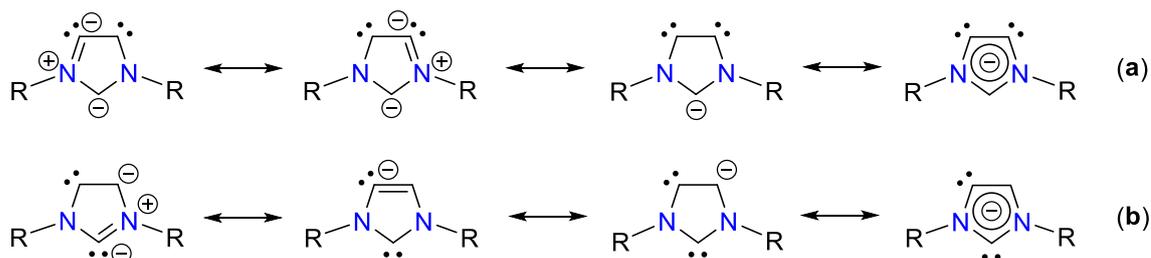


Схема 31

Впервые подобные дикарбеновые комплексы **45** были получены в 2007 г. при нагревании кластерных *a*NHC комплексов рутения **14** в ТГФ (Схема 32) [45], [46]. Реакция идет как активация C5–H связи и приводит к образованию мостикового гидрида и анионного имидазол-4,5-диилиденового лиганда.

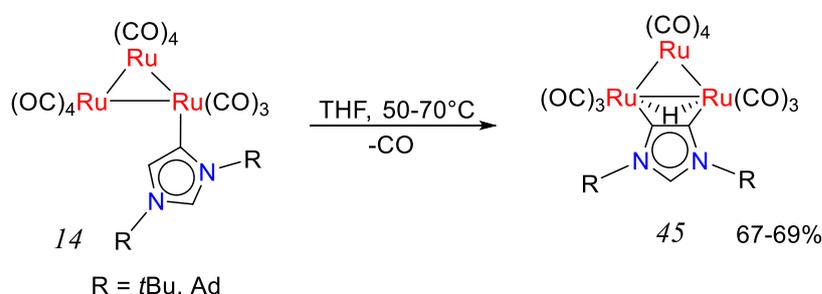


Схема 32

Подобно вышеописанным классическим имидазол-2-илиденам и их абнормальным аналогам, недавно было показана возможность синтеза свободных 4,5-диилиденов **47** в результате депротонирования соответствующих имидазольных солей **46**, защищенных в положении C2 ароматическими заместителями двумя эквивалентами *n*BuLi (Схема 33) [71]. Хотя в свободном виде эти соединения выделены не были, получение бис-фосфиновых солей **48** с высокими выходами при обработке анионных дикарбенов **47** Ph₂PCl указывает на их селективное образование *in situ* при низкой температуре.

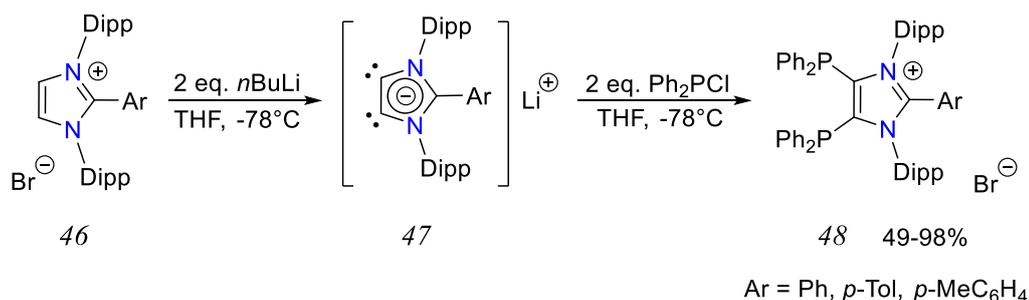


Схема 33

Впервые соединения **50** содержащие анионный имидазол-2,4-диилиденовый лиганд были получены Арнольд и Лиддлом в 2006 г. при обработке NHC-амидных комплексов Y(III) и Sm(III) **49** нафталином калия или метилкалием (Схема 34) [72]. Важно отметить, что в процессе реакции атом лантанида мигрирует с C2 в C4 положение дикарбенового лиганда и оба типа

карбенов дополнительно координируются с ионом калия с образованием тетраметаллических структур.

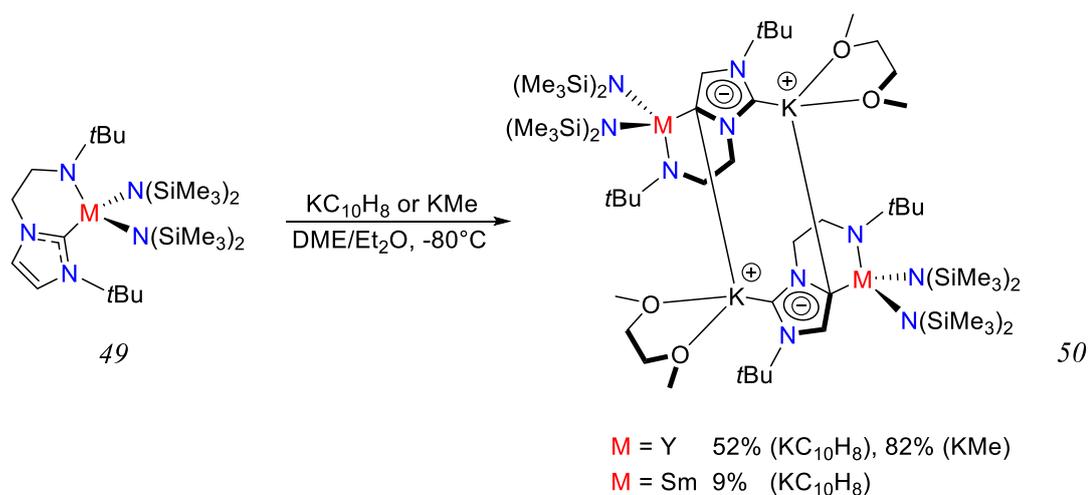


Схема 34

Позже группой Гойкоэча реакция ННС комплексов с сильными восстановителями была также распространена на другие переходные металлы. В частности, взаимодействие ННС-диарильных комплексов **51** с KC_8 приводит с хорошими выходами к анионным моноядерным продуктам **52** содержащим два имидазол-2,4-дилиденовых лиганда координированных по положению С4 (Схема 35) [73], [74], [75]. В отличие от комплексов цинка и кадмия, восстановление смеси IPr и $\text{Hg}(\text{Mes})_2$ в тех же условиях приводит к моноядерному комплексу **53** с тремя С4-координированными ННДС лигандами (Схема 36) [75].

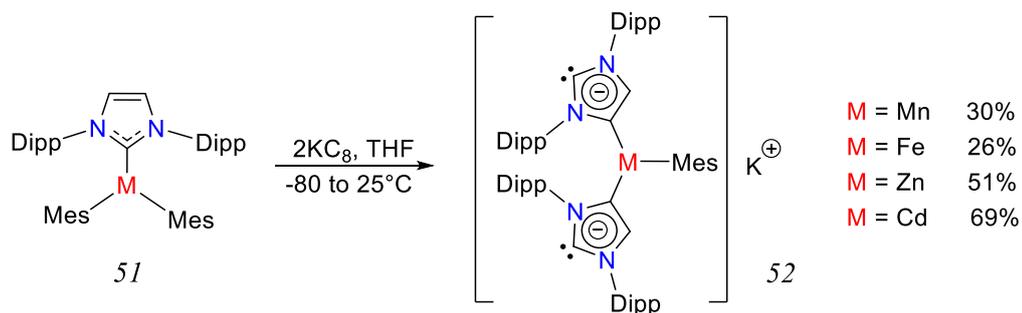


Схема 35

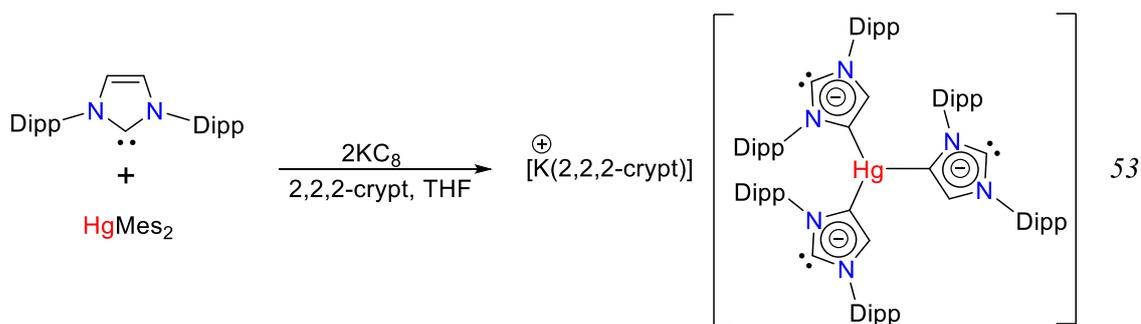


Схема 36

Важно отметить, что свободные ННС фрагменты в таких комплексах сохраняют свою реакционную способность, что было продемонстрировано для комплекса цинка 52 в обычных реакциях координации кислот Льюиса или взаимодействия с электрофилами (Схема 37) [75].

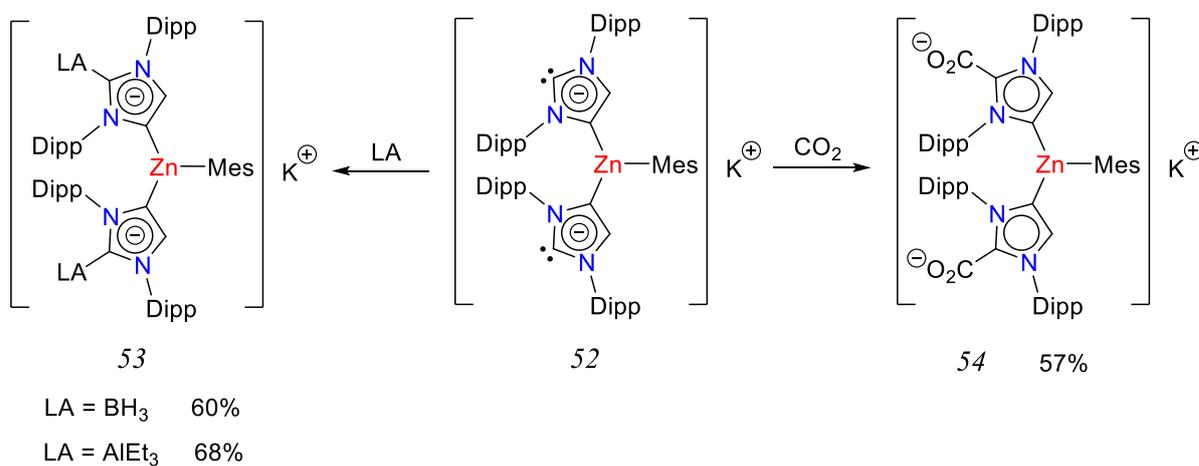


Схема 37

Новым этапом развития химии NHDC стало получение Робинсоном в 2010 г. литиевого комплекса анионного дикарбена 55 в результате депротонирования свободного IPr при помощи *n*BuLi (Схема 38) [76]. Несколько позже данная методика была распространена на ННС другие арильные (Mes, [77]), алкильные (*t*Bu, [78]) и даже карборанильные [79] заместители у атомов азота.

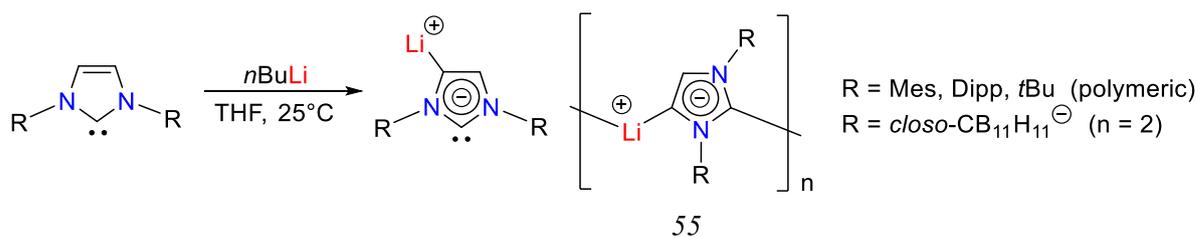


Схема 38

Комплексы **55** с алкильными и арильными группами в твердом виде существуют в виде цепных координационных полимеров, в которых ионы лития координированы по обоим C2 и C4 положениям (R = Dipp, Рисунок 5, слева), тогда как в случае продукта с анионными карборановыми заместителями образуется димерная структура с двумя мостиковыми ионами лития (Рисунок 5, справа).

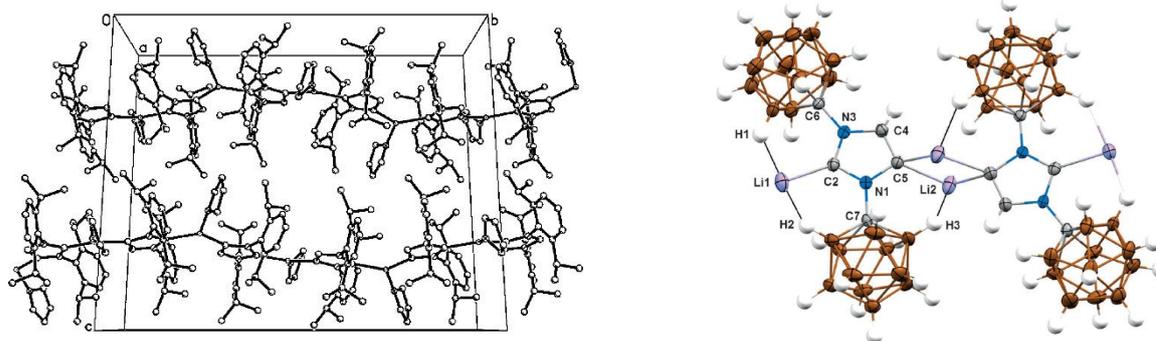


Рисунок 5

Реакции дикарбеновых комплексов лития **55** с различными электрофилами (R_3SiCl , $MeOTf$, CO_2) систематически происходят по аномальному карбеновому фрагменту вследствие его заметно большей нуклеофильности и могут быть использованы для селективной модификации ННС каркаса (Схема 39) [76], [80]. Интересно отметить, что взаимодействие **55** с CO_2 протекает только по положению C4 с образованием цвиттер-ионного аддукта **56** и не приводит к дальнейшему карбоксилированию C2 положения вследствие уменьшения нуклеофильности ННС в результате введения акцепторной группы [77].

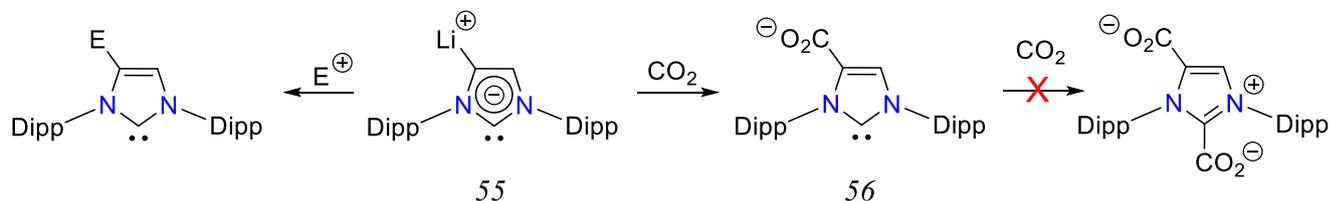


Схема 39

Дикарбеновая природа комплекса **55** (R = Dipp) также была подтверждена его реакциями с кислотами Льюиса приводящими к образованию их аддуктов **57** с аномальным карбеновым фрагментом и миграции атома лития в положение C2 (Схема 40) [78], [81], [82]. Интересно отметить, что хотя второй

карбеновый центр не реагирует с избытком BEt_3 и AlMe_3 , комплекс 58 является полезным синтоном для получения NHDC комплексов золота [78] и иридия [83] с интересными каталитическими свойствами. Литиевые NHDC комплексы 59 (Схема 40) с альтернативной координацией боранов и галланов по позиции C2 могут быть получены депротонированием NHC-ER_3 аддуктов $n\text{BuLi}$ в мягких условиях [82], [84], [85].

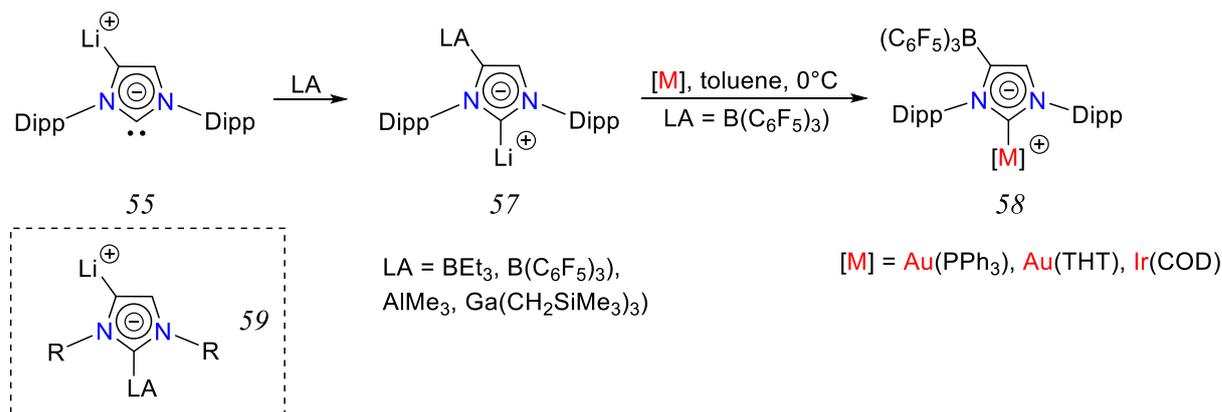


Схема 40

Помимо аддуктов NHDC с элементами III группы группой Робинсона были получены также комплексы цинка (Схема 41) [86].

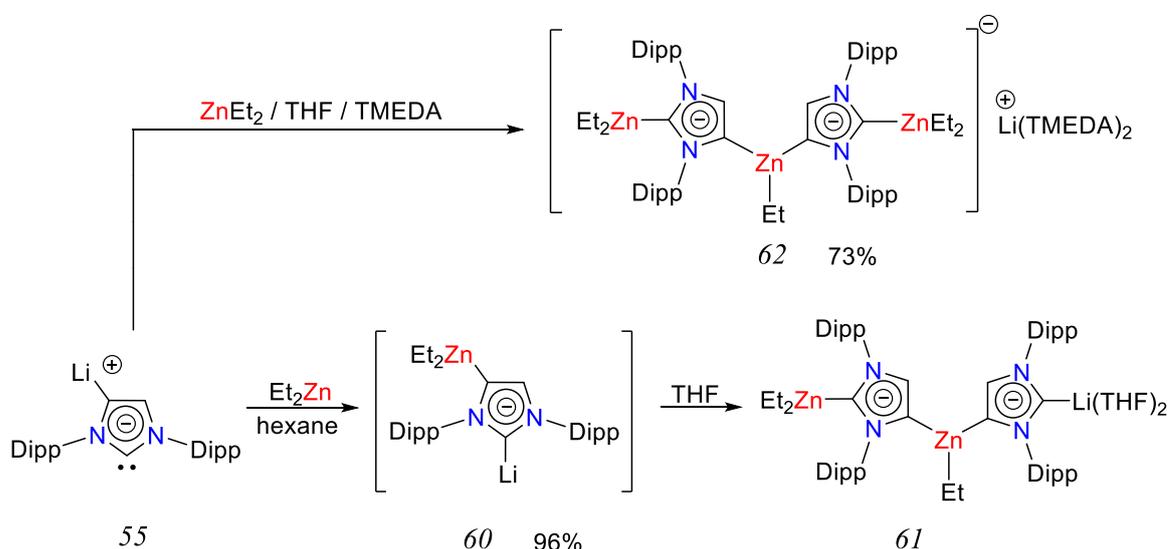


Схема 41

Реакция комплекса 55 с одним эквивалентом ZnEt_2 в гексане ведет к количественному образованию комплекса 60, который при растворении в ТГФ переходит в триметаллический продукт 61. Проведение той же реакции с

избытком $ZnEt_2$ в ТГФ в присутствии TMEDA позволило селективно получить трехядерный цинкатыный анион **62** с выходом 73%.

Атом лития в NHDC производном **55** может быть легко заменен на калий обработкой $tBuOK$ и полученный продукт **63** реагирует с амидами двухвалентных металлов в присутствии краун эфира с образованием комплексов **64** с некоординированным C2 карбеновым фрагментом (Схема 42) [87].

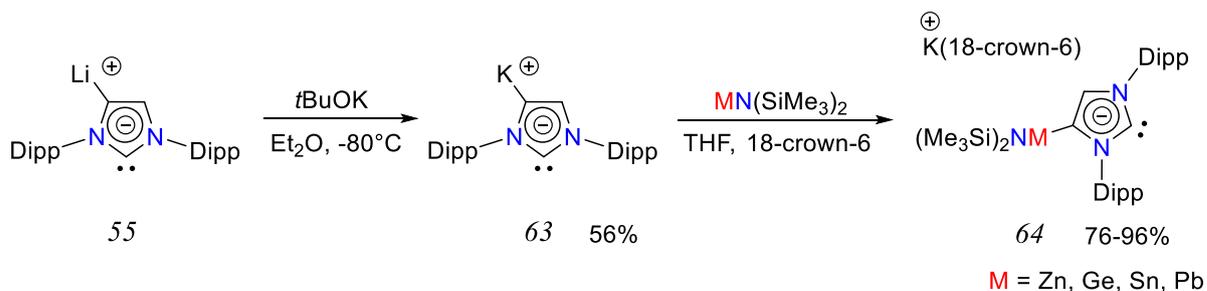


Схема 42

Помимо $nBuLi$ депротонирование ННС также может быть осуществлено с использованием смешанно-металлических оснований (Схема 43) [88]. В группе Хевиа было показано, что взаимодействие свободного IPr и его комплекса цинка **65** с $[(TMEDA)NaZn(TMP)tBu_2]$ в мягких условиях приводит к биметаллическим NHDC продуктам **66** и **67**, соответственно. Соединение **67** оказалось пригодным для переметаллирования с образованием биядерного комплекса золота **68**.

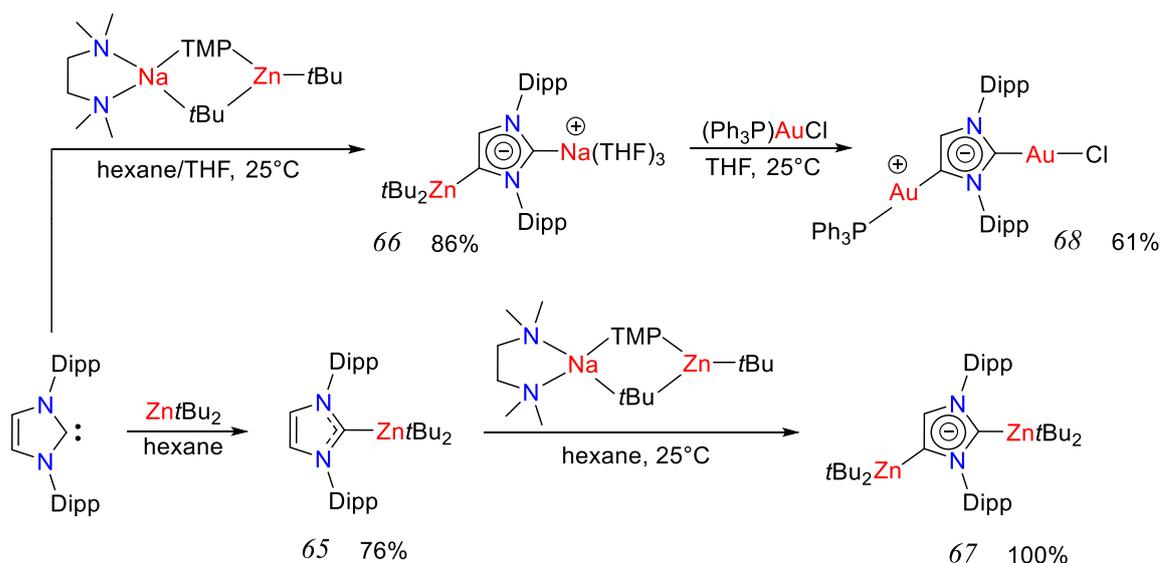


Схема 43

Аналогичный синтетический подход был использован той же группой для получения NHDC производных железа [89] и магния [90] (Схема 44).

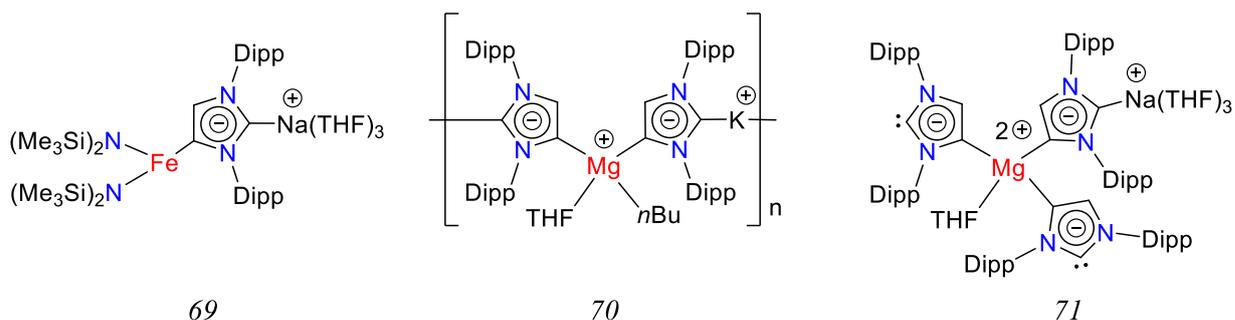


Схема 44

На сегодняшний день соединения с анионными имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами в основном представлены аддуктами металлов главных групп или комплексами, содержащими их комбинацию с переходными металлами. Первые представители биметаллических NHDC комплексов, содержащих только переходные металлы, были получены Мейером в 2008 г. (Схема 45) [91]. Обнаружено, что моноядерный NHC комплекс 72 с пиридазиновым заместителем после четырех месяцев выдерживания в CD_3CN при комнатной температуре образует биядерный комплекс 73, в котором один из пиридазиновых атомов азота координирован с центральным атомом металла. Та же реакция в присутствии 0.5 экв. $[Pd(allyl)Cl]_2$ привела к похожему триядерному соединению 74 с двумя пиридазиновыми лигандами. Точный механизм образования этих комплексов неизвестен, но он несомненно включает активацию C–H связи.

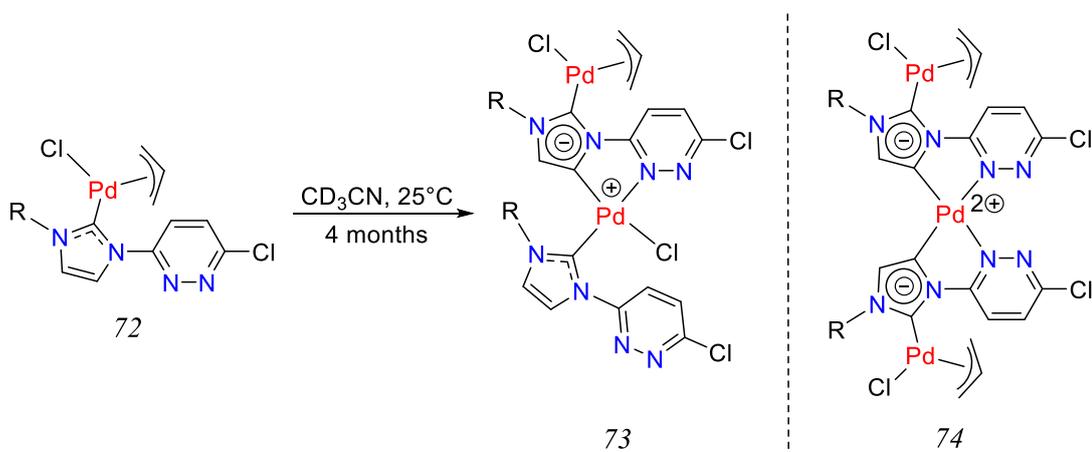


Схема 45

Чуть позже в группе Альбрехта было показано, что окислительное присоединение $Pd(dba)_2$ по связи C4–I в комплексе 76 также может быть

использовано для получения биядерного NHDC комплекса палладия 77, который не удалось выделить в чистом виде из-за примеси [(bipy)PdCl₂] (Схема 46) [92].

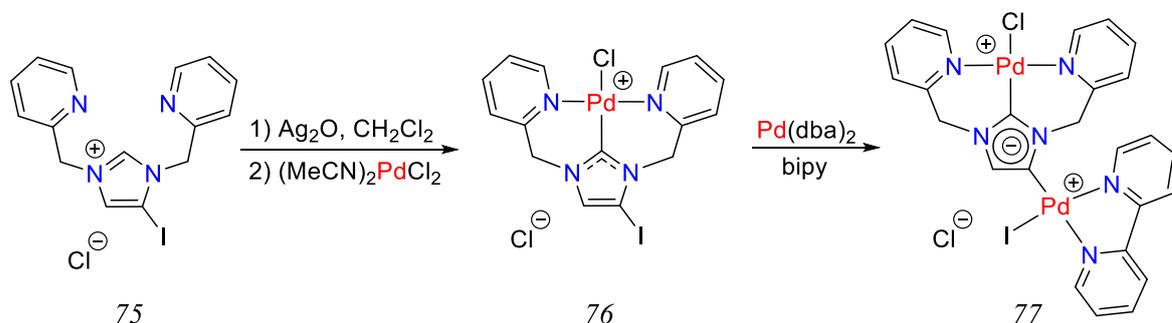


Схема 46

Все вышеперечисленные дикарбеновые комплексы палладия 73, 74, 77 были получены с низкими выходами в результате достаточно специфических реакций, что ограничивает возможное применение этих методов в синтезе NHDC производных. Недавно Кюном и Бараттой был предложен более гибкий метод синтеза гетерометаллических NHDC комплексов, основанный на использовании соединения рутения 78 с хелатным Ph₂PCH₂aNHC лигандом (Схема 47) [93], [94], [95].

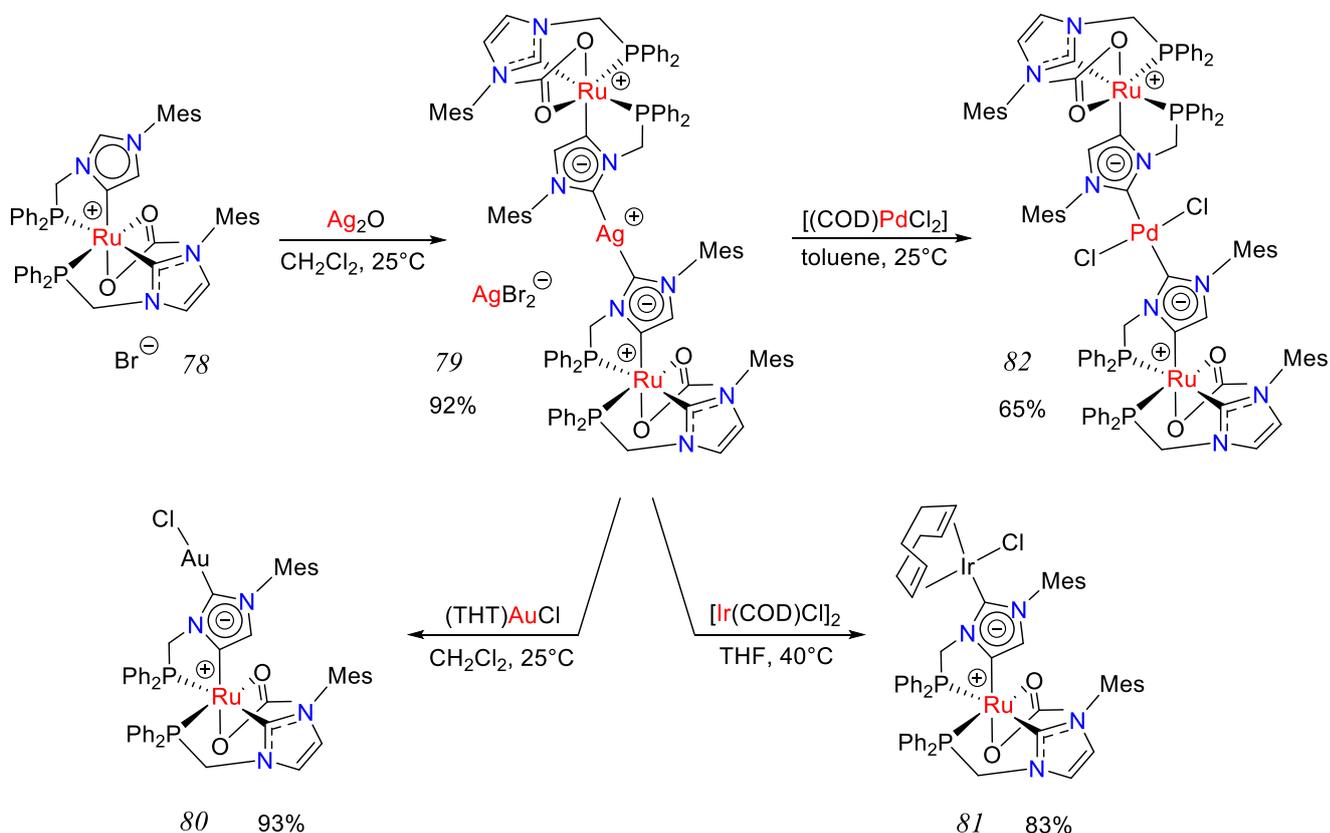


Схема 47

Было обнаружено, что его реакция с Ag_2O в хлористом метиле приводит к образованию гетеробиметаллического AgRu комплекса **79** с NHDC лигандом, атом серебра в котором легко переметаллируется на другие переходные металлы (Au , Pd , Ir). Хотя та же самая последовательность реакций была успешно проведена для рутениевого комплекса **83** со структурно близким $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{aNHCS}$ лигандом для синтеза RuIr NHDC комплекса **85** (Схема 48), ограничением этого метода является доступность исходных aNHCS производных с протоном в $\text{C}2$ положении. Важно отметить, что RuPd комплекс **82** более эффективен в тандемном процессе арилирования галогенированных ароматических кетонов $\text{ArB}(\text{OH})_2$ с последующим трансферным гидрированием чем комбинация мооядерных комплексов рутения **78** и палладия $(\text{IMes})_2\text{PdCl}_2$ [94].

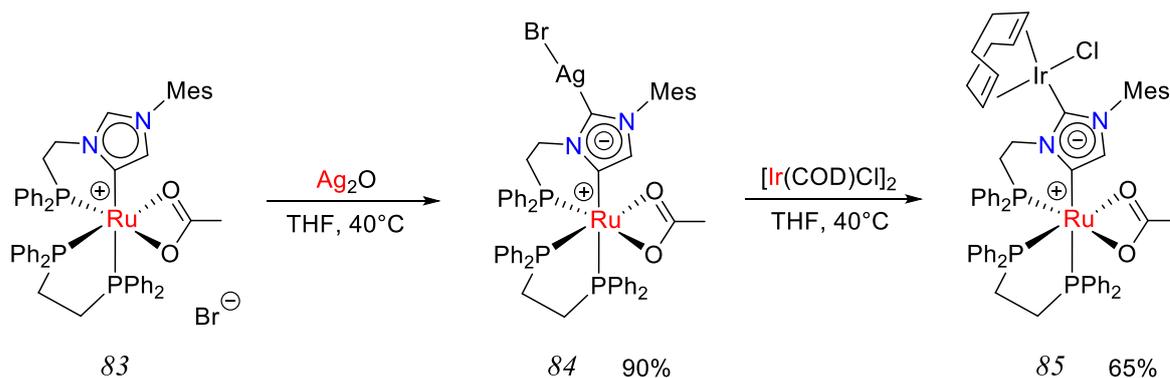


Схема 48

Как можно заключить из материалов данной главы, химия анионных дикарбенов с имидазольным каркасом и их комплексов переходных металлов на сегодняшний момент развита еще в меньшей степени чем для производных абнормальных карбенов. Тем не менее за прошедшее десятилетие достигнут достаточно серьезный прогресс в этой области и показано, что эти соединения могут быть полезны как для получения новых NHCS лигандов, так и в гомогенном катализе. Результаты, полученные в данной диссертационной работе, полностью подтверждают эту тенденцию.

2.4. Амбидентатные имидазол-2-илидены: синтез и координационная химия

Для облегчения восприятия результатов данной диссертационной работы в этой главе приведена подробная информация о синтезе и координационной химии амбидентатных имидазол-2-илиденовых лигандов, содержащих различные типы координирующих групп непосредственно связанные с имидазольным каркасом в C4 или C4/C5 положениях. В качестве последних могут выступать нейтральные (L) и анионные (X) донорные фрагменты или их комбинации. В последнее десятилетие показано, что использование таких лигандных систем является перспективной стратегией для дизайна новых моно- и полиметаллических структур с широким спектром полезных свойств, включая применение в гомогенном катализе.

2.4.1. Карбеновые производные содержащие нейтральные донорные группы в гетероциклическом кольце

Рациональная модификация имидазол-2-илиденов путем введения донорных групп в C4/C5 положения приводит как к изменению электронных и стерических свойств ННС лигандов, так и к обогащению их координационной химии. Первыми такими лигандами стали имидазол-2-илидены с фосфиновыми группами в C4/C5 положениях. Родоначальником соединений такого типа является ННС 86 (R = Ph), полученный в группе Гейтса в 2009 г. термической реакцией IMes с соответствующим фосфаалкеном (Схема 49) [96], [97].

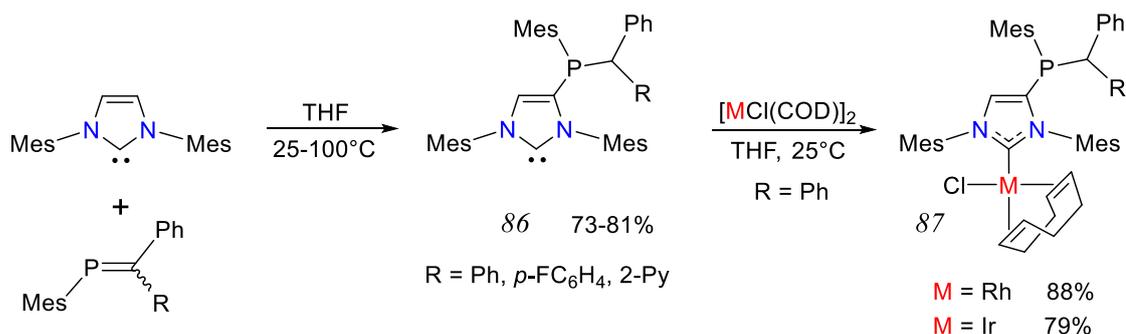


Схема 49

Было показано, что реакция IMes с более электрофильным фторзамещенным фосфалкеном происходит при 25°C, тогда как более нуклеофильный карбен ItBu реагирует с MesP=CPh₂ заметно медленнее (50% конверсии после нагревания при 100°C в течение трех недель). Взаимодействие 86 (R = Ph) с 0.5 экв. [M(COD)Cl]₂ приводит к селективной координации NHC фрагмента с образованием Rh(I) и Ir(I) комплексов 87, которые легко могут быть превращены в дикарбонильные обработкой газообразным CO. Анализ ИК данных для последних показал, что 86 (ν_{TP} 2053 см⁻¹) является чуть менее донорным чем IMes (ν_{TP} 2051 см⁻¹) [97].

Несколько позже, Бертраном и Руизом было показано, что такие NHC производные более удобно получать из C2-фосфинозамещенных имидазольных солей 88 легкодоступных из свободных NHC и Ph₂PCl [98], [99], [100] (Схема 50). Реакция предположительно происходит через образование *a*NHC интермедиатов 89 депротонированием C4–H связи с последующей миграцией PPh₂ фрагмента в положение C4.

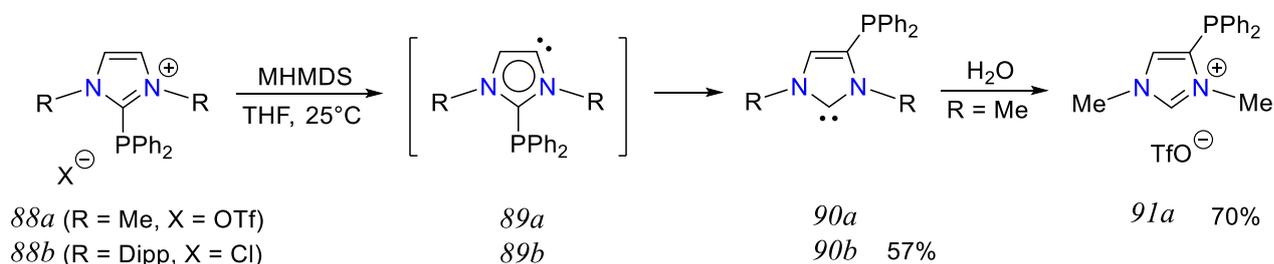


Схема 50

Последовательная координация различных металлофрагментов по карбеновому и фосфиновому центрам позволяет получить с высокими выходами гомо- и гетеробиметаллические NHC комплексы 92-93 с амбидентатными NHC-фосфиновыми лигандами (Схема 51). Также было показано, что донорные свойства лиганда 90a не отличаются от его IMe прототипа.

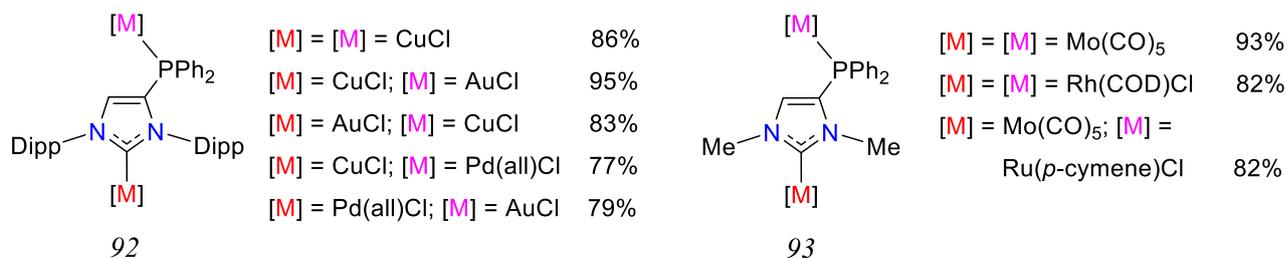


Схема 51

Важно отметить, что функционализация ННС скелета не ограничивается введением одной фосфиновой группы. В частности, Руизом был осуществлен эффективный "one-pot" синтез бисфосфинозамещенной имидазольной соли **94** из N-метилимидазола, включающий двухкратное введение PPh₂ группы в C2 положение гетероцикла и ее миграцию индуцированную сильным основанием (Схема 52) [101]. Ацилирование ННС **90b** при помощи PhCOCl с последующей перегруппировкой соли **94** также позволило синтезировать несимметричное ННС производное **96**, содержащее фосфиновый и кетоновый фрагменты (Схема 53) [98].

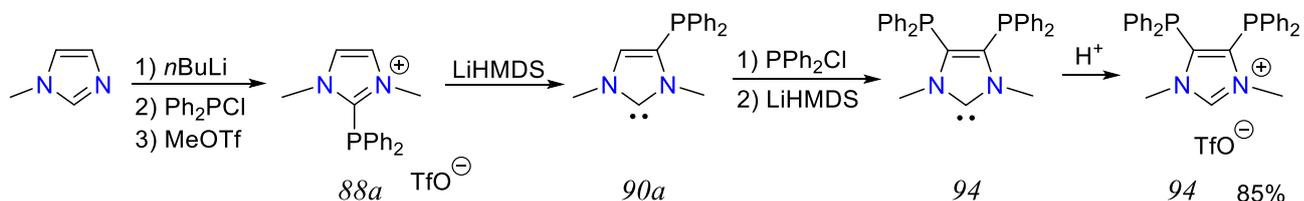


Схема 52

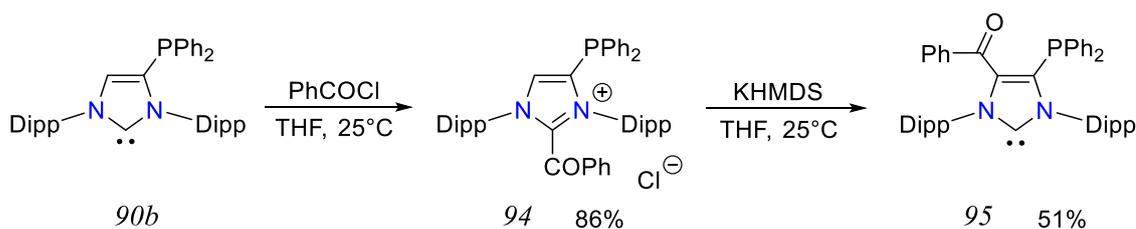


Схема 53

Как и в предыдущих случаях, серия гетеробиметаллических комплексов **96** на основе амбидентатного дифосфин/ННС лиганда может быть получена с хорошими выходами из имидазольной соли **94** (Схема 54).

