

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Тихонова Ольга Геннадьевна

**Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов
переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt)
с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом**

1.4.1 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Шаповалов Сергей Сергеевич, к.х.н.

Москва – 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 Карбены: виды, история исследования и строение.....	7
1.2 Основные подходы к синтезу комплексов переходных металлов с Me_2Im	9
1.3 Влияние синтетических стратегий на изомерию карбеновых комплексов	16
1.4 Способы получения гетерометаллических карбен-содержащих комплексов.....	19
1.4.1 Способы получения гетерометаллических комплексов с Me_2Im	19
1.4.2 Способы получения карбеновых гетерометаллических комплексов со связью металл-металл.....	23
1.4.3 Способы получения карбеновых гетерометаллических комплексов без связи металл-металл.....	35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1 Реагенты, растворители и приборы	42
2.2 Синтез соединений	44
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	63
3.1 Комплексы железа с Me_2Im	63
3.2. Гетерометаллические соединения на основе халькогенидных комплексов железа с Me_2Im	74
3.3 Карбеновые комплексы никеля.....	81
3.4. Перенос карбенового лиганда	90
3.5. Платиносодержащие комплексы с Me_2Im	92
ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

N-гетероциклические карбены (NHC), среди которых наиболее распространены производные имидазол-2-илидена, являются перспективными лигандами для комплексов, широко применяемых в гомогенном [1] и гетерогенном катализе [2], органическом синтезе [3] и в качестве предшественников неорганических материалов [4].

В связи с широким применением моноядерных соединений с NHC в гомогенном катализе внимание многих научных коллективов обращено на изучение координационной химии карбенов с обеспечивающими экранирование металла пространственно затрудненными ареновыми заместителями при атомах азота в гетероцикле. Использование карбенов с малыми заместителями, в частности метильными, позволяет отказаться от токсичных алифатических фосфинов в составе предшественников гетерогенных катализаторов.

В ряду предшественников гетерогенных катализаторов особое значение имеют гетерометаллические комплексы на основе платины, которые являются удобными прекурсорами для создания электрокатализаторов в топливных элементах [5]. Например, показано [6], что ряд катализаторов, синтезированных из биметаллических соединений платины, обладает преимуществами по сравнению с коммерческим катализатором для водород-воздушных топливных элементов.

Сведения о влиянии геометрии NHC на строение комплексов на их основе крайне малочисленны. Эффект объема заместителя при атоме азота в NHC на строение и состав полученных карбеновых комплексов был проиллюстрирован на примере комплексов карбонила осмия [7]. В работе [8] указывается невозможность получения бискарбеновых комплексов кобальта в случае пространственно затрудненных карбенов (Mes_2Im , Dipp_2Im), в то время как такие комплексы были получены с использованием карбенов, обладающих меньшим размером заместителей. Также показано [9], что комплексы серебра в зависимости от размера карбенов могут вступать как в реакции переметаллирования, так и участвовать в образовании гетерометаллических соединений Ru-Ag. Однако не только карбены с ареновыми заместителями проявляют реакционную способность, отличную от Me_2Im . В реакции $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с R_2Im трискарбеновый комплекс никеля был получен только для Me_2Im , тогда как для $i\text{-Pr}_2\text{Im}$, $\text{Me}(i\text{-Pr})\text{Im}$ в этой реакции были выделены биядерные комплексы $[(\text{R}_2\text{Im})_2\text{Ni}]_2(\text{COD})$ [10].

Цель и задачи работы. Целью работы является выявление особенностей строения, свойств и реакционной способности комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im).

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) разработать подходы к синтезу комплексов переходных металлов с Me_2Im на примере халькогенидных комплексов железа и никеля;
- 2) установить закономерности термораспада гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами;
- 3) разработать подходы к синтезу гетерометаллических платиносодержащих комплексов с Me_2Im – предшественников гетерогенных катализаторов;
- 4) выявить сходства и различия в химических свойствах карбеновых и фосфиновых комплексов сходного строения.

Научная новизна. Разработаны подходы к получению комплексов железа(II) с Me_2Im . Показано влияние условий проведения синтеза на структуру получающихся комплексов. Впервые выявлены сходства и различия в строении и свойствах комплексов с Me_2Im и пространственно затрудненным карбеном Me_3Im на примере комплексов Ni(II) сходного строения. Показано преимущество комплексов с Me_2Im для получения неорганических составов в сравнении с комплексами, содержащими пространственно затрудненный карбен. Установлены закономерности термораспада гетерометаллических комплексов с ННС и впервые определен интервал температур отщепления Me_2Im . Выявлены различия в реакционной способности фосфинового комплекса Pt(0) и карбенового комплекса Pt(0) сходного строения. Синтезированы гетерометаллические комплексы Pt(0), впервые получен триметаллический комплекс Pt-Sn-Mo. Всего получено и охарактеризовано 36 новых комплексов с N-гетероциклическим карбеном.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты исследования дополняют и расширяют представления об особенностях строения и свойствах комплексов переходных металлов с Me_2Im . Полученные гетерометаллические комплексы могут быть использованы в качестве предшественников неорганических составов, в том числе и для электрокатализаторов окисления спиртов.

Методология и методы исследования. Все манипуляции, связанные с синтезом, выделением и идентификацией соединений проводили в инертной атмосфере аргона по модифицированной технике Шленка с использованием абсолютированных растворителей.

Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Скабицким И.В. Спектральные ЯМР исследования проведены [д.х.н. Сахаровым С.Г.], к.х.н. Скабицким И.В. Исследования методом ТГА-ДСК выполнены к.х.н. Симоненко Н.П. Автором выполнен весь объем синтетических и ИК-спектральных исследований. Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) оригинальные методики получения, структурные и спектральные данные 36 комплексов переходных металлов с ННС;
- 2) сравнительный анализ строения и свойств комплексов с Me_2Im и пространственно затрудненным карбеном Me_3Im на примере комплексов никеля сходного строения;
- 3) закономерности термораспада ряда гетерометаллических комплексов с ННС, в том числе интервал отщепления Me_2Im и преимущества комплексов с Me_2Im по сравнению с комплексами с пространственно затрудненным карбеном Me_3Im , для получения гетерометаллических составов;
- 4) сравнительный анализ реакционной способности карбеновых и фосфиновых комплексов сходного строения на примере комплексов железа и платины.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Результаты исследований были представлены на 8 конференциях: VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2016), VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), The Russian cluster of conferences on inorganic chemistry «InorgChem 2018» (Astrakhan, Russia, 2018), IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019), 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII) (Helsinki, Finland, 2019), X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2020), XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, Россия, 2020), XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2021).

Личный вклад автора заключается в постановке и осуществлении всех методик и способов синтеза; в непосредственном получении ИК-спектральных данных об исследуемых веществах; в получении монокристаллов синтезированных комплексов; в анализе, интерпретации и обобщении результатов представленной работы.

Публикация по теме исследования. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных и российских научных журналах из списка ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и 8 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Благодарности.

Диссертационная работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90199.

Помимо соавторов опубликованных работ автор выражает благодарность:

Шаповалову С.С. за руководство;

Скабицкому И.В. за проведение РСА и ЯМР исследований, квантово-химических расчетов, а также неоценимую помощь в подготовке текста диссертации;

Пасынскому А.А., создателю лаборатории, определившего стиль и направление ее исследовательской деятельности, принявшего автора в коллектив;

Козерожец И.В. за ценную моральную поддержку;

Колосу А.В. лично и всему коллективу лаборатории химии обменных кластеров за помощь в работе и поддержку;

Семье, близким и друзьям за веру в способности автора, вдохновение и мотивацию на пути к завершению работы, особенно отцу, Тихонову Геннадию Викторовичу – первому читателю диссертации, за ценные комментарии и правки.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Карбены: виды, история исследования и строение

Карбены представляют собой нейтральные соединения двухвалентного углерода с двумя несвязанными электронами. Свободные карбены нестабильны по своей природе и часто выступают в качестве высоко реакционноспособных промежуточных продуктов в ряде органических превращений, как, например, циклопропанирование [11].

В середине 60-х годов Э.О. Фишеру [12] удалось получить первые стабильные карбеновые комплексы вольфрама, продемонстрировав способность переходного металла эффективно стабилизировать формально электронодефицитные органические фрагменты. Комплексы были получены путем нуклеофильного присоединения RLi ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) к карбонилу вольфрама с образованием солей $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{O}]^-\text{Li}^+$ и их последующим метилированием до нейтральных продуктов состава $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{OMe}$ (рисунок 1.1). Эти комплексы стали родоначальниками нового класса металлорганических соединений – комплексов с карбенами Фишера: в них пара электронов ненасыщенного атома углерода стабилизирована делокализацией неподеленной электронной пары гетероатома в α -положении и, как следствие, локализована на одной орбитали (синглетный карбен). Двойная связь с металлом образуется за счет донирования этой электронной пары на свободную σ -орбиталь металла и подачи электронной плотности по π -связи с заполненной орбитали металла обратного донирования на вакантную p -орбиталь карбена. Характерными особенностями комплексов Фишера является электрофильный характер карбенового атома углерода, π -акцепторные лиганды в координационной сфере металла и наличие гетероатома в α -положении к двойной связи. Перечисленные особенности обуславливают требования к металлоцентру, которым, как правило, выступает атом металла 6-8 группы в низких степенях окисления.

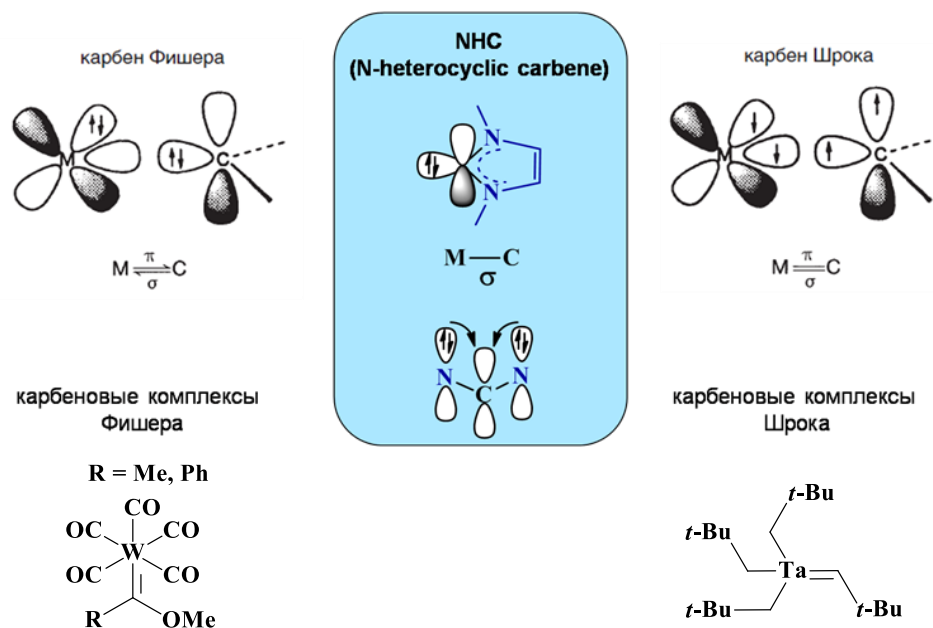


Рисунок 1.1. Карбены и карбеновые комплексы.

Несколько позже, в 1974 г., Р.Р. Широком [13] было обнаружено, что α -элиминирование неопентана в интермедиате $[(t\text{-BuCH}_2)_5\text{Ta}]$ ведет к образованию карбенового комплекса нового типа $(t\text{-BuCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CH}t\text{-Bu}$. В отличие от карбеновых комплексов Фишера в карбеновых комплексах Широка координированный атом углерода обладает выраженным нуклеофильным характером. Комплексы Широка обычно характерны для ранних переходных металлов в высоких степенях окисления, стабилизированных сильнодонорными лигандами. Сам же карбен Широка представляет собой триплетный карбен, в котором два электрона локализованы на двух разных орбиталях (рисунок 1.1).

Несмотря на предпринимаемые попытки, выделение и однозначная характеристика некоординированного карбена не были реализованы до новаторских исследований конца 1980-х – начала 1990-х годов. Первый свободный карбен λ_3 -фосфинокарбен, стабилизированный соседними гетероатомами, фосфором и кремнием, был выделен в 1988 г. в группе Г. Бертрана [14]. Три года спустя научная группа Э.Дж. Ардуенго III [15] сообщила о выделении первого кристаллического N-гетероциклического карбена (NHC), полученного депротонированием имидазолиевой соли. Было показано, что карбеновый углерод в выделенном 1,3-ди(адамантил)имидазол-2-илидене (Ad_2Im) входит в состав гетероцикла и стабилизирован объемными заместителями при атомах азота. σ -Акцепторные π -донорные атомы азота, стабилизируют эту структуру как индуктивно, снижая энергию занятой σ -орбитали, так и мезомерно, увеличивая электронную плотность на вакантной p_π -орбитали атома углерода карбенового лиганда [16].

Выделение NHC в свободном виде дало мощный толчок к развитию химии этих соединений. С тех пор как группа Херрманна [17] в 1995 г. впервые показала возможность

эффективного применения NHC комплексов переходных металлов в гомогенном катализе, получение карбеновых комплексов переходных металлов стало важной научной задачей.

1.2 Основные подходы к синтезу комплексов переходных металлов с Me₂Im

1) Переметаллирование карбеновых комплексов одновалентного серебра или одновалентной меди

Переметаллирование карбеновых комплексов серебра(I) является широко применяемой стратегией синтеза в отношении NHC-комплексов поздних переходных металлов [18]. Обычно карбеновый комплекс серебра образуется при взаимодействии имидазолиевой соли с Ag₂O, а далее без выделения вводится в реакции с комплексом металла. С помощью такого подхода были получены карбеновые комплексы молибдена [19], железа [20], рутения [21], [22], золота [23], [24].

Для комплексов иридия было установлено, что строение карбенового комплекса серебра влияет на строение конечного карбенового комплекса (схема 1.1) [25].

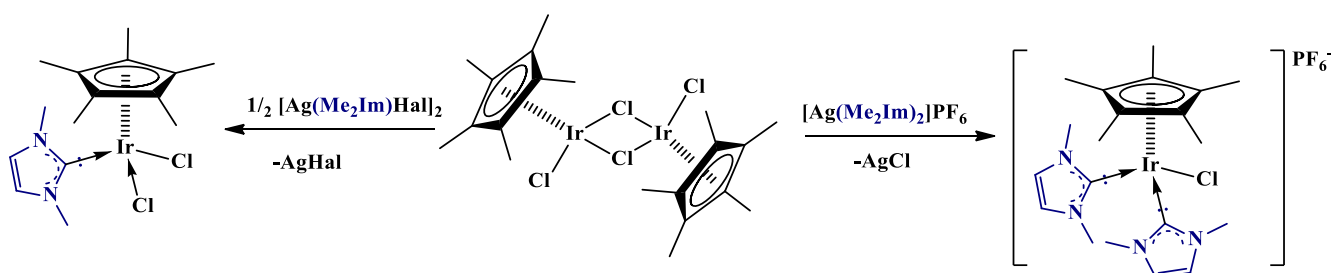


Схема 1.1. Получение карбеновых комплексов иридия с помощью переметаллирования.

Для ряда карбеновых комплексов золота было проведено сравнение способов получения, в результате которого установлено, что переметаллирование серебряных комплексов более эффективный метод получения, чем генерация карбена *in situ* из имидазолиевой соли с помощью основания [26].

Недостатком перереметаллирования является нерастворимость ряда исходных карбеновых комплексов с Me₂Im в органических растворителях. Этот подход может быть применим в редких случаях – если возможно провести гетерофазный синтез.

2) Окислительное замещение имидазолиевой солью

При окислительном замещении к металлоцентру координируется не только карбеновый лиганд, но также и нуклеофил, который выступал противоионом к имидазолию. При этом в исходном соединении необходимо иметь уходящий лиганд, который свяжет протон имидазолия.

Также возможно присоединение атома водорода имидазолия к металлу, в результате чего получается гидридный комплекс. Такой комплекс, содержащий помимо гидрода пинцерный лиганд, карбен и координированный нуклеофил (хлор, тозилат), был получен из полусэндвичевого комплекса рутения (схема 1.2) [27].

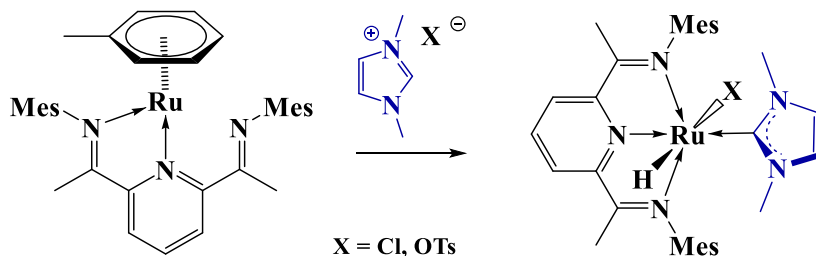


Схема 1.2. Образование монокарбенового пинцерного комплекса рутения.

Использование имидазолиевой соли с некоординирующим противоионом возможно при добавлении в реакционную смесь дополнительных реагентов, содержащих нуклеофил, что было показано для широкого ряда комплексов родия [28]. Круг таких нуклеофилов достаточно разнообразен: это галогениды (хлорид-анион, бромид-анион, иодид-анион), тиоцианат, селеноцианат, изоцианат, азид (схема 1.3).

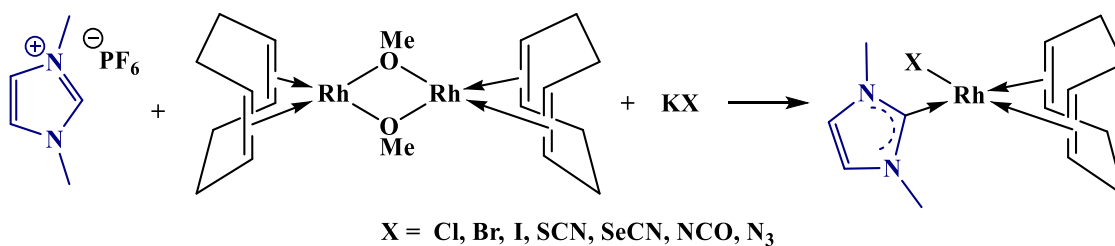


Схема 1.3. Образование монокарбенового комплекса родия.

Для получения комплекса $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^+$ из тетрафосфинового комплекса никеля была использована соль $[\text{Me}_2\text{ImCl}]\text{BF}_4$, содержащая катион 1,3-диметил-2-хлоримидазолий (схема 1.4) [29].

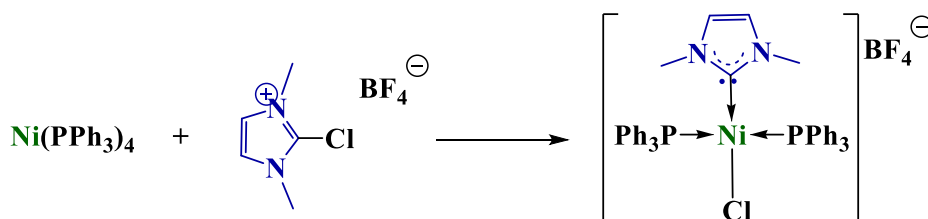


Схема 1.4. Образование монокарбенового комплекса никеля.