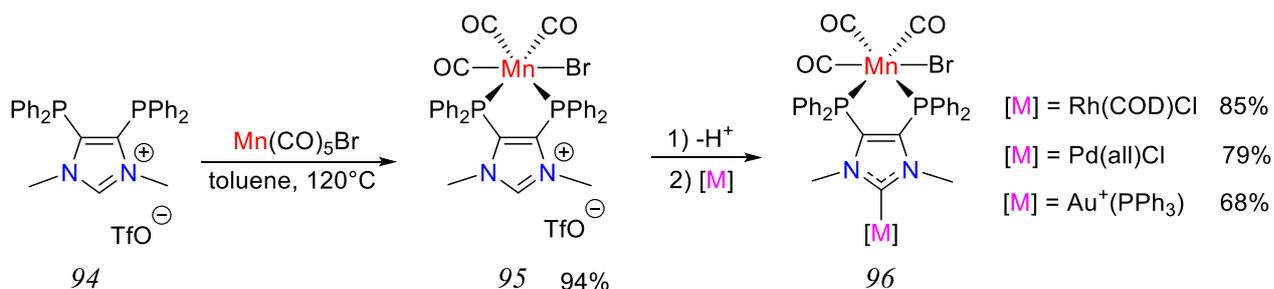


Схема 54

Стробелем и Ардуэнго был разработан альтернативный способ введения фосфорорганических групп в 4/5 положения имидазольного кольца, основанный на последовательности депротонирования С4–Н связи в имидазол-2-тионах *n*BuLi и реакции с Ph₂PCl (Схема 55) [102], [103]. Полученные соединения 98 и 99 могут быть конвертированы в мягких условиях в соответствующие имидазольные соли 100 и 101 обработкой пероксидом водорода в метаноле с сопутствующим окислением фосфиновых групп в фосфиноксидные. Имидазольная соль 101 с двумя фосфиноксидными группами была использована для получения биядерного RhTi комплекса 103 последовательной координацией NHC и P=O фрагментов с [Rh(COD)Cl]₂ и TiCl₄, соответственно (Схема 56) [103]. Комплекс 103 существует в виде смеси изомеров 2.5:1 вследствие несимметричной структуры NHC лиганда.

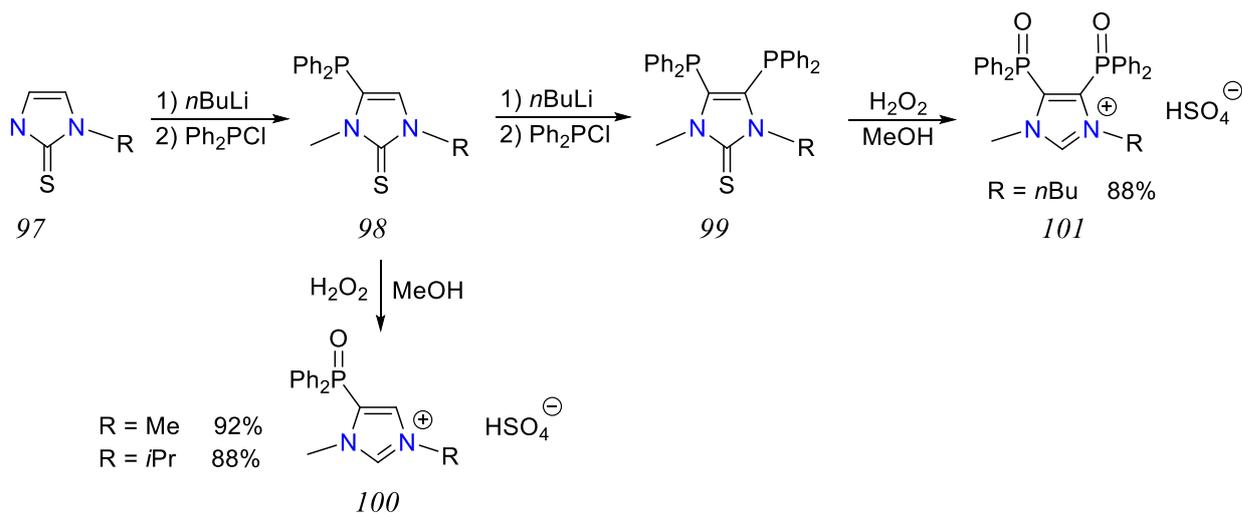


Схема 55

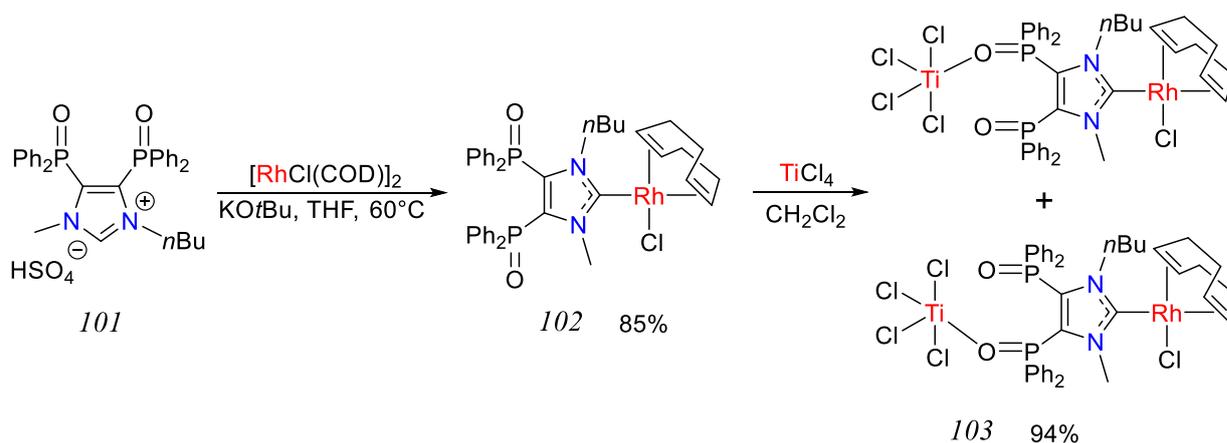


Схема 56

Помимо фосфин-замещенных имидазол-2-илиденов существует несколько примеров ННС производных, содержащих одну или две третичных диалкиламиногруппы в С4/С5 положениях (Схема 57) [25], [26], [104].

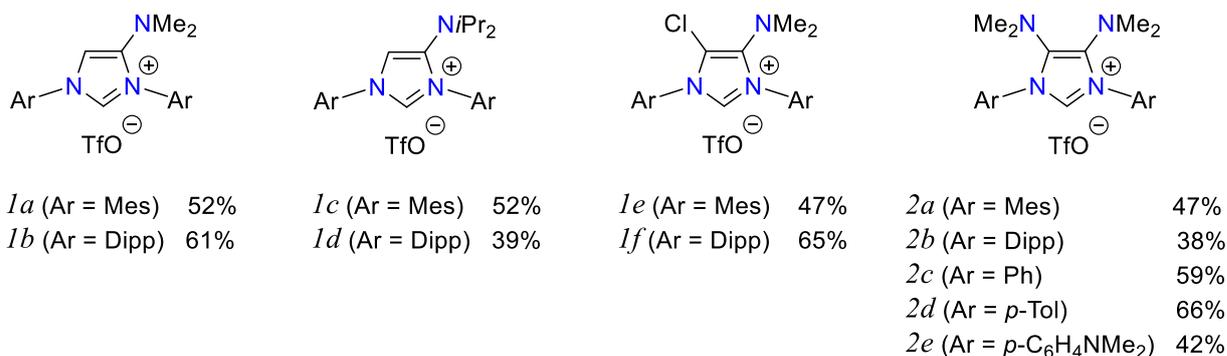


Схема 57

Синтетический подход к имидазольным солям *1a-b* и *2a-b* проиллюстрирован ранее на Схеме 7 (стр. 14), а соединения *2c-e* с менее объемными арильными заместителями получают похожим методом с использованием $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me}_2\text{N})\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)](\text{OTf})_2$ в качестве бис-электрофила для циклизации [104]. Хлор-замещенные производные *1e-f* могут быть синтезированы электрофильным хлорированием *1a-b* при помощи N-хлоросукцинамида [26]. Стоит отметить, что вследствие стерической нагруженности этих ННС соединений амино группы в них совсем не склонны к образованию комплексных соединений и тяжело вступают даже в обычные реакции. Так метилирование соли *1a* происходит только в очень жестких условиях (5 экв. MeOTf, хлоробензол 130°C, 24 ч) [32].

В 2012 г. Сезаром и Лавинем была получена имидазольная соль *106*,

содержащая вторичную амино группу в положении С4 (Схема 58) [105]. На первом этапе происходит алкилирование формамида *104* α -хлорацетамидным производным в условиях Финкельштейна и далее полученный продукт *105* претерпевает циклизацию в присутствии Tf_2O и 2,6-лутидина.

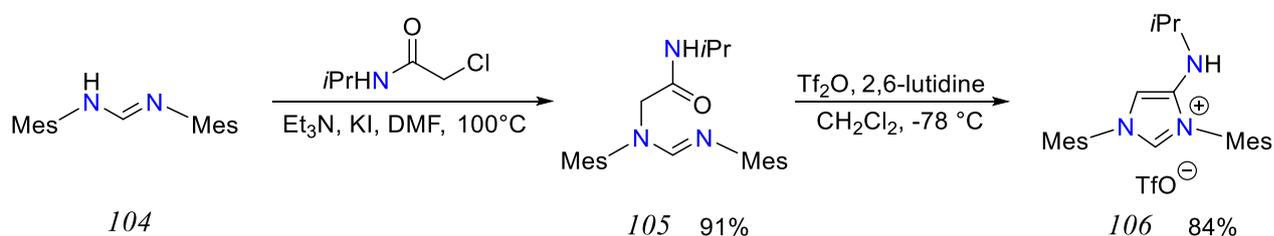


Схема 58

Позднее этот метод был расширен Данопулосом и Бронштейном для ряда имидазольных солей *107* с Dipp группами и другими алкиламиновыми заместителями в положении С4 (Схема 59) [106], [107]. Аналогичные производные ароматических аминов *108* могут быть получены в одну стадию циклизацией формамидинов с хлорометилимидоил хлоридами (Схема 57).

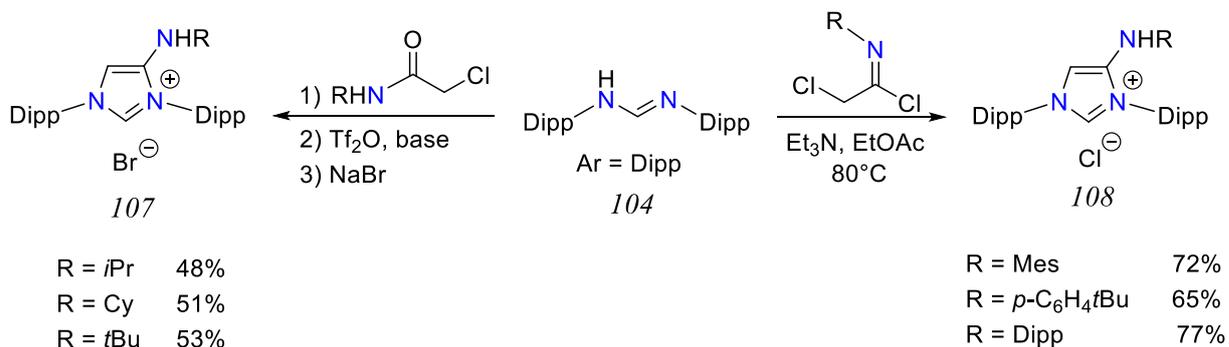


Схема 59

Интересно отметить, что $\text{IMes}^{\text{NH*i*Pr}}$ комплекс родия *109* селективно окисляется кислородом при очистке колоночной хроматографией на силикагеле с образованием продукта *110* с аминокарибеновым лигандом (Схема 60).

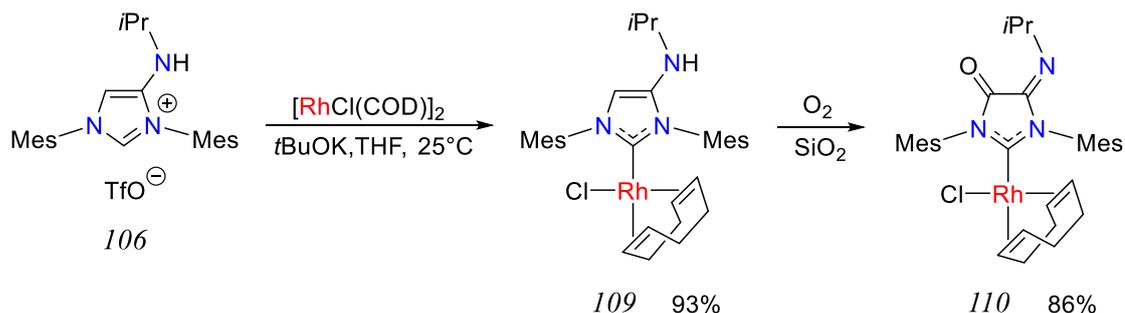


Схема 60

Исследования электронных свойств аминозамещенных IMes лигандов показали, что их донорная способность увеличивается в ряду $\text{IMes} < \text{IMes}^{\text{NMe}_2} < \text{IMes}^{\text{N}i\text{Pr}_2} < \text{IMes}^{\text{NH}i\text{Pr}} < \text{IMes}^{(\text{NMe}_2)_2}$, тогда как аминоамидокарбен является заметно менее донорным ($\text{TEP} = 2060.6 \text{ см}^{-1}$), вследствие потери сопряжения с одним из атомов азота.

Единственный пример амбидентатного ННС-аминового лиганда был описан Техедой в 2015 г (Схема 61) [108]. Реакция имидазолямина *111* с тозилметилизонитрилом в присутствии основания приводит к имидазольному производному *112*, которое далее алкилируется метилмесилатом с образованием целевой имидазольной соли *113* с 2-пиридильным заместителем в С4 положении.

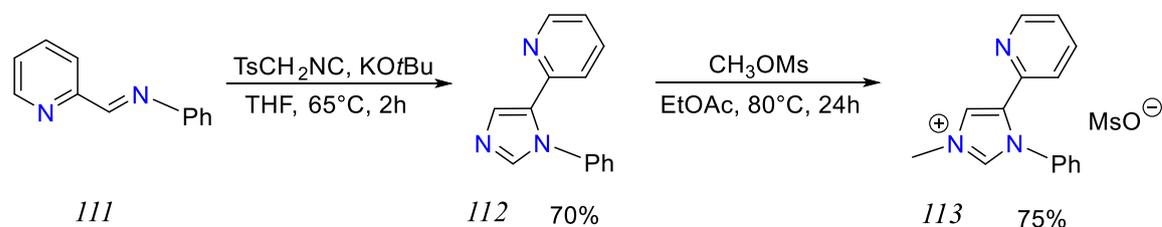


Схема 61

Реакция *113* с оксидом серебра ведет к образованию координационного полимера *114* на основе ННС-пиридинового лиганда, тогда как при взаимодействии *113* с $[(\text{MeCN})\text{PdCl}_2]$ получается комплекс *115* с хелатным пиридин-*a*ННС лигандом в результате селективной активации С4–Н связи (Схема 62).

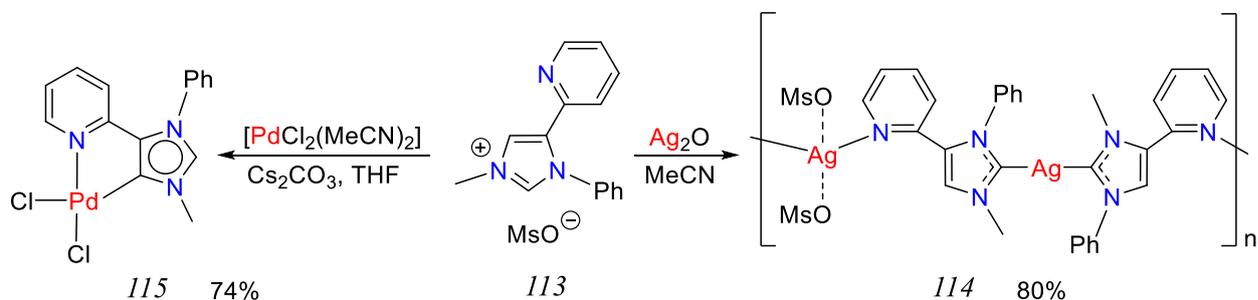


Схема 62

Имидазол-2-илидены аннелированные с ароматическими системами тоже могут выступать в качестве амбидентатных лигандов. В частности, в группе Гантера показано, что взаимодействие бензимидазольной соли *115* с

полусэндвичевым комплексом рутения приводит к образованию π -аренового продукта *116*, который далее превращается в биядерный RuRh комплекс *117* под действием основания в присутствии $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (Схема 63) [109]. Анализ данных ИК спектроскопии для соответствующих карбонильных комплексов родия показал, что координация катионного металлофрагмента Cp^*Ru^+ заметно понижает донорную способность амбидентатного NHC (TEP 2061 cm^{-1}) по сравнению с исходным бензимидазол-2-илиденом (TEP 2054 cm^{-1}).

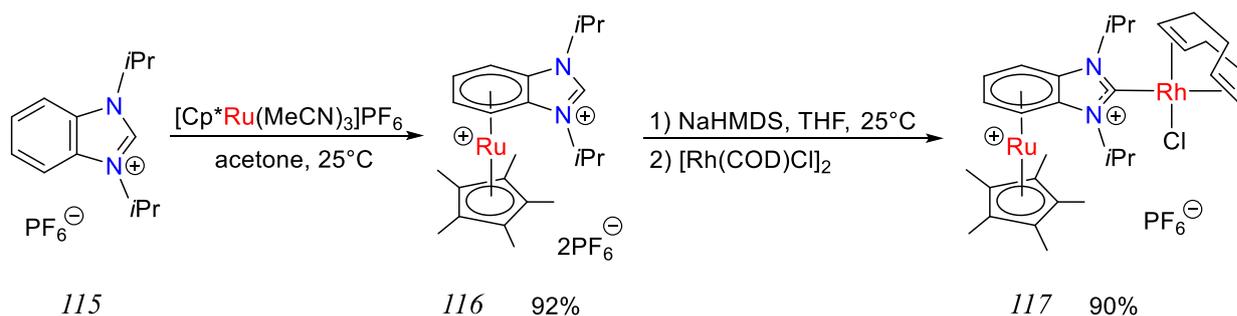


Схема 63

2.4.2. Имидазол-2-илидены с анионными функциональными группами

Значительный вклад в этой области был сделан Сезаром и Лавинем в нашей группе. В частности, было обнаружено, что ацилирование формамидина *104* α -хлорацетилхлоридом дает соответствующие замещенные продукты *118*, претерпевающие при нагревании циклизацию с образованием имидазольных солей *119* (Схема 64) [110]. Интересно отметить, что для конечных продуктов *119* характерна кето-енольная таутомерия, равновесие в которой сильно смещено в сторону енольной формы из-за ее ароматичности.

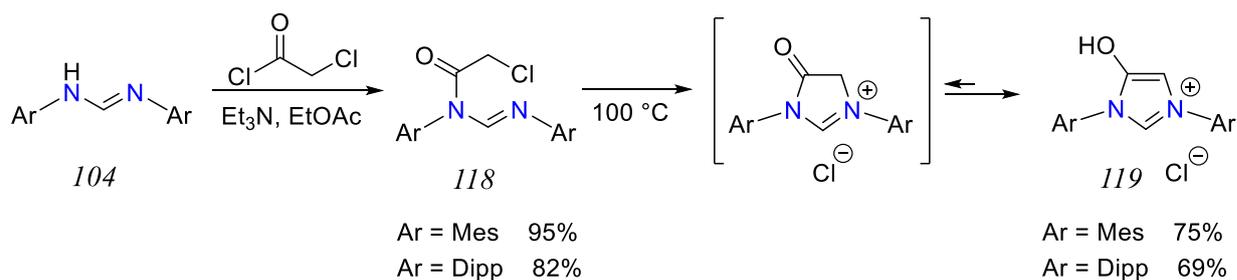


Схема 64

Координация свободного карбена, полученного депротонированием соли *119*, с атомом родия полностью смещает таутомерное равновесие в сторону кетонной формы (Схема 65). Важно отметить, что депротонирование комплекса *120* и реакции полученного енолата с электрофилами по атому кислорода или углерода позволяют осуществлять модификацию NHC лиганда непосредственно на атоме металла.

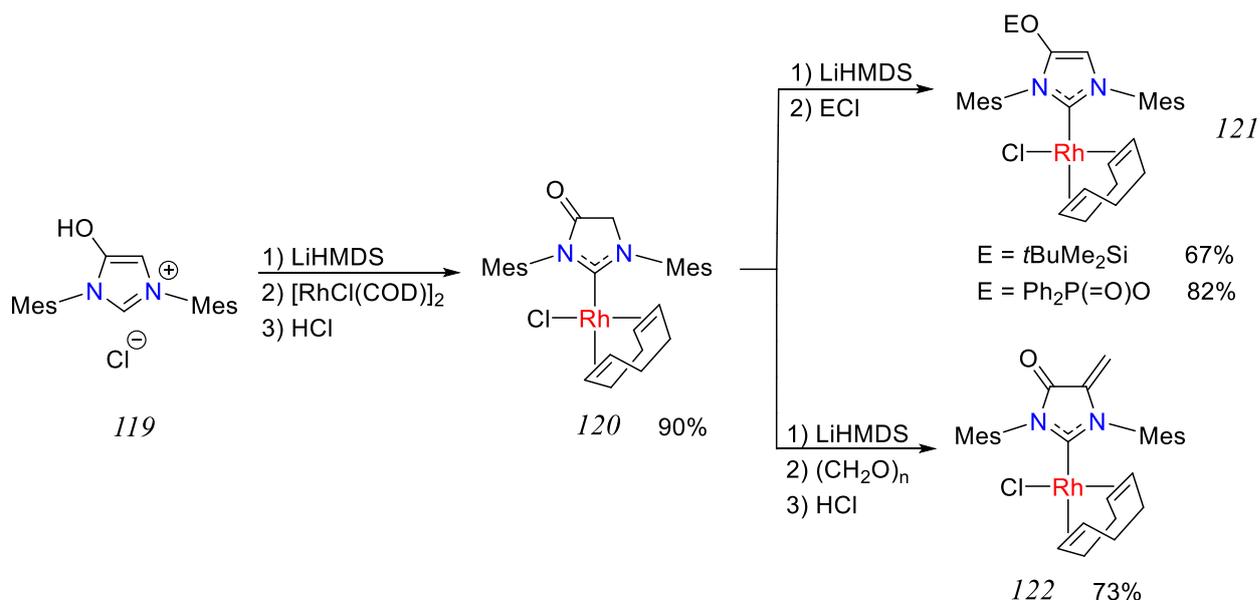
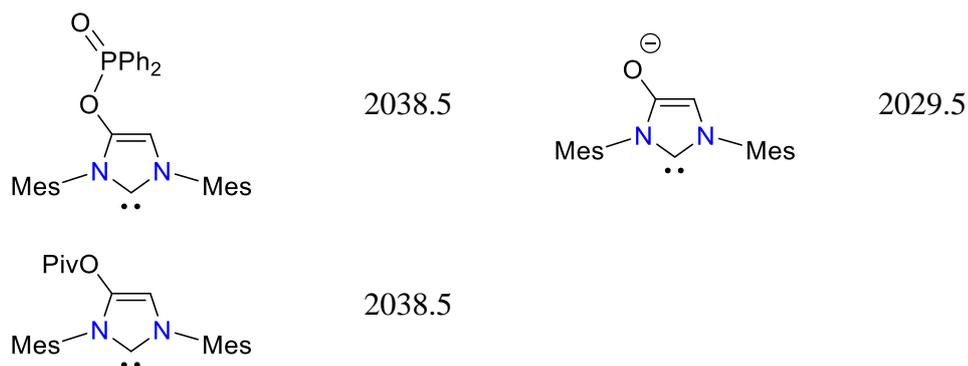


Схема 65

Аналогичная модификация NHC структуры может быть также осуществлена непосредственно на стадии имидазольной соли *119* [111]. Применение этих двух подходов позволило получить ряд имидазол-2-илиденовых лигандов с широким диапазоном донорных свойств (Таблица 6).

Таблица 6

NHC лиганд	TEP, cm^{-1}	NHC лиганд	TEP, cm^{-1}
	2048.5		2037
	2047.5		2035.5



Обработка соли *119* AcCl в присутствии слабого основания привело с хорошим выходом к цвиттер-ионному продукту *123* с ацетилацетонатным фрагментом интегрированным в имидазольный гетероцикл (Схема 66) [112].

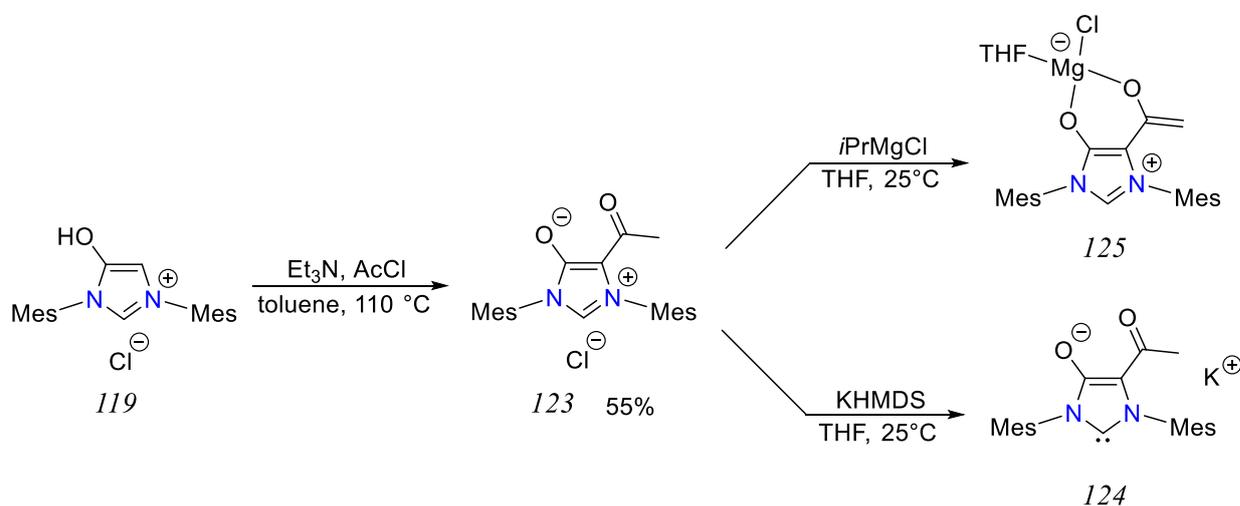


Схема 66

Важно отметить, что результат депротонирования соединения *123* зависит от выбора основания: в случае KHMDS селективно образуется анионный карбен *124*, тогда как реагент Гриньяра депротонирует C–H связь кетонного фрагмента и приводит к бис-алкоксидному комплексу *125* (Схема 66). Показано, что донорные свойства карбенового центра в IMes-асас лиганде ($\text{TEP} = 2051.5 \text{ см}^{-1}$) практически не отличаются от классического IMes ($\text{TEP} = 2051.5 \text{ см}^{-1}$). IMes-асас лиганд обладает богатой координационной химией и позволяет в зависимости от свойств металла и условий реакции селективно координировать либо карбеновый либо ацетилацетонатный фрагмент [112], [113]. В частности, с использованием этого подхода могут быть получены с высокими выходами би- (*127-128*) и даже триметаллические комплексы (*129*) с

амбидентатной координацией IMes-асас лиганда (Схема 67).

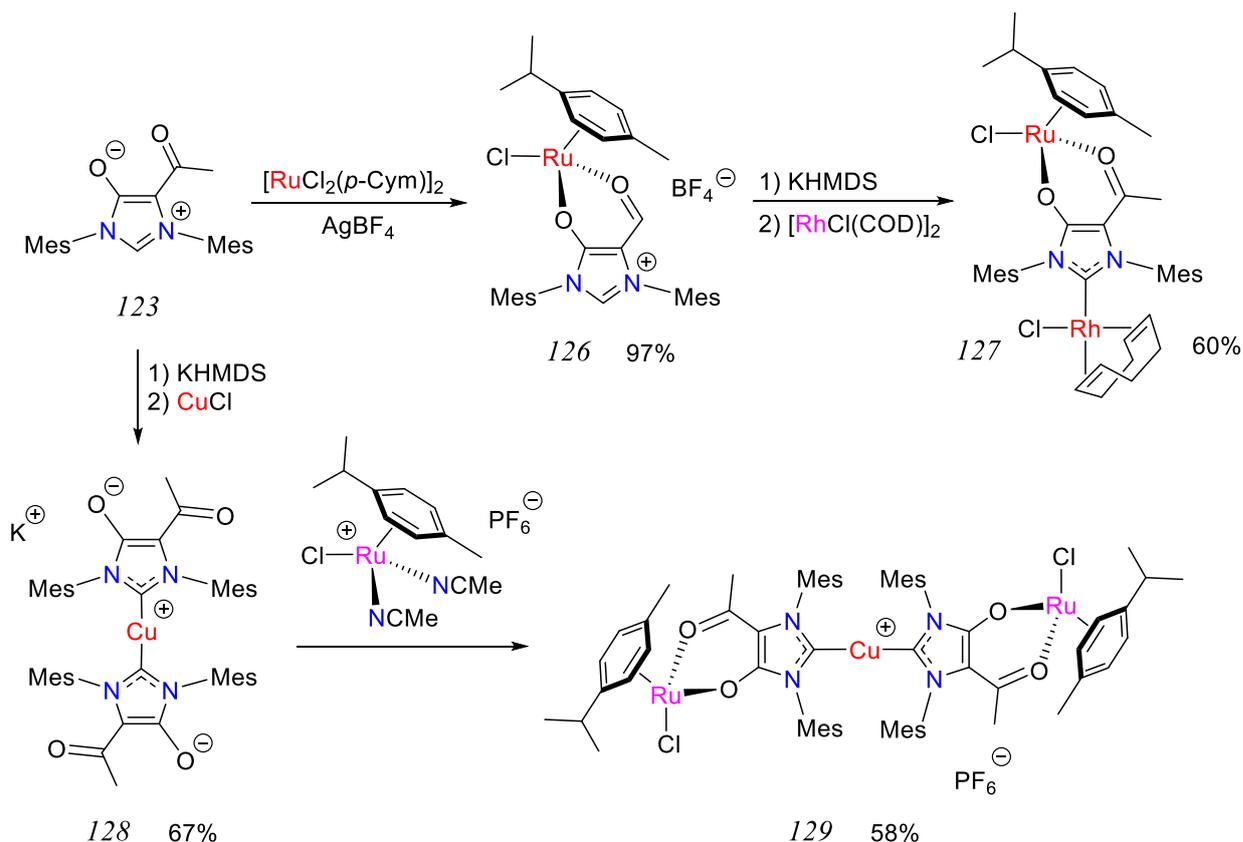


Схема 67

Серия ННС лигандов с амидными заместителями в С4 положении была синтезирована в группе Бронштейна [106], [107]. Депротонирование аминозамещенных имидазольных солей 107-108, приводит к образованию цвиттер-ионных продуктов 130, находящихся в таутомерном равновесии со свободными карбенами 131 (Схема 68). Положение этого равновесия определяется природой заместителя в аминогруппе: по данным ЯМР в случае ароматических фрагментов в растворе существуют только мезоионные изомеры, тогда как для алкильных производных основными компонентами смеси являются свободные ННС.

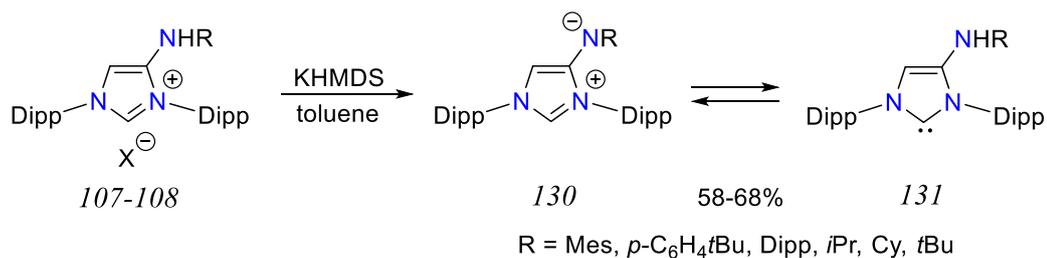


Схема 68

Депротонирование *130/131* под действием сильных оснований ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ / TMEDA, KCH_2Ph) приводит к ННС-амидным комплексам щелочных металлов с разными структурными типами (Схема 69). Были получены как мономерные частицы с атомом металла координированным по ННС лиганду *132* или амидному фрагменту *133*, так и координационные полимеры *134* на основе амбидентатных ННС-амидных лигандов. В присутствии краун эфира также удалось получить некоординированный анионный карбен *135*.

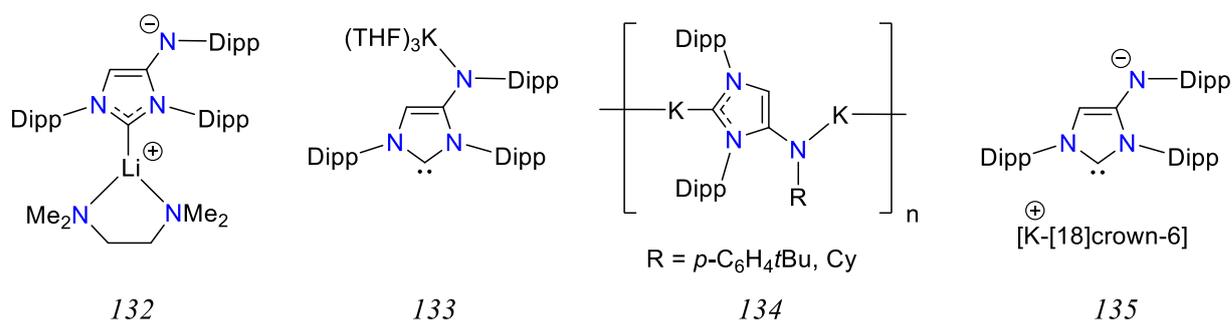


Схема 69

Аналогичные свободные ННС-фосфины *138* были синтезированы группой Стробеля путем восстановительной активации Р-С связей в фосфине *136* металлическим калием, с последующим депротонированием мезоионного соединения *137* МНМДС ($M = \text{Li, K}$) в присутствии краун эфира (Схема 70) [114].

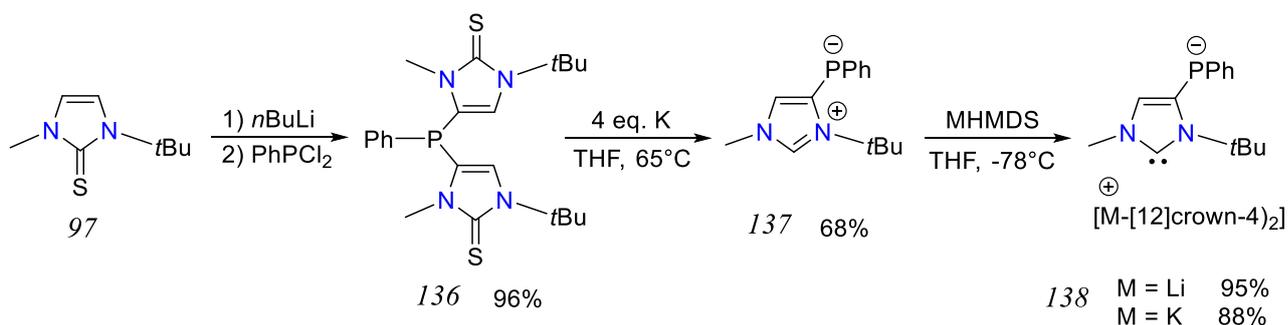


Схема 70

Ардунго было показано, что мезоионная имидазольная соль *139* может быть использована для получения комплексов с амбидентатным Cr -ННС лигандом (Схема 71) [115]. На первом этапе производилась координация Cr

фрагмента на атом рутения и полученный сэндвичевый комплекс *140* далее реагировал с ацетатом ртути, приводя в зависимости от стехиометрии к образованию би- и триметаллических продуктов *141-142*.

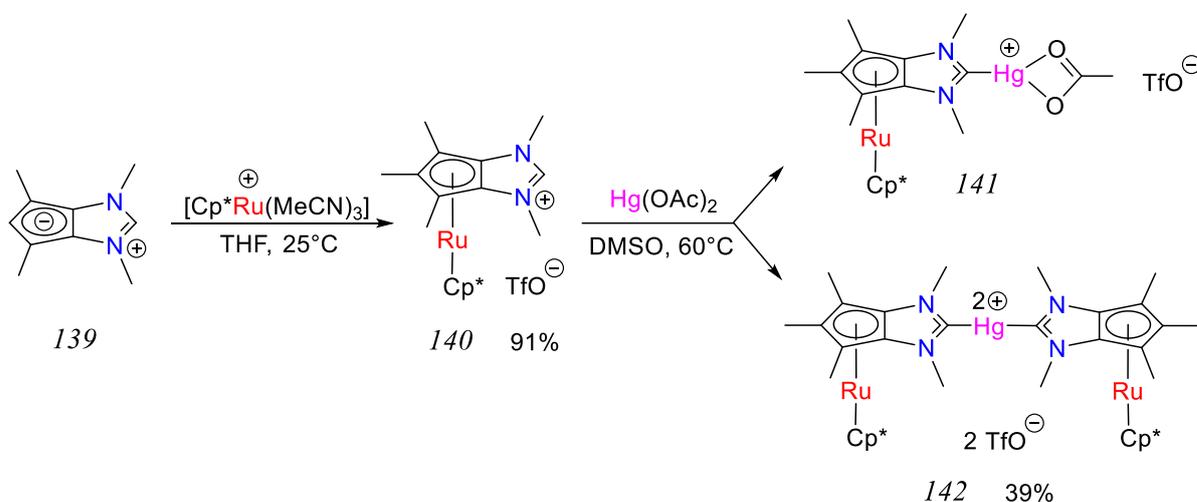


Схема 71

Таким образом, в этой главе показано, что несмотря на значительный интерес к применению амбидентатных ННС лигандов в синтезе металлоорганических соединений и в гомогенном катализе, их количество пока достаточно ограничено, поэтому дизайн новых представителей этих соединений не теряет своей актуальности.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Модификация IMes лиганда в комплексе $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$ и синтез гетеро-полиметаллических соединений на основе амбидентатного IMes-CO_2^- лиганда

Как было сказано ранее, традиционно модификация NHC скелета имидазол-2-илиденов осуществляется на стадии синтеза соответствующей имидазольной соли, однако классические методы их получения иногда являются достаточно трудоемкими и имеют ряд ограничений. Для решения данной проблемы было решено разработать альтернативный подход к подобным NHC лигандам малодоступным классическими методами органического синтеза с использованием модификации простейших NHC в координационной сфере переходного металла (Схема 72).

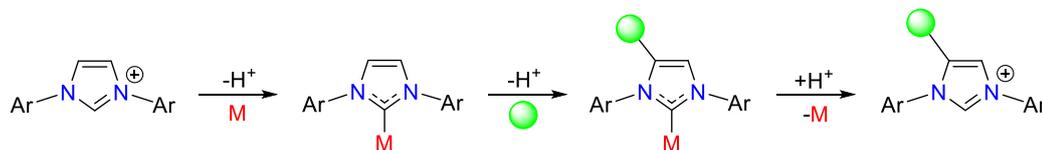


Схема 72. Новый металлоорганический подход к модификации имидазол-2-илиденов

В качестве рабочей модели нами был выбран комплекс марганца **1**, получающийся фотохимическим замещением одной из карбонильных групп в промышленно получаемом цимантрене $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ на свободный IMes (Схема 73). Было обнаружено, что данный комплекс может быть депротонирован $n\text{BuLi}$ при комнатной температуре в ТГФ или эфире с образованием биядерного NHDC соединения **2**, содержащего нормальный и аномальный карбены координированные с атомами марганца и лития, соответственно.

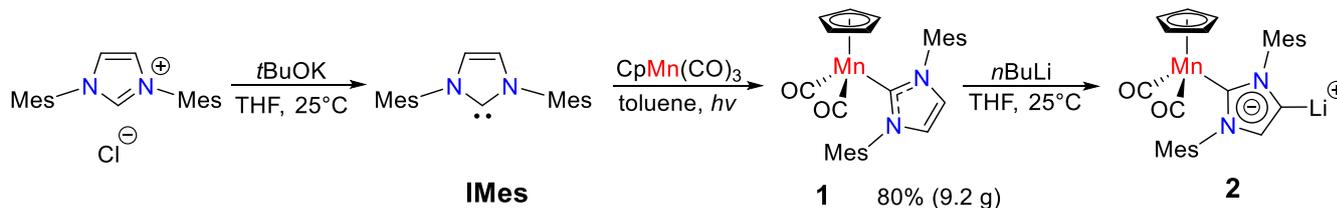


Схема 73. Синтез комплекса Mn(I) **2** с анионным имидазол-2,4-диилиденовым лигандом

Образование комплекса **2** сопровождается смещением характеристических карбонильных полос ν_{CO} в ИК спектре в низкие частоты на 14 см^{-1} по сравнению с его IMes предшественником **1** (ИК (Et₂O) **2**: $\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}} 1871 \text{ см}^{-1}$; **1**: $\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}} 1885 \text{ см}^{-1}$). Несмотря на чувствительность комплекса **2** к кислороду и воде, нам удалось получить образец для изучения методом ЯМР спектроскопии путем упаривания ТГФ и растворения полученного продукта в C₆D₆. Анализ протонного спектра комплекса **2** показал наличие сигнала только для одного имидазольного протона ($\delta_{\text{H}} 6.55 \text{ ppm}$), слегка смещенного в слабое поле относительно исходного соединения **1** ($\delta_{\text{H}} 6.18 \text{ ppm}$), а также двойной набор сигналов ароматических групп вследствие потери симметрии NHC лигандом. Уширенные сигналы при $\delta_{\text{H}} 3.43$ и 1.38 ppm свидетельствуют о наличии трех молекул ТГФ связанных с атомом лития. Ключевыми данными в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах комплекса **2** являются два четвертичных характеристических сигнала карбеновых атомов углерода. Наблюдаемый сигнал для C2 карбенового лиганда ($\delta_{\text{C}2} 192.1 \text{ ppm}$), координированного с атомом марганца, заметно смещен в область сильных полей по сравнению с исходным комплексом **1** ($\delta_{\text{C}2} 205.4 \text{ ppm}$). Спектральные характеристики аномального C4 центра, координированного с атомом лития ($\delta_{\text{C}4} 171.2 \text{ ppm}$), сравнимы с описанными в литературе для *a*NHC и NHDC комплексов лития с карбонильными группами при атомах азота ($\delta_{\text{C}4} 169.5\text{-}174.7 \text{ ppm}$) [79].

Хотя депротонирование C4–H связи в 2-замещенных имидазольных солях (Схемы 23-24, стр. 28-29, [50], [58]) свободных NHC (Схема 38, стр. 36, [76-79]) и их аддуктах с элементами главных групп (Схема 40, стр. 38, [82], [84], [85]) широко известно, такие процессы для имидазол-2-илиденов координированных с атомом переходного металла в литературе встречается редко и во всех случаях эти реакции сопровождались переносом металлофрагмента из нормального (C2) в аномальное (C4) положение NHC каркаса (Схема 35, стр. 35, [73-75]). Попытка термической перегруппировки комплекса **2** в соответствующее *a*NHC производное нагреванием в C₆D₆ при 70°C не удалась и взамен наблюдалось постепенное образование IMes комплекса **1**, вероятно в результате депротонирования сольватных молекул ТГФ.

Стабильность полученного комплекса **2** при комнатной температуре предоставила нам уникальную возможность изучить реакционную способность анионного абнормального карбена в нем с C2 положением заблокированным Cr(CO)₂Mn фрагментом. В качестве первого эксперимента, было изучено взаимодействие комплекса **2** с CO₂ приводящее к образованию комплекса Cr(CO)₂Mn(IMes^{COOH}) после протонирования HCl (Схема 74).

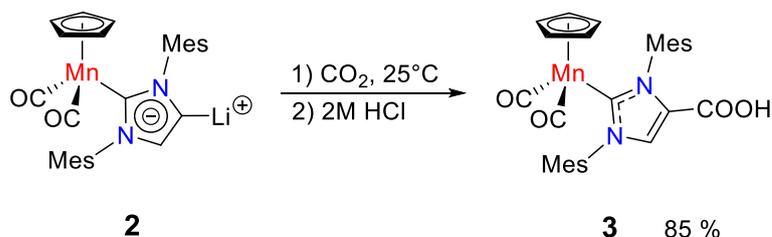


Схема 74. Синтез комплекса Cr(CO)₂Mn(IMes^{COOH}) **3**

Помимо наличия $\nu_{\text{C(O)OH}}$ полосы карбоксильной группы в комплексе **3** наблюдаемой при 1732 см⁻¹, данные ИК спектроскопии показали, что лиганд IMes^{COOH} является более слабым донором ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ 1889 см⁻¹) по сравнению с IMes ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ 1885 см⁻¹). Характеристические сигналы COOH группы в ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР спектрах были обнаружены при 13.05 и 158.4 ppm, соответственно. Сравнение ЯМР спектров комплексов **1** и **3** в диметилсульфоксиде показало, что карбоксилирование IMes лиганда приводит к одновременному смещению сигналов имидазольного протона (**3**: δ 7.91 ppm; **1**: 7.35 ppm) и карбенового атома углерода (**3**: δ 208.7 ppm; **1**: 200.2 ppm) в слабое поле. Структура комплекса **3** была определена методом РСА (Рисунок 6).

В кристалле комплекс **3** существуют в виде димеров, связанных между собой водородными связями, что типично для многих карбоновых кислот. Данные РСА показывают, что карбоксилирование C4 положения IMes приводит к увеличению длин связей Mn–CO (1.771(2) и 1.773(2) Å) по сравнению с его IMes аналогом **1** (1.767(2) и 1.761(3) Å) и небольшому укорачиванию связи металл-карбен (**3**: 1.981(2) Å; **1**: 2.003[3] Å).

Для проверки координирующей способности карбоксильной группы в комплексе **3** была проведена его реакция с (1,10-phen)M(OAc)₂ (M = Cu, Zn). Было показано, что эти обменные реакции быстро происходят в ацетонитриле

при комнатной температуре и в результате были выделены с хорошими выходами полиметаллические комплексы **4** и **5** состава M_3Mn_4 (Схема 75).

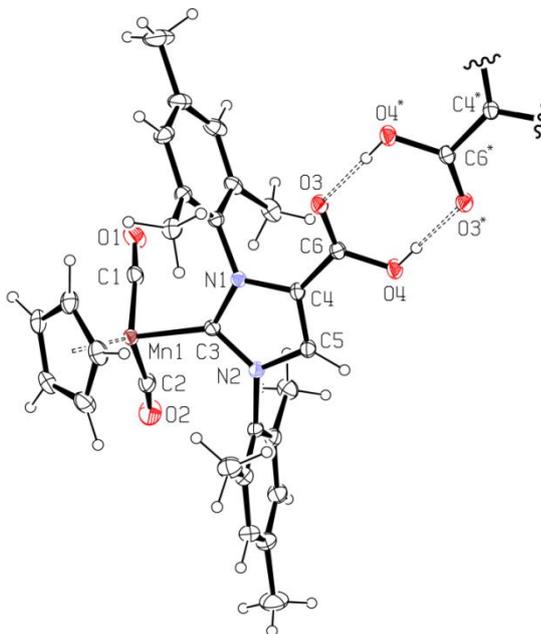


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса $Cp(CO)_2Mn(IMes^{COOH})$ **3**. Характеристические длины связей (Å): Mn1–C1 1.771(2), Mn1–C2 1.773(2), Mn1–C3 1.981(2), C6–O3 1.223(2), C6–O4 1.319(2), O3···O4* 2.575(2)

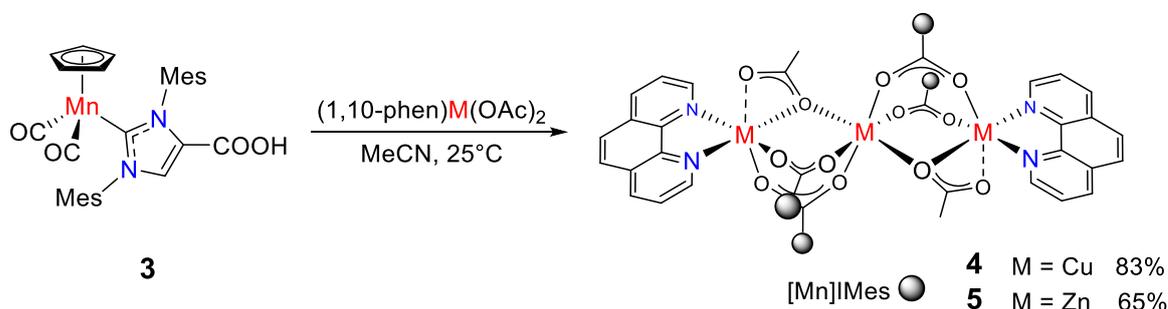


Схема 75. Синтез гетерополиметаллических комплексов **4** и **5**

Структуры комплексов **4** и **5**, определенные методом РСА, представлены на Рис. 7 и 8, соответственно, а основные метрические данные приведены в Таблице 7. Обнаружено, что атомы меди и цинка в полиметаллических комплексах **4** и **5** расположены линейным образом и каждый M1–M2* фрагмент связан мостиковыми ацетатными лигандами и двумя карбоксилатными группами фрагмента $Cp(CO)_2Mn(IMes^{CO_2^-})$. В то время как Cu2 и Cu2* имеют пирамидальное окружение с дополнительным слабым взаимодействием Cu2···O5 2.669(3) Å со вторым атомом кислорода мостикового ацетатного лиганда (Рис. 7), атомы Zn2 и Zn2* имеют искаженную октаэдрическую

геометрию ($Zn2 \cdots O5$ 2.409(3) Å). Подобная структура комплексов Zn была ранее обнаружена в нашей группе для Zn_3Mn_4 комплексов с цимантренкарбоновой кислотой [116].

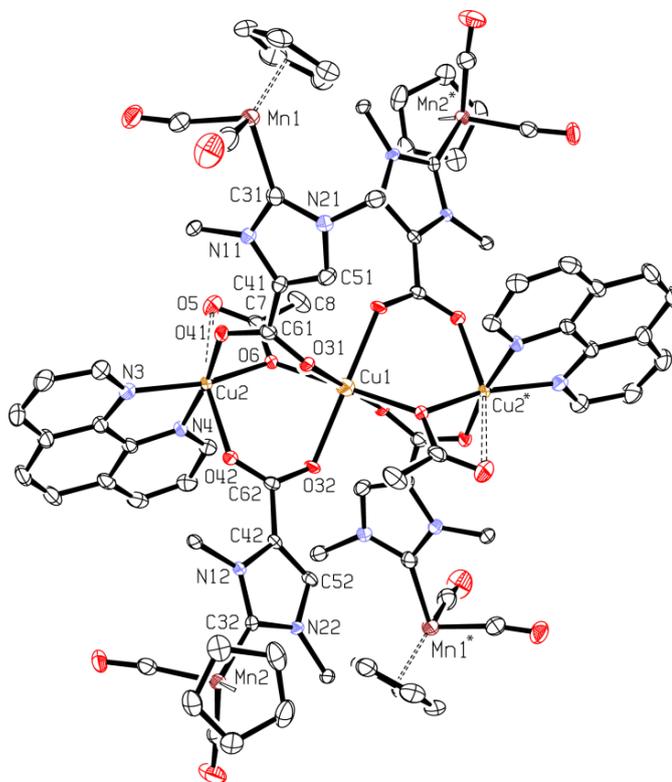


Рисунок 7. Молекулярная структура комплекса 4 (Mes группы представлены C_{ipso} атомами)

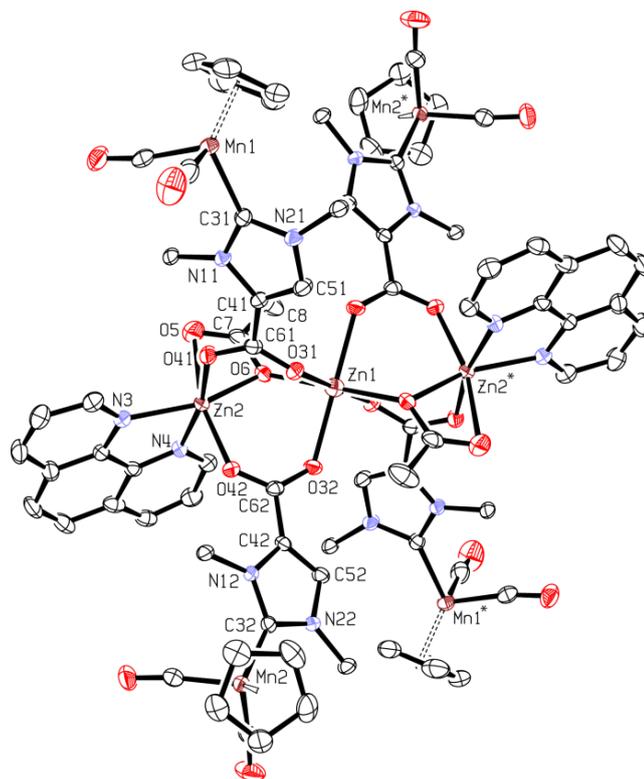


Рисунок 8. Молекулярная структура комплекса 5 (Mes группы представлены C_{ipso} атомами)

Таблица 7. Характеристические длины связей (Å) для комплексов **4** и **5**

	Комплекс 4	Комплекс 5
M1–O6	2.187(2)	2.133(3)
M1–O31	2.167(2)	2.177(9)
M1–O32	2.180(2)	2.161(8)
M2–O5	2.669(3)	2.409(3)
M2–O6	1.993(2)	2.084(2)
M2–O41	1.949(2)	2.020(2)
M2–O42	2.161(2)	2.020(2)
M2–N3	2.038(3)	2.113(2)
M2–N4	2.029(3)	2.175(2)
M1...M2	3.4696(8)	3.4705(4)

Стоит отметить, что центральные ионы металлов в изоструктурных комплексах **4** и **5** имеют практически идеальное октаэдрическое окружение (Таблица 7), что крайне нетипично для Cu(II) с электронной конфигурацией d^9 , как правило, подверженного эффекту Яна-Теллера. Сравнимые параметры термических эллипсоидов атомов цинка и меди указывает на отсутствие динамического эффекта Яна-Теллера в кристалле **4**, так как в противном случае размеры эллипсоидов для Cu^{2+} ионов должны быть значительно больше нежели у иона Zn^{2+} с конфигурацией d^{10} [117], [118].

Наличие двух типов Cu(II) ионов в комплексе **4** было независимо подтверждено методом ЭПР спектроскопии в растворе хлористого метилена и толуола в соотношении 1:1 замороженном при 120K (Рис. 9). Несмотря на сложный характер спектра, нам удалось с помощью программы EasySpin 5.0.18 получить приемлемую расчетную модель ($rsmd = 0.0841$). В спектре ЭПР удалось идентифицировать интенсивный сильно анизотропный сигнал с характерным спин-спиновым связыванием с атомами азота ($g_{1\parallel} = 2.282$, $A_{1\parallel} = 150$ G, $g_{1\perp} = 2.06$, $A_{1\perp} = 13$ G) и более слабый изотропный сигнал ($g_2 = 2.018$, $A_2 = 166$ G), очевидно принадлежащий центральному атому меди. Магнитный

момент комплекса **4** ($3.93 \mu\text{B}$), измеренный методом Эванса в растворе CH_2Cl_2 соответствует наличию трех не взаимодействующих друг с другом парамагнитных центров со спином $1/2$.

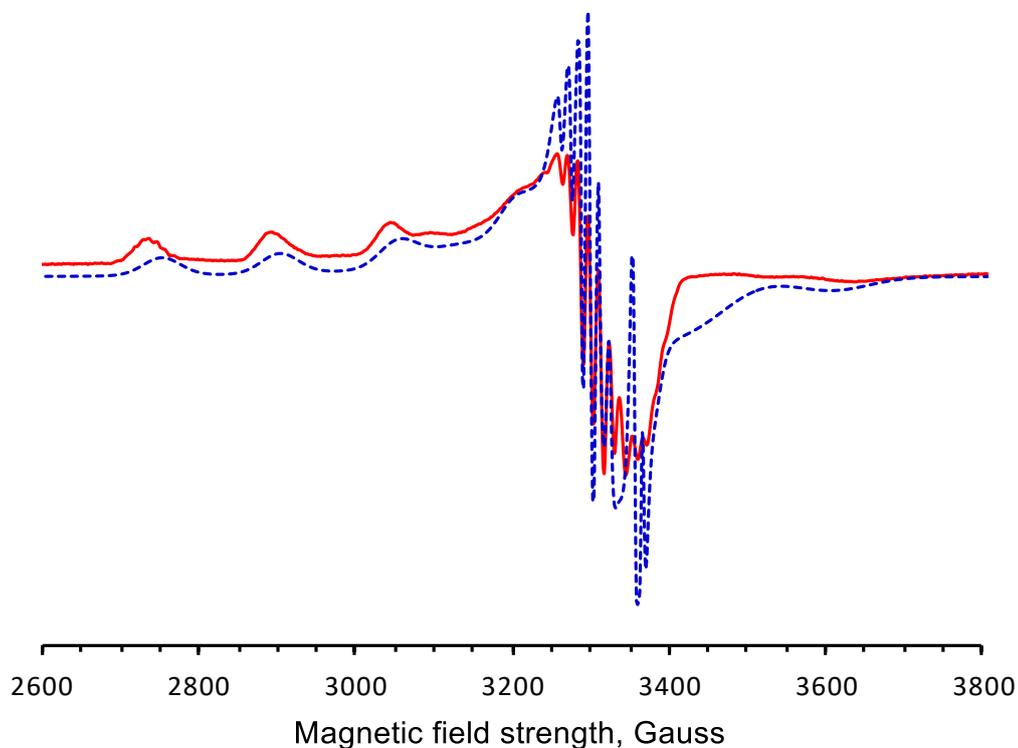


Рисунок 9. Экспериментальный (красный) и симулированный (синий) ЭПР спектр комплекса **4** (X-band, 9.51 GHz, 1:1 CH_2Cl_2 /толуол, 120K)

В протонном ЯМР спектре комплекса **5** в CD_2Cl_2 удалось идентифицировать сигналы для всех присутствующих в нем органических фрагментов. Более углубленное его изучение методом ЯМР спектроскопии оказалось невозможным из-за систематического наличия в образцах следов парамагнитных $\text{Mn}(\text{II})$ примесей, приводящего к заметному уширению линий и уменьшенной чувствительности в ^1H и ^{13}C спектрах, соответственно.

Таким образом, вышеперечисленные спектральные данные свидетельствуют о возможной сохранности полиметаллических комплексов **4** и **5** в среде растворителей с низкой координирующей способностью.

3.2. Получение IMes^{F} и IMes^{F_2} лигандов электрофильным фторированием абнормального карбена в комплексах марганца

Стабильные имидазол-2-илидены IAr^{X_2} , содержащие два атома хлора или брома в C4/C5 положениях, известны достаточно давно и могут быть получены с высокими выходами взаимодействием свободных карбенов IAr с CCl_4 или CBr_4 , соответственно (Схема 76) [119], [120], [121], [122]. Механизм этого процесса включает образование 2-галогензамещенных имидазольных солей и двухкратную миграцию атома галогена из положения C2 в C4 с помощью CX_3^- аниона, выполняющего роль основания. Поскольку при галогенировании C4 атома кислотность соседней C5–H связи повышается, вторая стадия происходит быстрее первой, в связи с чем этот метод пригоден только для получения бис-замещенных NHC продуктов IAr^{X_2} .

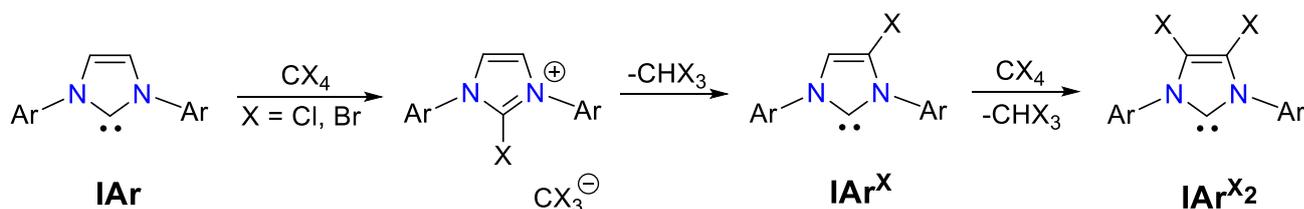


Схема 76. Синтез бис-галогенидных N-гетероциклических карбенов IAr^{X_2}

В связи с тем, что применение этого метода для аналогичных фторированных NHC производных невозможно вследствие химической инертности фторалканов [123], мы решили попробовать синтезировать с использованием нашего подхода ранее неизвестные фторированные производные IMes^{F} и IMes^{F_2} , представляющие интерес как вследствие их электронных свойств, так и высокой растворимости в неполярных растворителях. Параллельно с нашей работой, в литературе был запатентован альтернативный метод синтеза IMes^{F_2} и IPr^{F_2} (Схема 77) [124], основанный на реакции формамидинатов с тетрафторэтиленом с последующей циклизацией в присутствии соли лития в качестве кислоты Льюиса. Хотя данный подход

достаточно эффективен, его применение требует манипуляций с токсичным и взрывоопасным газообразным тетрафторэтиленом.

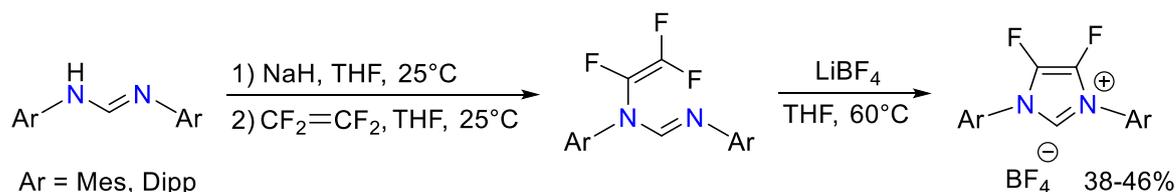


Схема 77. Синтез бис-фторидных *N*-гетероциклических карбенов IAr^{F_2}

Нами было обнаружено, что взаимодействие комплекса **2** с одним эквивалентом классического реагента для электрофильного фторирования $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ (NFSI) [125] при низкой температуре приводит к монозамещенному продукту **6**, который может быть повторно подвергнут той же процедуре с образованием комплекса **7** (Схема 78). Образование этих комплексов представляет собой первый известный пример электрофильного фторирования имидазол-4-илиденового фрагмента. Похожий процесс был недавно описан для комплексов серебра с мезоионными изохинолин-4-илиденовыми лигандами [126].

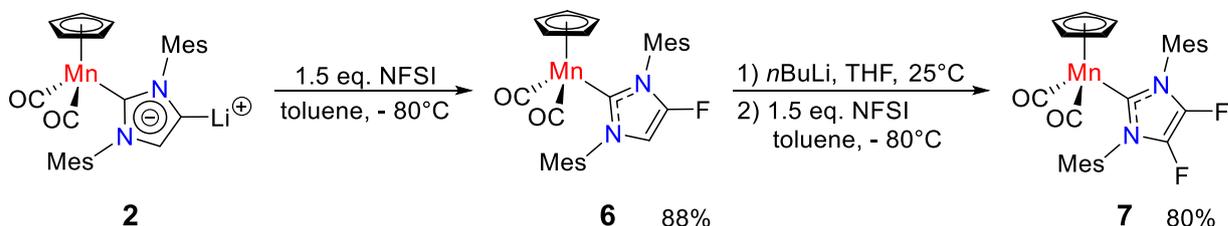


Схема 78. Синтез Mn(I) комплексов **6-7** с IMes^{F} и IMes^{F_2} лигандами

Успешное введение фтора в положения C4 и C4/C5 IMes лиганда в первую очередь было подтверждено методом $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии благодаря наличию сигналов при -145.7 и -156.5 ppm для комплексов **6** и **7**, соответственно. В протонном спектре комплекса **6** наблюдается только один имидазольный протон (δ_{H} 5.73, d, $^3J_{\text{FH}} = 6.5$ Hz), связанный спин-спиновым взаимодействием с вицинальным ядром фтора, и десимметризация сигналов Mes групп. В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрах этих соединений сигналы имидазольного каркаса наблюдаются в виде двух дублетов при δ_{C} 149.6 ($^1J_{\text{CF}} = 261.8$ Hz) и 102.3 ppm ($^1J_{\text{CF}} = 21.8$ Hz) для комплекса **6** и единственного дублета дублетов с

δ_{C} 129.3 ppm ($^1J_{\text{CF}} = 258.4$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 17.7$ Hz) в случае комплекса **7**. Химический сдвиг карбенового атома углерода при последовательном введении фторидных заместителей в IMes постепенно смещается в область сильных полей (δ_{C} 205.4 (**1**), 203.8 (**6**), 198.1 ppm (**7**)).

Важно отметить, что Mn(I) комплексы с IMes^F и IMes^{F2} лигандами могут быть легко превращены в соответствующие имидазольные соли **8** и **9** протонированием трифторсульфоновой кислотой (TfOH) в CH₂Cl₂ при -40°C (Схема 79). Точный механизм этого процесса пока не установлен, но, вероятно, что реакция происходит как последовательность протонирования NHC комплекса по атому металла и восстановительного элиминирования в образующемся катионном гидридном интермедиате [Cp(CO)₂Mn(H)(IMes^{F1-2})]OTf.

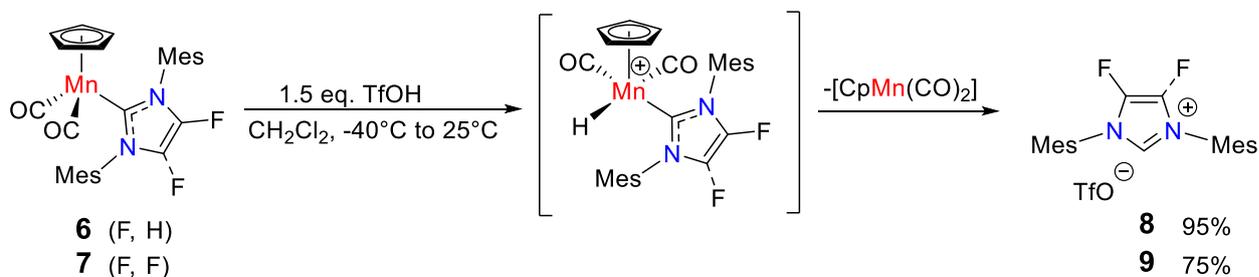


Схема 79. Синтез имидазольных солей IMes^F·HOTf (**8**) и IMes^{F2}·HOTf (**9**)

Для количественной оценки донорных и стерических свойств новых NHC лигандов были получены их комплексы родия (Схема 80).

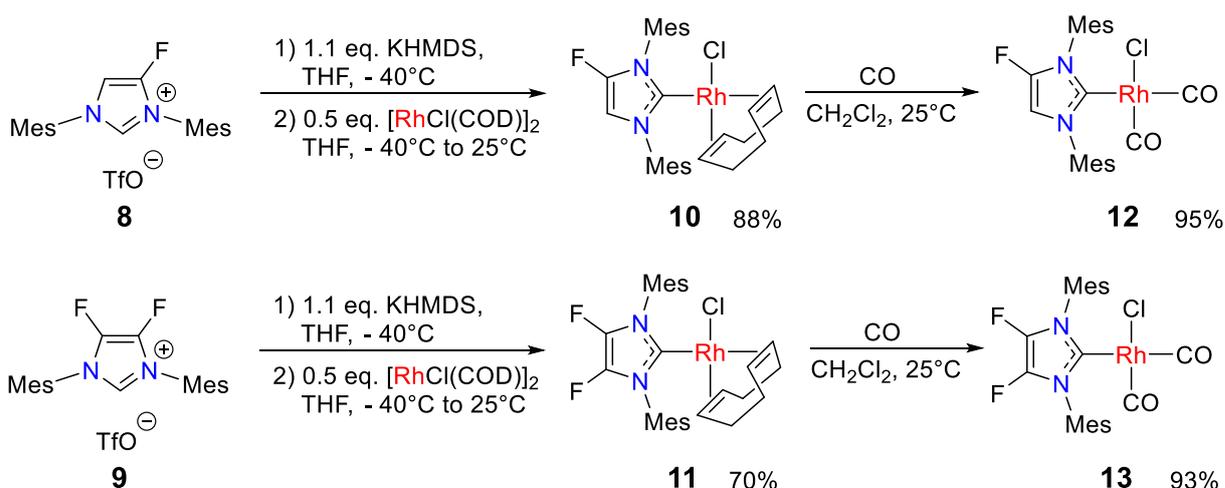


Схема 80. Синтез Rh(I) комплексов с IMes^F и IMes^{F2} лигандами

Депротонирование имидазольных солей **8** и **9** при помощи KHMDS с последующим взаимодействием свободных карбенов с [RhCl(COD)Cl]₂ ведет к

образованию соответствующих комплексов **10** и **11** с выходом 88 и 70%, соответственно. ЯМР спектры комплекса **10** с несимметричным IMes^{F} лигандом содержат только один набор сигналов, что указывает на свободное вращение карбенового лиганда по связи $\text{Rh}-\text{NHC}$ при комнатной температуре.

Согласно данным РСА, комплекс **10** (Рис. 10) с IMes^{F} лигандом является полностью изоструктурным аналогичному IMes производному [127] и обладает теми же метрическими характеристиками в пределах погрешности измерения. Одинаковые значения параметра $\%V_{\text{bur}}$ (см. главу 2.2.3, стр. 22) для IMes^{F} и IMes показывает, что введение фторидного заместителя в С4 положение не меняет стерические свойства NHC лиганда.

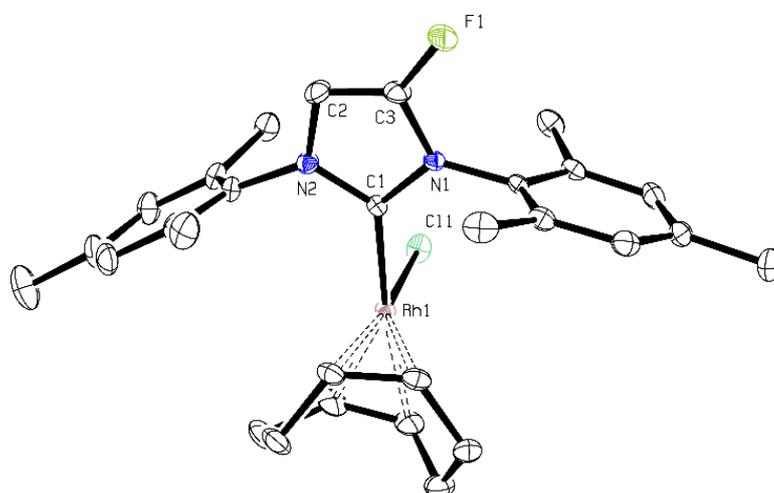


Рисунок 10. Молекулярная структура Rh(I) комплекса **10**. Основные длины связей (\AA) и углы ($^\circ$): $\text{Rh1}-\text{C1}$ 2.060(3), $\text{Rh1}-\text{C11}$ 2.3991(7), $\text{C3}-\text{F1}$ 1.339(3), $\text{N2}-\text{C1}-\text{N1}$ 103.3(2), $\text{N1}-\text{C1}-\text{Rh1}-\text{C11}$ 88.5(2)

Обработка Rh(I) комплексов **10** и **11** газообразным CO в CH_2Cl_2 позволила получить соответствующие карбонильные производные **12** и **13** (Схема 80), пригодные для измерения TER новых лигандов IMes^{F} и IMes^{F_2} методом ИК спектроскопии (см. главу 2.2.2, стр. 16). Анализ полученных данных показывает, что фторирование положений С4 и С5 ожидаемо уменьшает донорную способность NHC по сравнению с их незамещенным IMes аналогом (Таблица 8).

Таблица 8. Экспериментальные характеристики электронных свойств ННС лигандов и энергии расчетных $n^C(\sigma)$ и $2p^C(\pi^*)$ орбиталей оптимизированных свободных IMes^{XY}

IMes^{XY}	IMes	IMes^F	IMes^{F_2}	IMes^{Cl_2}
ν_{CO}^{op} для $(\text{IMes}^{XY})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2038	2040	2042.5	2043
TEP (cm^{-1})	2051	2052	2054	2055
$^1J_{CH}$ (Hz) для $\text{IMes}^{XY}\cdot\text{HOTf}$	225	230	235	232
$\delta(^{77}\text{Se})$ для $\text{IMes}^{XY}=\text{Se}$ (ppm)	35.0	55.3	60.9	114.0
$\varepsilon(n^C(\sigma))$ (eV)	-5.87	-6.05	-6.25	-6.24
$\varepsilon(2p^C(\pi^*))$ (eV)	0.19	0.09	0.06	0.08

Тем не менее, было неожиданно обнаружено, что IMes^{F_2} оказался более донорным чем IMes^{Cl_2} , несмотря на то, что электроотрицательность фтора является наивысшей среди всех элементов. Для объяснения этого явления были проведены дальнейшие исследования маркеров σ -донорной и π -акцепторной способности для всех этих ННС производных, а также DFT расчеты.

Оценка σ -донорной способности новых фторированных ННС лигандов была осуществлена методом Гантера, основанным на измерении $^1J_{CH}$ между атомами углерода и водорода в C2 позиции в соответствующих имидазольных солях (см. главу 2.2.2, стр. 20). Значения $^1J_{CH}$ полученные для полной серии трифлатных солей (225, 230 и 235 Hz для для протонированных IMes , IMes^F , IMes^{F_2} , соответственно) показывают, что последовательное введение фторидных заместителей ожидаемо приводит к уменьшению донорной способности ННС лигандов, причем IMes^{F_2} является не только менее σ -донорным чем IMes^{Cl_2} ($^1J_{CH} = 232$ Hz), но и вообще среди всех известных имидазол-2-илиденов.

Для определения π -акцепторной способности ННС лигандов был использован метод Гантера, основанный на измерении химического сдвига ^{77}Se в соответствующих селеномочевинах (см. главу 2.2.2, стр. 21). Необходимые для этого соединения **14** и **15** (Схема 81) были получены взаимодействием свободных карбенов $\text{IMes}^{F_{1-2}}$ с селеном с выходами 15 и 18%, соответственно, что вероятно связано с их разложением в процессе очистки колоночной

хроматографией на силикагеле. Установлено, что хотя π -акцепторная способность фторзамещенных IMes^{F} ($\delta_{\text{Se}} 55.3 \text{ ppm}$) и IMes^{F_2} ($\delta_{\text{Se}} 60.2 \text{ ppm}$) лигандов выше, чем для их незамещенного аналога IMes ($\delta_{\text{Se}} 35.0 \text{ ppm}$), значение данного параметра существенно больше в случае $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$ ($\delta_{\text{Se}} 114.0 \text{ ppm}$), показывая таким образом его заметный π -акцепторный характер.

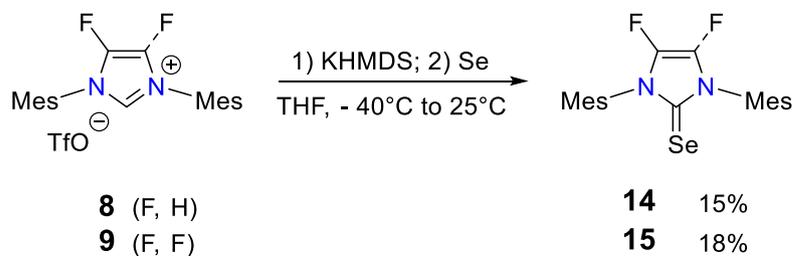


Схема 81. Синтез селеномочивин $\text{IMes}^{\text{F}}\text{-Se}$ и $\text{IMes}^{\text{F}_2}\text{-Se}$ **14** и **15**

Данные расчетов методом функционала плотности B3LYP/6-31+G** для свободных карбенов показывают, что их нуклеофильность убывает в ряду $\text{IMes} > \text{IMes}^{\text{F}} > \text{IMes}^{\text{Cl}_2} > \text{IMes}^{\text{F}_2}$, что находит отражение в энергиях соответствующих НОМО $n^{\text{C}}(\sigma)$ орбиталей (Таблица 8). Расчетные значения энергий вакантных $2p^{\text{C}}(\pi^*)$ орбиталей карбенов, коррелирующих с электрофильными свойствами также находятся в соответствии с экспериментальными данными.

Таким образом, в полученных фторированных IMes лигандах сильный $-I$ индуктивный эффект фторидных заместителей находится в противодействии с их заметным $+M$ мезомерным донированием, что в конечном итоге приводит к суммарно большим донорным способностям IMes^{F_2} по сравнению с $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}$.

3.3. Синтез MnZn комплекса с анионным имидазол-2,4-дилиденовым лигандом и его применение в кросс-сочетании Негиши

После успешных реакций MnLi комплекса **2** с CO₂ и NFSI, мы попытались расширить возможный круг электрофилов для получения других интересных NHC производных. Поскольку особый интерес среди последних для нас представляют имидазол-2-илидены, содержащие заместители, которые могут способствовать координации атома металла по C5 положению NHC каркаса (Схема 62, стр. 49, [108]), мы решили попытаться синтезировать комплекс **17** с *i*Mes-пиридиновым лигандом (Схема 82).

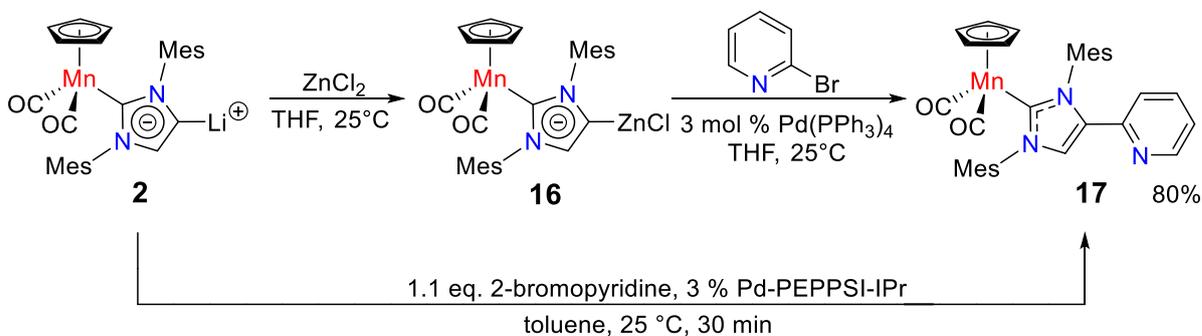


Схема 82. Синтез комплекса MnZn **16** с *i*Mes лигандом и его реакция с 2-бромопиридином

Первоначально предполагалось, что комплекс **2** окажется способен реагировать с 2-бромопиридином по механизму нуклеофильного ароматического замещения, однако проведение этой реакции в различных условиях не привело к целевому продукту. Далее мы попытались провести кросс-сочетание между этими компонентами в условиях описанных Ферингой ((IPr)PdCl₂(Py), толуол, 25°C, медленное добавление литийорганического соединения [128]) и обнаружили образование комплекса **17**, выделенного с выходом 30% (Схема 82). Принимая во внимание, что в процессах кросс-сочетания с образованием C(sp²)-C(sp²) связей широко используются цинкорганические производные [16], мы попытались получить соответствующий *i*Mes комплекс цинка. Было обнаружено, что переметаллирование атома лития в комплексе **2** гладко происходит при обработке раствором ZnCl₂ в ТГФ при комнатной температуре. Интересно отметить, что полосы ν_{CO} в ИК спектре полученного комплекса с предполагаемой структурой **16**

находятся как раз между исходным анионным карбеном **2** и нейтральным IMes производным ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ (ТГФ): 1880 (**1**), 1872 (**16**), 1865 (**2**) cm^{-1}).

Далее было найдено, что кросс-сочетание с использованием полученного *in situ* цинкорганического производного **16** катализируемое $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ происходит гораздо эффективнее и позволяет увеличить выход продукта **17** до 80%. Этот процесс представляет собой первый пример эффективного арилирования анионного ННС в позиции С4. Хотя вырастить монокристалл для подтверждения структуры последнего методом РСА не удалось, успешное введение пиридинового фрагмента было однозначно доказано методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Ключевыми особенностями протонного ЯМР спектра комплекса **17** являются оставшийся имидазольный протон наблюдаемый в виде синглета при δ_{H} 7.31 ppm и появление сигналов четырех ароматических протонов с δ_{H} 8.21 (1H), 6.77 (1H) и 6.38 (2H) ppm с химическими сдвигами, характерными для пиридинового фрагмента. Наиболее важной информацией из $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра является наблюдение в слабых полях сигналов атомов углерода С2 и С5 пиридинового фрагмента (δ_{C} 149.6 и 148.2 ppm, соответственно), а также карбенового атома углерода при 208.8 ppm.

Протонирование комплекса **17** избытком TfOH как и в вышеописанных случаях приводит к соответствующей имидазольной соли **18** с выходом 70% (Схема 83). Структура этого соединения также была доказана методом ЯМР спектроскопии, в частности по наличию характерных сигналов С2–Н имидазольного фрагмента (δ_{H} 9.36 ppm, δ_{C} 139.4 ppm).

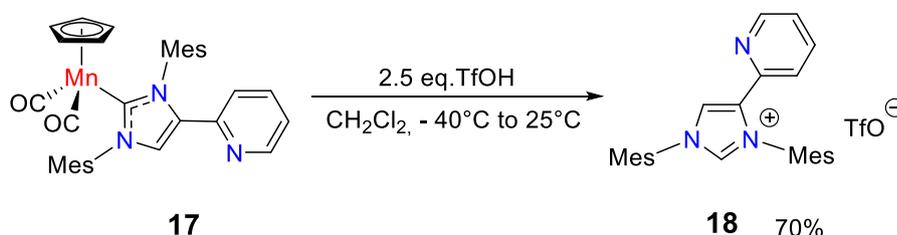


Схема 83. Синтез имидазольной соли с пиридиновым фрагментом **18**

Синтез би- и полиметаллических комплексов на основе этого IMes-пиридинового лиганда изучается в группе в настоящее время.

3.4. Окислительное C–C сочетание анионных имидазол-4-илиденов

В то время как реакционная способность имидазол-2-илиденов хорошо изучена и достаточно разнообразна, химия их аномальных имидазол-4-илиденовых аналогов ограничивается взаимодействием с электрофилами и координацией с металлами и элементами главных групп (см. главы 2.3.1-2.3.2.). Принимая во внимание, что в 2004 г. в группе Клибурна была открыта окислительная димеризация классических имидазол-2-илиденов под действием тетрациано-этилена (TCNE) с образованием бис-имидазольных солей **143** (Схема 84) [129], мы попытались осуществить подобную реакцию C–C сочетания для аномальных карбеновых фрагментов в комплексе марганца **2** и его менее стерически нагруженном аналоге с метильными заместителями у атомов азота (Схема 85).

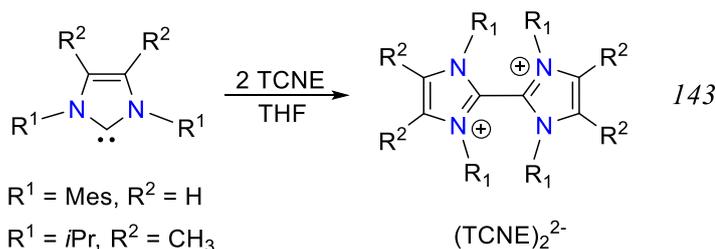


Схема 84. Окислительная C–C димеризация имидазол-2-илиденов

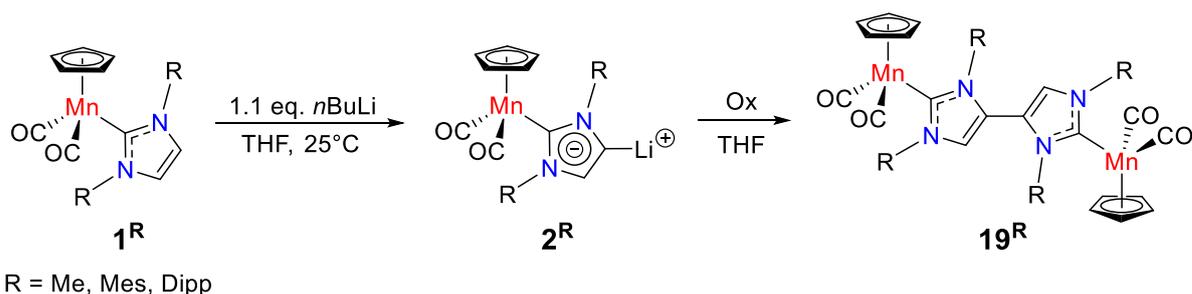


Схема 85. Окислительная димеризация анионных аномальных карбенов в комплексах **2^R**

Реакция осуществлялась добавлением окислителя к раствору комплексов **2^R** в ТГФ при -80°C с последующим медленным нагреванием раствора до комнатной температуры или до 60°C . После фильтрования реакционной смеси через колонку с нейтральным Al_2O_3 , полученные продукты анализировались

методом ^1H ЯМР спектроскопии, что позволило оценить относительную эффективность процесса в каждом случае (Таблица 9).

Таблица 9. Оптимизация условий окислительного C–C сочетания для анионных абнормальных карбеновых комплексов марганца 2^{R}

№	Комплекс	Окислитель (экв.)	Температура, время	Соотношение $19^{\text{R}}/1^{\text{R}}$
1	2^{Me}	TCNE (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	7 / 93
2	2^{Mes}	TCNE (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	0 / 100
3	2^{Me}	FeCl_3 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	87 / 13
4	2^{Mes}	FeCl_3 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	10 / 90
5	2^{Mes}	FeCl_3 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	45 / 55
6	2^{Mes}	FeCl_3 (0.5)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч	0.5 / 99.5
7	2^{Mes}	FeCl_3 (1.5)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	36 / 64
8	2^{Mes}	FeCl_3 (2.0)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	30 / 70
9	2^{Mes}	CuCl_2 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 ч	44 / 56
10	2^{Mes}	CuCl_2 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 ч	84 / 16
11	2^{Me}	CuCl_2 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч	82 / 18
12	2^{Dipp}	CuCl_2 (1.1)	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 ч	0 / 100

Было показано, что использование TCNE в качестве окислителя привело к образованию димерного продукта с низким выходом только для метилзамещенного комплекса 2^{Me} (Таблица 9, строка 1), тогда как в случае мезитильного комплекса 2^{Mes} обнаружена количественная регенерация исходного 1^{Mes} комплекса **1** (строка 2). Вероятно в этих случаях образующиеся при окислении 2^{R} радикальные интермедиаты преимущественно стабилизируются отрывом радикального водорода из растворителя. Применение в качестве окислителя безводного хлорида железа(III) оказалось намного более эффективным. Реакция 2^{Me} с 1.1 эквивалентом FeCl_3 с отогреванием до комнатной температуры привела к образованию продукта димеризации 19^{Me} в качестве основного компонента смеси (строка 3), откуда он был выделен с выходом 83%. Окисление мезитильного комплекса **2** в аналогичных условиях привело к димерному продукту 19^{Mes} с низким выходом

(строка 4), который может быть увеличен до 40% медленным нагреванием реакционной смеси до 60°C (строка 5). Варьирование количества эквивалентов FeCl₃ не привело к улучшению выхода (строка 6-8), поэтому мы решили протестировать хлорид меди(II) в качестве альтернативы. После тщательной оптимизации условий реакции было обнаружено, что применение CuCl₂ значительно увеличивает эффективность процесса для IMes производного **2** и позволяет получить биметаллический продукт **19^{Mes}** с выходом 80% (строка 10). В то время как окислительная димеризация метилзамещенного NHC комплекса марганца **2^{Me}** происходит со сравнимой эффективностью (81%, строка 11), реакция с Dirp комплексом **2^{Dirp}** не привела к целевому димерному продукту, вероятно из-за слишком большой стерической нагруженности NHC лиганда.

Структуры полученных комплексов марганца **19** с новыми bis(IMe) и bis(IMes) лигандами были определены методом РСА (Рисунок 11).