3) Прямой метод синтеза из свободного карбена

Карбеновые комплексы, полученные взаимодействием со свободным карбеном, могут быть продуктами разных типов реакций: присоединения [30] и замещения различных лигандов, например, фосфинов [31]. Так, карбеновый комплекс титана был получен присоединением 1,3-диметилимидазол-2-илидена к дибензолтитану (схема 1.5) [32].

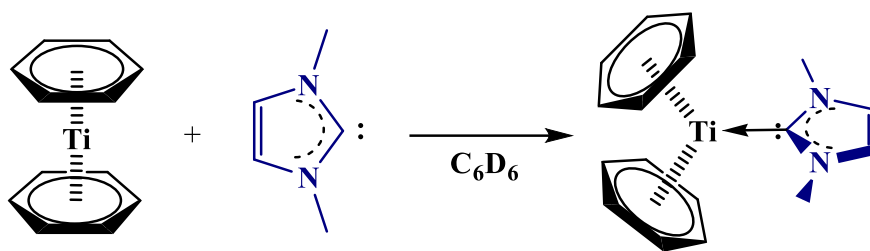


Схема 1.5. Образование монокарбенового комплекса титана присоединением свободного карбена.

Также нуклеофильный характер карбена не только обеспечивает протекание реакций замещения в координационной сфере металла, но и взаимодействие с электрофилами. Так, для получения борил-содержащего комплекса родия с Me_2Im в реакцию было добавлено два эквивалента карбена: один для введения в структуру, второй – для связывания HCl (схема 1.6) [33].

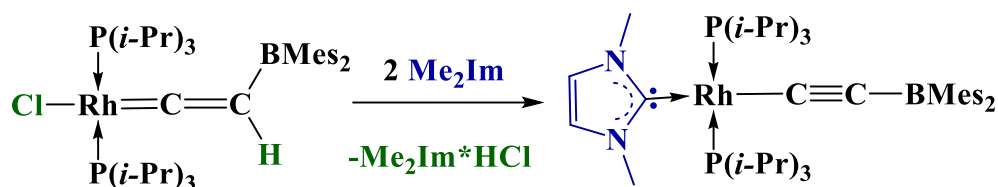


Схема 1.6. Образование монокарбенового комплекса родия.

Крайняя неустойчивость свободного 1,3-диметилимидазолий-2-илидена на воздухе (работа с ним возможна только в перчаточном боксе) – одна из причин, по которой химия Me_2Im менее развита в сравнении с химией карбенов с пространственно затрудненными заместителями (мезитил, адамантил и т.д.).

Решением проблемы хранения свободного карбена можно считать подходы, предусматривающие непосредственную генерацию карбена в реакционной смеси.

4) Генерация карбена *in situ* с помощью имидазолиевой соли и основания

Самыми распространенными предшественниками Me_2Im являются соли диметиимидазолия. Для генерации свободного карбена имидазолиевую соль депротонируют с помощью основания в апротонном растворителе. Во избежание получения потенциально стабильных аддуктов щелочных металлов и карбена калийные основания обычно предпочитают их литиевым аналогам. Хотя этот подход достаточно разносторонний, чувствительность многих функциональных групп к основным условиям накладывает некоторые ограничения.

В основном, такой подход используется для проведения реакций замещения фосфинового лиганда (основание KH [34], KHMDS [35]), карбонильной группы (основания $t\text{-BuOK}$ [36], [37], [38], [39], $t\text{-BuONa}$, [40]). Иногда для замещения карбонильной группы требуется дополнительное облучение (основание KHMDS , [41]).

Также генерация карбена *in situ* применяется для присоединения свободного карбена к димерному комплексу с последующим образованием моноядерного карбенового комплекса (основание *t*-BuOLi [42]). Иногда для генерации карбена используют комбинацию оснований, одно из которых добавляется в каталитических количествах (основание NaH, кат. *t*-BuOK, [43]).

Замещение координированного ацетонитрила в монокарбеновом комплексе может использоваться для способ получения бискарбеновых комплексов с различными карбенами в составе (схема 1.7) (*n*-BuLi) [44]).

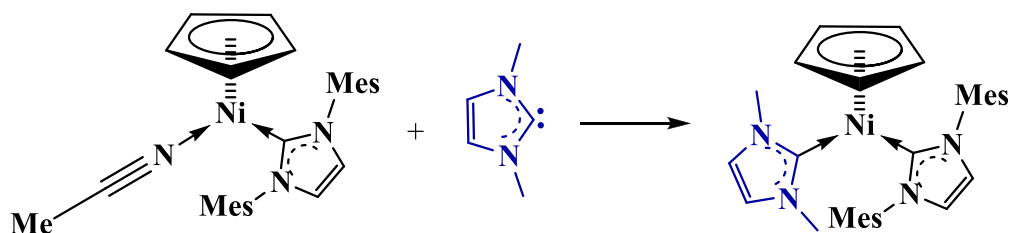


Схема 1.7. Введение карбенового лиганда путем замещения ацетонитрила при атоме никеля.

В случае замещения атома хлора, координированного к металлоцентру, образуется катионный комплекс. Хлорид-анион на внешней сфере может быть замещен на некоординирующий анион (схема 1.8) [45] или может участвовать в образовании комплексного аниона (Na₂CO₃, [46]).

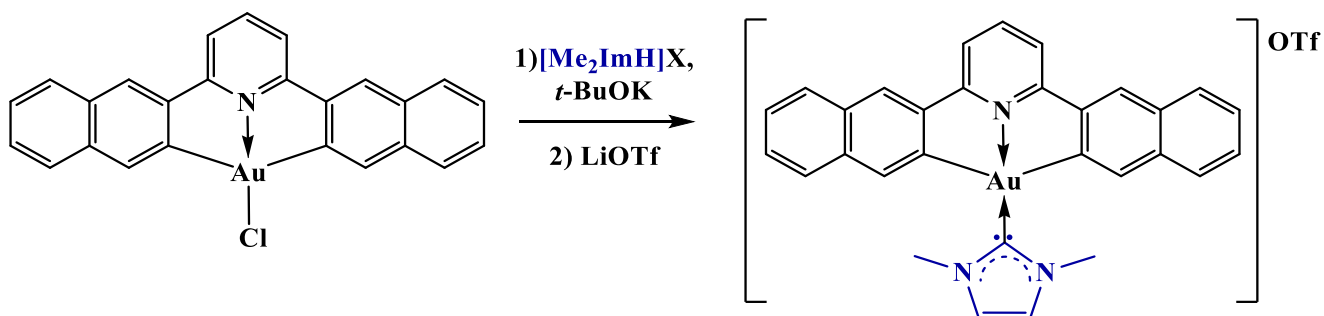


Схема 1.8. Введение карбенового лиганда путем замещения атома хлора при атоме золота.

Использование Cs₂CO₃ для связывания HCl также позволяет устранить конкуренцию между анионами. В этом случае противоионом карбенового комплекса выступает анион имидазолиевой соли (схема 1.9) [47].

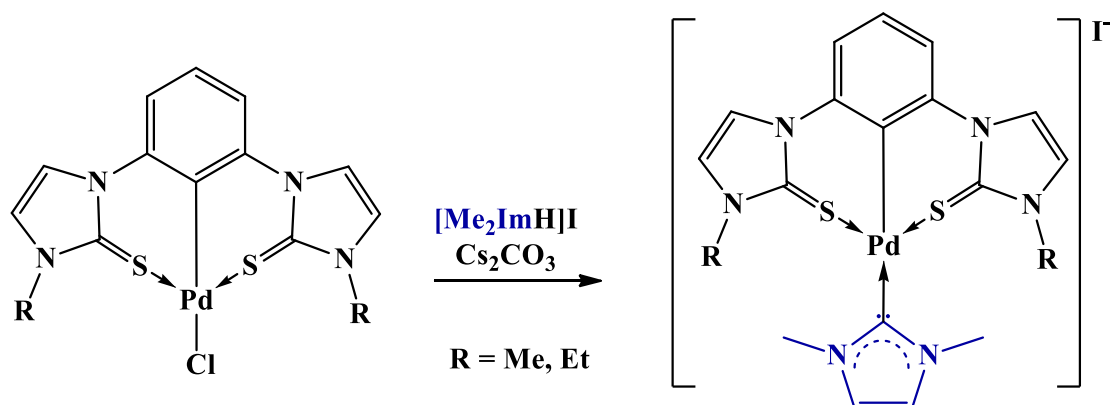


Схема 1.9. Введение карбенового лиганда путем замещения атома хлора при атоме палладия.

Отсутствие необходимости выделения свободного карбена также может являться недостатком, т.к. в реакционной смеси остаются реакционноспособные частицы. Так, при взаимодействии карбенов, полученных *in situ*, с карбонилем марганца помимо продуктов реакции замещения CO карбеном были выделены мооядерные карбеновые комплексы $(\text{NHC})\text{M}(\text{CO})_4\text{Hal}$. В случае реакций с додекакарбонилем рения были получены только мооядерные комплексы, содержащие координированный галоген. Авторы предполагают, что атака галогенид-аниона приводит к расщеплению связи металл-металл, после чего становится возможна координация свободного карбена [48].

5) *Прямой метод синтеза из предшественника металла, содержащего «внутреннее» основание, и предшественника карбена*

Недостатком предыдущего способа получения является необходимость введения в реакционную смесь основания. Однако без внешнего основания можно обойтись, если исходный комплекс содержит так называемое «внутреннее» основание. Например, в реакциях получения карбеновых комплексов родия и иридия, эту роль выполняли этокси- мостиковые группы исходных комплексов (схема 1.10) [49].

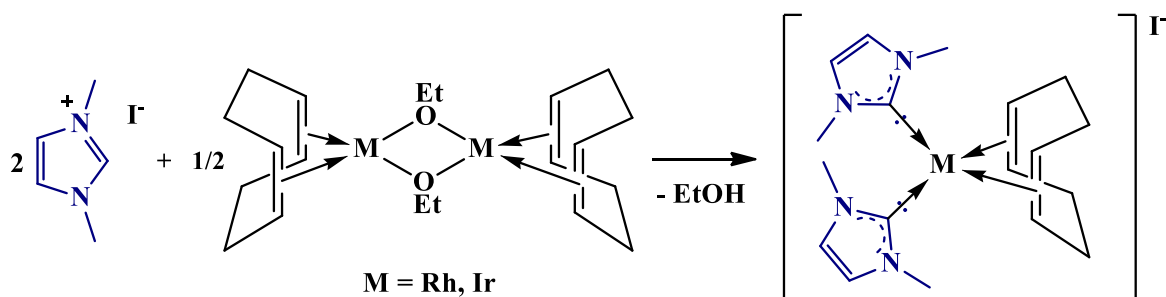


Схема 1.10. Образование бискарбенового комплекса родия (иридия).

К этому методу можно отнести получение карбеновых комплексов из ацетатов под действием имидазолиевых солей. Например, в результате реакции безводного ацетата никеля с 1,3-диметилимидазолий иодидом получается бискарбеновый комплекс никеля с двумя координированными атомами иода [50], [51].

Стоит отметить, что выбор аниона имидазолиевой соли влияет на геометрию карбенового комплекса. Так, реакция ацетата ртути и $[\text{Me}_2\text{ImH}]\text{Cl}$ привела к получению комплекса, геометрия которого близка к тетраэдрической. При смене хлорид-анионов на перхлорат-анионы была получена плоскоквадратная структура бискарбенового комплекса ртути [52].

Данный подход не может быть использован в широком кругу случаев из-за требований к предшественнику металла, связанных с наличием «внутреннего» основания.

б) Генерация карбена *in situ* из имидазолий-2-карбоксилата

Проблему необходимости депротонирования имидазолий катиона можно решать сменой предшественника карбена. Использование имидазолий-2-карбоксилата позволяет избежать лишних реагентов, т.к. свободный карбен генерируется при термическом декарбоксилировании этого цвиттер-иона [53].

С помощью этого подхода были получены гетеролигандные комплексы меди. Так, при взаимодействии 1,3-диметилимидазолий-2-карбоксилата (Me_2ImCO_2) с ацетонитрильным комплексом меди(I) в присутствии тридентатного серосодержащего лиганда-крауна был получен катионный комплекс, содержащий один карбеновый лиганд и краун (схема 1.11) [54].

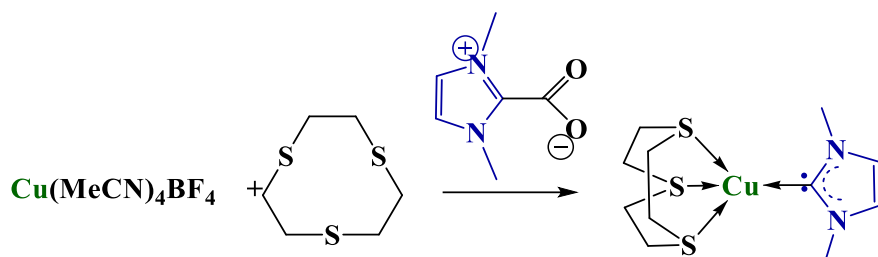


Схема 1.11. Образование монокарбенового комплекса меди(I).

Возможность варьирования количества Me_2ImCO_2 позволяет целенаправленно получать комплексы с разным соотношением $\text{NHC} : \text{Cu}$, тогда как использование синтетической схемы с другим предшественником карбена приводит к получению смеси продуктов (схема 1.12) [55]. Изменение соотношения реагентов и времени синтеза при использовании Me_2ImCO_2 позволили получить моно- или ди-карбеновые порфириновые комплексы родия [56].

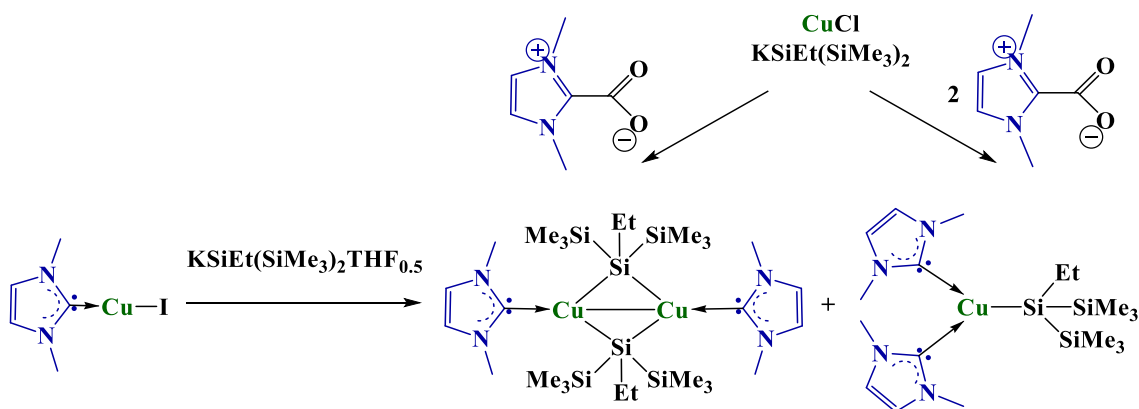


Схема 1.12. Получение бискарбеновых комплексов меди.

Отсутствие посторонних химических реагентов, которые могут повлечь за собой нежелательные побочные реакции, делает использование этого предшественника преимущественным по сравнению с другими прекурсорами карбенового лиганда. Ограничением может быть чувствительность исходных реагентов по отношению к углекислому газу.

7) *Прямой метод синтеза из предшественника металла и предшественника карбена*

В 1968 году К. Офеле [57] описал способ получения монокарбенового комплекса пентакарбонилхрома депротонированием имидазолия анионным металлом при нагревании. Позднее был предложен механизм реакции на примере получения карбенового комплекса молибдоцена [58]. Предположительный механизм включает в себя первоначальную координацию имидазолий-катиона с последующим отщеплением свободного карбена. Облучение реакционной смеси, состоящей из дигидридного комплекса и свободного карбена, приводит к образованию карбенового комплекса и молекулярного водорода (схема 1.13). Однако в некоторых случаях из-за стерических факторов карбеновый комплекс не образуется и при облучении. Из преимуществ этого метода получения стоит отметить возможность получения комплексов с ненасыщенными карбенами.

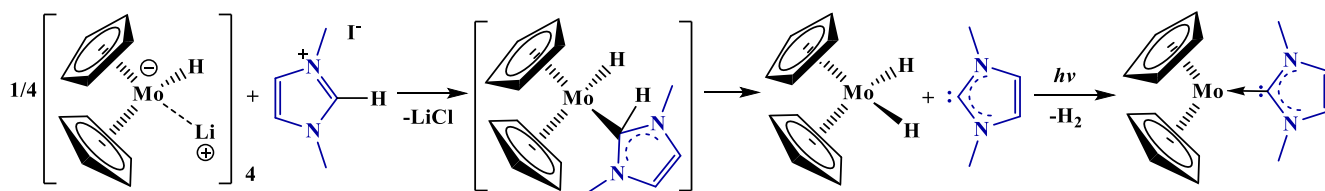


Схема 1.13. Образование монокарбенового комплекса молибдоцена.

8) *Образование NHC в координационной сфере металла*

NHC комплексы могут быть синтезированы посредством реакций нуклеофильного замещения координированных лигандов, т.е. образованием карбена непосредственно в сфере металла без необходимости получения предшественников карбена. Таким способом были синтезированы монокарбеновые комплексы железа [59], моно- и бискарбеновые комплексы золота. Обычно этот метод применяют, используя (изо)цианидные предшественники металлов. Так, карбеновый комплекс золота получается в результате реакции амина с ацетиленовым лигандом прекурсора металла в присутствии триэтиламина (схема 1.14) [60].

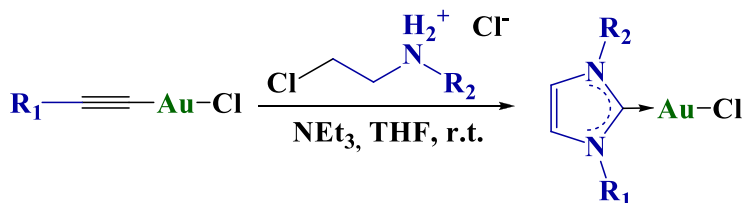


Схема 1.14. Синтез карбенового лиганда в координационной сфере золота(I).

Такой сложный способ получения карбенового комплекса часто используют для построения несимметричных карбенов, а также карбенов со сложными заместителями.

К такому подходу можно отнести модификацию готового комплекса, например, таким образом были получены рениевые комплексы с Me_2Im [61]. При взаимодействии $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ с основанием $\text{KSi}(\text{NMe}_3)_2$ происходит изменение координации одного

имидазола: из *N*-координированного лиганда он становится *C*-координированным. Дальнейшая обработка MeOTf приводит к метилированию атома азота, оставшегося без заместителя. Подобное превращение наблюдается и для комплекса рения с двумя имидазолиевыми и одним фосфиновым лигандом [62]. В этом случае продукт имеет состав $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PMe}_3)(\text{VAr}'_4)$ (схема 1.15). В обоих случаях способ координации изменил только один имидазолиевый лиганд.