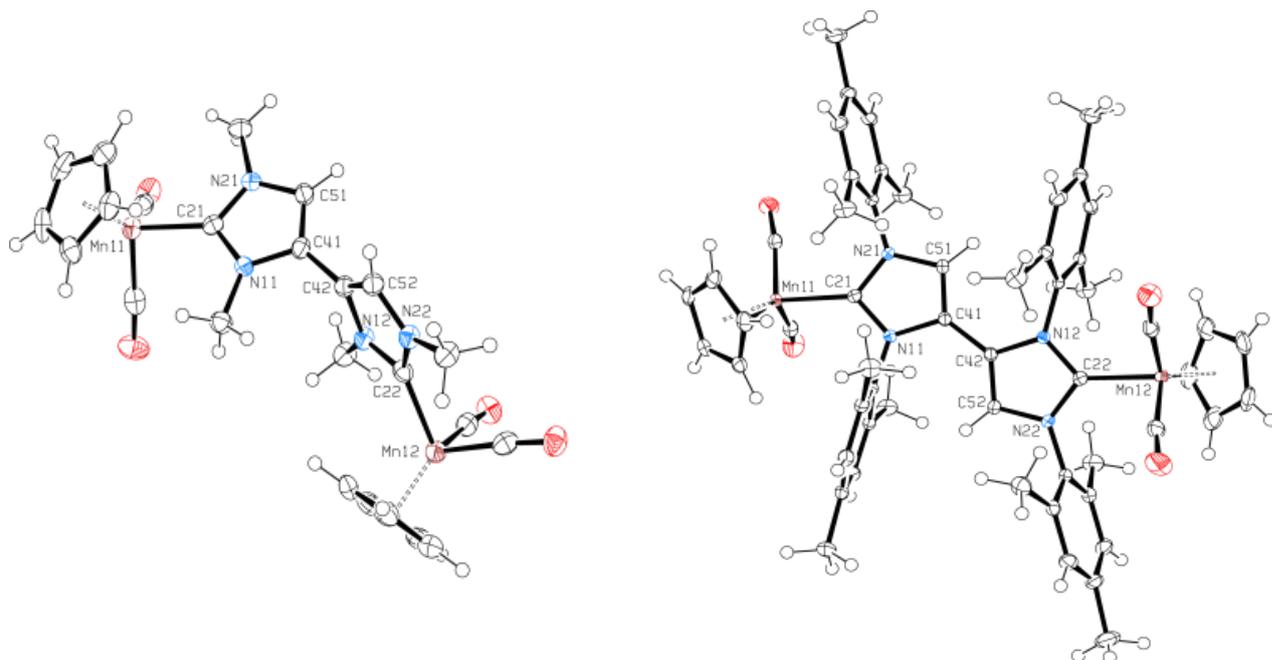


Рисунок 11. Молекулярная структура комплексов **19^{Me}** (слева) и **19^{Mes}** (справа). Основные длины связей (Å) и углы (°): **19^{Me}** Mn11–C21 1.995(3), Mn12–C22 1.998(3), C41–C42 1.457(4), {C51–C41–C42–C52} 77.3(5); **19^{Mes}** Mn11–C21 2.006(2); Mn12–C22 2.0076(14); C41–C42 1.459(2); {C51–C41–C42–C52} 169.0(2)

Важно обратить внимание на то, что расположение двух NHC фрагментов в комплексе **19^{Me}** является почти ортогональным ({C51–C41–C42–C52} 77.3(5)°), в то время как в его мезитильном аналоге **19^{Mes}** два

гетероциклических фрагмента практически планарны друг относительно друга ($\{C51-C41-C42-C52\}$ 169.0(2)°).

Далее было показано, что окислительная димеризация с использованием $CuCl_2$ может быть также применена с несколько меньшей эффективностью для имидазол-2,4-диилденовых производных 21^R (Схема 86, Таблица 10), получающихся депротонированием $nBuLi$ легкодоступных ННС-борановых аддуктов 20^R (см. схему 40, стр. 38 [84]).

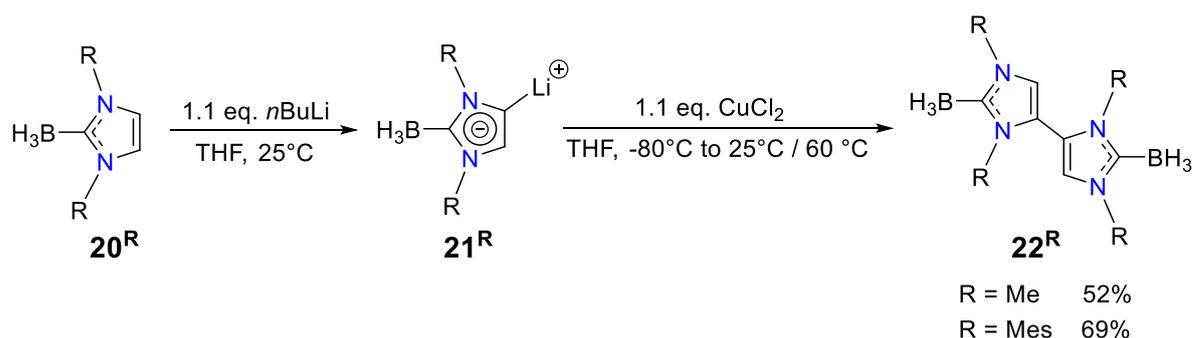


Схема 86. Окислительная димеризация анионных абнормальных карбенов

Таблица 10. Оптимизация условий окислительного C–C сочетания для анионных абнормальных ННС-борановых аддуктов 21^R

№	Комплекс	Окислитель (экв.)	Температура, время	Соотношение $21^R/20^R$
1	20^{Me}	$CuCl_2$ (1.1)	–80 °C до 25°C, 5 ч	70 / 30
2	20^{Mes}	$CuCl_2$ (0.6)	–80 °C до 60 °C, 8 ч	33 / 77
3	20^{Mes}	$CuCl_2$ (1.1)	–80 °C до 60 °C, 8 ч	67 / 33
4	20^{Mes}	$CuCl_2$ (1.2)	–80 °C до 60 °C, 8 ч	53 / 47
5	20^{Mes}	$CuCl_2$ (2.0)	–80 °C до 60 °C, 8 ч	17 / 83

Марганцевые и борные производные с bis(NHC) лигандами могут быть превращены с хорошими выходами в соответствующие бис-имидазольные соли 23^R протонированием избытком TfOH с добавлением метанола в случае борановых аддуктов [84] (Схема 87). Синтез имидазольной соли 23^{Mes} может быть также осуществлён «one pot» непосредственно из аддукта 20^{Mes} с выходом 65%.

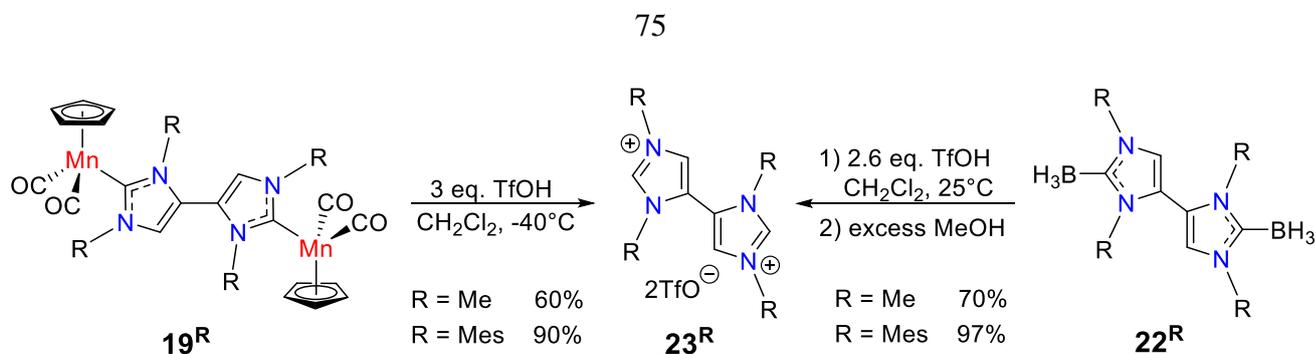


Схема 87. Синтез бис-имидазольных солей bis(IMe)·2HOTf (23^{Me}) и bis(IMes)·2HOTf (23^{Mes})

Депротонирование бис-имидазольной соли 23^{Mes} двумя эквивалентами KHMDS в ТГФ при комнатной температуре ведет к стабильному дикарбену bis(IMes) 24^{Mes} , выделенному с выходом 90% (Схема 88). Свободный bis(IMes) был охарактеризован методом ЯМР спектроскопии и было найдено, что сигнал карбенового атома углерода ($\delta_{\text{C}} 219.5 \text{ ppm}$) находится в характеристическом для имидазол-2-илиденов диапазоне. Структура 24^{Mes} была определена методом РСА (Рисунок 12).

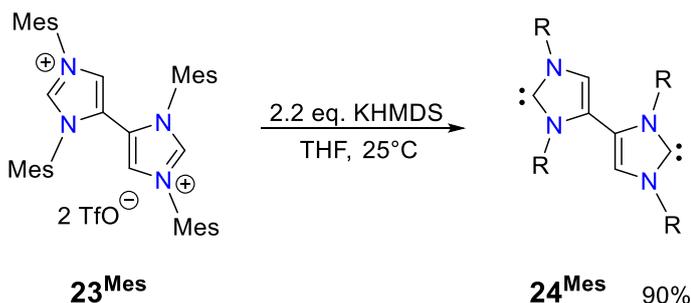


Схема 88. Синтез стабильного дикарбена bis(IMes)

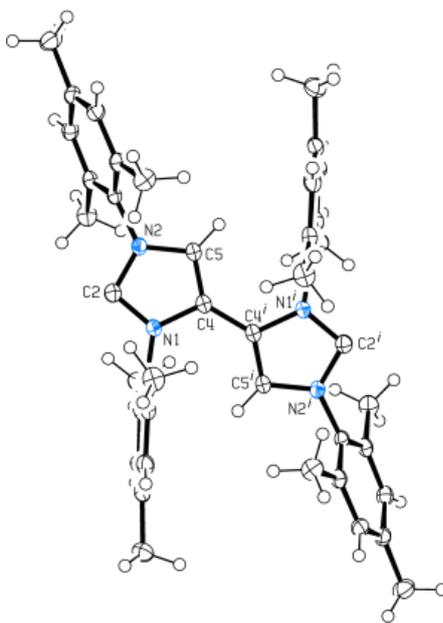


Рисунок 12. Молекулярная структура свободного bis(IMes) 24^{Mes}

Как и в случае Mn(I) комплекса **19^{Mes}**, два NHC фрагмента в дикарбене bis(IMes) находятся в планарной конформации ($\{C5-C4-C4^i-C5^i\}$ 165.3(2)°). Важно подчеркнуть, что bis(IMes) является новым представителем дикарбенов Янусовского типа (Janus-type NHCs, Схема 89), полиметаллические комплексы которых недавно нашли свое применение в качестве компонентов для функциональных материалов [130], [131], [132], [133] и в гомогенном катализе [134], [135], [136]. Как правило, такие дикарбеновые лиганды содержат NHC фрагменты либо связанные между собой общей π -системой (144) либо находящиеся в одном триазольном гетероцикле (145), в то время как примеры их соединения простой C–C связью довольно редки (146) [137].

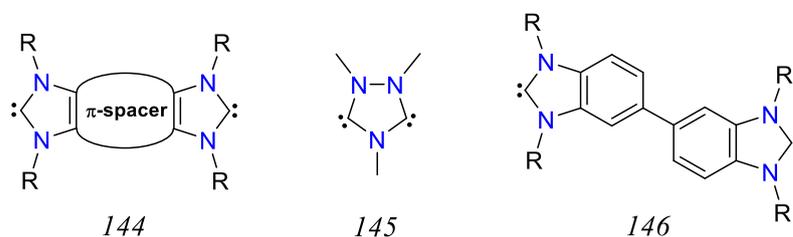


Схема 89. Основные типы известных дитопических NHC лигандов

Взаимодействие полученных *in situ* bis(NHC) с $[RhCl(COD)]_2$ ведет к образованию соответствующих биядерных комплексов **25^{Me}** и **25^{Mes}** с выходом 52 и 91%, соответственно (Схема 90). Согласно данным 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии оба комплекса в растворе существуют в виде смеси ротамеров в результате затрудненного вращения $[RhCl(COD)]$ фрагмента по связи Rh–NHC. Молекулярная структура комплекса **25^{Mes}** была подтверждена методом РСА (Рисунок 13), причем в кристалле обнаружен изомер в котором атомы Cl находятся в анти-положении относительно плоскости bis(IMes) лиганда.

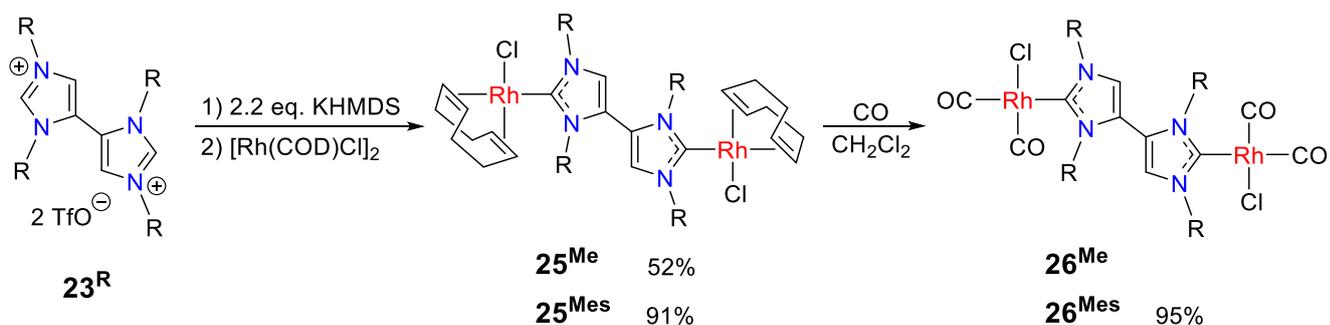


Схема 90. Синтез биметаллических комплексов родия с bis(NHC) лигандами

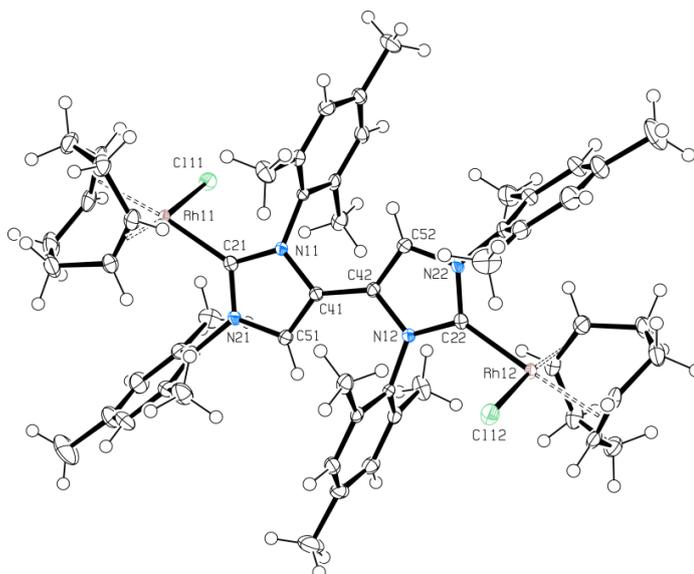


Рисунок 13. Молекулярная структура Rh(I) комплекса 25^{Mes} . Характеристические длины связей (Å) и углы ($^{\circ}$): Rh11–C21 2.0384(17), Rh12–C22 2.0526(16), C41–C42 1.460(2)

Для изучения донорных свойств bis(NHC) были получены дикарбонильные комплексы 26^{R} (Схема 90). Анализ данных ИК спектроскопии для этих соединений показал, что bis(NHC) лиганды являются чуть менее донорными (TEP: bis(IME) 2055 cm^{-1} , bis(IMes) 2052 cm^{-1}) по сравнению с исходными NHC прототипами (TEP: IMe 2052 cm^{-1} , IMes 2051 cm^{-1}). Также было показано, что bis(IMes) обладает теми же стерическими характеристиками ($\%V_{\text{bur}}$ 33.0% и 33.2%), что и IMes ($\%V_{\text{bur}}$ 32.9%).

Важно отметить, что депротонирование имидазольной соли 23^{Mes} одним эквивалентом KHMDS позволяет селективно получить монокарбеновое производное **27** (Схема 91). Поскольку соединение **27** очень плохо растворимо в ТГФ, в этом случае оправдано использование ацетонитрила в качестве растворителя.

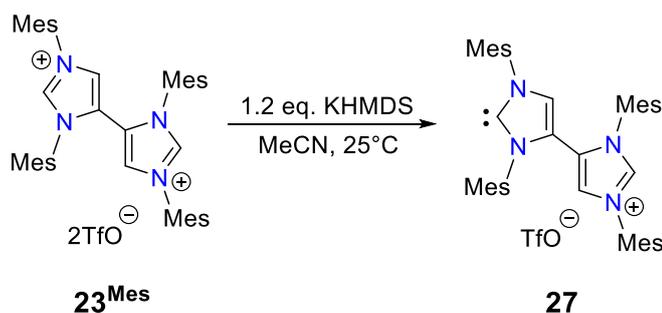


Схема 91. Синтез монокарбена **27** депротонированием bis(IMes) \cdot 2HOTf

Монокарбен **27** был полностью охарактеризовано методом ЯМР спектроскопии. Имидазольный протон в положении C2 наблюдается в виде уширенного синглета при δ_{H} 9.34 ppm, слегка смещенного в область сильных полей по сравнению с бис-имидазольной солью **23^{Mes}** в том же растворителе (δ_{H} 9.62 ppm). В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре обнаружен широкий сигнал для C2–H при 177.1 ppm, примерно соответствующий среднему значению химического сдвига между дикарбеном **24^{Mes}** (δ_{C} 219.5 ppm) и бис-имидазольной солью **23^{Mes}** ($\delta_{\text{C}2}$ 141.7 ppm). Полученные данные находятся в соответствии с протеканием в растворе **27** межмолекулярного протонного обмена быстрого в масштабе времени ЯМР.

Добавление $[\text{Pd}(\text{all})\text{Cl}]_2$ к раствору **27** позволило выделить мооядерный комплекс **28** с выходом 66%, из которого в присутствии $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и K_2CO_3 может быть селективно получен гетеробиметаллический комплекс **29** (Схема 92), охарактеризованный методом РСА (Рисунок 14).

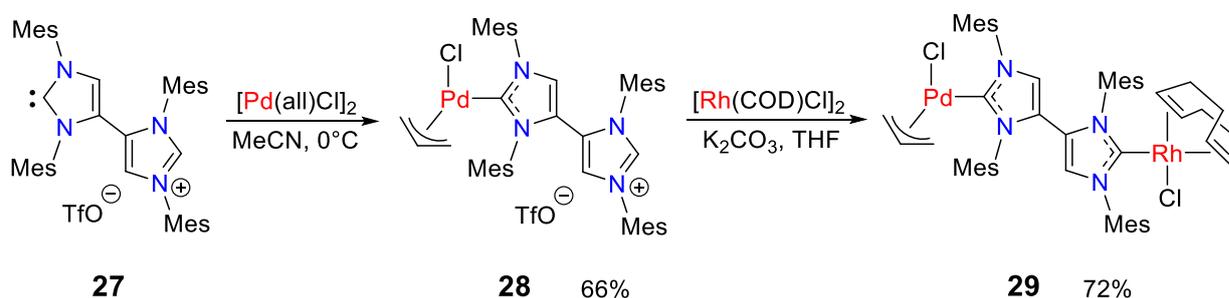


Схема 92. Синтез гетеробиметаллического комплекса **29** с bis(IMes) лигандом

Как видно из рисунков 12-14 bis(IMes) в свободном или координированном виде систематически присутствует в специфической конформации с практически планарным расположением двух NHC фрагментов, что резко отличается от bis(Ime) лиганда в комплексе **19^{Me}**. Для объяснения этих неожиданных результатов были проведены дополнительные теоретические исследования методом функционала плотности BP86-Def2-TZVP. Было показано, что для свободного bis(IMes) существуют два минимума на поверхности потенциальной энергии (Рисунок 15) с практически плоским и ортогональным расположением NHC фрагментов (двугранные углы C5–C4–C4'–C5' 174.5 и 59.0°, соответственно), причем плоский конформер энергетически более выгоден на 4.5

ккал/моль. Использование более точного метода VP86-D3BJ привело к уменьшению разницы в энергии между двумя конформерами до 1.9 ккал/моль, но плоский по-прежнему остается более выгоден. В случае bis(IMe) были обнаружены два минимума, соответствующие ортогональным конформерам (Рисунок 15) с практически одинаковыми энергиями ($\Delta E < 0.02$ ккал/моль) и структурой (двугранные углы C5–C4–C4'–C5' 140.0 и 79.6°).

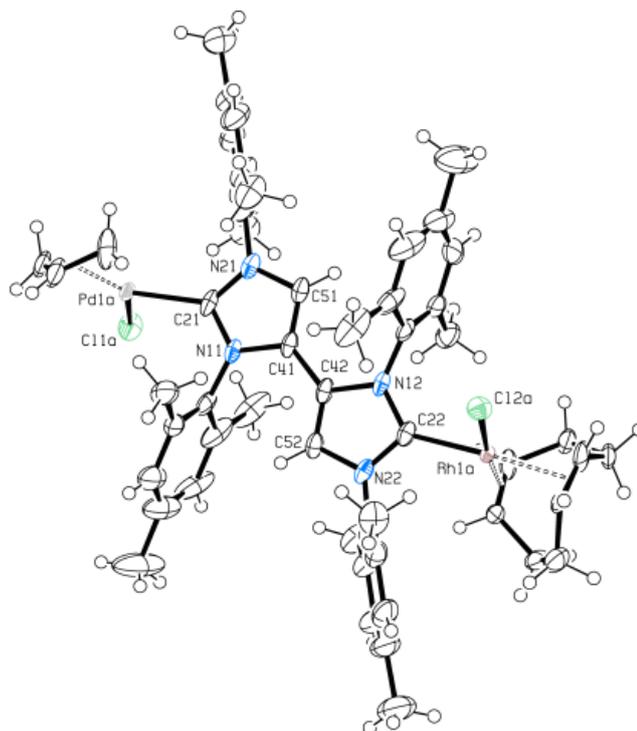


Рисунок 14. Молекулярная структура комплекса **29**. Характеристические длины связей (Å) и углы (°): Pd1a–C21 2.036(3), Rh1a–C22 2.048(3), C41–C42 1.453(5), C51–C41–C42–C52 – 177.4(4)°

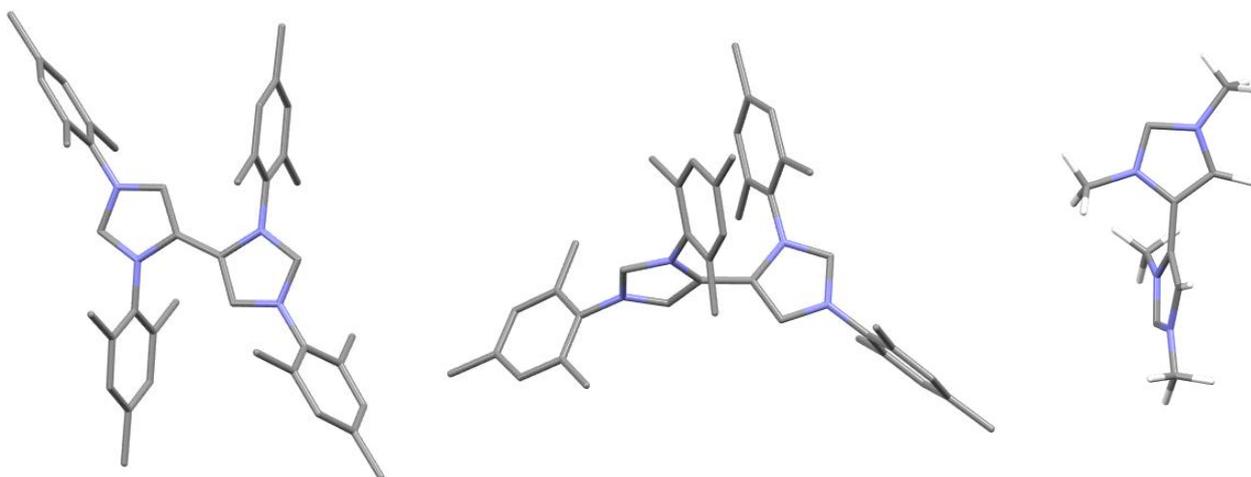


Рисунок 15. Структура возможных конформеров bis(IMes) (слева и в центре) и bis(IMe) (справа)

Конформационный анализ показал в случае bis(IMe) карбена возможно свободное вращение по связи C4–C4' (Рисунок 16, слева), причем плоское расположение NHC фрагментов (C5–C4–C4'–C5' 180.0°) соответствует переходному состоянию. В случае bis(IMes) переход между плоским и ортогональным конформером происходит с барьером всего в 5.7 ккал/моль, что легко достижимо при 25 °С (Рисунок 16, слева). Аналогичные закономерности наблюдаются и для соответствующих комплексов марганца 19^{Me} и 19^{Mes} с незначительно более высокими барьерами активации (Рисунок 16, справа).

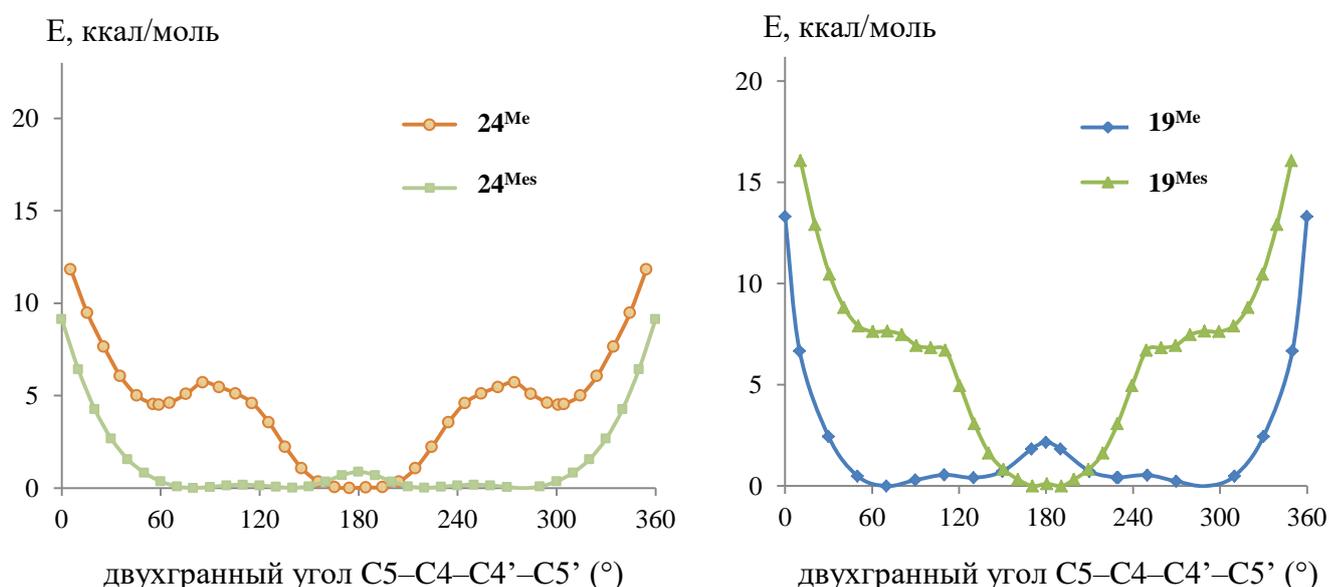


Рисунок 16. График зависимости потенциальной энергии от двухгранного угла между двумя карбеновыми фрагментами для свободных bis(NHC) (слева) и их комплексов марганца (справа)

Анализ плоских конформеров bis(IMes) и его марганцевого комплекса 19^{Mes} методом QTAIM (Quantum Theory Atoms In Molecules) показал наличие в каждом из них двух C–H...π взаимодействий между имидазольным атомом водорода и ближайшим мезитильным заместителем (Рисунок 17). Полученные из данных РСА расстояния между атомами водорода C5–H и центроидами соответствующих мезитильных групп (bis(IMes) 2.55 Å; 19^{Mes} 2.48 и 2.63 Å; 25^{Mes} 2.37 и 2.40 Å; **29** 2.40 и 2.49 Å) находятся в типичном диапазоне для супрамолекулярных взаимодействий этого типа [138], [139]. Использование корреляции Эспинозы-Моллинса-Леконта [140], [141] позволило оценить энергию каждого из C–H...π взаимодействий в 2.0 и 2.5 ккал/моль для bis(IMes) и комплекса 19^{Mes} , соответственно. Для комплекса 19^{Mes} было также выявлено два

нековалентных взаимодействия арил...C≡O с энергией 2.2 ккал/моль каждое (Рисунок 17, справа). Такие взаимодействия, возникающие за счет перекрывания разрыхляющей π^* -орбитали CO и связывающих $\pi_{C=C}$ орбиталей бензольного кольца, были ранее обнаружены в полусэндвичевых Mn(I) карбеновых комплексах Фишера [142] и Fe(II) комплексах с NHC лигандами [143].

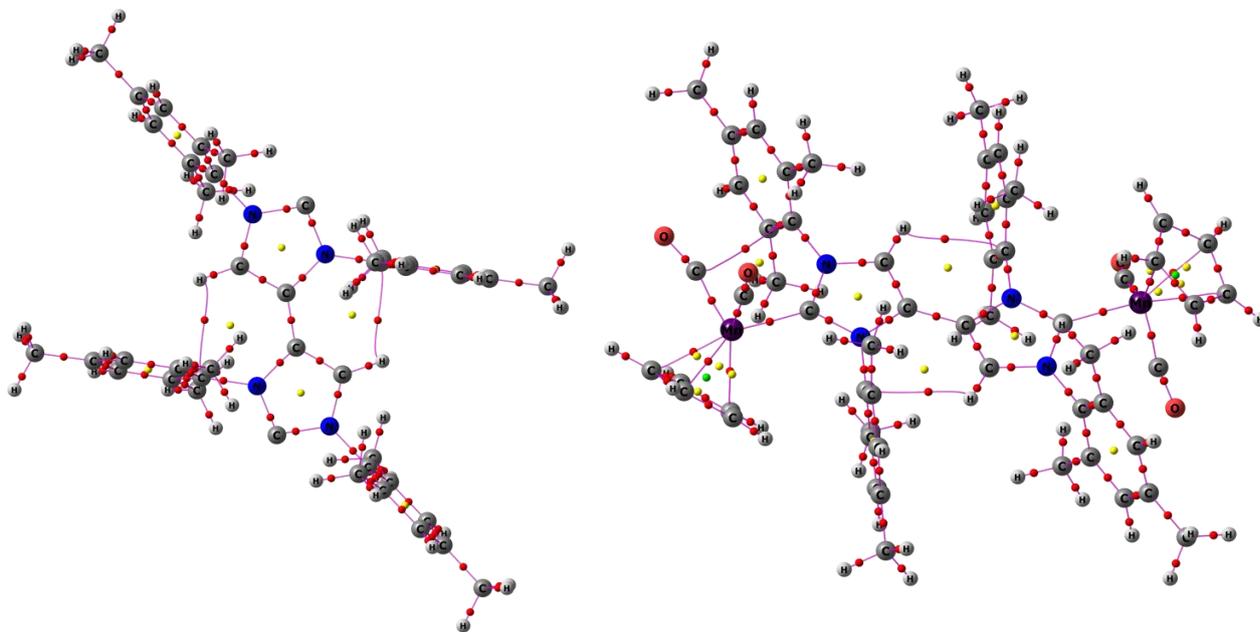


Рисунок 17. Молекулярный граф bis(IMes) (слева) и его комплекса марганца 19^{Mes} (справа).

Данные ^1H ЯМР спектроскопии также показывают, что C–H... π взаимодействия в bis(IMes) производных сохраняются и в растворе. Например, сигналы C5–H протонов в комплексе 19^{Mes} (δ_{H} 5.56 ppm) сильно смещены в область сильных полей по сравнению с IMes комплексом **1** (δ_{H} 6.18 ppm), тогда как в случае метильных аналогов 19^{Me} и 1^{Me} разница в химических сдвигах для этих сигналов невелика (δ_{H} 6.99 и 6.91 ppm, соответственно). Аналогичные закономерности наблюдаются для свободного bis(IMes) (δ_{H} 6.18 и 6.49 ppm) и его боранового аддукта 22^{Mes} (δ_{H} 5.86 и 6.99 ppm).

Далее мы предположили, что уникальная плоская конформация bis(IMes) лиганда может приводить к электронной коммуникации между двумя атомами металла, как это ранее было найдено в других биядерных комплексах с bis(NHC) лигандами Янусовского типа, связанными общей π -электронной системой (Схема 93) [144], [145], [146], [147]. Для проверки этой гипотезы мы изучили электрохимическое поведение комплексов марганца 19^R и родия 25^R методом

циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Полученные вольтамперограммы представлены на рисунках 18 и 19, соответственно.

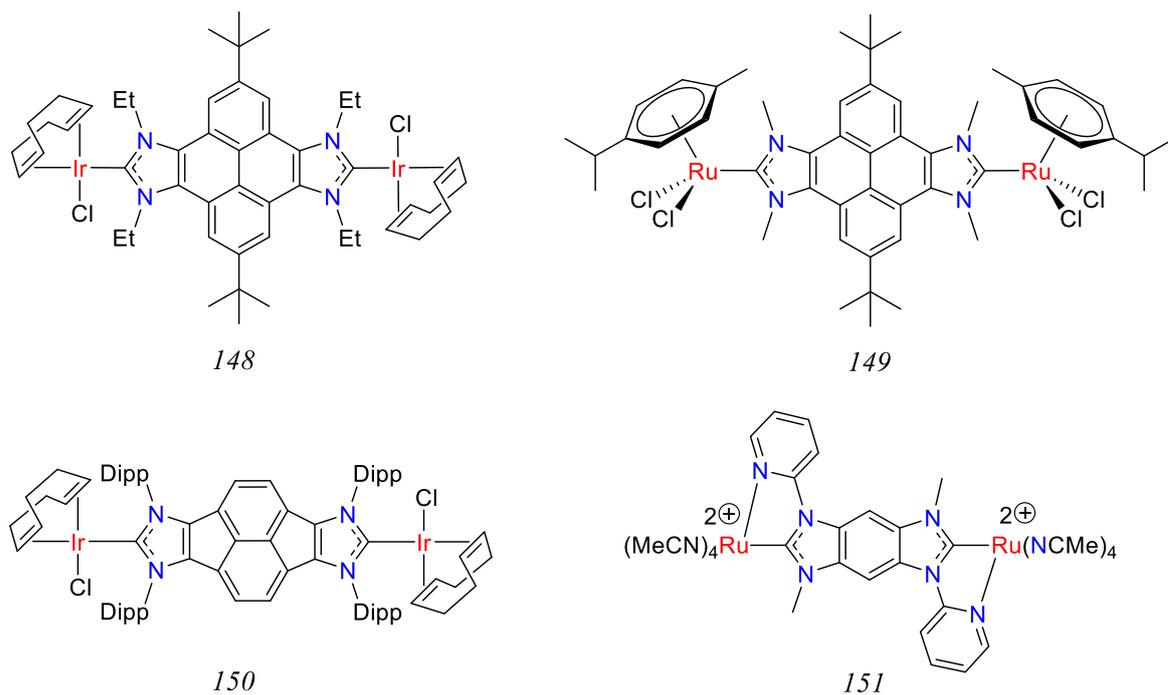


Схема 93. Биядерные NHC комплексы способные к электронной коммуникации между двумя атомами переходных металлов

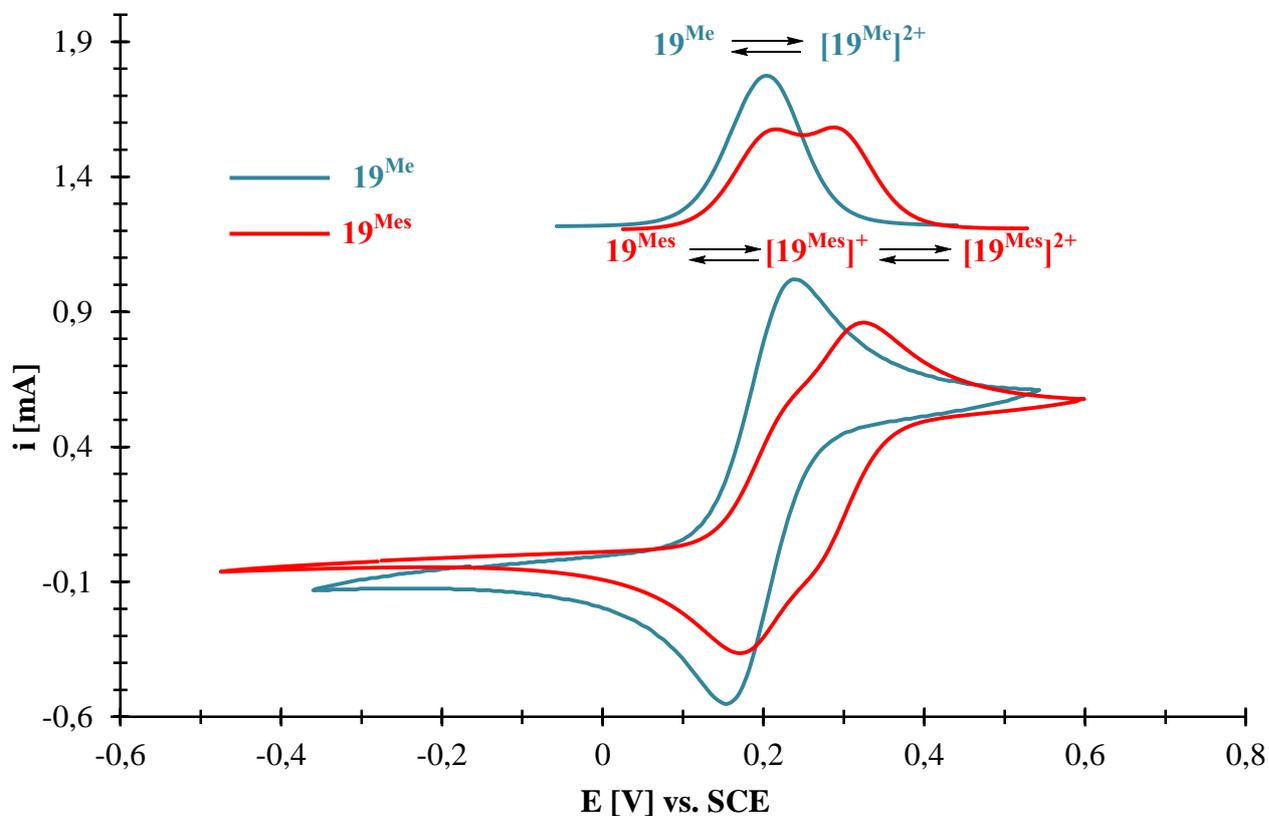


Рисунок 18. Циклические и дифференциально-импульсные вольтамперограммы Mn(I) комплексов 19^{Me} и 19^{Mes} (Pt электрод, CH_2Cl_2 , 0.1M Bu_4NPF_6 , 0.1 V/c, SCE)

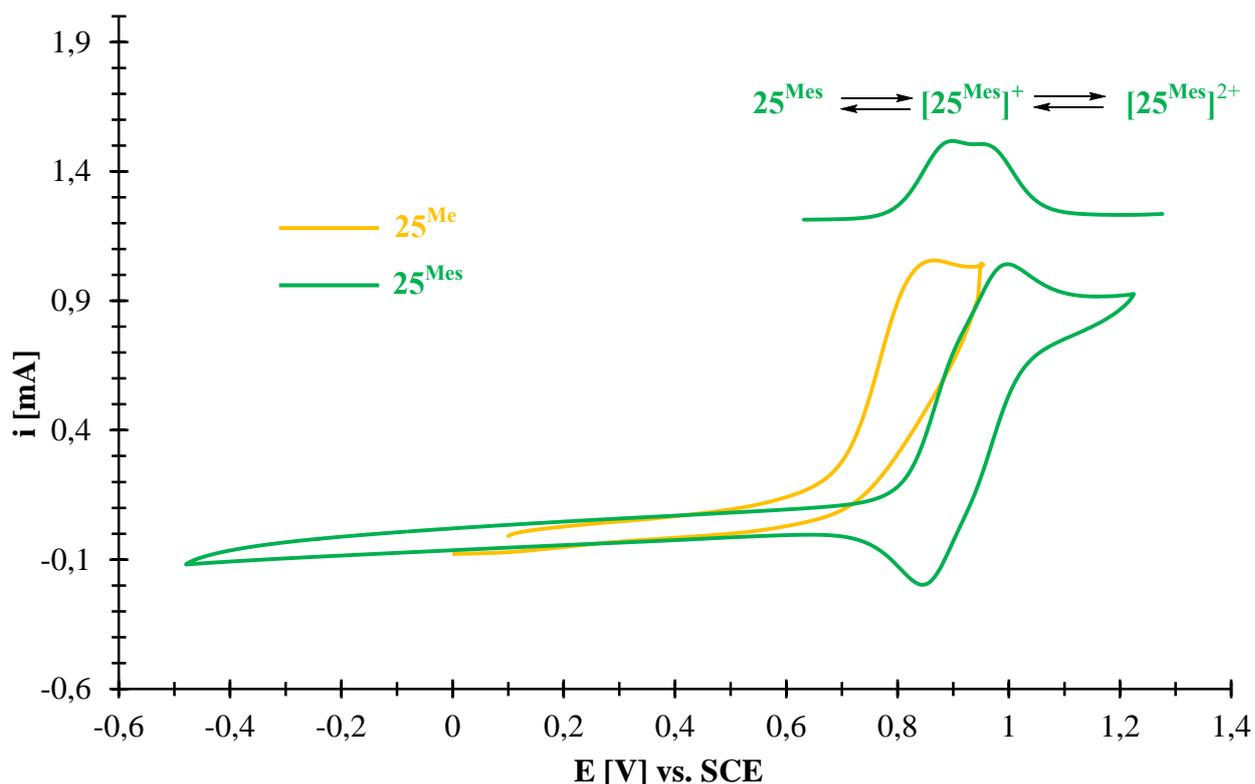


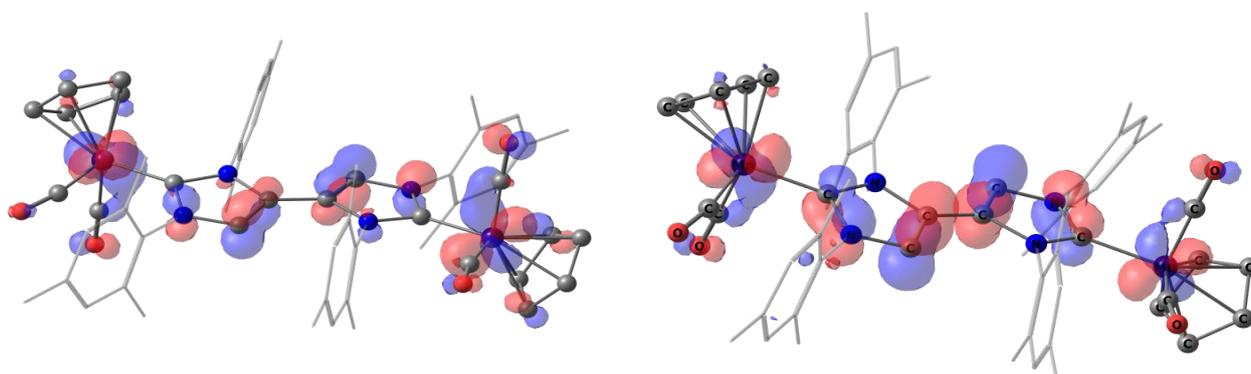
Рисунок 19. Циклические и дифференциально-импульсные вольтамперограммы Rh(I) комплексов 25^{Me} и 25^{Mes} (Pt электрод, CH_2Cl_2 , 0.1M Bu_4NPF_6 , 0.1 V/c, SCE)

Для определения роли bis(IMes) лиганда в наблюдаемой электронной коммуникации, были проведены дополнительные DFT расчеты (BP86-Def2-SVP) для моно- и бисокисленной форм комплекса марганца 19^{Mes} . Установлено, что в результате окисления геометрия bis(IMes) остается практически той же, тогда как структура металлофрагментов $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ ожидаемо претерпевает некоторые изменения (Таблица 11). Помимо ожидаемого укорачивания связей $\text{C}\equiv\text{O}$ и удлинения связей $\text{Mn}-\text{CO}$, вследствие уменьшения обратного донирования на π^* -орбиталь CO, последовательное окисление также приводит к уменьшению валентных углов между двумя карбонильными лигандами, как и в случае ранее описанных парамагнитных полусэндвичевых комплексов $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})]$ [148], [149], [150]. Также было отмечено увеличение связи $\text{Mn}-\text{NHC}$ в ряду $19^{\text{Mes}} \rightarrow [19^{\text{Mes}}]^+ \rightarrow [19^{\text{Mes}}]^{2+}$, ранее обнаруженное при сравнении 18- и 17-электронных комплексов вольфрама $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^- / [\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^\bullet$ [150] и марганца $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{IPr})] / [\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{IPr})]^+$ [151].