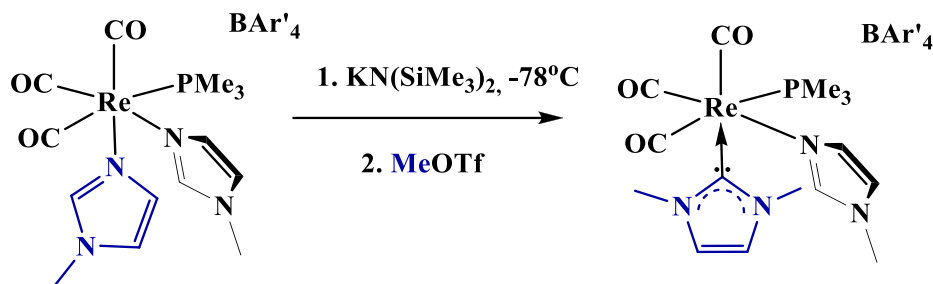


Схема 1.15. Образование монокарбенового комплекса рения путем перекоординации лиганда *N*-MeIm.

На примере комплексов рения и молибдена обнаружено, что препятствием к образованию карбеновых комплексов таким способом может быть внутримолекулярная конденсация депротонированного имидазола с другими лигандами, например, реакция карбена по ароматическому кольцу замещенных бипиридинов. Возможность получения карбенового комплекса зависит от заместителей при атомах азота в имидазолиевом кольце, от металлоцентра и от заместителей в *N,N*-донорном лиганде [63].

Метилирование метилимидазольного лиганда также использовалось для получения карбенового комплекса золота [64].

Представленная классификация способов синтеза карбеновых комплексов переходных металлов разного строения составлена на основе данных о получении комплексов с Me_2Im и не является исчерпывающей для комплексов с другими ННС.

1.3 Влияние синтетических стратегий на изомерию карбеновых комплексов

Для проведения гомогенных каталитических преобразований необходима определенная геометрия катализатора. Поскольку для плоскоквадратных комплексов, содержащих два карбеновых лиганда, возможно получение стереоизомеров, были разработаны способы получения бис-карбеновых комплексов палладия как транс-конфигурации, так и цис-конфигурации. Используя разные исходные соединения и выбирая разные способы введения карбена, можно получить карбеновые комплексы разнообразного состава и строения.

Так, из ацетата палладия реакцией с иодидом имидазолия без внешнего основания был получен цис-комплекс палладия $\text{Pd}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}_2$ [65], который в присутствии MeSLi может быть изомеризован в транс-форму [66]. Однако при изменении условий проведения реакции из тех же реагентов можно напрямую получить и транс-конфигурацию этого комплекса [67]. Цис-конфигурацию комплекса можно получить как напрямую – из хлорида палладия и диметилимидазолий карбоксилата, так и с помощью двухстадийной изомеризации. Кроме того, возможно получение биядерных карбеновых комплексов палладия (схема 1.16).

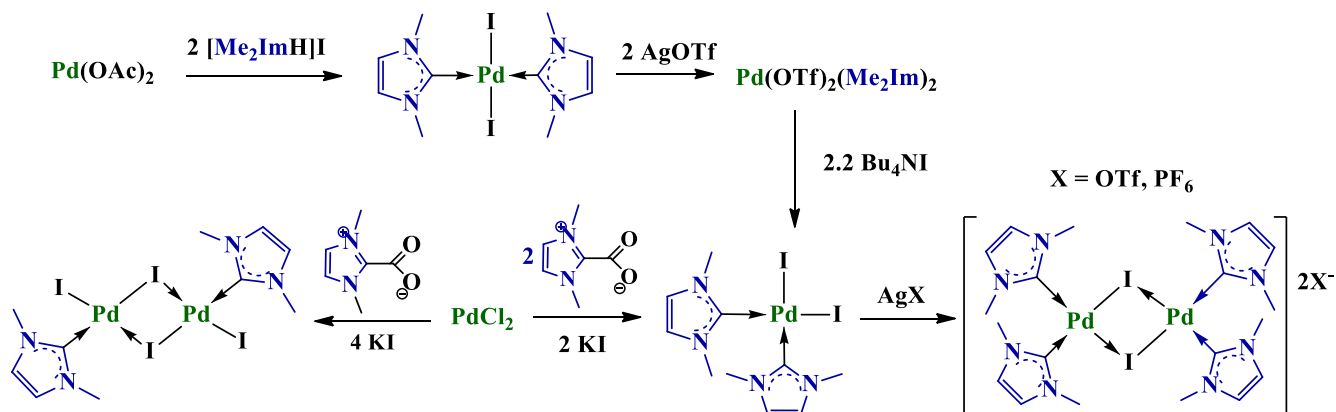


Схема 1.16. Образование поликарбеновых комплексов палладия.

Для получения монокарбеновых комплексов из соединений палладия(II) на первой стадии необходимо ввести *N*-донорный лиганд, и только затем проводить реакцию с иодидом имидазолия [68]. Также монокарбеновые комплексы могут быть получены из хлорида циклооктадиенметилпалладия с помощью взаимодействия со свободным карбеном. Полученный на первой стадии карбеносодержащий димер обрабатывают солью серебра, а освободившаяся вакантная орбиталь используется для координации хелатного *N,N*-, *P,P*-донорный лиганда [69], *N,O*-, *O,O*-, *C,C*-донорный лиганда [70] (схема 1.17).

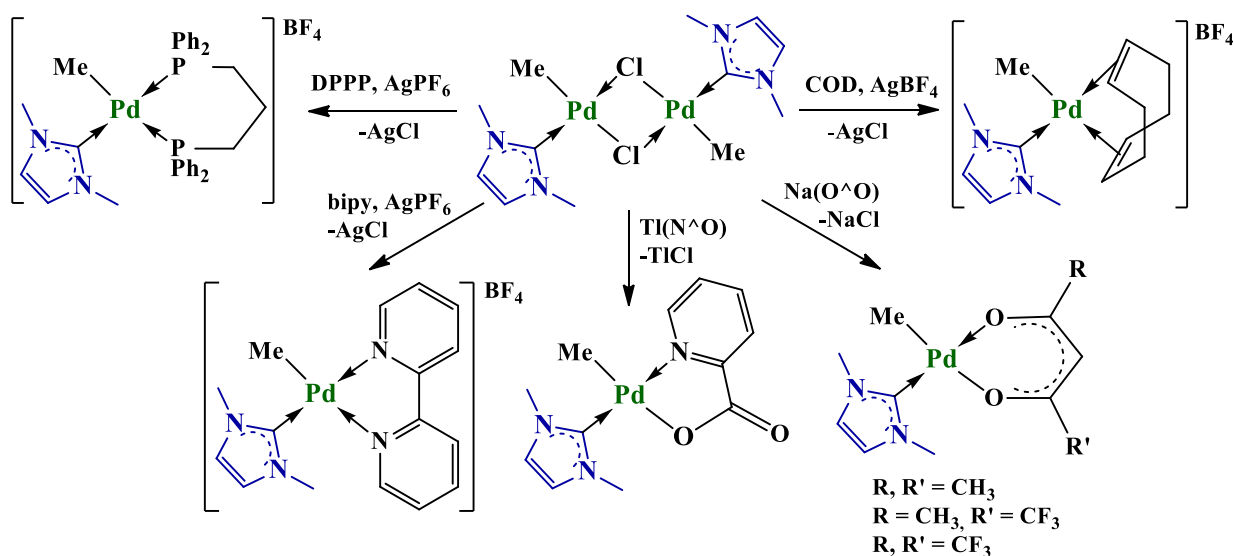


Схема 1.17. Получение монокарбеновых комплексов палладия.

Синтез бискарбеновых комплексов платины, также как и бискарбеновых комплексов палладия, двухстадийный процесс. Для получения транс-бискарбенового продукта на первой стадии вводят две молекулы карбена в исходный комплекс $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$, а на второй стадии добавляют еще один лиганд, обычно это N-донорный лиганд. Соответственно для получения цис-продукта, сначала вводится N-донорный лиганд, а потом карбен (схема 1.18). В обоих случаях для введения карбена используют метод генерации карбена *in situ* с помощью имидазолиевой соли и основания [71].

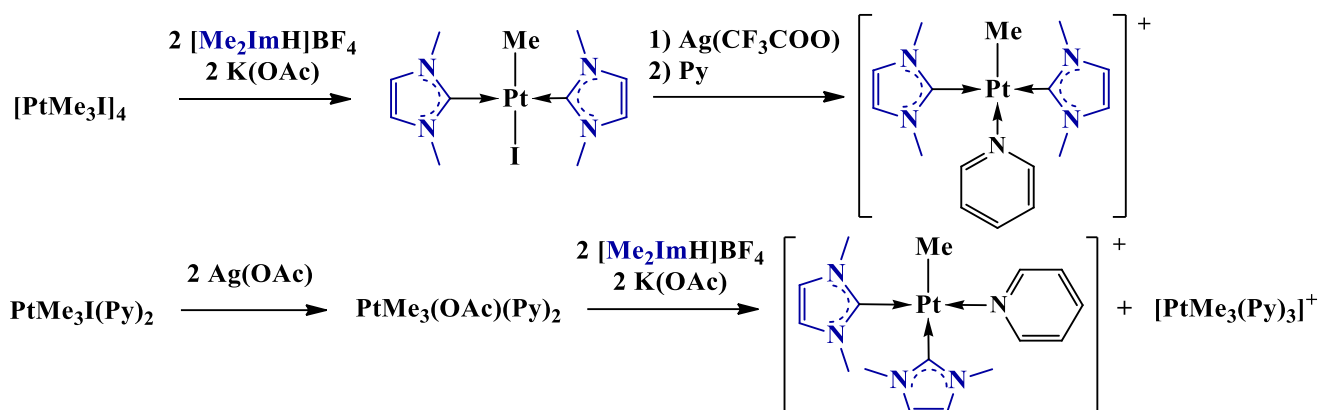


Схема 1.18. Получение бискарбеновых комплексов платины.

Также цис-бискарбеновый плоскоквадратный комплекс платины может быть получен в одну стадию из иодида платины(II) действием диметиимидазолий иодида в присутствии ацетата натрия (схема 1.19) [72].

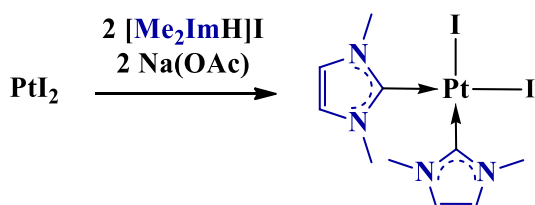


Схема 1.19. Получение бискарбенового комплекса платины в одну стадию.

1.4 Способы получения гетерометаллических карбен-содержащих комплексов

В работе большое внимание уделено возможности получения гетерометаллических комплексов в связи с их возможным применением в гетерогенном катализе. Предполагается, что наличие карбена предотвратит образование карбидов и оксидов при термораспаде предшественников катализаторов по аналогии с фосфиновыми комплексами, исследованными ранее [73]. Способам получения гетерометаллических комплексов с ННС карбенами будет посвящен этот раздел.

1.4.1 Способы получения гетерометаллических комплексов с Me₂Im

По данным Кембриджской структурной базы данных по состоянию на 2021 г. опубликовано около десяти структур гетерометаллических комплексов с малообъемными ННС, причем полученных разными способами. Стоит выделить, несколько глобальных подходов: введение карбена в состав гетерометаллического комплекса, взаимодействие карбенового комплекса с металлофрагментом, сборка из частей – реакция карбенового комплекса, металлофрагмента и соединения, которое может быть линкером между двумя металлофрагментами.

Поскольку работа со свободным Me₂Im требует строгих условий, реакции сформированных гетерометаллических кластеров проводили с карбенами, полученными *in situ*. Так, Fe-Cu кластеры были синтезированы замещением ацетонитрила на карбеновый лиганд, полученный из диметелимидазолий иодида с помощью *t*-BuOK (схема 1.20) [74], [75].

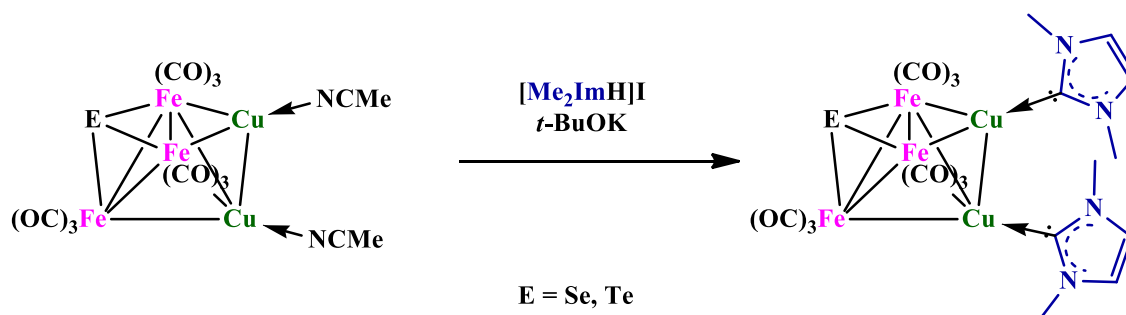


Схема 1.20. Введение Me₂Im в состав сформированного гетерометаллического комплекса.

Гораздо чаще реализуется подход, при котором готовый карбеновый комплекс вступает в реакцию с другим металлокомплексом. Стоит отметить, что при взаимодействии карбенового комплекса переходного металла с соединением непереходного металла образуется связь металл-металл, тогда как для сочетания в одном комплексе двух переходных металлов чаще всего требуется наличие мостиковых лигандов между металлоцентрами.

Взаимодействие с соединением непереходного металла может осуществляться через разные механизмы реакций. Так, для получения карбенового Fe-Ga комплекса использовали присоединение кислоты Льюиса GaCl₃ к карбеновому комплексу железа Fe(MeIm)₂(CO)₃ [76].

А комплекс Fe-Sn был образован при замещении мезитильных групп в карбеновом комплексе $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{Mes})_2$ на Bu_3Sn . Атом водорода от трибутилстаннана образует с мезитилом хороший уходящий лиганд (схема 1.21) [77].

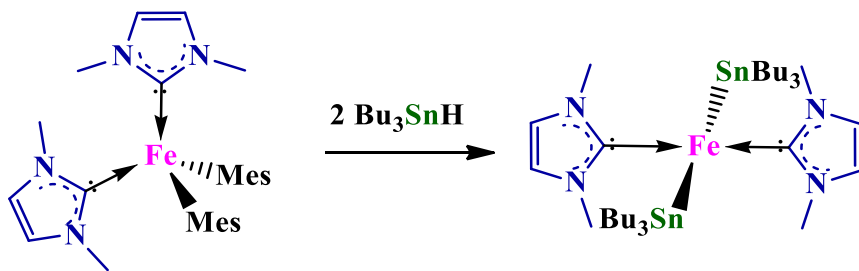


Схема 1.21. Взаимодействие карбенового комплекса железа с Bu_3SnH .

Для получения Ru-Sn комплексов проводили окислительное присоединение замещенных станнанов к трехъядерному комплексу рутения с активированным метилом карбенового лиганда. В реакции этого комплекса с трибутилстаннанаом был получен карбеновый комплекс с соотношением металлов $\text{Ru}:\text{Sn} = 1:1$. Взаимодействие того же исходного соединения с трифенилстаннанаом приводит к получению продуктов присоединения как двух, так и трех молекул Ph_3SnH (схема 1.22). Такое различие в реакционной способности объясняется тем, что группа Bu_3Sn меньше и более основная по сравнению с Ph_3Sn , что обуславливает лучшую способность присоединять следующие молекулы станнана для кластеров с Bu_3Sn . По ходу реакции карбен становился снова монодентатным лигандом за счет присоединения к кластеру не только станиловых групп, но и атомов водорода [78].

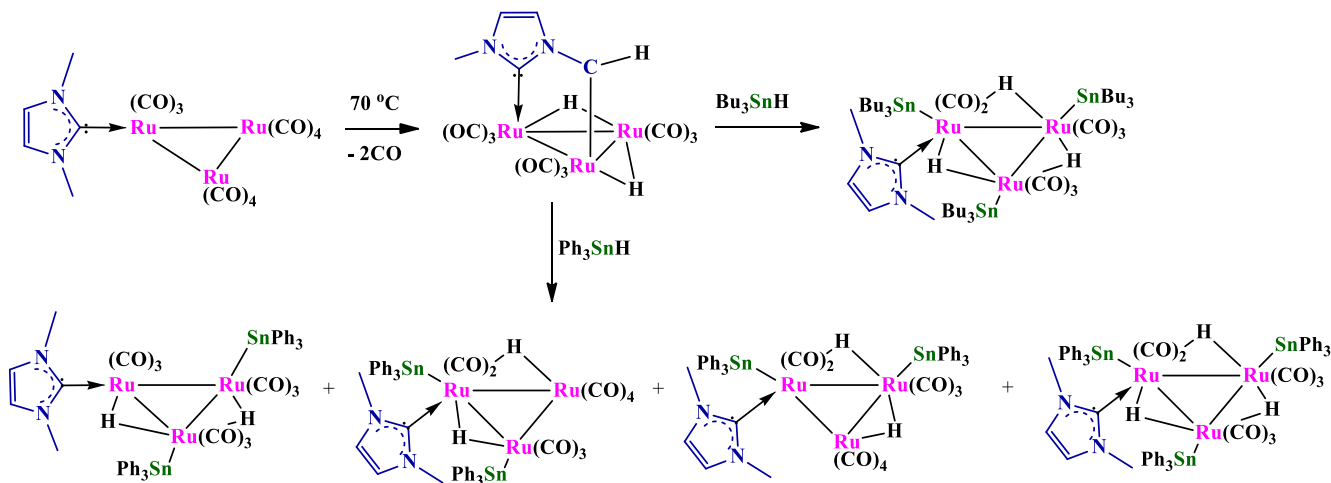


Схема 1.22. Взаимодействие карбенового комплекса рутения с R_3SnH .

Способ получения и строение гетерометаллических комплексов, не содержащих связь металл-металл, сильно зависят от лиганда, образующего связь между металлоцентрами. Так, гетерометаллический комплекс Ru-Au был получен взаимодействием карбенового комплекса золота с рутенийполиином. Введение нового карбенового металлофрагмента не затрагивает металлоцентр полиинового комплекса, т.к. реакция проходит по концевым TMS-группам (схема 1.23) [79].

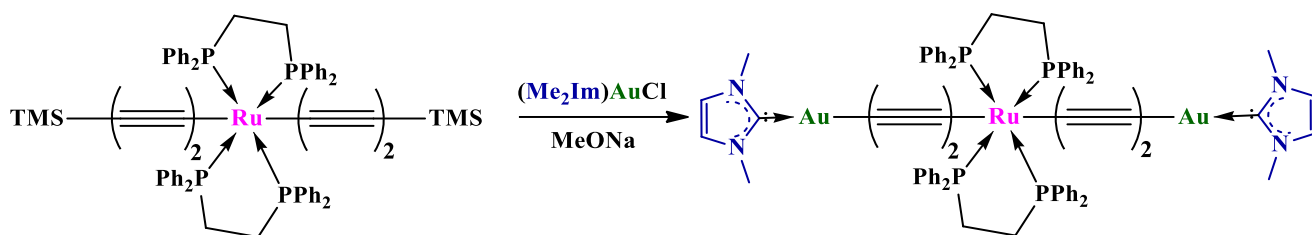


Схема 1.23. Взаимодействие карбенового комплекса золота с комплексом рутения.