Таблица 11. Ключевые структурные данные для комплексов $[19^{\text{Mes}}]^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$)

Комплекс	19^{Mes}	$[19^{\text{Mes}}]^+$	$[19^{\text{Mes}}]^{2+}$
Mn1–NHC	1.970 Å	1.975 Å	1.998 Å
Mn2–NHC	1.965 Å	1.973 Å	1.998 Å
Mn1–CO	1.758, 1.746 Å	1.766, 1.776 Å	1.785, 1.808 Å
Mn2–CO	1.752, 1.752 Å	1.766, 1.773 Å	1.787, 1.800 Å
C≡O	1.205-1.208 Å	1.196-1.198 Å	1.187-1.189 Å
OC–Mn1–CO	90.7°	88.2°	85.3°
OC–Mn2–CO	91.0°	88.4°	85.5°

Моноокисленный комплекс $[19^{\text{Mes}}]^+$ представляет собой смешанно-валентную низкоспиновую Mn(I)/Mn(II) систему, в которой большая часть спиновой плотности распределена между двумя атомами металла (0.443 и 0.420) с небольшой частью (0.129) находящейся на bis(IMes) лиганде. Эти данные очень близки к рассчитанным значениям спиновой плотности на IMes лиганде (0.13) в нейтральном 17-е комплексе $[\text{CrW}(\text{CO})_2(\text{IMes})]^+$ [150]. В то время как похожая картина наблюдается в расчитанном Mn(II) дикатионе $[19^{\text{Mes}}]^{2+}$ (Mn1 0.894, Mn2 0.881, bis(IMes) 0.206), важно отметить что в аналогичном комплексе $[19^{\text{Me}}]^{2+}$ распределение спиновой плотности на bis(IMe) лиганде пренебрежительно мало (Mn1 0.997, Mn2 0.996, bis(IMe) 0.007). SOMO орбитали для bis(IMes) производных $[19^{\text{Mes}}]^+$ и $[19^{\text{Mes}}]^{2+}$ состоят из симметричной комбинации d орбиталей атомов металла с π -орбиталями бутадиеновых фрагментов (Рисунок 20), что отчетливо указывает на ключевую роль планарной конформации bis(IMes) лиганда для обеспечения эффективной электронной делокализации.

Рисунок 20. SOMO орбитали (0.04 а.е.) для комплексов $[19^{\text{Mes}}]^+$ (слева) и $[19^{\text{Mes}}]^{2+}$ (справа)

3.5. Синтез имидазол-2,4-илиденовых комплексов переходных металлов и их применение в гомогенном катализе

Как было сказано ранее в главе 2.3.2 литературного обзора, комплексы переходных металлов с имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами до сих пор встречаются редко, что связано, в первую очередь, с отсутствием эффективных синтетических подходов. С целью расширения области применения комплекса **2** для синтеза подобных соединений была осуществлена попытка переметаллирования атома лития на другие переходные металлы.

Взаимодействие комплекса **2** с $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ привело к образованию цвиттер-ионного продукта **30** с выходом 83% (Схема 94). Это соединение представляет собой первый пример биядерного комплекса содержащего анионный имидазол-2,4-диилиденовый лиганд на основе IMes (в дальнейшем μIMes).

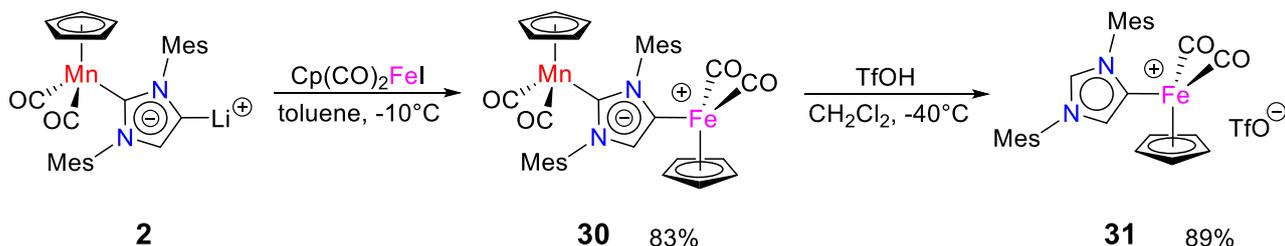


Схема 94. Синтез комплексов Fe(II) с аномальным и дитопическим IMes лигандом

Как и в случае комплексов марганца с обычными NHC лигандами, деметаллирование **30** при помощи TfOH в CH_2Cl_2 привело к селективному образованию моноядерного комплекса Fe(II) **31** с аномальным $a\text{IMes}$ лигандом с протоном в C2 положении, крайне редко встречающимся в литературе (Схема 95) [152], [153].

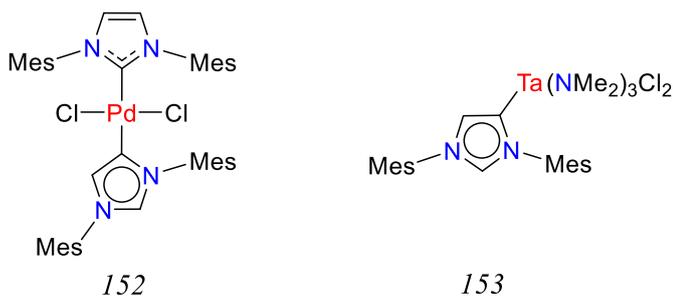


Схема 95. Известные комплексы с аномальным карбеновым лигандом $a\text{IMes}$

Так как C2 положение в комплексе **31** остается доступным для последующей координации металла, нами был синтезирован биметаллический комплекс железа **32**, содержащий $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]$ фрагменты в нормальном (C2) и абнормальном (C4) положениях, депротонированием **31** при низкой температуре в присутствии $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ (Схема 96). Для сравнения донорных свойств новых ННС лигандов был также синтезирован IMes комплекс Fe(II) **33** в результате реакции ионного обмена в известном Fe(II) комплексе $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{IMes})]\text{I}$ [154] с NaOTf в двухфазной смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$.

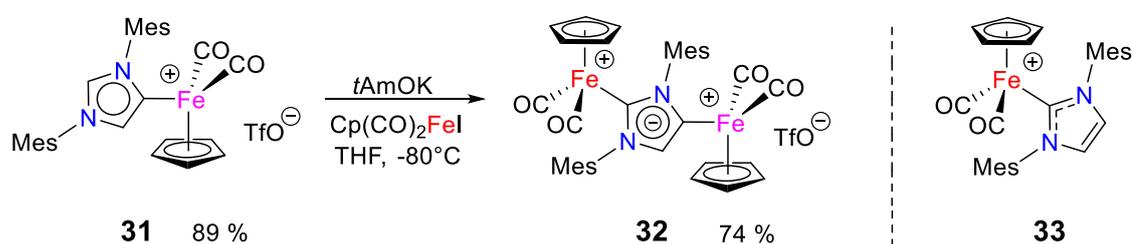


Схема 96. Синтез комплексов Fe(II) с абнормальным и дитопическим IMes лигандом

Диамгнитная природа Fe(II) комплексов **30-32** с абнормальными и дитопическими ННС лигандами позволила впервые сравнить их ЯМР характеристики. В частности, было найдено, что сигналы имидазольных протонов в ряду $\text{IMes} \rightarrow a\text{IMes} \rightarrow \mu\text{IMes}$ смещаются в область сильных полей (δ_{H} 7.37, 7.07, 6.79 ppm для комплексов **33**, **31** и **32**, соответственно). Аналогичная тенденция наблюдается и в гетеробиметаллическом комплексе **30** (δ_{H} 6.08 ppm) по сравнению с IMes комплексом **1** (δ_{H} 6.18 ppm). Сигналы абнормальных карбеновых атомов углерода C4 координированных с $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ фрагментом в ^{13}C ЯМР спектрах комплексов **30-32** находятся в диапазоне 124.8–141.8 ppm. Интересно отметить, что оба сигнала карбеновых атомов углерода в C2 (δ_{C} 166.7 ppm) и C4 (δ_{C} 136.6 ppm) положениях в биядерном комплексе **32** с μIMes лигандом смещены в область сильных полей по сравнению с соответствующими сигналами его моноядерных IMes (**33**: δ_{C} 171.4 ppm) и $a\text{IMes}$ (**31**: δ_{C} 141.8 ppm) аналогов. Наблюдаемые ЯМР тенденции, возможно, связаны с наличием делокализованного отрицательного заряда в μIMes лиганде.

Молекулярная структура комплекса **30** полученная методом РСА представлена на рисунке 21.

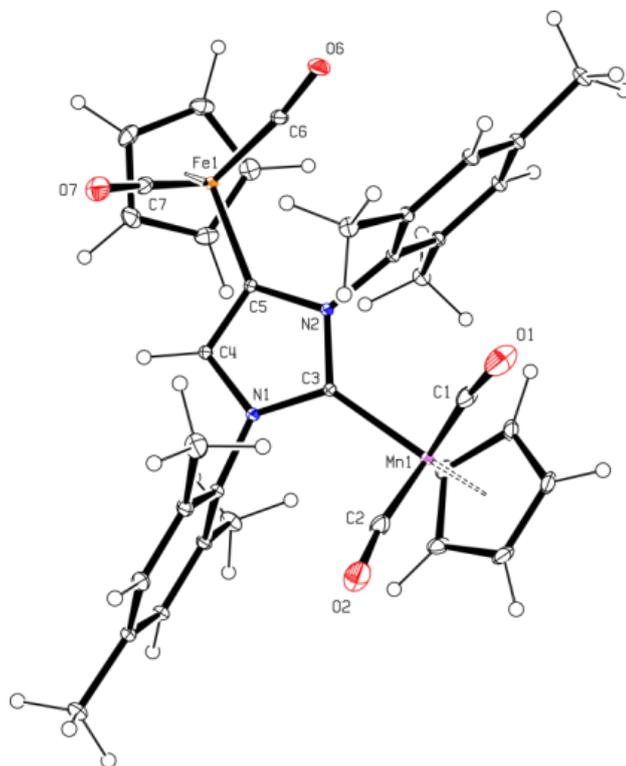


Рисунок 21. Молекулярная структура гетеробиметаллического комплекса **30** с μMes лигандом

Обнаружено, что длины связей между изоэлектронными фрагментами $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$ и μMes лигандом практически эквивалентны между собой. В то время как связь $\text{Mn}-\text{NHC}$ (2.0134(13) Å) в комплексе **30** оказалась несколько длиннее, чем для его моноядерного предшественника **1** (2.003[3] Å), связь $\text{Fe}-a\text{NHC}$ (1.9942(14) Å) является самой короткой среди известных Fe(II) комплексов с анионными NHDC (2.064(2)–2.110(2) Å) [75], [89] и нейтральными $a\text{NHC}$ (2.026(3)–2.117(2) Å) лигандами [51], [52], [67] (Схема 97). Похожие структурные параметры ($\text{Fe}-a\text{NHC}$ 1.9744(14)–2.010(6) Å) были найдены в полусэндвичевых Fe(II) комплексах **156** с 1,2,3-триазол-4-иденовыми лигандами (Схема 97) [155].

Очень хорошее качество монокристаллов полученных для комплекса **30** позволило получить для него экспериментальное распределение электронной плотности методом прецизионного PCA (Рисунок 22). Анализ полученных данных в рамках теории Бейдера, позволил впервые получить данные об электронном строении имидазол-2,4-дилиденовых комплексов.

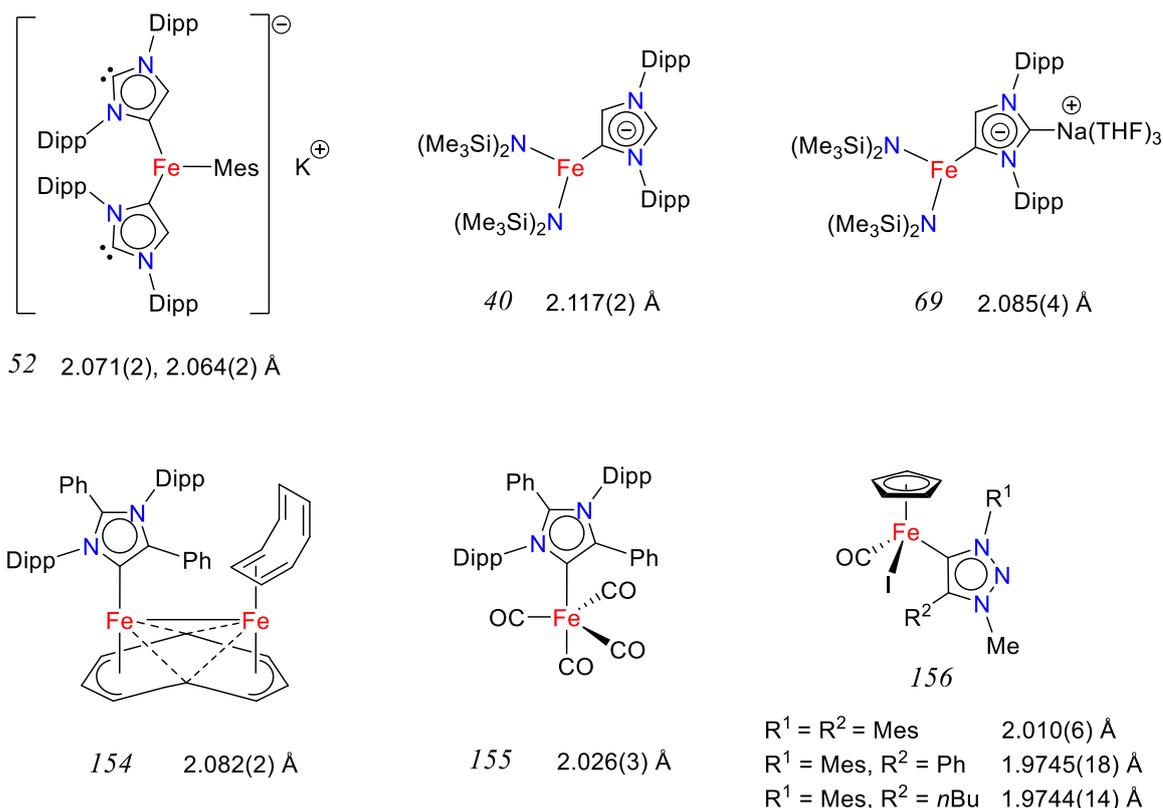


Схема 97. Длины связей металл-карбен в Fe(II) комплексах с NHDC и *a*NHC лигандами

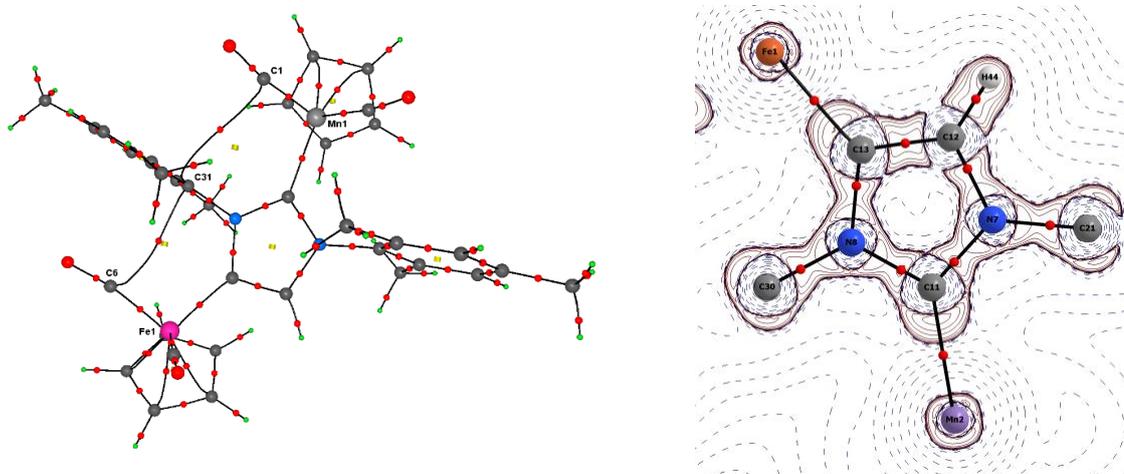


Рисунок 22. Экспериментальный молекулярный граф комплекса **30** (слева) и Лапласиан деформационной электронной плотности в плоскости μMes лиганда (справа)

В частности, из Лапласиана деформационной электронной плотности в плоскости дикарбенового μMes лиганда (Рисунок 22, справа) видно, что обе связи Mn-NHC и $\text{Fe-}a\text{NHC}$ обладают практически эквивалентными топологическими характеристиками. Полученные экспериментальные данные согласуются с DFT расчетами методом BP86-Def2-TZVP для комплексов с разными типами NHC лигандов (Таблица 12).

Таблица 12. NBO заряды и индексы Виберга (WBI) для связей металл-карбен комплексов **1**, **30–33** оптимизированных методом BP86-Def2-TZVP ([Mn] = CpMn(CO)₂, [Fe] = CpFe(CO)₂)

Комплекс	AIM заряд на атоме металла	Суммарный AIM заряд NHC фрагмента	WBI для связи M–NHC
[Mn](IMes) 1	+0.951 (Mn–NHC)	–0.786	0.791 (Mn–NHC)
[Fe](IMes) 33	+0.845 (Fe–NHC)	–0.635	0.773 (Fe–NHC)
[Fe](<i>a</i> IMes) 31	+0.844 (Fe– <i>a</i> NHC)	–0.607	0.790 (Fe– <i>a</i> NHC)
[Mn](μ IMes)[Fe] 30	+0.946 (Mn–NHC)	–1.108	0.771 (Mn–NHC)
	+0.844 (Fe– <i>a</i> NHC)		0.774 (Fe– <i>a</i> NHC)
[Fe](μ IMes)[Fe] 32	+0.849 (Fe–NHC)	–1.020	0.764 (Fe–NHC)
	+0.845 (Fe– <i>a</i> NHC)		0.783 (Fe– <i>a</i> NHC)

В частности, заряды на атомах металлов и индексы Виберга (Wiberg-bond index, WBI) для связей металл-карбен в биядерных μ IMes комплексах **30** и **32** близки к соответствующим значениям для моноядерных IMes (**1**, **33**) и *a*IMes (**31**) производных. Также можно отметить уменьшение суммарного заряда NHC фрагмента в дикарбеновых комплексах, что находится в соответствии с делокализацией отрицательного заряда в гетероцикле. Таким образом, полученные результаты доказывают, что имидазол-2,4-диилиден в комплексах переходных металлов действительно являются анионными лигандами типа L₂, а не нейтральными типа LX, как предполагалось ранее группой Мейера [91].

Доступ к карбонильным комплексам **30** и **32** с μ IMes лигандом позволил впервые оценить его электронодонорные свойства и сравнить их с соответствующими монодентатными IMes аналогами. Анализ данных ИК спектроскопии показывает, что характеристические полосы ν_{CO} для [Cp(CO)₂Mn] и [Cp(CO)₂Fe]⁺ фрагментов в комплексе **30** смещены в область низких частот на 8.5 и 15.0 см⁻¹ в сравнении с его моноядерными IMes **1** и *a*IMes **31**, соответственно (Рисунок 23 слева, Таблица 13). Подобная тенденция

была обнаружена и для биметаллического μMes комплекса железа **32** (Рисунок 23 справа). Аналогичные выводы могут быть сделаны из анализа расчетных полос ν_{CO} (Таблица 13), хотя в некоторых случаях величины $\Delta\nu_{\text{CO}}$ несколько меньше экспериментальных. Важно отметить, что донорная способность карбенового положения C4 в дитопических комплексах Fe(II) **30** и **32** зависит от заряда металлофрагмента в нормальном положении NHC каркаса (Fe-*a*NHC: $\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ 2005 и 2014 cm^{-1} , соответственно), подтверждая таким образом наличие делокализации заряда в μMes комплексах.

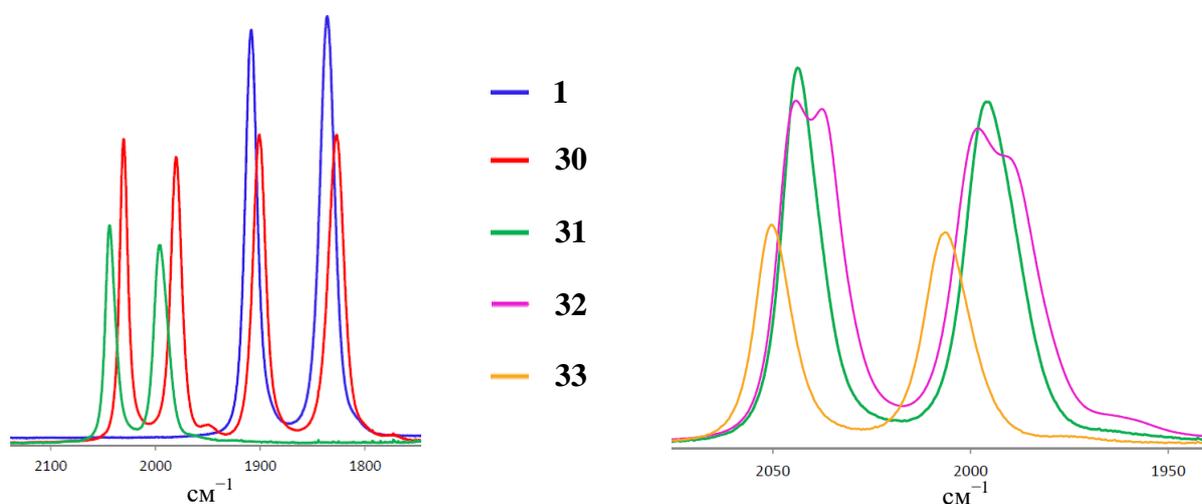


Рисунок 23. ИК спектры комплексов Mn(I) и Fe(II) с IMes , $a\text{IMes}$ и μMes лигандами (CH_2Cl_2)

Полученные экспериментальные данные указывают на существенное повышение донорной способности для нормального и особенно для абнормального фрагментов в μMes лиганде. Эти результаты согласуются с данными полученными в группе Тамма [83], показавшего, что донорные свойства NHC лиганда в C2 положении в NHDC комплексе $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\mu\text{IPr})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]^-$ ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ 2028 cm^{-1}) выше по сравнению с нейтральным $(\text{IPr})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ($\nu_{\text{CO}}^{\text{cp}}$ 2038 cm^{-1}).

Таблица 13. Экспериментальные и расчетные (курсив) частоты полос ν_{CO} в CH_2Cl_2 для карбеновых комплексов на основе структуры IMes (средние значения ν_{CO} приведены в скобках). Оценка σ - и π -компонент связи $[\text{M}]-\text{NHC}$ методом EDA-ETS-NOCV приведена на третьей строке в квадратных скобках в виде энергий соответствующих первичных NOCV каналов в ккал/моль

Комплекс	ν_{CO} $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-\text{NHC}$, cm^{-1}	ν_{CO} $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-a\text{NHC}$, cm^{-1}
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})$ 1	1908.5, 1836 (1872.3)	
	<i>1919, 1871 (1895)</i>	–
	[σ : 38.0; π : 12.5]	
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{IMes})]^+$ (33)	2050.5, 2006.5 (2028.5)	
	<i>2034, 1995 (2014.5)</i>	–
	[σ : 54.3; π : 9.6]	
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(a\text{IMes})]^+$ (31)	–	2044, 1996 (2020)
		<i>2031, 1992 (2011.5)</i>
		[σ : 64.8; π : 9.1]
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})-$ $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (30)	1900.5, 1827 (1867.8)	2030, 1980 (2005)
	<i>1915, 1868 (1891.5)</i>	<i>2013, 1972 (1992.5)</i>
	[σ : 38.6; π : 11.2]	[σ : 78.2; π : 8.7]
$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_2(\mu\text{IMes})]^+$ (32)	2044, 1998 (2021)	2037.5, 1991 (2014.3)
	<i>2030, 1990 (2010)</i>	<i>2023, 1983 (2003)</i>
	[σ : 57.3; π : 9.2]	[σ : 71.5; π : 8.7]

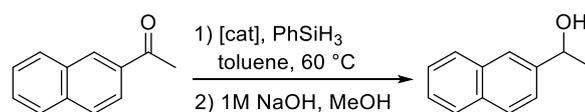
Принимая во внимание, что оценка донорной способности ННС методом ИК спектроскопии как правило, выполняются для карбонильных комплексов Rh(I) или Ir(I) (глава 2.2.2. стр. 14), а также возможность смещения соответствующих полос в полусэндвичевых комплексах из-за нековалентных $\pi(\text{C}=\text{C})\dots\pi^*(\text{CO})$ взаимодействий [142], мы решили проверить наши заключения измерением потенциалов окисления для этой серии комплексов. Было найдено, что IMes комплекс марганца **1** в ацетонитриле обратимо окисляется при -0.26 V отн. Fc/Fc⁺. В аналогичных условиях, катионные Fe(II) комплексы **33** и **31** претерпевают необратимое и квази-обратимое окисление при $+1.46$ и $+1.12$ V, соответственно, что согласуется с более донорными свойствами *a*IMes лиганда. Заметно более низкие потенциалы окисления для обоих металлоцентров в биядерных комплексах **30** ($E_{\text{Mn(I)}/\text{Mn(II)}} = -0.39$ V; $E_{\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}} = +0.37$ V) и **32** ($E_{\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}} = +1.34$ и $+0.86$ V) отчетливо показывают усиление донорных свойств в μIMes лиганде.

Для объяснения наблюдаемых электронных эффектов были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода EDA-ETS-NOCV (Energy Decomposition Analysis – Extended Transition State Natural Orbitals for Chemical Valence) [156]. Полученные результаты (Таблица 13) свидетельствуют об одновременном увеличении σ -донирования и уменьшении π -акцепторных свойств для обоих C2 и C4 карбеновых фрагментов, что может быть связано с наличием делокализованного отрицательного заряда в имидазольном гетероцикле.

Для проверки влияния повышенных донорных свойств μ IMes лиганда на эффективность комплексов в гомогенном катализе, мы решили протестировать нашу уникальную серию катионных Fe(II) NHC комплексов **31-33** в хорошо известных реакциях гидросилилирования карбонильных соединений [157]. В качестве первой модельной реакции было выбрано гидросилилирование 2-ацетонафта на фенилсиланом с использованием условий ранее разработанных для аномального Fe(II) комплекса **156** с 1,2,3-триазол-4-илиденовым лигандом (Схема 97) [156]. Полученные результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14. Гидросилилирование 2-ацетонафта катализируемое комплексами железа на основе IMes лигандов разных типов ($[\text{Fe}] = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$)

Катализатор (mol %)	Время (ч)	Конв. (%)
$[\text{Fe}](\mu\text{IMes})[\text{Fe}]$ 32 (1)	2	99
$[\text{Fe}](\text{IMes})$ 33 (1)	24	0
$[\text{Fe}](a\text{IMes})$ 31 (1)	24	48
$[\text{Fe}](\mu\text{IMes})[\text{Fe}]$ 32 (0.5)	8	94

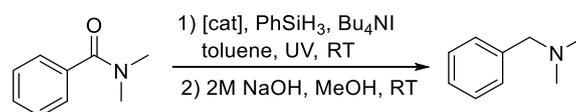


Было найдено, что использование 1% дитопического комплекса **32** в присутствии одного эквивалента PhSiH₃ приводит к полной конверсии исходного кетона за 2 часа нагревания при 60 °C (строка 1), в то время как для аномального комплекса **31** при той же каталитической загрузке наблюдается только 50% конверсии после 24 ч (строка 3), а комплекс **33** с классическим IMes лигандом полностью неактивен в этих условиях (строка 2).

Далее было изучено гидросилилирование амидов являющихся гораздо более проблематичными объектами в подобных реакциях. Хотя в термических условиях (100°C, 24 ч) и в условиях ультрафиолетовой активации (380 nm LED, 30 W) все NHC комплексы Fe(II) оказались неактивны в восстановлении *N,N*-диметилбензамида, нам удалось подобрать условия в которых данный субстрат оказался реакционноспособен (Таблица 15). Ключевым моментом оказалось использование ультрафиолетовой активации комплексов железа при комнатной температуре в присутствии одного эквивалента иодид аниона (Bu₄NI) на атом металла. В оптимальных условиях полная конверсия амида была достигнута даже с использованием 0.5% дитопического комплекса **32** (строка 4), то время как его монокарбеновые аналоги вновь оказались менее эффективны.

Таблица 15. Гидросилилирование *N,N*-диметилбензамида катализируемое комплексами железа на основе IMes лигандов разных типов ([Fe] = Cp(CO)₂Fe)

Катализатор (mol %)	Время (ч)	Конв. (%)
[Fe](μIMes)[Fe] 32 (1)	5	100
[Fe](IMes) 33 (1)	6	78
[Fe](<i>a</i> IMes) 31 (1)	6	38
[Fe](μIMes)[Fe] 32 (0.5)	6	100



Важно отметить, что эти результаты сравнимы с лучшими известными каталитическими системами на основе NHC комплексов железа [158], [159], [160], [161], [162] и представляют собой редкий пример когда этот процесс осуществляется при комнатной температуре [163].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все работы проводились в инертной атмосфере N_2 с использованием техники Шленка либо в главбоксе MBraun Unilab^{plus} Eco в атмосфере Ar. Абсолютные растворители (ТГФ, Et_2O , CH_2Cl_2 , толуол, пентан) были получены с использованием аппарата LabSolv (Innovative Technology). Ацетонитрил очищался перегонкой над P_2O_5 в атмосфере Ar. Растворители, используемые для очистки металлоорганических соединений с помощью колоночной хроматографии (гексан, толуол, CH_2Cl_2 , ТГФ, Et_2O), дегазировались N_2 в течение 15-20 минут. Дейтерированные растворители для ЯМР исследований (бензол, CD_2Cl_2 , ацетон, CD_3CN , $CDCl_3$) дегазировали путем трехкратного замораживания-откачивания-размораживания и хранили в атмосфере азота над молекулярными ситами 4Å. Технический цимантрен очищали перекристаллизацией из гексана при -20 °C. NFSI перед использованием кристаллизовали из абсолютного ТГФ при -20 °C. Покупные $CuCl_2$ и $FeCl_3$ кипятили в $SOCl_2$ в течение 6 часов, сушили в вакууме при 120 °C в течение 10 часов и хранили в главбоксе. Перед добавлением литийорганических аддуктов, суспензию $CuCl_2$ в ТГФ обрабатывали ультразвуком для уменьшения размера частиц. Соединения $IMes \cdot HCl$ [22], $IMes$ [164], $IMe \cdot BH_3$ [165], $IMes \cdot BH_3$ [166], $(1,10-Phen)Cu(OAc)_2$ [167], $(1,10-Phen)Zn(OAc)_2$ [168], $CpMn(CO)_2(IMe)$ [169], $CpMn(CO)_2(IPr)$ [170], $[RhCl(COD)]_2$ [170], $Cp(CO)_2FeI$ [171] и $[Cp(CO)_2Fe(IMes)]I$ [155] получены по известным методикам. Остальные реагенты коммерческого качества использовались без дополнительной очистки. Все фотохимические синтезы были выполнены с использованием реактора объемом 250 мл с ультрафиолетовой ртутной лампой внутреннего погружения (125 W). Каталитические эксперименты с облучением проводились с использованием самодельного реактора на основе 9 LED УФ светодиодов (380 nm, суммарная мощность 30 W) В качестве охлаждающей жидкости для проведения низкотемпературных экспериментов использовалась смесь этилового спирта с

жидким азотом. Хроматографическую очистку всех соединений осуществляют с использованием силикагеля (0.060-0.200 mm, 60 Å, Acros Organics) или нейтрального Al₂O₃ (активность II, 0.050-0.200 mm, Acros Organics).

ИК спектры были зарегистрированы с растворов образцов в CaF₂ кюветах на спектрофотометре Perkin Elmer Frontier FT-IR и приведены в обратных сантиметрах (см⁻¹), в скобках дана относительная интенсивность полос. ЯМР спектры на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ⁷⁷Se, ⁷Li и ¹¹B измеряли на спектрометрах Bruker Avance 400, Avance III HD 400 и Avance NEO 600 с образцов, растворенных в дегазированных растворителях в инертной атмосфере. Химические сдвиги определяли относительно остаточных сигналов дейтерированных растворителей (¹H и ¹³C) [172] и соответствующих внутренних стандартов BF₃·OEt₂ (¹⁹F), Me₂Se (⁷⁷Se), 1M LiCl в D₂O (⁷Li). Элементный анализ выполнен с использованием автоматического C, H, N анализатора Perkin Elmer 2400. ЭПР спектр для комплекса **4** был получен на спектрометре Bruker Elexys E500 и обработан с помощью программного обеспечения EasySpin 5.0.18. Магнитная восприимчивость для комплекса **4** определена с помощью метода Эванса в растворе CD₂Cl₂ и скорректирована для диамагнитной составляющей лигандов [173].

Электрохимические исследования были выполнены с использованием прибора an Autolab PGSTAT100 с GPES 4.09 программным обеспечением. Рабочими электродами служили Pt (d = 0.5 мм). В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая пластина (S = 1 см²), электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (SCE). Значения потенциалов пиков даны относительно редокс пары ферроцен/ферроцений (Fc/Fc⁺, E = +0.46 V в CH₂Cl₂ и +0.40 V в MeCN).

Рентгеноструктурные исследования комплексов выполнены на дифрактометрах Bruker D8/APEX II/Incoatec Mo I μ S Microsource и Agilent Gemini/EOS/sealed Mo X-ray tube (Лаборатория координационной химии Национального Центра Научных Исследований Франции, LCC CNRS, г. Тулуза, Франция), а также на специализированном источнике синхротронного

излучения (экспериментальная станция БЕЛОК, Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия) [174]. Вычисления выполнены с использованием оболочки WinGX [175]. Обработку экспериментальных данных и расчёты по расшифровке и уточнению кристаллических структур проводили с использованием программ SIR92 [176], SHELXL [177] и SQUEEZE [178]. Основные кристаллографические данные приведены в Таблицах 16-17.

Таблица 16. Кристаллографические данные для соединений **3-5** и **10**

	3	4	5	10
Формула	$C_{29}H_{29}MnN_2O_4$, C_6H_6	$C_{144}H_{134}Cu_3Mn_4N_{12}O_{20}$, $6(C_2H_3N)$	$C_{144}H_{134}Mn_4N_{12}O_{20}Zn_3$, $6(C_2H_3N)$	$C_{29}H_{35}ClFN_2Rh$
Молекулярный вес	602.59	3009.37	3014.82	568.95
Температура, К	150	100	150	173
Сингония	тетрагональная	триклинная	триклинная	тетрагональная
Пространственная группа	I41/a (#88)	P1(bar) (#2)	P1(bar) (#2)	I41/a (#88)
a (Å)	18.0191(6)	13.3188(8)	13.3746(9)	32.8062(4)
b (Å)	18.0191(6)	16.5533(9)	16.7199(11)	32.8062(4)
c (Å)	37.650(3)	17.9688(11)	18.0349(12)	10.1620(2)
α (°)	90	104.502(2)	104.6490(10)	90
β (°)	90	102.667(2)	102.7660(10)	90
γ (°)	90	101.546(2)	101.6240(10)	90
V (Å ³)	12224.5(13)	3603.0(4)	3661.2(4)	10936.8(3)
Z	16	1	1	16
D (г/см ³)	1.310	1.387	1.367	1.382
F(000)	5056	1561	1564	4704
Кол-во отражений	31624	150778	37766	145109
Кол-во независимых отражений	8862	19080	17534	5570
GOF	1.03	1.02	1.03	1.197
Кол-во параметров	390	917	917	325
R [I>2σ(I)]	0.0404	0.0528	0.0487	0.033
R _w [I>2σ(I)]	0.1002	0.1232	0.0746	0.1082
R [все данные]	0.0607	0.1027	0.1243	0.0331
R _w [все данные]	0.1131	0.1484	0.1390	0.1082
Δr _{max} , Δr _{min} (eÅ ⁻³)	-0.29/0.37	-2.109/0.924	-2.206/0.996	-0.445/0.61

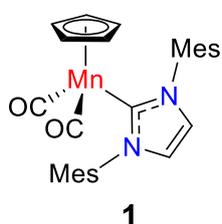
Квантово-химические расчеты были проведены в.н.с. д.х.н. О. А. Филипповым (Лаборатория гидридов металлов ИНЭОС РАН, Москва). Изучение Mn(I) комплексов 19^{Me} и 19^{Mes} соответствующих свободных карбенов 24^{Me} и 24^{Mes} были проведены с помощью программного комплекса Gaussian09 [179] с использованием функционала DFT/BP86 [180] и базисных наборов Def2-TZVP [181] и D3BJ (24^{Mes}) [182]. Конформационные исследования, а также оптимизированные структуры окисленных форм вышеперечисленных комплексов были получены с использованием базиса Def2-SVP [183]. Оптимизация свободных IMes^{XY} проводилась с использованием функционала B3LYP [184], [185] базиса и базисного набора 6-31+G(d,p) [186], [187], [188].

Таблица 17. Кристаллографические данные для соединений 19^{Me} , 19^{Mes} , 24^{Mes} , 25^{Mes} и **29**

	19^{Me}	19^{Mes}	24^{Mes}	25^{Mes}	29
Формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4$	$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PdRh}$
Молекулярный вес	542.35	958.92	606.83	1099.9	1036.28
Температура, К	100	173	173	193	100
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$ (#14)	$P1$ bar (#2)	$C2/c$ (#15)	$P1$ bar (#2)	$P1$ bar (#2)
a (Å)	15.163(3)	11.9291(6)	14.646(4)	13.6370(2)	10.3266(3)
b (Å)	13.509(3)	12.9127(7)	16.150(3)	15.8814(2)	14.7094(5)
c (Å)	12.483(3)	17.6651(9)	15.986(5)	16.4869(3)	20.7576(6)
α (°)	90	86.056(1)	90	114.701(2)	96.501(3)
β (°)	113.21(3)	71.313(1)	115.523(11)	103.572(2)	99.431(3)
γ (°)	90	65.844(1)	90	91.787(2)	100.111(3)
V (Å ³)	2350.0(10)	2345.8(2)	3412.2(16)	3119.4(2)	3029.21(17)
Z	4	2	4	2	2
D (г/см ³)	1.533	1.358	1.181	1.171	1.136
$F(000)$	1112	1004	1304	1140	1068
Кол-во отражений	18864	62758	50883	57726	50313
Кол-во независимых отражений	4959	9571	3490	12746	12349
GOF	1.03	1.03	1.04	1.05	1.07
Кол-во параметров	312	607	214	634	698
R [$I > 2\sigma(I)$]	0.0628	0.0319	0.0385	0.0223	0.0595

$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.1436	0.0870	0.0983	0.0558	0.1225
R [все данные]	0.0814	0.0349	0.0431	0.0282	0.0815
R_w [все данные]	0.1587	0.0900	0.1029	0.0588	0.1322
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0.88/1.18	-0.37/0.67	-0.24/0.23	-0.30/0.58	-0.57/0.78

Анализ топологии распределения электронной плотности $\rho(r)$ был осуществлен с помощью программы AIMALL [189] на основании волновой функции, полученной с помощью VP86 расчетов. Энергии слабых взаимодействий посчитаны с использованием корреляции между связывающей энергией (E_{int}) и функционала плотности потенциальной энергии $V_C(r)$ в соответствующих критических точках (3, -1): $E_{\text{int}} = 0.5 \cdot V_C(r)$ [140], [141].



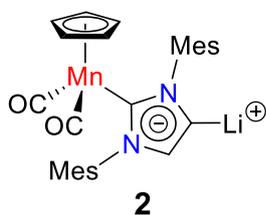
Синтез комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes})]$ (**1**). IMes (7.6 г, 25.0

ммоль) и цимантрен (5.1 г, 25.0 ммоль) растворяют в толуоле (220 мл) и через канюлю помещают в фотохимический реактор.

Полученный желтый раствор облучают УФ-светом при

комнатной температуре с интенсивным перемешиванием в токе инертного газа до тех пор, пока интенсивность ν_{CO} полос нового ННС комплекса 1915 и 1847 cm^{-1} не перестанет увеличиваться (4 ч). Далее полученную желтую суспензию через канюлю переносят в колбу Шленка емкостью 500 мл и концентрируют до половины объема упариванием в вакууме. К полученной смеси медленно при перемешивании добавляют гексан (150 мл). Полученную суспензию охлаждают до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживают в течение ночи, после чего образующийся осадок отфильтровывают, промывают гексаном (3×30 мл) и сушат в вакууме получая основную порцию комплекса **1** в виде желтых кристаллов (9.1 г). Затем фильтрат и полученный в ходе промывки гексановый раствор объединяют, растворитель упаривают в вакууме, а остаток хроматографируют в инертной атмосфере на колонке с силикагелем (2×8 см). Гексаном элюируют желтую фракцию, содержащую непрореагировавший цимантрен и затем толуолом оранжевую фракцию целевого комплекса **1**. Упаривание элюата в вакууме дает дополнительно 0.52 г продукта (общий выход 80%).

1: ^1H ЯМР (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 6.86 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.18 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 4.01 (с, 5H, Cp), 2.16 (с, 6H, $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 2.07 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); ^1H ЯМР (400.1 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25°C): δ 7.35 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.04 (с, 4H, CH_{Mes}), 3.94 (с, 5H, Cp), 2.32 (с, 6H, $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 2.02 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 234.4 (Mn–CO), 205.4 (Mn– CN_2), 138.6 (C– $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 138.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 136.3 (C– $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 129.4 (CH_{Mes}), 123.8 ($\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 81.5 (Cp), 21.2 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 18.5 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25°C): δ 233.9 (Mn–CO), 200.2 (Mn– CN_2), 137.8 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 137.6 (C– $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 135.5 (C– $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 128.6 (CH_{Mes}), 124.9 ($\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 81.1 (Cp), 20.7 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 17.8 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); ИК (Et_2O): ν_{CO} 1918 (с), 1852 (с) cm^{-1} .

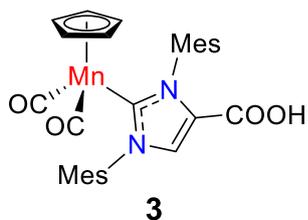


Приготовление образца комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{IMes})\text{Li}]$

(2) для ЯМР исследований. К раствору комплекса **1** (38 мг, 0.079 ммоль) в ТГФ (2 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор $n\text{BuLi}$ в гексане (63 мкл, 0.10 ммоль) при комнатной

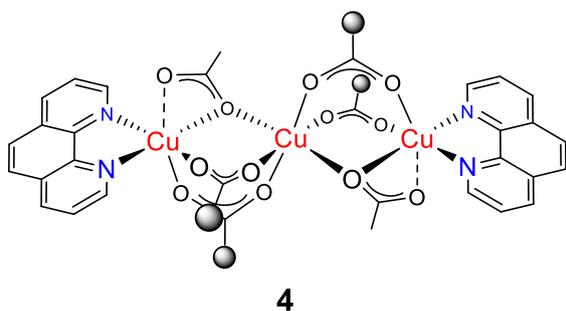
температуре. Реакционная смесь мгновенно меняет цвет с желтого на оранжевый. После 10 минут перемешивания растворитель упаривают в вакууме. Оранжевый остаток растворяют в абсолютном C_6D_6 (0.8 мл) и полученный раствор фильтруют в ЯМР ампулу в токе азота через пипетку Пастера с тампоном из стекловаты.

2: ^1H ЯМР (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 7.05 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.96 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.55 (ш с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 4.22 (с, 5H, Cp), 3.43 (ш с, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{\text{THF}}$), 2.32, 2.28, 2.24, (с, 18H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$ + $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 1.38 (ш с, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{\text{THF}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 236.8 (Mn–CO), 191.1 (Mn– CN_2), 171.2 (C–Li), 146.3, 140.9 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 136.7, 136.5 (C– $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 136.6, 135.2 (C– $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 132.0 ($\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 129.0, 128.7 (CH_{Mes}), 82.2 (Cp), 69.0 (ш с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{\text{THF}}$), 25.9 (ш с, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{\text{THF}}$), 21.3, 21.2 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 19.3, 18.9 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); ^7Li ЯМР (155.5 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 0.5.



Синтез комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{COOH}})]$ (3). К раствору комплекса **1** (1.71 г, 3.55 ммоль) в Et_2O (100 мл) 1.6 М по каплям добавляют раствор $n\text{BuLi}$ в гексане (2.55 мл., 4.08 ммоль) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Полученный темно-оранжевый раствор комплекса **2** (ν_{CO} 1905 (с), 1837 (с) cm^{-1}) перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и затем пропускают газообразный CO_2 в течение нескольких минут. После 30 минут перемешивания наблюдают образование осадка нового комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMesCOOLi})$, после чего добавляют раствор HCl в диэтиловом эфире (2.5 мл, 5.00 ммоль), что ведет к образованию желтого раствора комплекса **3** (ν_{CO} 1922 (с), 1856 (с) cm^{-1} , ν_{COOH} 1736 cm^{-1} (м ш.)). Затем растворитель упаривают в вакууме и оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Дихлорметаном элюируют желтую фракцию, содержащую непрореагировавший комплекс **1** (140 мг) и затем смесью 1:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ желто-оранжевую фракцию комплекса **3**. Упаривание растворителя в вакууме с последующей перекристаллизацией в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ при -20°C дает целевой продукт **3** в виде оранжевых кристаллов (1.58 г, выход 85%). Монокристаллы комплекса **3** для РСА были получены перекристаллизацией в бензоле при 5°C .

3: ^1H ЯМР (400.1 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25°C): δ 13.05 (ш с, 1H, COOH), 7.91 (ш с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 7.05 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.96 (ш с, 2H, CH_{Mes}), 3.94 (с, 5H, Cp), 2.32 (с, 6H, $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 2.01 (с, 6H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 1.94 (ш с, 6H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25°C): δ 233.3 (Mn–CO), 208.7 (Mn– CN_2), 158.4 (COOH), 137.9, 137.3 ($\text{C}-\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 137.0, 136.8 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 135.8, 135.4 ($\text{C}-\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 130.9 ($\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 128.7, 128.3 (CH_{Mes}), 81.3 (Cp), 20.8, 20.7 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 18.0, 17.9 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$); ИК (Et_2O): ν_{CO} 1922 (с), 1856 (с) cm^{-1} , $\nu_{\text{CO(OH)}}$ 1736 cm^{-1} (м ш.); Найдено: С, 66.71; Н, 5.62; N, 5.06; Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{MnN}_2\text{O}_4$: С, 66.41; Н, 5.57; N, 5.34.

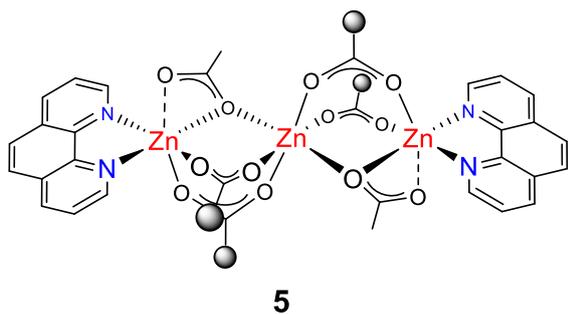


**Синтез комплекса Phen₂Cu₃(μ₂-
(IMes^{CO₂)Mn(CO)₂Cp)₄(μ₂-OAc)₂ (4).}**

Раствор комплекса **3** (136 мг, 0.259 ммоль) в MeCN (20 мл) добавляют к раствору (1,10-Phen)Cu(OAc)₂ (73 мг, 0.219 ммоль) в MeCN (20 мл) при

комнатной температуре. Мониторинг реакции методом ИК спектроскопии показывает практически мгновенное смещение ν_{CO} полос исходного комплекса **3** (1912 (с), 1841 (с) cm^{-1}) в низкие частоты (1909 (с), 1838 (с) cm^{-1}). Также наблюдается исчезновение $\nu_{\text{CO(OH)}}$ полосы комплекса **3** при 1736 cm^{-1} и образование характеристических полос $\nu_{\text{CO(OH)}}$ уксусной кислоты (1754 и 1725 cm^{-1}). Полученный темно-зеленый раствор перемешивают в течение 15 минут при комнатной температуре, фильтруют через Celite, затем растворитель упаривают в вакууме до объема 7 мл и оставляют кристаллизоваться при комнатной температуре. После 4-6 часов образуются зеленые кристаллы комплекса **4**, пригодные для изучения методом РСА. Декантация растворителя, промывка диэтиловым эфиром (10 мл) и последующая сушка в вакууме дают целевой продукт **4** (125 мг, выход 83%).

4: ИК (MeCN): 1909 (с), 1838 (с) ν_{CO} , 1630-1550 (м) $\nu_{\text{CO(O)}} + \nu_{\text{C=C}}$; ЭПР (9.51 GHz, 1:1 CH₂Cl₂/толуол, 120K): $g_{\parallel} = 2.282$ ($A_{\parallel} = 150$ G), $g_{\perp} = 2.060$ ($A_{\perp} = 13$ G); $g_2 = 2.018$ ($A_2 = 166$ G); μ_{eff} (CD₂Cl₂, 25°C) = 3.93 μ_{B} ; Вычислено: C, 60.87; H, 4.64; N, 6.84 (среднее для 2 образцов). Найдено для C₁₄₈H₁₄₀Cu₃Mn₄N₁₄O₂₀ (4×2MeCN, с учетом потери 4 молекул MeCN): 62.48; H, 4.96; N, 6.89.



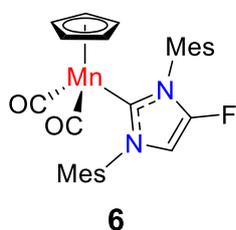
**Синтез комплекса Phen₂Zn₃(μ₂-
(IMes^{CO₂)Mn(CO)₂Cp)₄(μ₂-OAc)₂ (5).}**

Раствор комплекса **3** (136 мг, 0.259 ммоль) в MeCN (20 мл) добавляют к раствору (1,10-Phen)Zn(OAc)₂ (73 мг, 0.217 ммоль) в MeCN (10 мл) при комнатной температуре.

Мониторинг реакции методом ИК спектроскопии показывает практически

мгновенное смещение ν_{CO} полос исходного комплекса **3** (1912 (с), 1841 (с) см^{-1}) в низкие частоты (1909 (с), 1838 (с) см^{-1}). Также наблюдается исчезновение $\nu_{\text{CO(ОН)}}$ полосы комплекса **3** при 1736 см^{-1} и образование характеристических полос $\nu_{\text{CO(ОН)}}$ уксусной кислоты (1754 и 1725 см^{-1}). Полученный желтый раствор перемешивают в течение 15 минут при комнатной температуре, профильтровывают через Celite, концентрируют до объема 10 мл и оставляют кристаллизоваться при 0°C. После 24 ч образуются желтые кристаллы комплекса **5**, пригодные для изучения методом РСА. Декантация растворителя, промывка диэтиловым эфиром (10 мл) и последующая сушка в вакууме дают целевой продукт **5** в виде желтых кристаллов (98 мг, выход 65%).

5: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): 9.20-7.40 (ш м, 16H, phen), 7.01 (ш с, 8H, CH_{Mes}), 3.88 (ш с, 20H, Cp), 2.70-0.70 (перекрывающийся ш с, 96H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$ + CH_3COO + CH_3CN (сольват)); ИК (MeCN): 1909 (с), 1838 (с) ν_{CO} , 1630-1550 (м) $\nu_{\text{CO(O)}}$ + $\nu_{\text{C=C}}$; Найдено: С, 61.34; Н, 4.65; N, 7.36 (среднее для трех образцов). Вычислено для $\text{C}_{150}\text{H}_{143}\text{Mn}_4\text{N}_{15}\text{O}_{20}\text{Zn}_3$ ($5 \times 3\text{MeCN}$, с учетом потери трех молекул MeCN): С, 62.30; Н, 4.98; N, 7.27.

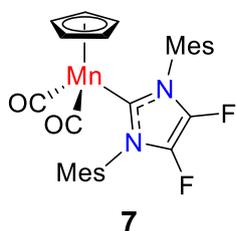


Синтез комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{F}})$ (6**).** 2.5 М раствор $n\text{BuLi}$

в гексане (0.9 мл., 2.0 ммоль) по каплям добавляют к раствору комплекса **1** (960 мг, 2.0 ммоль) в ТГФ (10 мл) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Полученный темно-красный раствор перемешивают в течение 30 минут до полной конверсии исходного комплекса **1** в **2** (ν_{CO} 1900.5 (с), 1831.0 см^{-1} (с)). Растворитель удаляют в вакууме и красный остаток растворяют в толуоле (10 мл). Далее полученный раствор по каплям добавляют к раствору $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ (946 мг, 3 ммоль, 1.5 экв.) в толуоле (10 мл) при -80°C . Полученную темно-зеленую суспензию медленно отогревают до комнатной температуры, перемешивают в течение 1 ч, затем фильтруют через колонку с силикагелем (2×4 см) с использованием толуола как элюента. Растворитель упаривают в вакууме, а коричневый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×20 см). Смесью 2:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ элюируют желтую фракцию, содержащую целевой комплекс **6** и

затем смесью 4:1 CH_2Cl_2 /гексан элюируют желтую фракцию, содержащую непрореагировавший комплекс **1** (200 мг). Удаление растворителя из первой фракции упариванием в вакууме и последующая кристаллизация из смеси толуол/гексан целевой продукт **6** в виде желтых кристаллов (690 мг, выход 70%, 88% на прореагировавший комплекс **1**).

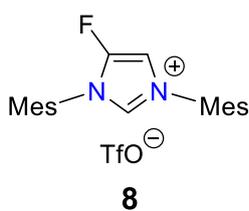
6: ^1H ЯМР (400.2 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 6.84 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.82 (с, 2H, CH_{Mes}), 5.73 (д, $^3J_{\text{FH}} = 6.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 3.97 (с, 5H, Cp), 2.16 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.12 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 2.11 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.08 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ -145.7 (с, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 234.0 (с, Mn-CO), 203.8 (д, $^3J_{\text{CF}} = 12.5$ Hz, Mn-CN₂), 149.6 (д, $^1J_{\text{CF}} = 261.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$), 139.6, 138.9 (с, $\text{C}_{p\text{-Mes}}$), 138.4 (с, $\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 137.1, 136.2 (с, $\text{C}_{o\text{-Mes}}$), 132.8 (с, $\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 129.7, 129.5 (с, CH_{Mes}), 102.3 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 81.5 (с, Cp), 21.2 (с, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.4 (с, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$). ИК (толуол): ν_{CO} 1918.0 (с), 1851.0 cm^{-1} (с). Найдено: С, 67.12; Н, 5.52; N, 5.55. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{FN}_2\text{O}_2\text{Mn}$: С, 67.47; Н, 5.66; N, 5.62.



Синтез комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{IMes}^{\text{F}2})]$ (7**).** 2.5 М раствор $n\text{BuLi}$ в гексане (0.22 мл., 0.55 ммоль) по каплям добавляют к раствору комплекса **6** (250 мг, 0.5 ммоль) в ТГФ (5 мл) при перемешивании при комнатной температуре. Полученный темно-красный раствор перешивают в течение 20 минут до полной конверсии исходного комплекса **6** в литиевый аддукт $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{IMes}^{\text{F}})\text{Li}$ (ν_{CO} 1902.5 (с), 1833.0 cm^{-1} (с)). Растворитель удаляют в вакууме и красный остаток растворяют в толуоле (10 мл). Далее полученный раствор по каплям добавляют к раствору $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ (237 мг, 0.75 ммоль, 1.5 экв.) в толуоле (10 мл) при -80 °С. После 1 ч перемешивания при -80 °С реакционную массу медленно отогревают до -40 °С в течение 1 ч. Полученную темно-зеленую реакционную массу снова охлаждают до -80 °С и фильтруют через колонку с Al_2O_3 (2×4 см) с использованием толуола как элюента. Растворитель упаривают в вакууме, а коричневый остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (2×20 см). Смесью 2:1 CH_2Cl_2 /гексан элюируют желтую фракцию, содержащую целевой комплекс

7. Удаление растворителя упариванием в вакууме и последующая кристаллизация из смеси диэтиловый эфир/гексан дают комплекс **7** в виде желтых кристаллов (205 мг, выход 80%).

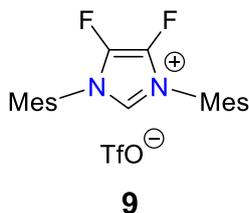
7: ^1H ЯМР (400.2 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 6.81 (с, 4H, CH_{Mes}), 3.94 (с, 5H, Cp), 2.11 (с, 6H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.10 (с, 12H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ -156.5 (с) ($\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 233.7 (с, Mn-CO), 198.1 (т, $^3J_{\text{CF}} = 13.6$ Hz, Mn-CN₂), 140.0 (с, $C_{p\text{-Mes}}$), 137.2 (с, $C_{o\text{-Mes}}$), 132.6 (с, $C_{i\text{-Mes}}$), 129.8 (с, CH_{Mes}), 129.3 (дд перекрывается с сигналом C_6D_6 , $^1J_{\text{CF}} = 258.4$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 17.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$), 81.6 (с, Cp), 21.2 (с, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.3 (с, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$). ИК (толуол): ν_{CO} 1920.5 (с), 1854.0 cm^{-1} (с). Найдено: С, 65.05; Н, 5.30; N, 5.37. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Mn}$: С, 65.12; Н, 5.27; N, 5.47.



Синтез имидазольной соли $\text{IMes}^{\text{F}}\cdot\text{HOTf}$ (8**).** К желтому раствору комплекса **6** (200 мг, 0.40 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) по каплям добавляют TfOH (53 мкл, 0.6 ммоль, 1.5 экв.) при -40°C. Полученный коричневый раствор отогревают до комнатной температуры, фильтруют через Celite. Растворитель упаривают в вакууме и продукт хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Сначала CH_2Cl_2 элюируют несколько желто-коричневых фракций, содержащих цимантрен и примеси неопределенного состава, и затем смесью CH_2Cl_2 /ацетон 10:1 элюируют имидазольную соль **8**. Упаривание растворителя в вакууме, промывка продукта Et_2O (3×5 мл) и последующая сушка дают целевой **8** в виде белого порошка (180 мг, выход 95%).

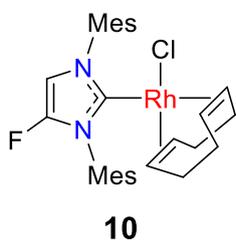
8: ^1H ЯМР (400.2 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 9.42 (т, $^4J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{FH}} = 1.8$ Hz, 1H, N_2CH), 7.28 (дд, $^3J_{\text{FH}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 7.06 (с, 2H, CH_{Mes}), 7.01 (с, 2H, CH_{Mes}), 2.36 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.34 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.16 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 2.14 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ -79.0 (с, CF_3SO_3^-), -141.8 ($\text{C}_{\text{Im-4-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 146.7 (д, $^1J_{\text{CF}} = 271.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$), 142.5, 142.0 (с, $C_{p\text{-Mes}}$), 134.9 (с, $C_{o\text{-Mes}}$), 134.2 (д, $^3J_{\text{CF}} = 4.2$ Hz, N_2CH), 134.1 (с, $C_{o\text{-Mes}}$), 130.7 (с, $C_{i\text{-Mes}}$), 130.2, 130.1 (с, CH_{Mes}), 125.5 (с, $C_{i\text{-Mes}}$), 120.5 (к, $^1J_{\text{CF}} = 320.5$ Hz, CF_3SO_3^-), 104.3 (д, $^2J_{\text{CF}} = 19.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 21.3, 21.25 (с,

CH_3_{p-Mes}), 17.5, 17.3 (с, CH_3_{o-Mes}). Найдено: С, 55.85; Н, 4.77; N, 5.52; Вычислено для $C_{22}H_{24}F_4N_2O_3S$: С, 55.92; Н, 5.12; N, 5.93.



Синтез имидазольной соли $IMes^{F2} \cdot HOTf$ (9). К желтому раствору комплекса **7** (80 мг, 0.15 ммоль) в CH_2Cl_2 (8 мл) по каплям добавляют $TfOH$ (15 мкл, 0.225 ммоль, 1.5 экв.) при $-40^\circ C$. Полученный коричневый раствор отогревают до комнатной температуры, фильтруют через Celite. Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Сначала CH_2Cl_2 элюируют несколько желто-коричневых фракций, содержащих цимантрен и примеси неопределенного состава и затем смесью CH_2Cl_2 /ацетон 10:1 элюируют имидазольную соль **9**. Упаривание растворителя в вакууме, промывка продукта Et_2O (3×5 мл) и последующая сушка дают целевой **9** в виде белого порошка (55 мг, выход 75%).

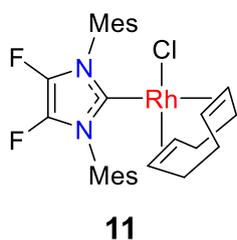
9: 1H ЯМР (400.2 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 9.73 (т, $^4J_{FH} = 2.2$ Hz, 1H, N_2CH), 7.10 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.38 (с, 6H, CH_3_{p-Mes}), 2.22 (с, 12H, CH_3_{o-Mes}); ^{19}F $\{^1H\}$ ЯМР (376.5 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ -79.0 (с, $CF_3SO_3^-$), -154.4 ($C_{Im-4,5-F}$); ^{13}C $\{^1H\}$ ЯМР (100.6 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 143.1 (с, C_{p-Mes}), 134.9 (с, C_{o-Mes}), 130.4 (с, CH_{Mes}), 128.3 (т, $^3J_{CF} = 4.9$ Hz, N_2CH), 128.3 (дд, $^1J_{CF} = 269.4$ Hz, $^2J_{CF} = 15.3$ Hz, $C_{Im-4,5-F}$), 125.6 (с, C_{i-Mes}), 120.5 (к, $^1J_{CF} = 320.5$ Hz, $CF_3SO_3^-$), 21.4 (с, CH_3_{p-Mes}), 17.6 (с, CH_3_{o-Mes}). Найдено: С, 54.04; Н, 4.73; N, 5.58. Вычислено для $C_{22}H_{23}F_5N_2O_3S$: С, 53.87; Н, 4.73; N, 5.71.



Синтез комплекса $(IMes^F)Rh(COD)Cl$ (10). К суспензии имидазольной соли **8** (95 мг, 0.2 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляют 0.5 М раствор $KHMDS$ (0.44 мл, 0.22 ммоль, 1.1 экв.) в толуоле при $-40^\circ C$. Полученный коричневый раствор образовавшегося карбена $IMes^F$ перемешивают в течение 15 минут и затем добавляют $[Rh(COD)Cl]_2$ (49.3 мг, 0.1 ммоль, 0.5 экв.). Реакционную массу медленно отогревают до комнатной температуры в течение 2 ч. Растворитель упаривают в вакууме, а полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Толуолом элюируют

желтую фракцию, содержащую непрореагировавший $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и затем желто-зеленую фракцию комплекса **10** элюируют смесью 10:1 толуол/ТГФ. Упаривание растворителя в вакууме дает целевой продукт $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}(\text{IMes}^{\text{F}})]$ в виде желтых кристаллов (100 мг, выход 88%). Монокристаллы комплекса **10** пригодные для РСА были получены перекристаллизацией в смеси Et_2O /гексан при комнатной температуре.

10: ^1H ЯМР (400.2 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.07 (с, 1H, CH_{Mes}), 7.06 (с, 1H, CH_{Mes}), 7.03 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.99 (с, 1H, CH_{Mes}), 6.59 (д, $^3J_{\text{FH}} = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 4.53 (ш с, 2H, CH_{cod}), 3.29 (ш с, 2H, CH_{cod}), 2.16 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.44 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 2.43 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 2.385 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.375 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.17 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 2.13 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 1.93–1.75 (м, 4H, CH_2 *cod*), 1.62–1.48 (м, 4H, CH_2 *cod*); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -147.3 (с) ($\text{C}_{\text{Im-4-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 180.5 (дд, $^1J_{\text{CRh}} = 53.3$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 12.8$ Hz, Rh– CN_2), 149.0 (д, $^1J_{\text{CF}} = 265.9$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$), 139.6, 139.1 (с, $\text{C}_{\text{p-Mes}}$), 138.4, 137.6 (с, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 136.4 (с, $\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 135.2, 134.4 (с, $\text{C}_{\text{o-Mes}}$), 130.9 (с, $\text{C}_{\text{i-Mes}}$), 129.9, 128.3 (с, CH_{Mes}), 102.2 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 96.8 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 7.0$ Hz, CH_{cod}), 96.5 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 6.9$ Hz, CH_{cod}), 68.4 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 14.2$ Hz, CH_{cod}), 68.0 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 14.2$ Hz, CH_{cod}), 32.9, 32.6, 28.6, 28.3 (с, CH_2 *cod*), 21.3, 21.2 (CH_3 *p*-Mes), 19.8, 18.2 (ш с, CH_3 *o*-Mes). Найдено: С, 61.19; Н, 6.28; N, 4.88. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{FCIN}_2\text{Rh}$: С 61.22; Н 6.20; N 4.92.

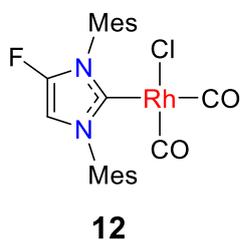


Синтез комплекса $(\text{IMes}^{\text{F}_2})\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ (11**).** К суспензии имидазольной соли **9** (50 мг, 0.1 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляют 0.5 М раствор KHMDS (0.24 мл, 0.12 ммоль, 1.12 эквив.) в толуоле при -40 °C. Полученный коричневый раствор образовавшегося карбена IMes^{F_2} перемешивают в течение 15

минут и затем добавляют $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (25 мг, 0.05 мл, 0.5 эквив.). Реакционную массу медленно отогревают до комнатной температуры в течение 2 ч. Растворитель упаривают в вакууме, а полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Толуолом элюируют желтую фракцию, содержащую остатки непрореагировавшего $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и

затем желто-зеленую фракцию комплекса **11** элюируют смесью 10:1 толуол/ТГФ. Упаривание растворителя в вакууме дает целевой комплекс **11** в виде желтых кристаллов (40 мг, выход 70%).

11: ^1H ЯМР (400.2 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.09 (с, 2H, CH_{Mes}), 7.03 (с, 2H, CH_{Mes}), 4.59–4.52 (м, 2H, CH_{cod}), 3.32–3.24 (м, 2H, CH_{cod}), 2.45 (ш с, 6H, CH_3 *o*-Mes), 2.39 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.16 (ш с, 6H, CH_3 *o*-Mes), 1.92–1.75 (м, 4H, CH_2 *cod*), 1.62–1.50 (м, 4H, CH_2 *cod*); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ -158.0 (с) ($\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 173.3 (дт, $^1J_{\text{CRh}} = 54.2$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 14.6$ Hz, Rh– CN_2), 140.1 (с, C *p*-Mes), 138.5, 135.3 (с, C *o*-Mes), 131.0 (с, C *i*-Mes), 130.1 (с, CH_{Mes}), 129.1 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 261.4$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 18.8$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$), 128.4 (с, CH_{Mes}), 97.1 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 7.5$ Hz, CH_{cod}), 96.5 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 6.9$ Hz, CH_{cod}), 68.6 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 14.2$ Hz, CH_{cod}), 32.8, 28.5, 21.4 (CH_3 *Mes*), 19.9, 32.6, 28.6, 28.3 (с, CH_2 *cod*), 19.8, 18.2 (ш с, CH_2 *cod*). HRMS (ESI): m/z 551.1750. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{F}_2\text{N}_2^{103}\text{Rh}^+$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$): 551.1740.

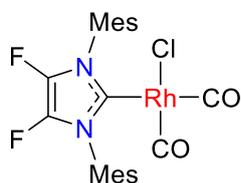


Синтез комплекса (IMes^F)Rh(CO)₂Cl (12). Газообразный СО медленно пропускают через раствор комплекса **10** (60 мг, 0.1 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при перемешивании в течение 15 минут. После 30 минут перемешивания полученную реакционную массу фильтруют через Celite, затем

растворитель упаривают в вакууме. Полученный остаток промывают гексаном при -80°C и сушат в вакууме. Целевой комплекс **12** получают в виде белого порошка (48 мг, выход 95%).

12: ^1H ЯМР (400.2 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.04 (с, 2H, CH_{Mes}), 7.01 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.76 (д, $^3J_{\text{FH}} = 6.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 2.38 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.37 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.26 (с, 6H, CH_3 *o*-Mes), 2.25 (с, 6H, CH_3 *o*-Mes); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ -145.9 (с) ($\text{C}_{\text{Im-4-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 184.8 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 54.6$ Hz, Rh–CO), 182.7 (д, $^1J_{\text{CRh}} = 73.9$ Hz, Rh–CO), 174.0 (дд, $^1J_{\text{CRh}} = 45.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 11.5$ Hz, Rh– CN_2), 148.9 (д, $^1J_{\text{CF}} = 267.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$), 140.4, 139.9 (с, C *p*-Mes), 138.4, 137.6 (с, C *o*-Mes), 136.1 (с, C *o*-Mes), 135.5 (с, C *i*-Mes), 135.3 (с, C *o*-Mes), 129.9 (с, C *i*-Mes), 129.6, 129.55 (с, CH_{Mes}), 102.7 (д, $^2J_{\text{CF}} = 22.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 21.4,

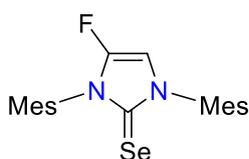
21.35 (CH_3_{p-Mes}), 19.0, 18.55 (с, CH_3_{o-Mes}). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2081.5 (с), 1998.5 cm^{-1} (с). HRMS (ESI): m/z 494.1124. Вычислено для $C_{24}H_{26}FN_3O^{103}Rh^+$ ($M^+ - Cl - CO + MeCN$): 494.1109.

**13**

Синтез комплекса (IMes^{F2})Rh(CO)₂Cl (13). Газообразный CO

медленно пропускают через раствор комплекса **11** (20 мг, 0.03 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при перемешивании в течение 15 минут. После 30 минут перемешивания полученную реакционную массу фильтруют через Celite, затем растворитель упаривают в вакууме. Полученный остаток промывают гексаном при $-80^\circ C$ и сушат в вакууме, целевой комплекс **13** получают в виде белого порошка (14 мг, выход 93%).

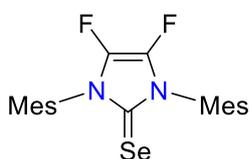
13: 1H ЯМР (400.2 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 7.04 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.38 (с, 6H, CH_3_{p-Mes}), 2.27 (с, 12H, CH_3_{p-Mes}); $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР (376.5 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ -156.8 (с) (C_{Im-4-F}); $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (100.6 МГц, $CDCl_3$, $25^\circ C$): δ 184.5 (д, $^1J_{CRh} = 55.1$ Hz, Rh-CO), 182.5 (д, $^1J_{CRh} = 74.1$ Hz, Rh-CO), 140.8 (д, C_{p-Mes}), 136.1 (с, C_{o-Mes}), 130.2 (с, $C_{ipso-Mes}$), 129.7 (с, CH_{Mes}), 129.3 (дд, $^1J_{CF} = 263.6$ Hz, $^2J_{CF} = 18.0$ Hz, $C_{Im-4,5-F}$), 29.9, 21.4, 18.5 (CH_3_{Mes}). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2084.0 (с), 2001.0 cm^{-1} (с). HRMS (ESI): m/z 512.1054. Вычислено для $C_{24}H_{25}F_2N_3O^{103}Rh^+$ ($M^+ - Cl - CO + MeCN$): 512.1015.

**14**

Синтез IMes^F=Se (14). К суспензии имидазольной соли **6** (80

мг, 0.17 ммоль) в ТГФ (4 мл) добавляют А 0.5 М раствор KHMDS (0.4 мл, 0.2 ммоль, 1.15 экв.) в толуоле при $-40^\circ C$. Полученный раствор перемешивают 15 минут и затем добавляют селен (16 мг, 0.2 ммоль, 1.15 экв.). Реакционную массу отогревают до комнатной температуры и перемешивают в течение ночи. Растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в CH_2Cl_2 (2 мл) и фильтруют через Celite. Растворитель удаляют в вакууме и полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Целевой продукт элюируют смесью $CH_2Cl_2/EtOAc$ 4:1. Удаление растворителя в вакууме дает **14** в виде белого порошка (10 мг, выход 15%).

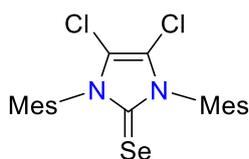
14: ^1H ЯМР (400.2 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.05 (с, 2H, CH_{Mes}), 7.01 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.58 (д, $^3J_{\text{FH}} = 5.7$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 2.36 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.34 (с, 3H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.18 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$), 2.16 (с, 6H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -144.4 ($\text{C}_{\text{Im-4-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 154.1 (д, $^3J_{\text{CF}} = 6.6$ Hz, $\text{N}_2\text{C}=\text{Se}$), 146.4 (д, $^1J_{\text{CF}} = 264.1$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4-F}}$), 140.5, 139.9 (с, $\text{C}_{p\text{-Mes}}$), 136.2, 135.5 (с, $\text{C}_{o\text{-Mes}}$), 133.9 (с, $\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 130.2, 130.1 (с, CH_{Mes}), 125.5 (с, $\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 129.7, 129.5 (с, CH_{Mes}), 98.5 (д, $^2J_{\text{CF}} = 19.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 21.45, 21.35 (с, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.15, 18.1 (с, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); ^{77}Se ЯМР (114.5 MHz, ацетон- d_6 , 25°C): δ 55.3 (д, $^4J_{\text{SeF}} = 14.2$ Hz). HRMS (DCI- CH_4): m/z 403.1079. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{F}^{80}\text{Se}^+$ ($\text{M}^+\text{+H}$): 403.1083.

**15**

Синтез $\text{IMes}^{\text{F}_2}=\text{Se}$ (15). К суспензии имидазольной соли **7** (60 мг, 0.13 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляют А 0.5 М раствор КНМДС (0.31 мл, 0.156 ммоль, 1.2 экв) в толуоле при -40 °С.

Полученный раствор перемешивают 15 минут и затем добавляют селен (12 мг, 0.15 ммоль, 1.15 экв.). Реакционную массу отогревают до комнатной температуры и перемешивают в течение ночи. Растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток растворяют в CH_2Cl_2 (2 мл) и фильтруют через Celite. Растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Соединение **15** элюируют смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ 4:1. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт в виде белого порошка (10 мг, выход 18%).

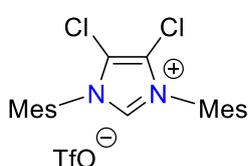
15: ^1H ЯМР (400.2 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.05 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.36 (с, 6H, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 2.20 (с, 12H, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (376.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -158.8 ($\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 148.6 (ш т, $^3J_{\text{CF}} = 7.2$ Hz, $\text{N}_2\text{C}=\text{Se}$), 140.8 (с, $\text{C}_{p\text{-Mes}}$), 136.3 (с, $\text{C}_{o\text{-Mes}}$), 129.8 (с, CH_{Mes}), 128.8 (с, $\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 126.5 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 261.6$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 15.2$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-4,5-F}}$), 21.5 (с, $\text{CH}_3_{p\text{-Mes}}$), 18.1 (с, $\text{CH}_3_{o\text{-Mes}}$); ^{77}Se ЯМР (114.5 MHz, ацетон- d_6 , 25°C): δ 60.9 (ш т, $^4J_{\text{SeF}} = 16.5$ Hz). HRMS (DCI- CH_4): m/z 421.0995. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{F}_2^{80}\text{Se}^+$ ($\text{M}^+\text{+H}$): 421.0989.



Синтез $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}=\text{Se}$. К суспензии $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (100 мг, 0.29 ммоль)

в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 0.5 М раствор KNMDS (0.64 мл, 0.32 ммоль, 1.1 экв.) в толуоле при перемешивании при комнатной температуре. Полученный коричневый раствор выдерживают в ультразвуковой бане в течение 15 минут и затем перемешивают при комнатной температуре еще 15 минут. К полученной коричневой суспензии добавляют CCl_4 (56 мкл, 0.58 ммоль) при комнатной температуре и перемешивают в течение 40 минут. После к реакционной массе добавляют селен (28 мг, 0.35 ммоль) и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме, а полученный остаток растворяют в CH_2Cl_2 (2 мл) и фильтруют через Celite. Растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Соединение $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}=\text{Se}$ элюируют смесью 4:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт в виде белого порошка (90 мг, выход 81%).

$\text{IMes}^{\text{Cl}_2}=\text{Se}$: ^1H ЯМР (400.2 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.05 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.36 (с, 6H, CH_3 *p*-Mes), 2.16 (с, 12H, CH_3 *o*-Mes); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 157.8 (с, $\text{N}_2\text{C}=\text{Se}$), 140.5 (с, C *p*-Mes), 136.1 (с, C *o*-Mes), 131.4 (с, C *i*-Mes), 129.7 (с, CH_{Mes}), 114.7 (с, $\text{C}_{\text{Im-4,5-Cl}}$), 21.5 (с, CH_3 *p*-Mes), 18.0 (с, CH_3 *o*-Mes); ^{77}Se ЯМР (114.5 МГц, ацетон- d_6 , 25°C): δ 114.0 (с). Найдено: С, 55.73; Н, 4.61; N, 6.15. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Se}$: С, 55.77; Н, 4.90; N, 6.19.



Синтез имидазольной соли $\text{IMes}^{\text{Cl}_2}\cdot\text{HOTf}$. К суспензии

$\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (100 мг, 0.29 ммоль) в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 0.5 М раствор KNMDS (0.64 мл, 0.32 ммоль) в толуоле при комнатной температуре. Полученный коричневый раствор выдерживают в ультразвуковой бане в течение 15 минут, перемешивают при комнатной температуре еще 15 минут и затем добавляют CCl_4 (56 мкл, 0.58 ммоль). Полученный темно-коричневый раствор перемешивают в течение 30 минут при комнатной температуре, а затем по каплям добавляют TfOH (30 мкл, 0.34 ммоль). Реакционную массу перемешивают в течение 1 ч при комнатной

температуре. Растворитель удаляют в вакууме, а полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). CH₂Cl₂ элюируют несколько фракций, содержащие примеси неопределенного состава. Затем элюируют имидазольную соль IMes^{Cl₂}·HOTf сперва чистым CH₂Cl₂, а после смесью 10:1 CH₂Cl₂/ацетон. Упаривание растворителя в вакууме, промывка полученного остатка Et₂O (3×5 мл) и последующая сушка дают целевой продукт в виде белого порошка (105 мг, выход 69%).

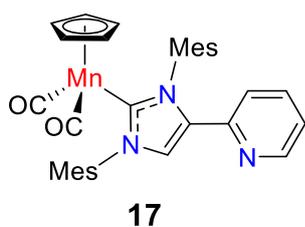
IMes^{Cl₂}·HOTf: ¹H ЯМР (400.2 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 10.10 (с, 1H, N₂CH), 7.10 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.39 (с, 6H, CH_{3 p-Mes}), 2.15 (с, 12H, CH_{3 o-Mes}); ¹³C {¹H} ЯМР (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 142.8 (с, C_{p-Mes}), 139.4 (с, N₂CH), 134.9 (с, C_{o-Mes}), 130.3 (с, CH_{Mes}), 127.6 (с, C_{i-Mes}), 121.0 (с, C–Cl_{Im-4,5}), 21.4 (с, CH_{3 p-Mes}), 17.5 (с, CH_{3 o-Mes}).
Найдено: С, 50.22; Н, 4.25; N, 5.21. Вычислено для C₂₂H₂₃Cl₂F₃N₂O₃S: С, 50.49; Н, 4.43; N, 5.35.



Синтез имидазольной соли IMes·HOTf. Двухфазную смесь, состоящую из раствора IMes·HCl (100 мг, 0.29 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл) и раствора NaOTf (78 мг, 0.44 ммоль) в воде (2 мл)

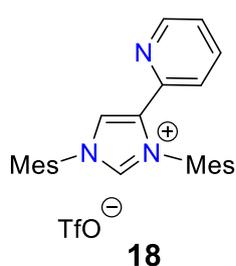
интенсивно встряхивают при комнатной температуре. Органическую фазу отделяют, сушат над MgSO₄ и затем растворитель удаляют в вакууме. Промывка полученного остатка Et₂O (2×10 мл) с последующей сушкой дают целевой продукт IMes·HOTf в виде белого порошка (118 мг, 90%). Характеристики ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии полученной имидазольной соли IMes·HOTf совпадают с известными литературными данными [190].

IMes·HOTf: ¹H ЯМР (400.2 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.14 (д, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, N₂CH), 7.57 (д, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, CH_{Im-4,5}), 6.98 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.32 (с, 6H, CH_{3 p-Mes}), 2.06 (с, 12H, CH_{3 o-Mes}); ¹³C {¹H} ЯМР (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 141.6 (с, C_{p-Mes}), 138.0 (с, N₂CH), 134.1 (с, C_{o-Mes}), 130.5 (с, C_{i-Mes}), 130.0 (с, CH_{Mes}), 125.1 (с, CH_{Im-4,5}), 21.2 (с, CH_{3 p-Mes}), 17.3 (с, CH_{3 o-Mes}).



Синтез комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{IMes}^{\text{Py}})$ (17**).** К желтому раствору комплекса **1** (500 мг, 1 ммоль) в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 2.5 М раствор *n*BuLi в гексане (0.25 мл, 1.1 ммоль) и перемешивают в течение 30 минут. Затем к полученному красному раствору по каплям добавляют раствор 1М ZnCl_2 в ТГФ (1.1 мл, 1.1 ммоль). Данные ИК спектроскопии показывают образование полос ν_{CO} нового комплекса **16** (ν_{CO} 1906 (с) и 1837 (с) cm^{-1}). После 30 минут перемешивания к полученной коричнево-желтой реакционной массе добавляют комплекс $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (34.7 мг, 0.03 ммоль) и 2-бромопиридин (104 мкл, 1.1 ммоль) и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Затем растворитель удаляют в вакууме, коричневый осадок хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Тoluолом элюируют первую фракцию, содержащую непрореагировавший комплекс **1** и примеси неопределенного состава. Комплекс **17** элюируют смесью 10:1 толуол/ТГФ. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт **17** в виде желтого порошка (450 мг, выход 80%).

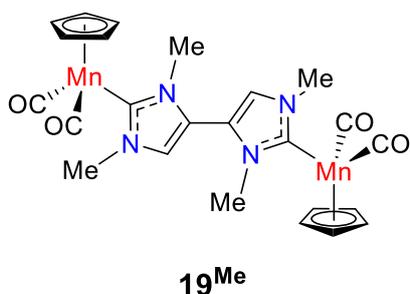
17: ^1H ЯМР (400.1 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 8.24-8.16 (м, 1H, $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 7.31 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 6.87 (4H, CH_{Mes}), 6.80–6.74 (м, 1H, CH_{Py}), 6.42-6.38 (м, 1H, C-H_{Py}), 4.04 (с, 5H, Cp). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, C_6D_6 , 25°C): δ 234.3 (Mn–CO), 208.8 (Mn–CN₂), 149.9 ($\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 148.4 ($\text{C}_{\text{Py-2}}$), 138.9, 136.6 ($\text{C-CH}_{3\text{para-Mes}}$), 138.6, 136.5 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 136.9 ($\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 137.42, 136.2 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 136.2 (CH_{Py}), 129.7, 129.5 (CH_{Mes}), 125.8 ($\text{C}_{\text{Im-4}}$) 122.0, 119.22 (CH_{Py}), 81.8 (Cp), 21.3, 21.2 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 18.9, 18.6 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$).



Синтез имидазольной соли $\text{IMes}^{\text{Py}}\cdot\text{HOTf}$ (18**).** К желтому раствору комплекса **17** (200 мг, 0.36 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) по каплям добавляют TfOH (0.38 мкл, 0.43 ммоль) при –40 °С. Полученный коричневый раствор отогревают до комнатной температуры и фильтруют через Celite. Растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Сперва CH_2Cl_2 элюируют несколько желто-коричневых фракций,

содержащих цимантрен и примеси неопределенного состава и затем элюируют имидазольную соль **18** смесью 10:1 CH_2Cl_2 /ацетон. Упаривание растворителя в вакууме, промывка остатка Et_2O (3×5 мл) и последующая сушка дают целевой продукт **18** в виде светло-коричневого порошка (178 мг, выход 70%).

18: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CD_3Cl , 25°C): δ 9.36 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.51 (д, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz $\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 7.98 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4}}$), 7.72–7.24 (м перекрывается с сигналом растворителя, 2H), 7.10–6.95 (м, в сумме 5H, 1H CH_{Py} и 4H CH_{Mes}). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CD_3Cl , 25°C): δ 150.4 ($\text{CH}_{\text{Py-6}}$), 144.3 ($\text{C}_{\text{Py-2}}$), 141.7, 141.5 ($\text{C}-\text{CH}_3_{\text{para-Mes}}$), 139.4 ($\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 137.7 (CH_{Py}), 135.5 ($\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 135.5, 134.0 ($\text{CH}_3_{\text{ortho-Mes}}$), 130.5, 129.8 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 130.1, 130.0 (CH_{Mes}), 125.0, 121.2 (CH_{Py}), 123.2 ($\text{C}_{\text{Im-4}}$), 21.3, 21.2 ($\text{CH}_3_{\text{para-Mes}}$), 17.6, 17.5 ($\text{CH}_3_{\text{ortho-Mes}}$).

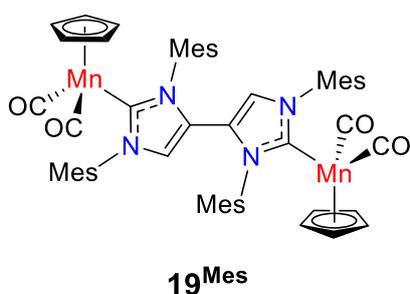


Синтез комплекса $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{bis}(\text{IMe}))$ (19^{Me}**) с использованием CuCl_2 .** К желтому раствору комплекса **1^{Me}** (625 мг, 2.3 ммоль) в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор $n\text{BuLi}$ в гексане (1.6 мл, 2.53 ммоль) при комнатной температуре.

Реакционную массу перемешивают в течение 40 минут. Полученный красно-оранжевый раствор через канюлю переносят к суспензии CuCl_2 (340 мг, 2.53 ммоль) в ТГФ (20 мл) при -80°C . Полученную оранжевую суспензию перемешивают в течение 2 ч при -80°C , затем медленно отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч и перемешивают еще 2 ч. Реакционную массу фильтруют через колонку с Al_2O_3 (2×4 см) с использованием абсолютного ТГФ в качестве элюента. Растворитель упаривают в вакууме и оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×10 см). Тoluолом элюируют фракцию, содержащую непрореагировавший исходный комплекс **1^{Me}** (40 мг, 7%) и затем комплекс **19^{Me}** элюируют смесью 1:1 толуол/ТГФ. Вторую фракцию упаривают в вакууме, а полученный остаток перекресталлизовывают из смеси CH_2Cl_2 /гексан и получают целевой продукт в виде желтого порошка (510 мг, выход 81%). Монокристаллы комплекса **19^{Me}** для РСА были получены перекристаллизацией в смеси ТГФ/гексан при комнатной температуре.

19^{Me}: ¹H ЯМР (400.1 МГц, CD₂Cl₂, 25 °С): δ 6.99 (с, 2H, CH_{Im-5}), 4.45 (с, 10H, Cp), 3.88 (с, 6H, NCH₃), 3.61 (с, 6H, NCH₃). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 МГц, CD₂Cl₂, 25 °С): δ 235.0 (Mn–CO), 202.9 (Mn–CN₂), 125.3 (C_{Im-4}), 123.3 (CH_{Im-5}), 82.6 (Cp), 39.7, 37.0 (NCH₃). ИК (ТГФ): ν_{CO} 1911.5 (с), 1843.0 (с) см⁻¹. Найдено: С, 52.97; Н, 4.20; N, 9.98. Вычислено для C₂₄H₂₄Mn₂N₄O₄: С, 53.15; Н, 4.46; N, 10.33.

Синтез комплекса [CpMn(CO)₂]₂(bis(Ime)) (19^{Me}) с использованием FeCl₃. К желтому раствору комплекса **1a** (680 мг, 2.5 ммоль) в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (1.6 мл, 2.75 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивают в течение 40 минут. Полученный красно-оранжевый раствор через канюлю переносят к раствору безводного FeCl₃ (450 мг, 2.75 ммоль) в ТГФ (10 мл) при –80 °С. Полученную темно-зеленую реакционную массу перемешивают при –80 °С в течение 2 ч, затем отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч и перемешивают еще 2 ч. Полученный раствор фильтруют через колонку с Al₂O₃ (2×4 см) с использованием абсолютного ТГФ как элюента. Растворитель удаляют в вакууме и остаток обрабатывают как указано выше получая **19^{Me}** (563 мг, выход 83%).



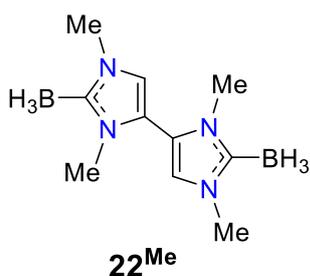
Синтез комплекса [CpMn(CO)₂]₂(bis(Imes)) (19^{Mes}) с использованием CuCl₂. К желтому раствору комплекса **1** (1.15 г, 2.4 ммоль) в ТГФ (20 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (1.65 мл, 2.64 ммоль) при комнатной температуре.

Реакционную массу перемешивают в течение 15 минут. Полученный темно-красный раствор через канюлю переносят к суспензии CuCl₂ (363 мг, 2.7 ммоль) в ТГФ (30 мл) при –80 °С. Темно-зеленую суспензию перемешивают в течение 2 ч при –80 °С, отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч, затем медленно нагревают до 60 °С в течение 4 ч. Полученную оранжевую суспензию остужают до комнатной температуры и фильтруют через колонку с Al₂O₃ (2×4 см) с использованием абсолютного ТГФ как элюента. Растворитель упаривают в вакууме, оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×18

см). Смесью 1:1 гексан/толуол элюируют желтую фракцию, содержащую следы исходного комплекса **1b** (112 мг, 10%) и затем смесью 10:1 толуол/ТГФ комплекс **19^{Mes}**. Упаривание второй фракции в вакууме дает целевой комплекс в виде желтого порошка (925 мг, выход 80%). Монокристаллы комплекса **19^{Mes}** пригодные для РСА были получены перекристаллизацией в смеси толуол/гексан при комнатной температуре.