Чаще всего мостиковыми лигандами выступают атомы халькогенов, в том числе и кислорода. Карбеновый анионный комплекс $[(PW_9O_{34})_2(WO_2)(Ru(Me_2Im)_2)]^{13-}$, содержащий Ru и W, был получен при взаимодействии полиоксвольфрамата с карбеновым комплексом рутения $Ru(Me_2Im)_4Cl_2$ (схема 1.24). Координация фрагмента $Ru(Me_2Im)_2$ осуществляется через оксо-мостики [80].

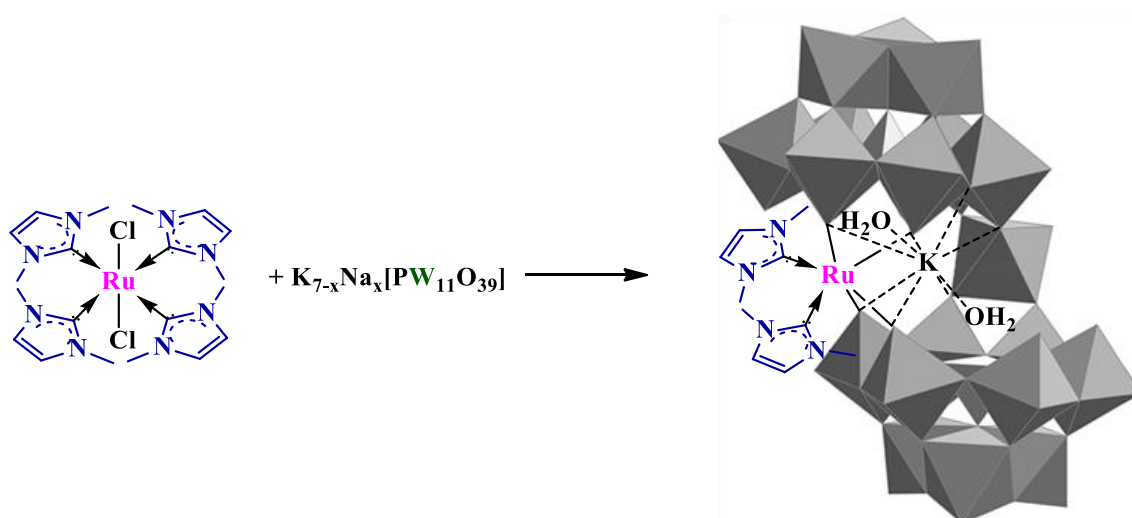


Схема 1.24. Взаимодействие карбенового комплекса рутения с полиоксвольфрамом.

Поскольку халькогенидные мостики могут связывать металлоцентры в полиядерных комплексах за счет донирования неподеленных электронных пар на вакантную орбиталь металла, образование гетерометаллических комплексов может осуществляться за счет взаимодействия карбенового и халькоген-содержащего комплексов. Так, гетерометаллический комплекс Fe-Ni образован при замещении CO дитиолатным комплексом никеля (схема 1.25) [81].

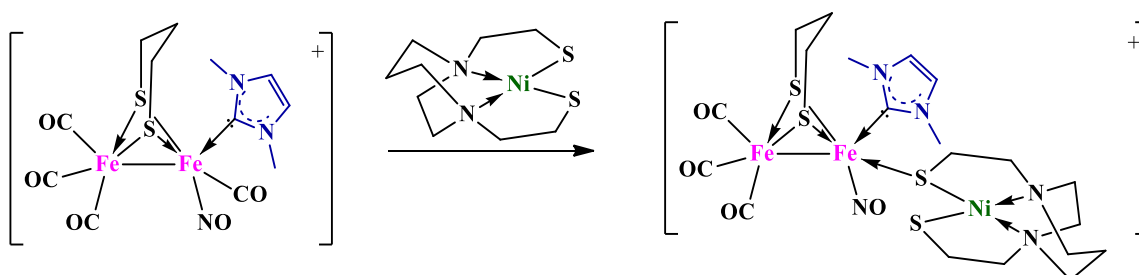


Схема 1.25. Взаимодействие карбенового комплекса железа с халькогенидным комплексом никеля.

Халькогенидный лиганд, выступающий линкером, может вводиться отдельно. Например, для получения восьмиядерного Pd-Ag комплекса с халькогенидными мостиковыми лигандами использовались карбеновые комплексы обоих металлов и халькоген-содержащий лиганд (схема 1.26) [82]. Однако этот метод достаточно сложен, ведь комплекс формируется из многих фрагментов, что порождает вариативность, которая может отражаться на селективности получения целевого продукта и, как следствие, приводит к низким выходам.

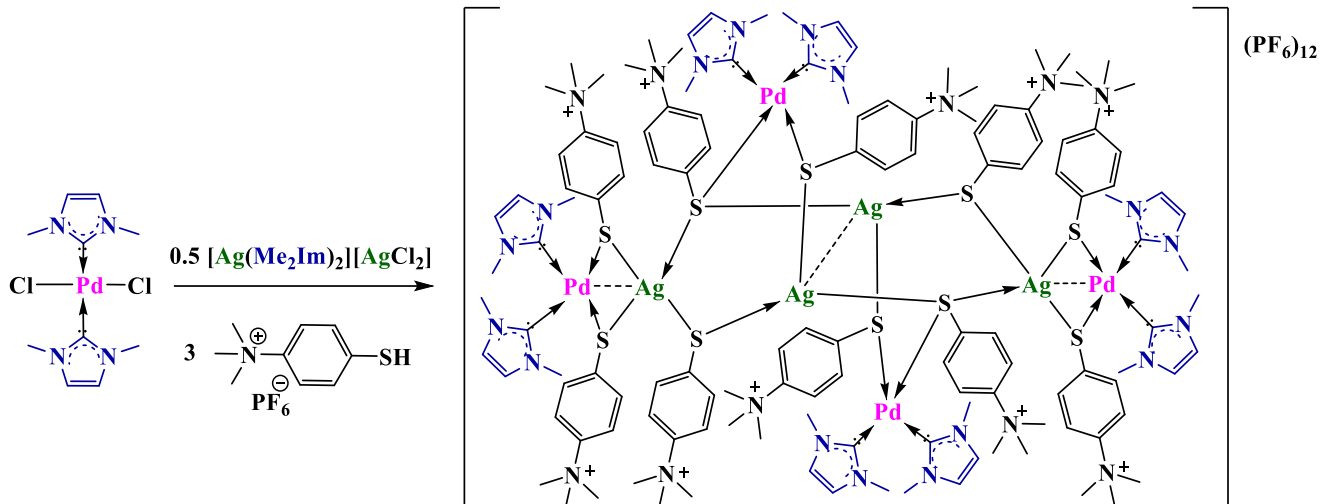


Схема 1.26. Образование карбенового Ag-Pd комплекса с халькогенидными мостиковыми лигандами.

Гетерометаллические комплексы, образованные в результате попыток переметаллирования, часто имеют структуры с довольно экзотическими мостиковыми группами. Например, координация карбенового комплекса (NHC)AgI атомом хрома осуществлялась через атом иода, а также за счет активации алкильной группы (схема 1.27) [83]. Однако стоит отметить, что получение данного комплекса случайно, и целенаправленное образование подобных структур едва ли может быть прогнозируемо.

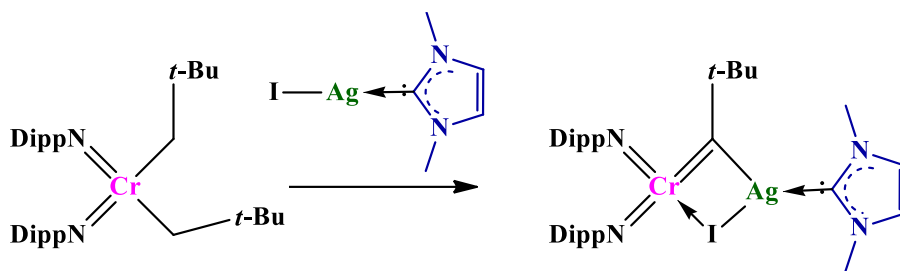


Схема 1.27. Взаимодействие карбенового комплекса серебра с комплексом хрома.

Относительно небольшое количество гетерометаллических комплексов с Me₂Im и ограниченная информация по подходам к их синтезу указывает на малую исследованность и перспективность изучения тематики. Для получения более широких знаний о синтезе, особенностях формирования и строения карбеновых гетерометаллических комплексов можно проанализировать круг гетерометаллических комплексов с NHC лигандами, производными имидазол-2-илидена.

Все гетерометаллические комплексы с R_2Im можно разделить на две части: комплексы, содержащие связь металл-металл, и комплексы, в которых металлоцентры связаны друг с другом с помощью мостиковых лигандов. В следующих разделах будут отдельно рассмотрены способы синтеза карбеновых комплексов этих типов с учетом этой особенности строения.

1.4.2 Способы получения карбеновых гетерометаллических комплексов со связью металл-металл

1) Введение карбена в гетерометаллический комплекс

Введение карбенового лиганда в уже сформированный гетерометаллический комплекс используется редко. Например, в результате исследования замещения циклооктадиенового лиганда в комплексе Ta-Ni было выяснено, что к атому никеля может координироваться только один карбеновый лиганд с пространственно затрудненными заместителями при атомах азота имидазолиевого кольца (схема 1.28). Возникающий на атоме никеля дефицит электронов компенсирует переход одного из хлоров в мостиковое положение между двумя металлоцентрами [84].