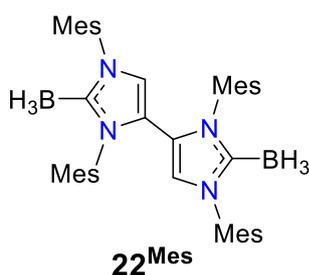
19^{Mes}: ¹H ЯМР (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 6.74, (с, 4H, CH_{Mes}), 6.66 (с, 4H, CH_{Mes}) 5.56 (с, 2H, CH_{Im-5}), 3.96 (с, 10H, Cp), 2.06 (с, 18H, CH_{3ortho-Mes} + CH_{3para-Mes}), 2.02 (с, 12H, CH_{3ortho-Mes}), 1.92 (с, 6H, CH_{3para-Mes}). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 234.1 (Mn–CO), 207.7 (Mn–CN₂), 139.8, 138.9 (C–CH_{3para-Mes}), 138.0 (C_{ipso-Mes}), 137.3 (C–CH_{3ortho-Mes}), 136.9 (C_{ipso-Mes}), 135.7 (C–CH_{3ortho-Mes}), 129.9, 129.5 (CH_{Mes}), 125.4 (C–C_{Im-4}), 122.2 (CH_{Im-5}), 81.7 (Cp), 21.1, 20.9 (CH_{3para-Mes}) 18.6, 18.3 (CH_{3ortho-Mes}). ИК (ТГФ): ν_{CO} 1915 (с), 1849 (с) см⁻¹. Найдено: С, 69.84; Н, 5.70; N, 5.71; Вычислено для C₅₆H₅₆Mn₂N₄O₄: С, 70.14; Н, 5.89; N, 5.84.

Синтез комплекса [CpMn(CO)₂]₂(bis(IMes)) (19^{Mes}) с использованием FeCl₃. К желтому раствору комплекса **1** (360 мг, 0.75 ммоль) в ТГФ (8 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (0.51 мл, 0.83 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивают в течение 15 минут при комнатной температуре. Полученный темно-красный раствор через канюлю переносят к суспензии FeCl₃ (134 мг, 0.83 ммоль) в ТГФ (5 мл) при –80 °С. Темно-зеленую суспензию перемешивают в течение 2 ч при –80 °С, отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч, затем медленно нагревают до 60 °С в течение 1 ч. Полученную оранжево-коричневую реакционную массу остужают до комнатной температуры и фильтруют через колонку с Al₂O₃ (2×4 см) с использованием абсолютного ТГФ как элюента. Растворитель упаривают в вакууме и оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (3×10 см). Смесью 1:1 гексан/толуол элюируют желтую фракцию, содержащую исходный комплекс **1** и затем комплекс **19^{Mes}** элюируют толуолом. Упаривание соответствующих фракций в вакууме дает исходный комплекс **1** (187 мг, выход 52%) и целевой продукт (144 мг, выход 40%) в виде желтых порошков.



Синтез [BH₃]₂(bis(IMe)) (22^{Me}). К суспензии **20^{Me}** (550 мг, 5.0 ммоль) в ТГФ (10 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (3.45 мл, 5.5 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивают в течение 20 минут. Полученный желтый раствор **21^{Me}** через канюлю переносят к суспензии CuCl₂ (740 мг, 5.5 ммоль) в ТГФ (25 мл) при –80 °С. Темно-зеленую реакционную массу перемешивают в течение 2 ч при –80 °С, отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч, затем перемешивают при комнатной температуре еще 2 ч. Растворитель упаривают в вакууме, коричневый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×15 см). Смесью 10:3 CH₂Cl₂/MeCN элюируют фракцию, содержащую непрореагировавший **20^{Me}** и примеси неопределенного состава и затем целевой продукт. Упаривание второй фракции в вакууме дает **22^{Me}** в виде белого порошка (290 мг, выход 52%).

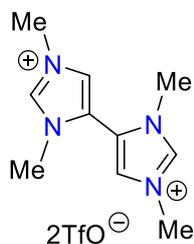
22^{Me}: ¹H ЯМР (400.1 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 7.21 (с, 2H, CH_{Im-5}), 3.71 (с, 6H, NCH₃), 3.49 (с, 6H, NCH₃), 0.95 (к, ¹J_{BH} = 87 Hz, 6H, BH₃). ¹¹B ЯМР (128.4 MHz, CD₃CN, 25°C): δ –36.6 (к, ¹J_{BH} = 87 Hz). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 175.0 (ш м, N₂C–BH₃), 124.1 (CH_{Im-5}), 119.9 (C_{Im-4}), 36.4, 34.0 (NCH₃). HRMS (ESI) *m/z*: 217.1800. Вычислено для C₁₀H₂₀¹¹B₂N₄⁺ (M–H⁺) 217.1796.



Синтез [BH₃]₂(bis(IMes)) (22^{Mes}). К суспензии **20^{Mes}** (630 мг, 2.0 ммоль) в ТГФ (8 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (1.4 мл, 2.2 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивают в течение 15 минут. Полученный желтый раствор через канюлю переносят к суспензии CuCl₂ (296 мг, 2.2 ммоль) в ТГФ (16 мл) при –80 °С при перемешивании. Реакционную массу перемешивают в течение 2 ч при –80 °С, отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч и перемешивают при комнатной температуре еще 1 ч. Затем реакционную массу медленно нагревают до 60 °С в течение 4 ч. Полученную оранжевую суспензию остужают до комнатной температуры, растворитель упаривают в вакууме,

оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×20 см). Смесью 2:1 CH₂Cl₂/гексан элюируют фракцию, содержащую непрореагировавший **20**^{Mes} (56 мг, 9%) и затем элюируют целевой продукт **22**^{Mes} чистым CH₂Cl₂. Упаривание второй фракции в вакууме дает **22**^{Mes} в виде белого порошка (438 мг, выход 69%).

22^{Mes}: ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 7.02 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.94 (с, 4H, CH_{Mes}), 5.86 (с, 2H, CH_{Im-5}), 2.32 (с, 3H, CH_{3para-Mes}), 2.31 (с, 3H, CH_{3para-Mes}), 2.05 (с, 12H, CH_{3ortho-Mes}), 1.92 (с, 12H, CH_{3ortho-Mes}), 0.95–0.00 (ш м, 6H, BH₃). ¹¹B ЯМР (128.4 МГц, CDCl₃, 25°C): δ –37.3 (ш к, ¹J_{BH} = 79.0 Hz). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 176.9 (ш м, BH₃–CN₂), 140.5, 139.5 (C–CH_{3para-Mes}), 135.3, 134.5 (C–CH_{3ortho-Mes}), 134.0, 132.8 (C_{ipso-Mes}), 130.0, 129.3 (CH_{Mes}), 121.1 (C_{Im-4}), 118.1 (CH_{Im-5}), 21.4, 21.3 (CH_{3para-Mes}), 17.7, 17.5 (CH_{3ortho-Mes}). HRMS (ESI) *m/z*: 657.4288. Вычислено для C₄₂H₅₂¹¹B₂N₄Na⁺ (M⁺ + Na) 657.4276.

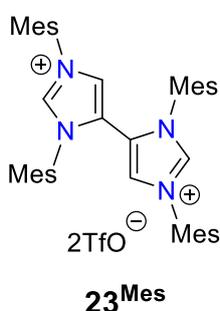
**23**^{Me}

Синтез бис-имидазольной соли bis(Ime)•2HOTf (**23**^{Me})

деметаллированием комплекса **19**^{Me}. К желтому раствору комплекса **19**^{Me} (650 мг, 1.2 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл) по каплям добавляют TfOH (0.32 мл, 3.6 ммоль) при –40 °С. Полученный коричневый раствор отогревают до комнатной температуры и упаривают в вакууме. Остаток промывают Et₂O (2×10 мл), растворяют в MeCN (15 мл) и фильтруют полученный раствор через Celite (2×3 см). Затем к полученному раствору по каплям добавляют Et₂O (50 мл) при интенсивном перемешивании и полученную суспензию выдерживают при –20 °С в течение ночи. Маточный раствор удаляют декантацией, осадок повторно очищают переосаждением из смеси MeCN/Et₂O и сушат в вакууме, получая **23**^{Me} в виде светло-коричневого порошка (353 мг, выход 60%).

23^{Me}: ¹H ЯМР (400.2 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 8.76 (с, 2H, CH_{Im-2}), 7.76 (с, 2H, CH_{Im-5}) 3.92 (с, 6H, NCH₃), 3.71 (с, 6H, NCH₃). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 МГц, CD₃CN, 25°C): δ 139.9 (CH_{Im-2}), 127.7 (CH_{Im-5}), 120.4 (C_{Im-4}), 36.5, 34.4 (NCH₃). HRMS (ESI) *m/z*: 341.0895. Вычислено для C₁₂H₁₆F₃N₄O₃S⁺ (M²⁺ + TfO⁻) 341.0890

Синтез бис-имидазольной соли bis(IMe)•2HOTf (23^{Me}) деборированием аддукта 22^{Me}. К раствору 22^{Me} (240 мг, 1.1 ммоль) в CH₂Cl₂ (2 мл) по каплям добавляют TfOH (203 мкл, 2.3 ммоль) и затем MeOH (5.5 мл). Реакционную смесь перемешивают в течение 40 минут при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме, полученный коричневый остаток растворяют в MeCN (10 мл). Полученный раствор фильтруют через Celite, концентрируют в вакууме до 2-3 мл и высаживают соединение 23^{Me} Et₂O (20 мл). Удаление растворителя декантацией, промывка полученного осадка Et₂O (3×10 мл) и последующая сушка в вакууме дают целевой продукт 23^{Me} в виде белого порошка (380 мг, выход 70%).



Синтез бис-имидазольной соли bis(IMes)•2HOTf (23^{Mes})

деметаллированием комплекса 19^{Mes}. К желтому раствору комплекса 19^{Mes} (1.05 г, 1.1 ммоль) в CH₂Cl₂ (10 мл) по каплям добавляют TfOH (0.3 мл, 3.3 ммоль) при –40 °С. Полученный коричневый раствор отогревают до комнатной температуры, фильтруют через Celite (2×3 см) и промывают фильтр CH₂Cl₂ (2×5 мл). Растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Сперва CH₂Cl₂ элюируют несколько желто-коричневых фракций, содержащих цимантрен и примеси неопределенного состава, и затем соединение 23^{Mes} элюируют смесью 1:1 CH₂Cl₂/ацетон. Растворитель упаривают в вакууме, а полученный остаток растворяют в ТГФ и высаживают гексаном. Декантация и последующая сушка в вакууме полученного осадка дает целевой продукт 23^{Mes} в виде белого порошка (900 мг, выход 90%).

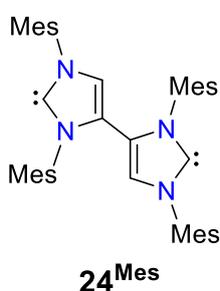
23^{Mes}: ¹H ЯМР (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.62 (ш с, 1H, CH_{Im-2}), 7.15 (с, 4H, CH_{Mes}), 7.08 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.96 (с, 2H, CH_{Im-5}), 2.40 (с, 6H, CH_{3para-Mes}), 2.37 (с, 6H, CH_{3para-Mes}), 2.03 (с, 24H, CH_{3ortho-Mes}). ¹H ЯМР (400.1 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 9.62 (ш д, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, CH_{Im-2}), 7.23 (ш д, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 2H, CH_{Im-5}), 7.20 (с, 4H, CH_{Mes}), 7.14 (с, 4H, CH_{Mes}), 2.38 (с, 6H, CH_{3para-Mes}), 2.36 (с, 6H, CH_{3para-Mes}), 2.02 (с, 12H, CH_{3ortho-Mes}), 1.99 (с, 12H, CH_{3ortho-Mes}). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 MHz,

CD₂Cl₂, 25°C): δ 144.3, 142.9 (C–CH₃_{para-Mes}), 141.7 (CH_{Im-2}), 135.5, 134.3 (C–CH₃_{ortho-Mes}), 131.3, 130.6 (CH_{Mes}), 130.3, 128.3 (C_{ipso-Mes}), 125.2 (CH_{Im-5}), 121.9 (C_{Im-4}), 21.6, 21.5 (CH₃_{para-Mes}), 18.0, 17.7 (CH₃_{ortho-Mes}). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 144.4, 143.1 (C–CH₃_{para-Mes}), 141.4 (CH_{Im-2}), 136.4, 135.2 (C–CH₃_{ortho-Mes}), 131.7 (CH_{Mes}), 131.0 (C_{ipso-Mes}), 130.7 (CH_{Mes}), 128.8 (C_{ipso-Mes}), 126.2 (CH_{Im-5}), 122.2 (C_{Im-4}), 21.3, 21.2 (CH₃_{para-Mes}), 17.9, 17.6 (CH₃_{ortho-Mes}). HRMS (ESI) *m/z*: 757.3399, 304.1973. Вычислено для C₄₃H₄₈F₃N₄O₃S⁺ (M²⁺ + TfO⁻) 757.3394, для C₄₂H₄₆N₄²⁺ (M²⁺) 304.1934. Найдено: C, 58.25; H, 5.42; N, 5.87. Вычислено для C₄₄H₄₈F₆N₄O₆S₂ (M = 907.0): C, 58.27; H, 5.33; N, 6.18.

Синтез бис-имидазольной соли bis(IMes)•2HOTf (23^{Mes}) деборированием аддукта 22^{Mes}. К раствору 22^{Mes} (445 мг, 0.7 ммоль) в CH₂Cl₂ (5 мл) по каплям добавляют TfOH (142 мкл, 1.6 ммоль) и затем MeOH (3 мл). Реакционную смесь перемешивают в течение 40 минут при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме, а полученный коричневый остаток растворяют в THF (15 мл). Раствор фильтруют через Celite и продукт высаживают гексаном (15 мл). Удаление растворителя декантацией, промывка полученного осадка гексаном (3×10 мл) и сушка в вакууме дают 23^{Mes} в виде белого порошка (615 мг, выход 97%).

«One-pot» синтез бис-имидазольной соли bis(IMes)•2HOTf из 20^{Mes}. К суспензии комплекса 20^{Mes} (630 мг, 2.0 ммоль) в ТГФ (8 мл) по каплям добавляют 1.6 М раствор *n*BuLi в гексане (1.4 мл, 2.2 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную массу перемешивают в течение 15 минут. Полученный желтый раствор 21^{Mes} через канюлю переносят к суспензии CuCl₂ (296 мг, 2.2 ммоль) в ТГФ (16 мл) при –80 °С при перемешивании. Реакционную массу перемешивают в течение 2 ч при –80 °С, отогревают до комнатной температуры в течение 1 ч и перемешивают при комнатной температуре еще 1 ч. Затем реакционную массу медленно нагревают до 60 °С в течение 4 ч. Полученную оранжевую суспензию остужают до комнатной температуры и фильтруют через колонку с Al₂O₃ (2×4 см) с использованием абсолютного ТГФ как растворителя. Растворитель упаривают в вакууме,

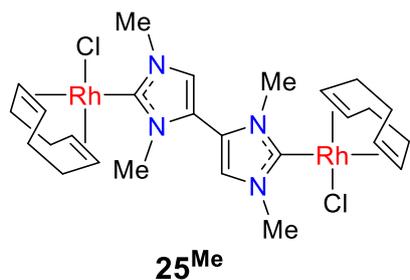
остаток экстрагируют CH_2Cl_2 (2×12 мл) и раствор фильтруют через Celite. К полученному раствору по каплям добавляют ТФОН (460 мкл, 5.2 ммоль). После 15 минут перемешивания к полученной реакционной смеси добавляют MeOH (9 мл) и перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. Растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×20 см). Смесью 9:1 CH_2Cl_2 /ацетон элюируют первую фракцию, содержащую следовые количества IMes·HOTf. Имидазольную соль **23^{Mes}** элюируют смесью 1:1 CH_2Cl_2 /ацетон. Растворитель удаляют в вакууме, а остаток переосаждают из смеси ТГФ/гексан. Декантация и сушка в вакууме дают целевой продукт **23^{Mes}** в виде белого порошка (590 мг, выход 65%).



Синтез свободного bis(IMes) (24^{Mes}). К суспензии **23b** (900 мг,

0.99 ммоль) в ТГФ (12 мл) по каплям добавляют раствор KHMDS (460 мг, 2.3 ммоль) в ТГФ (12 мл) при комнатной температуре. Полученный коричневый раствор держат в ультразвуковой бане в течение 15 минут и затем перемешивают в течение 20 минут при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме, остаток экстрагируют смесью толуол/ТГФ 6:1 (2×35 мл). Полученный желтый экстракт фильтруют через Celite и затем растворитель удаляют в вакууме. Промывка полученного остатка пентаном (2×15 мл) и его последующая сушка в вакууме дают целевой bis(IMes) в виде светло-коричневого порошка (550 мг, выход 90%). Монокристаллы **24^{Mes}** пригодные для РСА были получены из смеси толуол/пентан при 5°C.

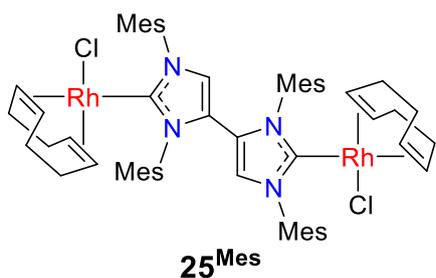
24^{Mes}: ^1H ЯМР (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 6.69 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.68 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.18 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 2.17 (с, 12H, $\text{CH}_{\text{ortho-Mes}}$), 2.14 (с, 12H, $\text{CH}_{\text{ortho-Mes}}$), 2.06 (с, 6H, $\text{CH}_{\text{para-Mes}}$), 1.97 (с, 6H, $\text{CH}_{\text{para-Mes}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 219.5 (ш с, CN_2), 138.7 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 138.3 ($\text{C}-\text{CH}_3_{\text{para-Mes}}$), 138.1 ($\text{C}_{\text{ipso-Mes}}$), 137.4 ($\text{C}-\text{CH}_3_{\text{para-Mes}}$), 136.2, 134.9 ($\text{C}-\text{CH}_3_{\text{ortho-Mes}}$), 129.4, 129.3 (CH_{Mes}), 124.0 ($\text{C}_{\text{Im-4}}$), 118.7 ($\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 21.0 ($\text{CH}_3_{\text{para-Mes}}$), 18.2, 18.1 ($\text{CH}_3_{\text{ortho-Mes}}$). HRMS (ESI) m/z : 607.3812. Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{N}_4^+$ ($\text{M}^+ + \text{H}$) 607.3801.



Синтез комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{bis}(\text{Ime}))$ (**25^{Me}**).

К суспензии бис-имидазольной соли **23^{Me}** (235 мг, 0.48 ммоль) в ТГФ (4 мл) по каплям добавляют раствор KHMDS (2.5 мл, 1.25 ммоль) в толуоле при -80 °С. После 15 минут перемешивания к полученному темно-коричневому раствору добавляют $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (236 мг, 0.48 ммоль). Реакционную массу постепенно отогревают до комнатной температуры в течение 1.5-2 ч. Растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток экстрагируют смесью CH_2Cl_2 /гексан 1:1 (3×10 мл). Экстракт фильтруют через Celite и оставляют кристаллизоваться при -20 °С в течение ночи. Декантация, промывка осадка гексаном (3×10 мл) с последующей сушкой дают целевой продукт **25^{Me}** в виде желтого порошка (170 мг, выход 52%). Комплекс **25^{Me}** в растворе присутствует в виде смеси двух изомеров (**A** - основной; **B** - минорный).

25^{Me}: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 6.98 и 6.89 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$, **A** и **B**, соответственно), 5.10–5.05 (м, 8H, CH_{cod} , **A** + **B**), 4.13, 4.12, 3.87, 3.84 (с, 12H, NCH_3 , **A** (4.13 и 3.84) и **B** (4.12 и 3.87) изомеры), 3.39–3.30 и 3.30–3.23 (м, 4H, CH_{cod} , **A** и **B**, соответственно), 2.50–2.33 (м, 8H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**), 2.03–1.91 (м, 8H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 186.3 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 50.8$ Hz, $\text{Rh}-\text{CN}_2$, **B**), 185.9 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 50.7$ Hz, $\text{Rh}-\text{CN}_2$, **A**), 123.5 (ш с, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$, **A** + **B**), 121.8 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$, **A**), 121.7 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$, **B**), 99.7–99.1 (м, CH_{cod} , **A** + **B**), 68.5–68.0 (м, CH_{cod} , **A** + **B**), 38.30 (с, NCH_3 , **B**), 38.25 (с, NCH_3 , **A**), 36.1 (с, NCH_3 , **A**), 36.0 (с, NCH_3 , **B**), 33.2–32.0 (м, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**), 29.1–28.9 (м, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**). HRMS (ESI) m/z : 306.0609. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Rh}_2^{2+}$ ($\text{M}^{2+} - 2\text{Cl}$) 306.0603.



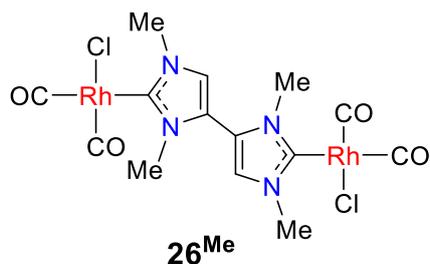
Синтез комплекса $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{bis}(\text{Imes}))$ (**25^{Mes}**).

К суспензии бис-имидазольной соли **23^{Mes}** (91 мг, 0.1 ммоль) в ТГФ (3 мл) по каплям добавляют раствор KHMDS (0.46 мл, 0.23 ммоль) в толуоле при -40 °С. После 15 минут перемешивания к полученному коричневому раствору добавляют $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

(49 мг, 0.1 ммоль). Реакционную массу постепенно отогревают до комнатной температуры в течение 1.5-2 ч. Растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Тoluолом элюируют желтую фракцию, содержащую непрореагировавший исходный комплекс $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Комплекс 25^{Mes} элюируют смесью толуол/ТГФ 10:1. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт в виде микрокристаллического порошка (105 мг, выход 91%). Монокристаллы комплекса 25^{Mes} пригодные для РСА были получены из смеси толуол/пентан. Комплекс 25^{Mes} в растворе присутствует в виде смеси двух изомеров (**A** - основной; **B** - минорный).

25b: ^1H ЯМР (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.28–7.22 (м перекрывающийся с протонами растворителя, 1.5H, толуол), 7.19–7.15 (м, 1H, толуол), 7.03, 7.02, 6.99, 6.94, 6.92 (ш с, 8H, CH_{Mes} , **A** + **B**), 5.77 и 5.76 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$, **A** и **B**, соответственно), 4.54–4.39 (м, 8H, CH_{cod} , **A** + **B**), 3.30–3.22 и 3.22–3.10 (м, 8H, CH_{cod} , **B** и **A**, соответственно), 2.36, 2.35, 2.34, 2.30 и 2.27 (с, 25.5H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$ + CH_3 толуола), 2.02, 1.98, 1.86, 1.82 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$ **B** (2.02 и 1.82) и **A** (1.98 и 1.86) изомеры), 1.81–1.66 (м, 8H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**), 1.61–1.39 (м, 8H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A** + **B**).

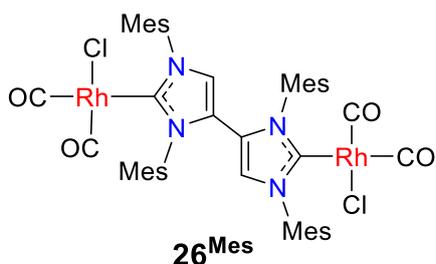
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 186.4 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 52.4$ Hz, $\text{Rh}-\text{CN}_2$, **A**), 186.3 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 52.6$ Hz, $\text{Rh}-\text{CN}_2$, **B**), 140.0, 139.0, 138.2, 137.2, 135.8, 135.4, 134.5, 134.2 (с, C_{Mes} , **A**), 139.1, 139.0, 137.4, 134.7, 134.4, 133.8 (с, C_{Mes} , **B**), 130.7, 130.0, 128.5, 128.2 (с, CH_{Mes} , **B**), 130.3, 129.9, 128.9, 128.3 (с, CH_{Mes} , **A**), 124.3 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$, **A**), 124.2 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$, **B**), 121.1 (с, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$, **B**), 120.9 (с, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$, **A**), 96.9 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.5$ Hz, CH_{cod} , **B**), 96.8 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.3$ Hz, CH_{cod} , **A**), 96.4 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.5$ Hz, CH_{cod} , **B**), 96.3 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.4$ Hz, CH_{cod} , **A**), 68.6 (д перекрывающийся с другим д, $^1J_{\text{RhC}} = 15.3$ Hz, CH_{cod} , **B**), 68.5 (д перекрывающийся с другим д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.7$ Hz, CH_{cod} , **A**), 67.5 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.3$ Hz, CH_{cod} , **A**), 67.2 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.4$ Hz, CH_{cod} , **B**), 33.3, 32.2, 28.9, 27.9 (с, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **B**), 33.2, 32.3, 28.8, 28.0 (с, $\text{CH}_{2\text{cod}}$, **A**), 21.4, 21.2 ($\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$, **A** + **B**), 20.0, 19.7, 18.35, 18.0 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$, **A**), 19.9, 19.8, 18.45, 17.9 ($\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$, **B**). Найдено: С, 64.60; Н, 6.61; N, 4.84; Вычислено для $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Rh}_2 \times 0.5$ толуол (M = 1146.0) С, 64.46; Н, 6.51; N, 4.89.



Синтез комплекса $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2(\text{bis}(\text{IMe}))$ (26^{Me}).

Газообразный CO медленно пропускают через раствор комплекса 25^{Me} (70 мг, 0.1 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при перемешивании в течение 15 минут, что приводит к постепенному изменению цвета раствора с желтого до желто-коричневого и образованию осадка вследствие частичного разложения комплекса 26^{Me} . Раствор фильтруют через Celite, упаривают в вакууме, промывают остаток гексаном (3×3 мл) и сушат в вакууме. Полученный неустойчивый 26^{Me} быстро анализируют методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

26^{Me} : ^1H ЯМР (400.1 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.15 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 3.99 (с, 6H, NCH_3), 3.76 (с, 6H, NCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 185.1 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 54.3$, Rh–CO), 182.4 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 74.0$, Rh–CO), 178.6 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 44.4$, Rh– CN_2), 124.9 (с, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 121.7 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$), 39.1, 36.7 (с, NCH_3). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2084.0 (с), 2003.5 (с) cm^{-1} . HRMS (ESI) m/z : 252.9904, 238.9930. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{ORh}_2^{2+}$ ($\text{M}^{2+} - 2\text{Cl} - 3\text{CO} + 2\text{MeCN}$) 252.9899, для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Rh}_2^{2+}$ ($\text{M}^{2+} - 2\text{Cl} - 4\text{CO} + 2\text{MeCN}$) 238.9924.

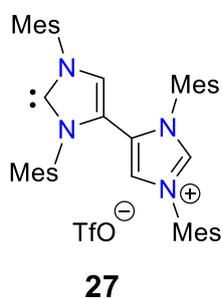


Синтез комплекса $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2(\text{bis}(\text{IMes}))$ (26^{Mes}).

Газообразный CO медленно пропускают через раствор комплекса 26^{Me} (57 мг, 0.05 ммоль) в CH_2Cl_2 (2 мл) при перемешивании в течение 15 минут. После 30 минут перемешивания раствор фильтруют через Celite и затем растворитель упаривают в вакууме. Полученный остаток промывают гексаном (3×3 мл) и сушат в вакууме. Целевой продукт 26^{Mes} получают в виде желтого порошка (47 мг, выход 95%).

26^{Mes} : ^1H ЯМР (400.2 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 7.03 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.96 (с, 4H, CH_{Mes}), 5.95 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 2.34 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 2.14 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 2.05 (с, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3 , 25°C): δ 184.6 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 54.5$, Rh–CO), 182.8 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 74.0$, Rh–CO), 180.4 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 45.3$, Rh– CN_2), 141.0, 139.7 (с, $\text{C}-\text{CH}_{3\text{para-Mes}}$), 135.9, 134.9 (с, $\text{C}-\text{CH}_{3\text{ortho-Mes}}$), 134.6, 133.4

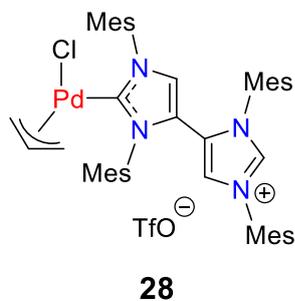
(с, $C_{ipso-Mes}$), 130.2, 129.5 (с, CH_{Mes}), 123.9 (с, C_{Im-4}), 121.5 (с, CH_{Im-5}), 21.5, 21.3 (с, $CH_{3para-Mes}$), 18.6, 18.4 ($CH_{3ortho-Mes}$). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2081.0 (с), 1999.0 (с) cm^{-1} . HRMS (ESI) m/z : 475.1147, 461.1175, 447.1193, 440.6036, 426.6055, 420.0899, 406.0921. Вычислено для $C_{48}H_{52}N_6O_2Rh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 2CO + 2MeCN$) 475.1125, для $C_{47}H_{52}N_6ORh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 3CO + 2MeCN$) 461.1151, для $C_{46}H_{52}N_6Rh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 4CO + 2MeCN$) 447.1176, для $C_{45}H_{49}N_5ORh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 3CO + MeCN$) 440.6018, для $C_{44}H_{49}N_5Rh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 4CO + MeCN$) 426.6044, для $C_{42}H_{46}N_4Rh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 3CO$) 420.0885, для $C_{42}H_{46}N_4Rh_2^{2+}$ ($M^{2+} - 2Cl - 4CO$) 406.0911.



Приготовление ЯМР образца bis(IMes)·HOTf (27). К раствору 23^{Mes} (50 мг, 0.055 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) по каплям добавляют 0.5 М раствор KHMDS в толуоле (0.12 мл, 0.06 ммоль) при комнатной температуре. Полученный желтый раствор перемешивают в течение 10 минут, затем растворитель удаляют в вакууме. Полученный остаток растворяют в

абсолютном CD_3CN (0.7 мл) для проведения ЯМР исследований.

27: 1H ЯМР (400.1 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 9.34 (ш с, 1H, CH_{Im-2}), 7.07 (с, 4H, CH_{Mes}), 7.00 (с, 4H, CH_{Mes}), 6.17 (с, 2H, CH_{Im-5}), 2.31 (с, 12H, $CH_{3para-Mes}$), 1.81 (с, 12H, $CH_{3ortho-Mes}$), 1.79 (с, 12H, $CH_{3ortho-Mes}$). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (100.6 МГц, CD_3CN , 25°C): δ 177.1 (ш с, $CN_2 + HCN_2$), 142.1, 141.1 (ш с, $C_{ipso-Mes}$), 136.3, 135.3 (с, $C-CH_{3para-Mes}$), 134.4, 132.9 (ш с, $C_{ipso-Mes}$), 130.9, 130.3 (с, CH_{Mes}), 123.2 (ш с, C_{Im-4}), 122.0 (CH_{Im-5}), 21.2, 21.1 (с, $CH_{3para-Mes}$), 17.8, 17.5 ($CH_{3ortho-Mes}$).

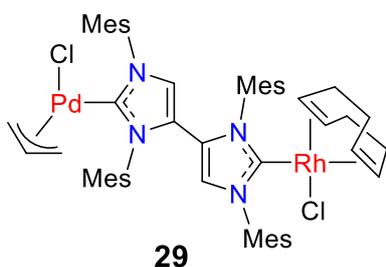


Синтез комплекса [PdCl(all)](bis(IMes))·HOTf (28). К раствору имидазольной соли 23^{Mes} (182 мг, 0.2 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) по каплям добавляют 0.5 М раствор KHMDS в толуоле (0.42 мл, 0.21 ммоль) при комнатной температуре в течение 10 минут. Затем раствор охлаждают до 0 °С и добавляют $[Pd(all)Cl]_2$ (36.6 мг, 0.1 ммоль).

Реакционную смесь отогревают до комнатной температуры и перемешивают еще 2 ч. Затем растворитель удаляют в вакууме, полученный остаток

хроматографируют на колонке с силикагелем (1×15 см). Смесью 10:1 CH₂Cl₂/ацетон элюируют комплекс **28**. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт в виде белого порошка (124 мг, выход 66%).

28: ¹H ЯМР (400.2 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 9.84 (д, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, CH_{Im-2}), 7.09 (с, 2H, CH_{Mes-H}), 7.05 (с, 1H, CH_{Mes-Pd}), 7.04 (с, 1H, CH_{Mes-Pd}), 7.01 (с, 2H, CH_{Mes-H}), 6.94 (с, 1H, CH_{Mes-Pd}), 6.92 (с, 1H, CH_{Mes-Pd}), 6.20 (с, 2H, CH_{Im-5-Pd}), 6.02 (д, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, CH_{Im-5-H}), 4.90–4.78 (м, 1H, CH_{all}), 3.91 (дд, J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, CH_{2all}), 3.25 (ш д, J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, 1H, CH_{2all}), 2.81 (д, J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, CH_{2all}), 2.35, 2.34, 2.33, 2.30, 2.18, 2.16, 2.11, 2.09, 2.08, 2.01, 2.00, 1.98 (с, каждый сигнал по 3H, в сумме 36H, CH_{3 Mes}), 1.81 (д, J_{HH} = 12.0 Hz, 1H, CH_{2 all}). ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 189.7 (с, Pd–CN₂), 143.0, 141.8, 141.2 (с, C_{Mes}), 140.5 (с, CH_{Im-2}), 139.8, 136.1, 135.9, 134.9, 134.8, 134.7, 134.6, 133.6, 133.2 (с, C_{Mes}), 130.8, 130.7, 130.3, 130.2, 130.1 (с, CH_{Mes}), 130.0 (с, C_{Mes}), 129.5, 129.4 (с, CH_{Mes}), 128.6 (с, C_{Mes}), 124.5 (с, C_{Im-4}), 122.5 (с, CH_{Im-5-Pd}), 120.7 (с, C_{Im-4}), 119.6 (с, CH_{Im-5-H}), 114.9 (с, CH_{all}), 73.2 (с, CH_{2all}), 50.9 (с, CH_{2all}), 21.4, 21.35, 21.2, 21.15, 18.5, 18.2, 18.1, 17.6, 17.5, 17.25, 17.2 (с, CH_{3Mes}). HRMS (ESI) *m/z*: 903.2763, 377.1623. Вычислено для C₄₆H₅₂F₃N₄O₃PdS⁺ (M⁺–Cl + OTf) 903.2756, для C₄₅H₅₂N₄Pd²⁺ (M²⁺ – Cl): 377.1608. Найдено: С, 58.79; Н, 5.58; N, 5.96; Вычислено для C₄₆H₅₂ClF₃N₄O₃PdS (M = 939.9) С, 58.39; Н, 6.06; N, 5.57.

**29**

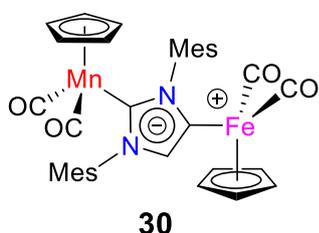
Синтез

комплекса

[Rh(COD)Cl][Pd(all)Cl](bis(Imes)) (29). К раствору комплекса **28** (94 мг, 0.1 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляют [Rh(COD)Cl]₂ (49 мг, 0.1 ммоль) и K₂CO₃ (28 мг, 0.2 ммоль) и перемешивают при комнатной

температуре в течение ночи. Растворитель упаривают в вакууме и полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×10 см). Комплекс **29** элюируют смесью CH₂Cl₂/ТГФ. Удаление растворителя в вакууме дает целевой продукт в виде желто-оранжевого порошка (75 мг, выход 72%). Монокристаллы комплекса **29** пригодны для РСА были получены из смеси толуол/гексан при комнатной температуре.

29: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.06, 7.02, 6.95, 6.92, 6.88 (ш с, 8H в сумме, CH_{Mes}), 5.89 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5-Pd}}$), 5.86, 5.82 (с, 2H в сумме, $\text{CH}_{\text{Im-5-Rh}}$), 4.84–4.70 (м, 1H, CH_{all}), 4.53–4.40 (м, 2H, CH_{cod}), 3.83 (дд, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, CH_2_{all}), 3.27–3.14 (м, 3H, $\text{CH}_{\text{cod}} + \text{CH}_2_{\text{all}}$), 2.73 (дд, $J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H, CH_2_{all}), 2.36, 2.35, 2.33, 2.30, 2.28, 2.27, 2.26, 2.19, 2.11, 2.07, 2.04, 2.03, 2.02, 2.015, 1.99 (с, 33H в сумме, CH_3_{Mes}), 1.88–1.67 (м перекрывается с двумя синглетами, 8H, $\text{CH}_2_{\text{cod}} + \text{CH}_2_{\text{all}} + \text{CH}_3_{\text{Mes}}$), 1.62–1.39 (м, 8H, CH_2_{cod}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 186.8 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 52.6$ Hz, Rh– CN_2), 186.7 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 52.0$ Hz, Rh– CN_2), 186.1, 186.0 (с, Pd– CN_2), 140.1, 140.05, 139.1, 139.05, 139.0, 138.6, 137.2, 136.25, 136.2, 136.1, 135.8, 135.75, 135.5, 135.4, 135.1, 134.9, 134.7, 134.5, 134.3, 134.05, 134.0 (с, C_{Mes}), 130.55, 130.5, 129.95, 129.9, 128.8, 129.7, 129.6, 129.4, 129.1, 128.8, 128.3 (с, CH_{Mes}), 124.2, 124.0, 123.8 (с, $\text{C}_{\text{Im-4}}$), 121.1, 120.4, 120.2 (с, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 114.5, 114.45 (с, CH_{all}), 96.9 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.5$ Hz, CH_{cod}), 96.95 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.0$ Hz, CH_{cod}), 96.9 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.3$ Hz, CH_{cod}), 96.5 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.4$ Hz, CH_{cod}), 96.45 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 7.4$ Hz, CH_{cod}), 72.8, 72.75 (с, CH_2_{all}), 68.6 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.1$ Hz, CH_{cod}), 68.5 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 13.9$ Hz, CH_{cod}), 67.5 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.3$ Hz, CH_{cod}), 67.4 (д, $^1J_{\text{RhC}} = 14.2$ Hz, CH_{cod}), 50.2, 50.1 (с, CH_2_{all}), 33.2, 33.15, 32.35, 32.3, 28.9, 28.8, 28.0, 27.95 (с, CH_2_{cod}), 21.4, 21.35, 21.2, 20.0, 19.95, 19.8, 19.75, 18.65, 18.60, 18.4, 18.3, 18.25, 18.2, 18.15, 18.0, 17.9 (CH_3_{Mes}). HRMS (ESI) m/z : 481.1577 ($\text{M}^{2+} - 2\text{Cl}$). Вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{PdRh}^{2+}$ ($\text{M}^{2+} - 2\text{Cl}$): 481.1581. Найдено: С, 61.85; Н, 5.81; N, 5.34; вычислено для $\text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PdRh}$ ($\text{M} = 1036.3$) С, 61.43; Н, 6.13; N, 5.41.

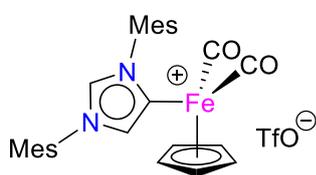


Синтез комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}](\mu\text{IMes})[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}]$

(30). К раствору комплекса **1** (640 мг, 1.33 ммоль) по каплям добавляют раствор *n*-BuLi в гексане (1.0 мл, 1.6 ммоль). После 15 минут перемешивания полученный оранжевый раствор комплекса **2** упаривают в вакууме и желто-коричневый остаток растворяют в толуоле (5 мл). Затем полученный раствор добавляют по каплям в течение 15 минут при перемешивании к раствору $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ (404 мг, 1.33 ммоль) в толуоле (5 мл) при -10°C . Полученную реакционную массу

отогревают до комнатной температуры. Растворитель удаляют в вакууме и оранжевый остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×15 см). Смесь 1:1 гексан/толуол элюируют непрореагировавшие комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ и **1**. Комплекс **30** со следовыми количествами $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ элюируют смесью 95:5 толуол/ Et_2O . Растворитель упаривают в вакууме и полученный остаток растворяют в смеси 1:1 THF/гептан (50 мл). Раствор фильтруют через Celite и затем концентрируют в вакууме до объема 20 мл и оставляют кристаллизоваться при -20°C в течение ночи. Маточный раствор удаляют декантацией, образовавшийся осадок промывают гексаном (2×15 см) и сушат в вакууме. Целевой комплекс получают в виде оранжевых микрокристаллов (725 мг, выход 83%). Монокристаллы пригодные для РСА были получены из смеси Et_2O /гексан при комнатной температуре.

30: ^1H ЯМР (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 6.99 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.97 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.04 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 4.09 (с, 5H, Cr–Fe), 3.89 (с, 5H, Cr–Mn), 2.28 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 2.23 (с, 9H, CH_3 *o*-Mes), 2.08 (с, 6H, CH_3 *p*-Mes); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 235.1 (Mn–CO), 213.8 (Fe–CO), 204.4 (Mn– CN_2), 142.5, 139.7 ($\text{C}_{i\text{-Mes}}$), 138.1, 137.9 ($\text{C}-\text{CH}_3$ *p*-Mes), 137.6, 136.3 ($\text{C}-\text{CH}_3$ *o*-Mes), 132.9 ($\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 129.6, 129.3 (CH_{Mes}), 124.8 ($\text{C}_{\text{Im-4}}$ –Fe), 85.3 (Cr–Fe), 81.7 (Cr–Mn), 21.4, 21.2 (CH_3 *p*-Mes), 19.2, 18.8 (CH_3 *o*-Mes). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2030.0 (с), 1980.0 (с), 1900.5 (с), 1827.0 (с) cm^{-1} . Найдено: С, 64.05; Н, 5.3; N, 4.15. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{FeMnN}_2\text{O}_4$ (M = 656.5) С, 64.05; Н, 5.05; N, 4.25.

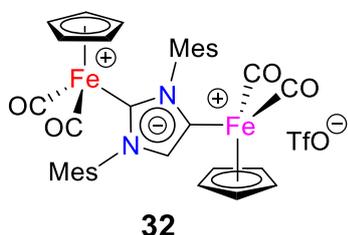
**31**

Синтез комплекса $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(a\text{IMes})](\text{OTf})$ (31**).** К раствору комплекса **30** (394 мг, 0.6 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавляют TfOH (65 мкл, 0.72 ммоль) при -40°C .

Реакционная смесь меняет цвет с оранжевого на краснокоричневый. Данный ИК спектроскопии показывают превращение полос ν_{CO} исходного комплекса **30** (2030.0 (с), 1980.0 (с), 1900.5 (с), 1827.0 (с) cm^{-1}) в соответствующие полосы нового комплекса **31** (2044.0 (с), 1996.0 cm^{-1} (с)) и $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ (2022.5 (с), 1935.0 cm^{-1} (с)). Реакционную массу перемешивают в течение 10 минут при -40°C и затем отогревают до комнатной температуры в

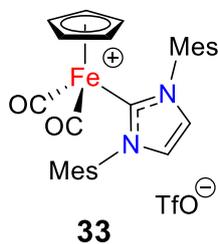
течение 15-20 минут. Полученный коричневый раствор упаривают в вакууме и остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (2×10 см). Чистым CH₂Cl₂ элюируют фракцию, содержащую CrMn(CO)₃ и примеси неопределенного состава. Комплекс **31** элюируют смесью 20:1 CH₂Cl₂/ТГФ. Элюент удаляют в вакууме и полученный остаток растворяют в ТГФ (5 мл), раствор фильтруют через Celite и упаривают в вакууме. Целевой продукт **31** выделяют в виде желтого порошка (337 мг, выход 89%).

31: ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 8.36 (с, 1H, CH_{Im-2}), 7.07 (с, 1H, CH_{Im-5}), 7.04 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.99 (с, 2H, CH_{Mes}), 5.09 (с, 5H, Cp), 2.35 (с, 3H, CH_{3 p-Mes}), 2.32 (с, 3H, CH_{3 p-Mes}), 2.08 (с, 6H, CH_{3 o-Mes}), 1.97 (с, 6H, CH_{3 o-Mes}); ¹³C{¹H} ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃, 25°C): δ 211.8 (Fe–CO), 141.8 (C_{Im-4}–Fe), 141.4, 140.8 (C–CH_{3 p-Mes}), 138.2 (CH_{Im-2}), 135.2, 134.0 (C–CH_{3 o-Mes}), 133.8 (C_{i-Mes}), 132.2 (CH_{Im-5}), 131.0 (C_{i-Mes}), 129.9, 129.7 (CH_{Mes}), 86.4 (Cp), 21.3, 21.2 (CH_{3 p-Mes}), 17.6, 17.3 (CH_{3 o-Mes}). ИК (CH₂Cl₂): ν_{CO} 2044.0 (с), 1996.0 см⁻¹ (с). Найдено: С, 55.1; Н, 4.65; N, 4.4. Вычислено для C₂₉H₂₉F₃FeN₂O₅S (M = 630.5) С, 55.25; Н, 4.65; N, 4.45.



Синтез комплекса [Cr(CO)₂Fe]₂(μImMes) (32). К раствору комплексов **31** (126 мг, 0.2 ммоль) и Cr(CO)₂FeI (61 мг, 0.2 ммоль) в THF (4 мл) по каплям добавляют раствор 1.7М *t*AmOK в толуоле (175 мкл, 0.3 ммоль) при –80 °С. Реакционную массу перемешивают при –80 °С в течение 30 минут и затем отогревают до комнатной температуры. Данные ИК спектроскопии показывают образование полос ν_{CO} соединения **32** как основного продукта ((ν_{CO} 2035.5 (с), 2027.0 (ш), 1988.0 (с), 1878.5 (ш) см⁻¹). Растворитель удаляют в вакууме и полученный остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (1×8 см). Сперва CH₂Cl₂ элюируют желто-коричневую фракцию, содержащую следовое количество Cr(CO)₂FeI и примеси неопределенного состава. Комплекс **32** элюируют смесью 20:1 CH₂Cl₂/ТГФ. Удаление растворителя из второй фракции в вакууме дает целевой продукт **32** в виде желтого порошка (119 мг, выход 74%).

32: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.07 (с, 2H, CH_{Mes}), 7.05 (с, 2H, CH_{Mes}), 6.79 (с, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 4.98 (с, 5H, Cp–Fe), 4.79 (с, 5H, Cp–Fe), 2.39 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.38 (с, 3H, CH_3 *p*-Mes), 2.06 (с, 3H, CH_3 *o*-Mes), 1.96 (с, 9H, CH_3 *o*-Mes) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 212.7 (Fe–CO), 210.3 (Fe–CO), 166.7 (Fe–CN₂), 140.6, 140.3 (C–CH₃ *p*-Mes), 139.9, 137.9 (C_{*i*}-Mes), 136.7, 136.65 (C–CH₃ *o*-Mes), 136.6 (C_{*Im-4*}–Fe), 135.7 ($\text{CH}_{\text{Im-5}}$), 130.1, 129.8 (CH_{Mes}), 86.2, 86.1 (Cp–Fe), 21.35, 21.3 (CH_3 *p*-Mes), 18.9, 18.4 (CH_3 *o*-Mes). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2044.0 (с), 2037.5 (с), 1998.0 (с), 1991.0 (ш) cm^{-1} . HRMS (ESI) 657.1141 (M^+), вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 657.1139 ($\epsilon_r = 0.3$ ppm).



Синтез комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{IMes})](\text{OTf})$ (33**).** К раствору комплекса $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{IMes})]\text{I}$ (177 мг, 0.25 ммоль) в CH_2Cl_2 (5 мл) добавляют раствор NaOTf (60 мг, 0.35 ммоль) в воде (5 мл). Полученный двухфазную смесь интенсивно встряхивают. Затем водную фазу удаляют, а органическую промывают водой (5 мл),

сушат над MgSO_4 . Растворитель удаляют в вакууме и полученный остаток растворяют в ТГФ (5 мл) и фильтруют через Celite. Удаление растворителя в вакууме дает целевое соединение **33** в виде желто-коричневого порошка (146 мг, выход 93%)

33: ^1H ЯМР (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.37 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.08 (с, 4H, CH_{Mes}), 4.82 (с, 5H, Cp), 2.38 (с, 6H, CH_3 *p*-Mes), 2.03 (с, 12H, CH_3 *o*-Mes); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 209.4 (Fe–CO), 171.4 (Fe–CN₂), 141.2 (C–CH₃ *p*-Mes), 135.5 (C_{*i*}-Mes), 135.4 (C–CH₃ *o*-Mes), 130.1 (CH_{Mes}), 128.1 ($\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 86.1 (Cp), 21.3 (CH_3 *p*-Mes), 18.1 (CH_3 *o*-Mes). ИК (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2050.5 (с), 2006.5 cm^{-1} (с). Найдено: С, 55.0; Н, 4.4; N, 4.35. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{FeN}_2\text{O}_5\text{S}$ (M = 630.5) С, 55.25; Н, 4.65; N, 4.45.

Гидросилилирование 2-ацетонафта катализируемое комплексами 31-33. В сухую трубку Шленка загружают катализатор, 2-ацетонафтон (85.1 мг, 0.5 ммоль), затем добавляют PhSiH_3 и толуол (1 мл, C = 0.5 M). Реакционную массу перемешивают при 60 °C. После окончания реакции добавляют MeOH (1 мл) и

1М водный раствор NaOH (2 mL). Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре и экстрагируют Et₂O (3×10 мл). Объединенные экстракты сушат над MgSO₄, фильтруют и упаривают растворитель в вакууме. Конверсию определяют методом ¹H ЯМР спектроскопии по соотношению сигналов протонов при δ_H 8.47 ppm 2-ацетонафта (с, 1H, C1H) и δ_H 5.08 ppm α-метил-2-нафтилметанола (к, 1H, CHCH₃).

Гидросилилирование *N,N*-диметилбензамида катализируемое комплексами 31-33. В сухую трубку Шленка загружают катализатор, Bu₄NI, *N,N*-диметилбензамид (74.6 мг, 0.5 ммоль), затем добавляют PhSiH₃ и толуол (1 мл, C = 0.5 M). Реакционную массу перемешивают при УФ облучении при комнатной температуре. После окончания реакции добавляют MeOH (1 мл) и 1М водный раствор NaOH (2 mL). Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре и экстрагируют Et₂O (3×10 мл). Конверсию определяют методом ¹H ЯМР спектроскопии по соотношению сигналов протона при δ_H 3.00 ppm *N,N*-диметилбензамида (д, 6H, CH₃) и δ_H 3.41 ppm диметилбензиламина (с, 2H, CH₂).

5. ВЫВОДЫ

1. Легкодоступные имидазол-2-илиденовые комплексы марганца могут быть ценными синтонами для получения оригинальных функционализированных ННС производных из простых исходных соединений. Ключевыми моментами в этом альтернативном "металлоорганическом" подходе являются уникальные свойства $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ металлофрагмента, позволяющие ему выступать в качестве оптимальной защитной группы для нормального карбенового положения на этапах получения анионных дикарбеновых интермедиатов, очистки получающихся ННС продуктов и их эффективного деметаллирования с образованием соответствующих имидазольных солей.
2. Методология синтеза новых ННС на основе реакций анионных абнормальных карбенов использованная в данной работе обладает значительной гибкостью и позволяет осуществлять как непосредственное введение новых заместителей (F) или функциональных групп (COOH, R_y) в имидазол-2-илиденовый каркас, так и окислительную димеризацию с образованием структурно-жестких дикарбеновых лигандов. Важно отметить, что большинство из этих химических превращений абнормальных карбенов не имеет прецедентов в литературе.
3. Координация анионного абнормального карбена с другими переходными металлами может быть использована в качестве эффективного подхода к малоизученным биядерным комплексам с анионными имидазол-2,4-диилиденовыми лигандами. Доступ к таким соединениям содержащим изоэлектронные $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ и $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ металлофрагменты позволил впервые получить уникальную информацию об их электронной структуре, а также осуществить полноценное сравнение донорных свойств анионных дикарбенов с нейтральными монокарбеновыми аналогами. Повышенная донорность ННС фрагментов наблюдаемая в анионных дикарбеновых лигандах открывает широкие перспективы для применения подобных биядерных систем в гомогенном катализе.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. A. Moss. Carbenic Selectivity in Cyclopropanation Reactions. // *Acc. Chem. Res.* – 1980. – V.13. – P.58–64.
2. M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou. Catalytic Carbene Insertion into C–H Bonds. // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P.704–724.
3. E. Büchner, L. Feldmann. Diazoessigester und Toluol. *Ber. Deut. Chem. Ges.* –1903. – V.36. –P.3509.
4. A. Maasböl, E. O. Fischer. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1964. – V.3. – P.580–581.
5. K. H. Dötz, J. Stendel Jr. Fischer Carbene Complexes in Organic Synthesis: Metal-Assisted and Metal-Templated Reactions. *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P.3227–3274.
6. R. R. Schrock. An “Alkylcarbene” Complex of Tantalum by Intramolecular Hydrogen Abstraction. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V.96. – P.6796–6797.
7. R. R. Schrock, A. H. Hoveyda. Molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes as efficient olefin-metathesis catalysts. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. –V.42. – P.4592–4633.
8. H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1986. – V.7. – P.141–142.
9. K. Öfele 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex // *J. Organomet. Chem.* – 1968. – V.12. – P.42–43.
10. M. F. Lappert. The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines). // *J. Organomet. Chem.* – 1988. – V.358. – P.185–214.
11. A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand. Analogous α, α' -biscarbenoid triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphinocarbene- λ^5 -phosphaacetylene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V.110. – P.6463–6466.
12. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline. A stable crystalline carbene. // *J. Am. Chem. Soc.* –1991. – V.113. – P.361–363.

13. W. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus. Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes – A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V.34. – P.2371–2374.
14. E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ. Palladium complexes of N-heterocyclic carbenes as catalysts for cross-coupling reactions – a synthetic chemist's perspective. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V.46. – P.2468–2813.
15. G. C. Fortman, S. P. Nolan. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V.40. – P.5151–5169.
16. C. Valente, S. Galimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ. The Development of Bulky Palladium NHC Complexes for the Most-Challenging Cross-Coupling Reactions. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V.51. – P.3314–3334.
17. N. Marion, S. P. Nolan. N-Heterocyclic carbenes in gold catalysis. // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V.37. – P.1776–1782.
18. C. Samojlowicz, M. Bieniek, K. Grela Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P.3708–3742.
19. G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P.1746–1787.
20. D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107. – P.5606–5655.
21. L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. // *Chem. Rev.* – 2011. – V.111. – P.2705–2733.
22. L. Hintermann. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2007. – V.3. – P.22.

- 23 P. Queval, C. Jahier, M. Rouen, I. Artur, J. C. Legeay, L. Falivene, L. Toupet, C. Crévisy, L. Cavallo, O. Baslé, M. Mauduit Multicomponent Synthesis of Unsymmetrical Unsaturated N-Heterocyclic Carbene Precursors and Their Related Transition-Metal Complexes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V.52. – P.14103–14107.
24. M. Rouen, P. Queval, E. Borré, L. Falivene, A. Poater, M. Berthod, F. Hugues, L. Cavallo, O. Baslé, H. Olivier-Bourbigou, M. Mauduit. Selective Metathesis of α -Olefins from Bio-Sourced Fischer–Tropsch Feeds. *ACS Catal.* – 2016. – V.6. – P.7970–7976.
25. Y. Zhang, V. César, G. Storch, N. Lugan, G. Lavigne. Skeleton Decoration of NHCs by Amino Groups and its Sequential Booster Effect on the Palladium-Catalyzed Buchwald–Hartwig Amination. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V.53. – P.6482–6486.
26. Y. Zhang, G. Lavigne, N. Lugan, V. César. Buttressing Effect as a Key Design Principle towards Highly Efficient Palladium/N-Heterocyclic Carbene Buchwald–Hartwig Amination Catalysts. // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V.23. – P.13792–13801.
27. H. V. Huynh. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination. // *Chem. Rev.* – 2018. – V.118. – P.9457–9492.
28. C. A. Tolman. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. // *Chem. Rev.* – 1977. – V.77. – P.313–348.
29. S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio. Tuning the Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P.7195–7203.
30. S. Wolf, H. Plenio. 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. – V.694. – P.1487–1492.
31. K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter. Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from ⁷⁷Se NMR Parameters. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – P.2416–2425.

32. M. Ruamps, N. Lugan, V. César. Cationic N-Heterocyclic Carbene Containing an Ammonium Moiety // *Organometallics*. – 2017. – V.36. – P.1049–1055.
33. O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand. ^{31}P NMR Chemical Shifts of Carbene-Phosphinidene Adducts as an Indicator of the π -Accepting Properties of Carbenes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V.52. – P.2939–2943.
34. A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter. Determining the π -Acceptor Properties of N-Heterocyclic Carbenes by Measuring the ^{77}Se NMR Chemical Shifts of Their Selenium Adducts. // *Organometallics* – 2013. – V.32. – P.5269–5272.
35. A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan. A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of N-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp^*RuCl ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. // *Organometallics*. – 2003. – V.22. – P.4322–4326.
36. URL of the SambVca program: <http://www.molnac.unisa.it/OMtools.php>.
37. A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo. SambVca: A Web Application for the Calculation of the Buried Volume of N-Heterocyclic Carbene Ligands. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P.1759–1766.
38. T. Dröge, F. Glorius. The Measure of All Rings N-Heterocyclic Carbenes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V.49. – P.6940–6952.
39. A. Poater, F. Ragone, R. Mariz, R. Dorta, L. Cavallo. Comparing the enantioselective power of steric and electrostatic effects in transition-metal-catalyzed asymmetric synthesis. // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V.16. – P.14348–14353.
40. S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree. Abnormal binding in a carbene complex formed from an imidazolium salt and a metal hydride complex. // *Chem. Commun.* – 2001. – P.2274–2275.

41. S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree. Abnormal Ligand Binding and Reversible Ring Hydrogenation in the Reaction of Imidazolium Salts with $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P.10473-10481.
42. A. Kovacevic, K. R. Meadows, M. Counts, D. J. Arthur. Solvent influence in the formation of normal and abnormal carbene complexes in reactions of imidazolium salts with $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{OCMe}_2)_2]\text{BF}_4$ // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. V.373. – P.259–261.
43. M. Baya, B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate. Influence of the Anion of the Salt Used on the Coordination Mode of an N-Heterocyclic Carbene Ligand to Osmium // *Organometallics.* – 2007. – V.26. – P.6556–6563.
44. B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, M. Puerta. Abnormal and Normal N-Heterocyclic Carbene Osmium Polyhydride Complexes Obtained by Direct Metalation of Imidazolium Salts // *Organometallics.* – 2008. V.27. – P.445–450.
45. C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey. Abnormally Bound N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium: C-H Activation of Both C4 and C5 Positions in the Same Ligand. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V.46. – P.6343–6345.
46. M. R. Crittall, C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey. Abnormal coordination of Arduengo's carbene upon reaction with $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M = Ru, Os). // *Dalton Trans.* – 2008. – P.4209–4211.
47. J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega. Reactivity of N-Heterocyclic Carbenes with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$. Influence of Ligand Volume and Electronic Effects. // *Organometallics.* – 2008. – V.27. P.211–217.
48. A. M. Magill, B. F. Yates. An Assessment of Theoretical Protocols for Calculation of the pKa Values of the Prototype Imidazolium Cation // *Aust. J. Chem.* – 2004. – V.57. – P.1205–1210.

49. M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta. Imidazo[1,5-a]pyridine: A Versatile Architecture for Stable N-Heterocyclic Carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V.127. – P.3290–3291.
50. S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schöllner, D. Bourissou, G. Bertrand. Isolation of a C5-deprotonated imidazolium, a crystalline “abnormal” N-heterocyclic carbene // *Science*. – 2001. – V.292. – P.556–559.
51. M. Bhunia, P. K. Hota, G. Vijaykumar, D. Adhikari, S. K. Mandal. A Highly Efficient Base-Metal Catalyst: Chemoselective Reduction of Imines to Amines Using An Abnormal-NHC–Fe(0) Complex. // *Organometallics*. – 2016. – V.35. – P.2930–2937.
52. V. Lavallo, A. El-Batta, G. Bertrand, R. H. Grubbs Insights into the Carbene-Initiated Aggregation of [Fe(cot)₂]. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V.50. – P.268–271.
53. G. Vijaykumar, S. K. Mandal. An Abnormal N-Heterocyclic Carbene Based Nickel Complex for Catalytic Reduction of Nitroarenes. // *Dalton Trans.* – 2016. – V.45 – P.7421–7426.
54. S. C. Sau, S. R. Roy, T. K. Sen, D. Mullangi, S. K. Mandal. An Abnormal N-Heterocyclic Carbene-Copper(I) Complex in Click Chemistry. // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – V.355. – P.2982–2991.
55. T. K. Sen, S. C. Sau, A. Mukherjee, P. K. Hota, S. K. Mandal, B. Maity, D. Koley. Abnormal N-Heterocyclic Carbene Main Group Organometallic Chemistry: A Debut to the Homogeneous Catalysis // *Dalton Trans.* – 2013. – V.42. – P.14253–14260.
56. A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich. Lewis Base Stabilized Group 14 Metalylenes // *Organometallics* – 2013. – V.32 – P.354–357.
57. A. P. Singh, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, J. P. Demers, V. Chevelkov, A. Lange. Lewis Base Mediated Dismutation of Trichlorosilane // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48. – P.7574–7576.

58. G. Ung, G. Bertrand. Stability and Electronic Properties of Imidazole-Based Mesoionic Carbenes // *Chem. - Eur. J.* – 2011. – V.17. – P.8269–8272.
59. Á. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht. Mesoionic and Related Less Heteroatom-Stabilized N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Catalysis, and Other Applications. // *Chem. Rev.* – 2018. V.118. – P.9493–9586.
60. X. Xu, B. Xu, Y. Li, S. H. Hong. Abnormal N-Heterocyclic Carbene Promoted Suzuki-Miyaura Coupling Reaction: A Comparative Study // *Organometallics* – 2010. – V.29. – P.6343–6349.
61. D. Rottschäfer, C. J. Schürmann, J. H. Lamm, A. N. Paesch, B. Neumann, R. S. Ghadwal. Abnormal-NHC Palladium (II) Complexes: Rational Synthesis, Structural Elucidation, and Catalytic Activity // *Organometallics*. – 2016. – V.35. – P.3421–3429.
62. A. John, M. M. Shaikh, P. Ghosh. Palladium Complexes of Abnormal N-Heterocyclic Carbenes as Precatalysts for the Much Preferred Cu-Free and Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Mixed-Aqueous Medium // *Dalton Trans.* – 2009. – V.2009. – P.10582–10591.
63. M. Heckenroth, A. Neels, M. G. Garnier, P. Aebi, A. W. Ehlers, M. Albrecht. On the Electronic Impact of Abnormal C4-Bonding in N-Heterocyclic Carbene Complexes // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V.15. – P. 9375–9386.
64. Iridium, Ruthenium, and Palladium Complexes Containing a Mesoionic Fused Imidazolylidene Ligand / Petronilho A., Mueller-Bunz H., Albrecht M. // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V.775. – P.117–123.
65. A. R. Chianese, B. M. Zeglis, R. H. Crabtree. Unexpected oxidative C–C cleavage in the metallation of 2-substituted imidazolium salts to give N-heterocyclic carbene complexes // *Chem. Commun.* – 2004. – P.2176–2177.
66. Y. D. Bidal, O. Santoro, M. Melaimi, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin. Generalization of the Copper to Late-Transition-Metal Transmetalation to Carbenes beyond N-Heterocyclic Carbenes // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V.22. – P.9404–9409.

67. B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. Layfield. A Normal-to-Abnormal Rearrangement and NHC Activation in Three-Coordinate Iron(II) Carbene Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135. – P.13338–13341.
68. B. M. Day, K. Pal, T. Pugh, J. Tuck, R. Layfield. A Carbene Rearrangements in Three-Coordinate N-Heterocyclic Carbene Complexes of cobalt(II) Bis(trimethylsilyl)amide // *Inorg. Chem.* – 2014. – V.53. – P.10578–10584.
69. R. S. Ghadwal, D. Rottschaefer, D. M. Andrada, G. Frenking, C. J. Schürmann, G. Stammler. Normal-to-Abnormal Rearrangement of an N-Heterocyclic Carbene with a Silylene Transition Metal Complex // *Dalton Trans.* – 2017. – V.46. – P.7791–7799.
70. C. E. Cooke, M. C. Jennings, R. K. Pomeroy, J. A. Clyburne. Normal and Abnormal NHC Coordination in $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{11}(\text{IMes})]$ and Exhaustive Dehydrogenation of an IMes Methyl Group. // *Organometallics.* – 2007. – V.26. – P.6059–6062.
71. D. Rottschäfer, F. Ebeler, T. Strothmann, B. Neumann, H. G. Stammler, A. Mix, R. S. Ghadwal. The Viability of C5-Protonated and C4,C5-Ditopic Carbanionic Abnormal NHCs: A New Dimension in NHC Chemistry. // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V.24. – P.3716–3720.
72. P. L. Arnold, S. T. Liddle. Deprotonation of N-Heterocyclic Carbenes to Afford Heterobimetallic Organolanthanide Complexes. // *Organometallics.* – 2006. – V.25. – P.1485–1491.
73. R. A. Musgrave, R. S. P. Turbervill, M. Irwin, J. M. Goicoechea. Group 12 Metal Complexes of N-Heterocyclic Ditopic Carbanionic Carbenes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V.51. – P.10832–10835.

74. J. B. Waters, R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea. Group 12 Metal Complexes of N-Heterocyclic Ditopic Carbanionic Carbenes. // *Organometallics*. – 2013. – V.32. – P.5190–5200.
75. R. A. Musgrave, R. S. P. Turbervill, M. Irwin, R. Herchel, J. M. Goicoechea. Iron(II) complexes of ditopic carbanionic carbenes. // *Dalton Trans.* – 2014. – V.43. – P.4335–4344.
76. Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson. Viable Anionic N-Heterocyclic Dicarbene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.14370–14372.
77. M. Vogt, C. Wu, A. G. Oliver, C. J. Meyer, W. F. Schneider, B. L. Ashfeld. Site specific carboxylation of abnormal anionic N-heterocyclic dicarbenes with CO₂ // *Chem. Commun.* – 2013. – V.49. – P.11527–11529.
78. S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm. Anionic N-heterocyclic carbenes that contain a weakly coordinating borate moiety. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V.51. – P.3240–3244.
79. A. El-Hellani, V. Lavallo. Fusing N-Heterocyclic Carbenes with Carborane Anions. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V.53. – P.4489–4493.
80. N. Fukaya, T. Mizusaki, K. Hatakeyama, Y. Seo, Y. Inaba, K. Matsumoto, V. Y. Lee, Y. Takagi, J. Kuwabara, T. Kanbara, Y.-K. Choe, J.-C. Choi. [Pd(4-R₃Si-IPr)(allyl)Cl], a Family of Silyl-Substituted Pd–NHC Complexes: Catalytic Systems for the Buchwald–Hartwig Amination. // *Organometallics*. – 2018. V.38. –P.375–384.
81. Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson. A Viable Anionic N-Heterocyclic Dicarbene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.14370–14372.
82. M. Uzelac, A. Hernán-Gómez, D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, E. Hevia. Rational synthesis of normal, abnormal and anionic NHC–gallium alkyl complexes: structural, stability and isomerization insights. // *Chem. Sci.* – 2015. – V.6. – P. 5719–5728.

83. E. L. Kolychev, S. Kronig, K. Brandhorst, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm. Iridium(I) Complexes with Anionic N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes in Nonpolar Media. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135. – P.12448–12459.
84. A. Solovyev, E. Lacote, D. P. Curran Ring Lithiation and Functionalization of Imidazol-2-ylidene-boranes // *Org. Lett.* – 2011. – V.13. – P.6042–6042.
85. A. Jana, R. Azhakar, G. Tavčar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke. Lithium Complex of an Abnormal Carbene // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – P.3686–3689.
86. Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard Jr., P. Wei, C. F. Campana, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson. NHC-Stabilized Triorganozincates: Syntheses, Structures, and Transformation to Abnormal Carbene–Zinc Complexes. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V.124. – P.10320–10323.
87. J. B. Waters, J. M. Goicoechea. Alkali metal salts of ditopic carbanionic carbenes as reagents for the synthesis of novel complexes of group 12 and 14 metals. // *Dalton Trans.* – 2014. – V.43. – P.14239–14248.
88. D. R. Armstrong, S. E. Baillie, V. L. Blair, N. G. Chabloz, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, A. R. Kennedy, S. D. Robertson, E. Hevia. Alkali-metal-mediated zincation (AMMZn) meets N-heterocyclic carbene (NHC) chemistry: Zn–H exchange reactions and structural authentication of a dinuclear Au(I) complex with a NHC anion. // *Chem. Sci.* – 2013. – V.4. – P.4259–4266.
89. L. C. H. Maddock, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromi, E. Hevia. Accessing Sodium Ferrate Complexes Containing Neutral and Anionic N-Heterocyclic Carbene Ligands: Structural, Synthetic, and Magnetic Insights // *Inorg. Chem.* – 2015. – V.54. – P.9201–9201.
90. A. J. Martínez-Martínez, M. A. Fuentes, A. Hernán-Gómez, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara. Alkali-Metal-Mediated Magnesiations of an N-Heterocyclic Carbene: Normal, Abnormal, and “Paranormal” Reactivity in a Single Tritopic Molecule // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – P.14075 – 14079.

91. U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer. Non-Innocence of *N*-Heterocyclic Carbene Ligands: Intermolecular C-H Activation in Allyl Palladium NHC Complexes. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V.14. – P.5112–5115.
92. A. Krüger, E. Kluser, H. Müller-Bunz, A. Neels, M. Albrecht. Chelating C4-Bound Imidazolylidene Complexes through Oxidative Addition of Imidazolium Salts to Palladium(0). // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P.1394–1402.
93. M. J. Bitzer, A. Pöthig, C. Jandl, F. E. Kühn, W. Baratta. Ru–Ag and Ru–Au dicarbene complexes from an abnormal carbene ruthenium system. // *Dalton Trans.* – 2015. – V.44. – P.11686–11689.
94. M. J. Bitzer, F. E. Kühn, W. Baratta. Tandem Suzuki–Miyaura/transfer hydrogenation reaction catalyzed by a Pd–Ru complex bearing an anionic dicarbene // *J. Catal.* – 2016. – V.338. – P.222–226.
95. L. Pardatscher, M. J. Bitzer, C. Jandl, J. W. Kück, R. M. Reich, F. E. Kühn, W. Baratta. Cationic abnormal *N*-heterocyclic carbene ruthenium complexes as suitable precursors for the synthesis of heterobimetallic compounds // *Dalton Trans.* – 2019. – V.48. – P.79–89.
96. Bates J. I., Kennepohl P., Gates D. P. Abnormal Reactivity of an *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) with a Phosphaalkene: A Route to a 4-Phosphino-Substituted NHC // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V.52. – P. 9844–9847.
97. J. I. Bates, D. P. Gates. 4-Phosphino-Substituted *N*-Heterocyclic Carbenes (NHCs) from the Abnormal Reaction of NHCs with Phosphaalkenes. // *Organometallics* – 2012. – V.31. – P. 4529–4236.
98. D. Mendoza-Espinosa, D. Donnadiou, G. Bertrand. Synthesis of 4- and 4,5-Functionalized Imidazol-2-ylidenes from a Single 4,5-Unsubstituted Imidazol-2-ylidene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.7264–7265.
99. D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadiou, G. Bertrand. Facile Preparation of Homo- and Hetero-Dimetallic Complexes with a 4-Phosphino-Substituted NHC Ligand. Toward the Design of Multifunctional Catalysts. // *Chem. Asian J.* – 2011. – V.6. – P.1099–1103.

100. J. Ruiz, A. G. Mesa, D. Sol. 1,3-Dimethyl-4-(diphenylphosphino)imidazolium Triflate: A Functionalized Ionic Liquid with Ambivalent Coordination Capability. // *Organometallics*. – 2015. – V.34. – P.5129–51135.
101. F. Ruiz, A. F. Mesa. A 4,5-Diphosphino-Substituted Imidazolium Salt: A Building Block for the Modular Synthesis of Mixed Diphosphine–NHC Heterometallic Complexes. // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V.18. – P.4485–4488.
102. P. K. Majhi, S. Sauerbrey, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo III, R. Streubel. Synthesis of Backbone P-Functionalized Imidazol-2-ylidene Complexes: En Route to Novel Functional Ionic Liquids. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V.51. – P.10408–10416.
103. P. K. Majhi, S. C. Serin, G. Schnakenburg, D. P. Gates, R. Streubel. 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. – P.4975–4983.
104. S. M. Huber, F. W. Heinemann, P. Audebert, R. Weiss. 4,5-Bis(dialkylamino)-Substituted Imidazolium Systems: Facile Access to N-Heterocyclic Carbenes with Self-Umpolung Option. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V.17. – P.13078–13086.
105. V. César, J.-C. Tourneux, N. Vujkovic, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne. Interplay between an elusive 4-(isopropylamino)imidazol-2-ylidene and its isolable mesoionic tautomer, and associated reactivities. // *Chem. Commun.* – 2012. – V.48. – P. 2349–2351.
106. A. A. Danopoulos, K. Y. Monakhov, P. Braunstein. Anionic N-Heterocyclic Carbene Ligands from Mesoionic Imidazolium Precursors: Remote Backbone Arylimino Substitution Directs Carbene Coordination. // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V.19. – P.450–455.
107. A. A. Danopoulos, P. Braunstein. “Janus-type” organopotassium chemistry observed in deprotonation of mesoionic imidazolium aminides and amino N-heterocyclic carbenes: coordination and organometallic polymers. // *Chem. Commun.* – 2014. – V.50. – P.3055–3057.

108. A. Juzgado, M. M. Lorenzo-García, M. Barrejón, A. M. Rodríguez, J. Rodríguez-López, S. Merino, J. Tejada. Chelation assistance as a tool for the selective preparation of an imidazole-based mesoionic palladium carbene complex // *Chem. Commun.* – 2014. Vol. 50. – P.15313–15315.
109. B. Hildebrandt, W. Frank, C. Ganter. A Cationic N-Heterocyclic Carbene with an Organometallic Backbone: Synthesis and Reactivity. // *Organometallics.* – 2011. V.30. – P.3483–3486.
110. L. Benhamou, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne. Imidazol-2-ylidene-4-olate: an anionic N-heterocyclic carbene pre-programmed for further derivatization. // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 4720–4722.
111. L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornitzka, N. Lugan, G. Lavigne. Facile Derivatization of a “Chemo-active” NHC Incorporating an Enolate Backbone and Relevant Tuning of Its Electronic Properties. // *Organometallics.* – 2010. – V.29. – P.2616–2630.
112. V. César, V. Mallardo, A. Nano, G. Dahm, N. Lugan, G. Lavigne, S. Bellemin-Lapponnaz. IMes-acac: hybrid combination of diaminocarbene and acetylacetonato sub-units into a new anionic ambidentate NHC ligand. // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51. – P.5271–5274.
113. V. César, V. Mallardo, A. Nano, S. F. DePeter, S. Bastin, A. Sournia-Saquet, A. Maise-Francois, N. Lugan, S. Bellemin-Lapponnaz. Homo- and Heteropolymetallic Complexes of the Hybrid, Ambidentate N-Heterocyclic Carbene Ligand IMes-acac. // *ACS Omega* – 2018. – V.3. – P.15582–15591.
114. P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulaszi, D. P. Gates, R. Streubel. Synthesis of an Imidazolium Phosphanide Zwitterion and Its Conversion into Anionic Imidazol-2-ylidene Derivatives. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V.52. – P.450–455.
115. A. J. Arduengo, D. Tapu, W. J. Marshall. The Generation of a Metallocene-Fused Imidazol-2-ylidene and Its Mercury Complex. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V.44. – P.7240–7244.

116. M. A. Uvarova, A. A. Ageshina, S. E. Nefedov. Conversions of zinc cymantrenates in reactions with 1,10-phenanthroline // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V.60. – P.1210–1217.
117. M. A. Halcrow. Interpreting and controlling the structures of six-coordinate copper(ii) centres - When is a compression really a compression? // *Dalton Trans.* – 2003. – P.4375–4384.
118. M. A. Halcrow. Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V.42. – P.1784–1795.
119. A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha. An Air Stable Carbene and Mixed Carbene “Dimers” // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V.119. – P.12742–12749.
120. A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt. Imidazolylidenes, imidazolinyli-denes and imidazolidines // *Tetrahedron* – 1999. – V.55. – P.14523–14534.
121. M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk. Studies of the reactivity of N-heterocyclic carbenes with halogen and halide sources // *New J. Chem.* – 2002. – V.26. – P.1296–1303.
122. S. K. Furfari, M. R. Gyton, D. Twycross, M. L. Cole. Air stable NHCs: a study of stereoelectronics and metallorganic catalytic activity // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51. – P.74–76.
123. G. Sandford. Perfluoroalkanes. // *Tetrahedron.* – 2003. V.59 – P.437–454.
124. A. Kenji, O. Masato, O. Sensuke. Fluorine-substituted nitrogen-containing heterocyclic compound, and the method for producing the same. // *Patent JP 2018145183.*
125. J. Baudoux, D. Cahard. Electrophilic fluorination with N–F reagents. // *Org. React.* – 2007. V.69. – P.347–672.
126. Q. Liu, Z. Yuan, H. Wang, Y. Li, Y. Wu, T. Xu, X. Leng, P. Chen, Y. Guo, Z. Lin, G. Liu. Abnormal Mesoionic Carbene Silver Complex: Synthesis, Reactivity, and

Mechanistic Insight on Oxidative Fluorination. // ACS Catal. – 2015. – V.5. – P.6732–6737.

127. P. A. Evans, E. W. Baum, A. N. Fazal, M. Pink. Diastereoselective metal-catalyzed [4+2+2] carbocyclization reactions utilizing a rhodium N-heterocyclic carbene (NHC) complex: the first example of a rhodium NHC-catalyzed [m+n+o] carbocyclization. // Chem. Commun. – 2005. – P.63–65.

128. M. Giannerini, V. Hornillos, C. Vila, M. M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa. Hindered Aryllithium Reagents as Partners in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: Synthesis of Tri- and Tetra-ortho-Substituted Biaryls under Ambient Conditions. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52 – P. 13329–1333.

129. Ramnial T. Reactions of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) with one-electron oxidants: possible formation of a carbene cation radical. / Ramnial T., McKenzie I., Gorodetsky B., Tsang E. M. W., Clyburne J. A. C. // Chem. Commun. – 2004. – V.9 – P.1054–1055.

130. N. Sinha, F. E. Hahn. Metallosupramolecular Architectures Obtained from Poly-*N*-heterocyclic Carbene Ligands. // Acc. Chem. Res. – 2017. – V.50. – P.2167–2184.

131. R. Visbal, M. C. Gimeno. *N*-heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications. // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V.43. – P.3551–3574.

132. B. M. Neilson, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski. Advances in bis(*N*-heterocyclic carbene) chemistry: new classes of structurally dynamic materials. // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – V.25. – P.531–543.

133. L. Mercks, M. Albrecht. Beyond catalysis: *N*-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications. // Chem. Soc. Rev. – 2010 – V.39. – P.1903–1912.

134. E. Peris. Smart *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. // Chem. Rev. – 2018. – V.118. – P.9988–10031.

135. E. Peris. Polyaromatic *N*-heterocyclic carbene ligands and π -stacking. Catalytic consequences // Chem. Commun. – 2016. – V.52. – P.5777–5787.

136. J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris Heterometallic complexes, tandem catalysis and catalytic cooperativity. // *Chem. Sci.* – 2014. – V.5. – P.1723–1732.
137. J. A. V. Er, A. G. Tennyson, J.W. Kamplain, V. M. Lynch, C. W. Bielawski. Synthesis and study of 5,5'-bibenzimidazolylidenes and their bimetallic complexes. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – P.1729–1738.
138. O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio. Relevance of Weak Hydrogen Bonds in the Conformation of Organic Compounds and Bioconjugates: Evidence from Recent Experimental Data and High-Level *ab Initio* MO Calculations. // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P.6049–6076.
139. M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa CH/ π hydrogen bonds in organic and organometallic chemistry. // *CrystEngComm* – 2009. – V.11. – P.1757–1788.
140. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. V.285. – P.170–173.
141. E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions. // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. V.336. – P.457–461.
142. D. A. Valyaev, R. Brousses, N. Lugan, I. Fernández, M. A. Sierra. Do $\nu(\text{CO})$ Stretching Frequencies in Metal Carbonyl Complexes Unequivocally Correlate with the Intrinsic Electron-Donicity of Ancillary Ligands? // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V.17. – P.6602–6605.
143. V. César, L. C. Misal Castro, T. Dombay, J.-B. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne. (Cyclopentadienyl)iron(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes Bearing a Malonate or Imidate Backbone: Synthesis, Structure, and Catalytic Potential in Hydrosilylation. // *Organometallics.* – 2013. – V.32. P.4643–4655.

144. S. Gonell, M. Poyatos, E. Peris. Pyrene-Based Bisazolium Salts: From Luminescence Properties to Janus-Type Bis-N-Heterocyclic Carbenes. // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V.20. – P.9716–9724.
145. S. Gonell, E. Peris. Pyrene-Based Mono- and Di-N-Heterocyclic Carbene Ligand Complexes of Ruthenium for the Preparation of Mixed Arylated / Alkylated Arylpyridines. // *ACS Catal.* – 2014. – V.4. – P.2811–2817.
146. A. Prades, E. Peris, M. Alcarazo. Pyracenebis(imidazolylidene): A New Janus-Type Biscarbene and Its Coordination to Rhodium and Iridium. // *Organometallics.* – 2012. – V.31. – P.4623–4626.
147. M. Nussbaum, O. Schuster, M. Albrecht. Efficient Electronic Communication of Two Ruthenium Centers through a Rigid Ditopic N-Heterocyclic Carbene Linker // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V.19. – P.17517–17527.
148. S. Fortier, M. C. Baird, K. F. Preston, J. R. Morton, T. Ziegler, T. J. Jaeger, W. C. Watkins, J. H. MacNeil, K. A. Watson, K. Hemel, Y. L. Page, J.-P. Charland, A. J. Williams. Combined X-ray crystallographic, single-crystal EPR, and theoretical study of metal-centered radicals of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$ (R = H, Me; L = CO, tertiary phosphine) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V.113. – P.542–551.
149. J. A. S. Roberts, J. A. Franz, E. F. van der Eide, E. D. Walter, J. L. Petersen, D. L. DuBois, R. M. Bullock. Comproportionation of Cationic and Anionic Tungsten Complexes Having an N-Heterocyclic Carbene Ligand To Give the Isolable 17-Electron Tungsten Radical $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMes})$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V.133. – P.14593–14603.
150. E. F. van der Eide, M. L. Helm, E. D. Walter, R. M. Bullock Structural and Spectroscopic Characterization of 17- and 18-Electron Piano-Stool Complexes of Chromium. Thermochemical Analyses of Weak Cr–H Bonds // *Inorg. Chem.* – 2013. – V.52. – P.1591–1603.
151. K. Wu, M. A. Conger, R. Waterman, M. Liptak, W. E. Geiger. Electrochemical and Structural Characterization of a Radical Cation Formed by One-electron

Oxidation of a Cymantrene Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene Ligand. // *Polyhedron*. – 2019. – V.157. P.442–448.

152. P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, M. N. Sokolov. NHC adducts of tantalum amidohalides: the first example of NHC abnormally coordinated to an early transition metal // *Dalton Trans.* – 2017. – V.46. – P.4902–4906.

153. H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan. Structure and Reactivity of “Unusual” N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 5046–5047.

154. P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais. Syntheses, Properties, and X-ray Crystal Structures of Piano-Stool Iron Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand // *Organometallics* – 2003. – V.22. – P.5144–5147.

155 C. Jonson, M. Abrecht. Triazolylidene Iron(II) Piano-Stool Complexes: Synthesis and Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl Compounds // *Organometallics* – 2017. – V.36. – P.2902–2913.

156 M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. V.5. – P.962–975.

157 D. Wei, C. Darcel. Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions. *Chem. Rev.* – 2019. V.119. – P.2550–2610.

158. D. Wei, C. Netkaew, C. Darcel. Iron-Catalysed Switchable Synthesis of Pyrrolidines vs Pyrrolidinones by Reductive Amination of Levulinic Acid Derivatives via Hydrosilylation. // *Adv. Synth. Catal.* – 2019. – V.361. – P.1781–1786.

159. D. Wei, C. Netkaew, V. Carre, C. Darcel. Iron-Catalysed Reductive Amination of Carbonyl Derivatives with ω -Amino Fatty Acids to Access Cyclic Amines. // *ChemSusChem* – 2019. – V.12. – V.3008–3012.

160. D. Bezier, G. T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel. Well-Defined Cyclopentadienyl NHC Iron Complex as the Catalyst for Efficient Hydrosilylation of Amides to Amines and Nitriles. // *ChemCatChem*. – 2011. – V.3. – P.1747–1750.

161. B. Blom, G. W. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess. Bis-N-Heterocyclic Carbene (NHC) Stabilized η^6 -Arene Iron(0) Complexes: Synthesis, Structure, Reactivity, and Catalytic Activity. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P.18108–18120.
162. A. Volkov, E. Buitrago, H. Adolfsson. Direct Hydrosilylation of Tertiary Amides to Amines by an In Situ Formed Iron/N-Heterocyclic Carbene Catalyst. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V.2066–2070.
163. Y. Sunada, H. Kawakami, H. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima. Hydrosilane Reduction of Tertiary Carboxamides by Iron Carbonyl Catalysts. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – V.48. – P.9511–9514.
164. A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V.114. – P.5530–5534.
165. J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran. EPR Studies of the Generation, Structure, and Reactivity of N-Heterocyclic Carbene Borane Radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.2350–2358.
166. D. M. Lindsay, D. McArthur. The synthesis of chiral N-heterocyclic carbene–borane and –diorganoborane complexes and their use in the asymmetric reduction of ketones // *Chem. Commun.* – 2010. – V.46. – P.2474–2476.
167. M. Devereux, D. O’Shea, M. O’Connor, H. Grehan, G. Connor, M. McCann, G. Rosair, F. Lyng, A. Kellett, M. Walsh, D. Egan, B. Thati. Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands. // *Polyhedron* – 2007. – V.26. – P.4073–4084.
168. M. A. Uvarova, M. A. Kushan, S. E. Nefedov. Structure of reaction products of hydrous and anhydrous zinc acetates with 1,10-phenanthroline // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V.57. – P.515–524.
169. J. Zheng, S. Elongovan, D. A. Valyaev, R. Brousses, V. César, J.-B. Sortais, C. Darcel, N. Lugan, G. Lavigne. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed

by Half-Sandwich Manganese(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. – V.356. – P.1093–1097.

170. R. Giordano, R. H. Crabtree. Di- μ -Chloro-Bis(η^4 -1,5-Cyclooctadiene) Dirhodium(I) // *Inorg. Synth.* – 1990. – V.28. – P.88–90.

171. S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima. Synthesis of Aryliron Complexes by Palladium-Catalyzed Transmetalation between $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ and Aryl Grignard Reagents and Their Chemistry Directed toward Organic Synthesis // *Organometallics*. 2008. – V.27. – P.4025–4027.

172. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. // *Organometallics*. – 2010. – V.29. – P.2176–2179.

173. G. A. Bain, J. F. Berry. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. // *J. Chem. Educ.* – 2008. – V.85. – P.532.

174. V. A. Lazarenko, P. V. Dorovatovskii, Ya. V. Zubavichus, A. S. Burlov, Yu. V. Koshchienko, V. G. Vlasenko, V. N. Khrustalev. High-throughput small-molecule crystallography at the 'Belok' beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: transition metal complexes with azomethine ligands as a case study. // *Crystals*. – 2017. – V.7. – P.325-1-19.

175. L. J. Farrugia WinGX and ORTEP for Windows: an update. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2012. – V.45. – P.849–854.

176. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi. SIR92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1994. – V.27. – P.435–436.

177. G. M. Sheldrick SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. // *Acta Crystallogr.* – 2015. – V.A71. – P.3–8.

178. P. v. d. Sluis, A. L. Spek // BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions. // *Acta Crystallogr.* – 1990. – V.A46. – P.194–201.

179. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. Gaussian 09, revision B.1 // Wallingford, CT. – 2009.

180. J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* – 1986. – V.33. – P.8822–8824.

181. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V.7. – P.3297–3305.

182. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. // *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.

183. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V.7. – P.3297–3305.

184. A. D. Becke Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.

185. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P.11623–11627.
186. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople Self-Consistent Molecular-Orbital Methods .12. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular-Orbital Studies of Organic-Molecules // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V.56. – P.2257–2261.
187. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. Iii. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li–F // *J. Comput. Chem.* – 1983. – V.4. – P.294–301.
188. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Xxiii. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V.77. – P.3654–3665.
189. T.A. Keith. Aimall (Version 15.05.18) // EditorTK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015.
190. J. H. Kim, K. A. Jo, Y. H. Son, S. R. Park, K.-H. Ahn, E. J. Kang. Structural Elucidation and Characterization of N-Heterocyclic Salts with Various Anions. / \\ *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. P. 2464–2466.