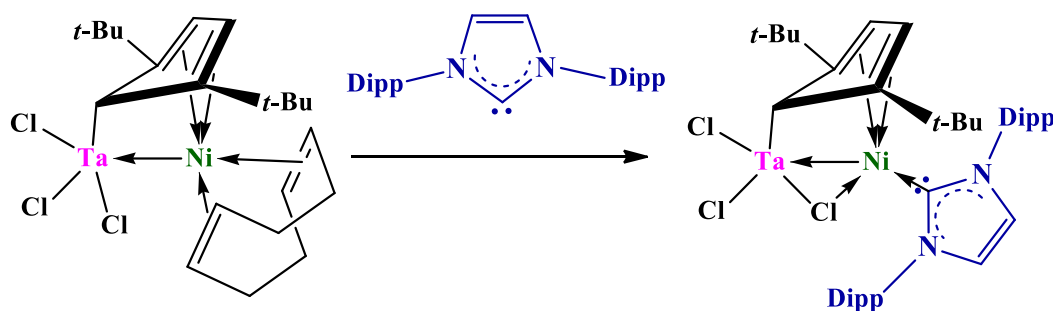


Схема 1.28. Введение карбена в комплекс Ta-Ni.

Заместители при атомах азота в имидазолиевом кольце оказывают влияние на структуры комплексов Pt-Sn, полученных таким же замещением COD на свободный карбен. Гетерометаллический комплекс с $t-Bu_2Im$ димеризуется за счет образования двух гидридных мостиков, тогда как комплекс с $Dipp_2Im$ существует в мономерном виде [85].

К этому же методу получения можно отнести и взаимодействие гетерометаллических комплексов с карбеном, генерированным *in situ*. Такой подход был реализован для комплексов Fe-Cu, где к атому меди координирован карбен, полученный из имидазолиевой соли действием основания NaH [86].

2) Взаимодействие кислот Льюиса с карбеновыми комплексами

Гетерометаллические комплексы, содержащие Ga, In, Zn, были получены взаимодействием электрофильного карбенового комплекса рутения, содержащего гидридный лиганд, с соответствующими кислотами Льюиса. Несмотря на общую синтетическую схему, продукты реакций имеют разное строение (схема 1.29). После присоединения InMe_3 происходит перенос двух метильных групп на атом рутения с последующим отщеплением одной молекулы метана. В случае реакции с GaMe_3 также происходит отщепление метана, а также наблюдается перенос карбенового лиганда с атома рутения на галлий [87]. Реакция с диалкилами цинка приводит к присоединению частицы ZnR_2 и последующему отщеплению соответствующего алкана [88], [89].

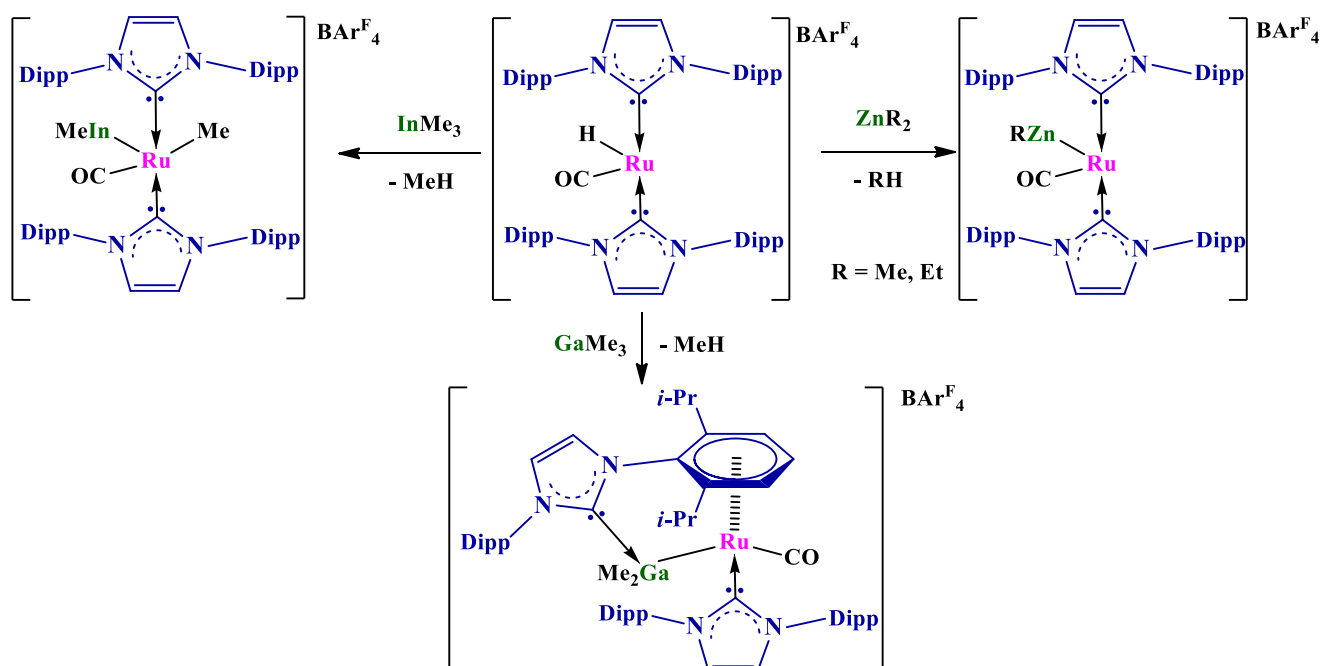


Схема 1.29. Взаимодействие кислот Льюиса с бискарбеновым комплексом рутения.

Реакция нейтрального карбенового комплекса рутения с диметилцинком также приводит к гетерометаллическому комплексу со связью Ru-Zn. Однако в ходе реакции помимо формирования молекулы метана происходит активация метила одного из заместителей карбенового лиганда с образованием металлоцикла (схема 1.30) [88].

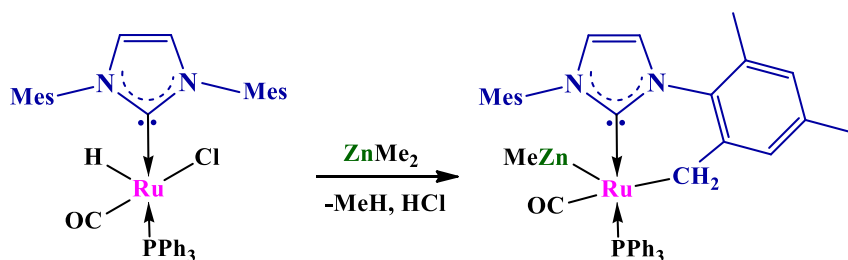


Схема 1.30. Взаимодействие кислот Льюиса с бискарбеновым комплексом рутения.

3) Образование гетерометаллических комплексов за счет карбеновых полиидентатных лигандов

Использование полиидентатных лигандов позволяет получать комплексы, содержащие металлоциклы. Чаще всего полиидентатность лиганда формируется за счет введения *N*-донорных фрагментов на место заместителей при атомах азота имидазолиевого цикла. Например, хиральный полимер Ag-Au был получен из карбенового комплекса золота $(R_2Im)_2Au^+$, где $R = Py$; увеличение R на одну метиленовую группу существенно влияет на структуру продукта той же реакции: в результате был выделен трехъядерный комплекс Ag_2Au (схема 1.31) [90]. Ряд димеров и полимеров Au-Ag был получен при варьировании заместителей в имидазолиевом кольце и лиганда, дополняющего координационную сферу атомов серебра [91]. Также и комплексы Au-Cu были получены на основе комплексов золота с модифицированными *N*-донорными фрагментами карбенами [92].

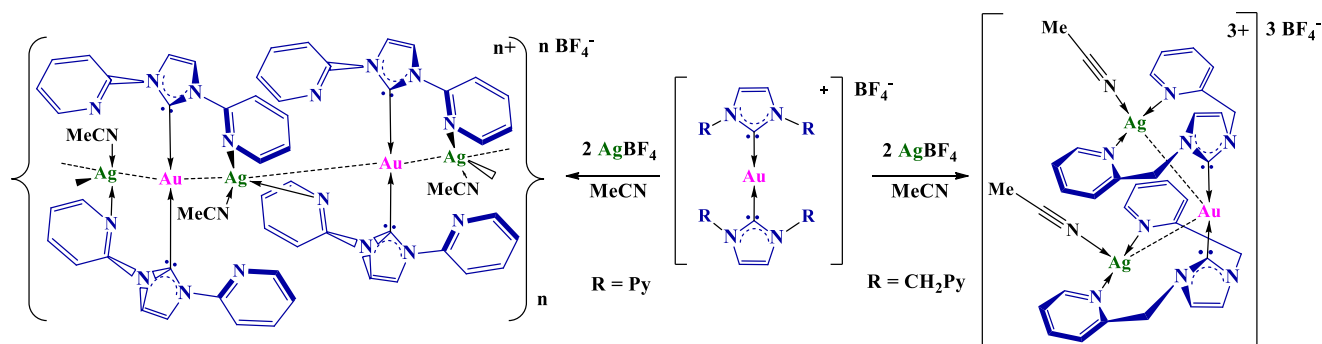


Схема 1.31. Образование комплекса Au-Ag за счет полиидентатных карбеновых лигандов.

В исходном комплексе могут быть реализованы все координационные возможности лиганда, однако при взаимодействии со вторым реагентом может произойти перекоординация лиганда, позволяющая получить гетерометаллический продукт. Например, в реакции димерного комплекса палладия с иодидом меди происходит перекоординирование *N*-заместителя от атомов палладия к атомам меди, а палладиевые металлоцентры оказываются связаны иодидным мостиком (схема 1.32) [93].

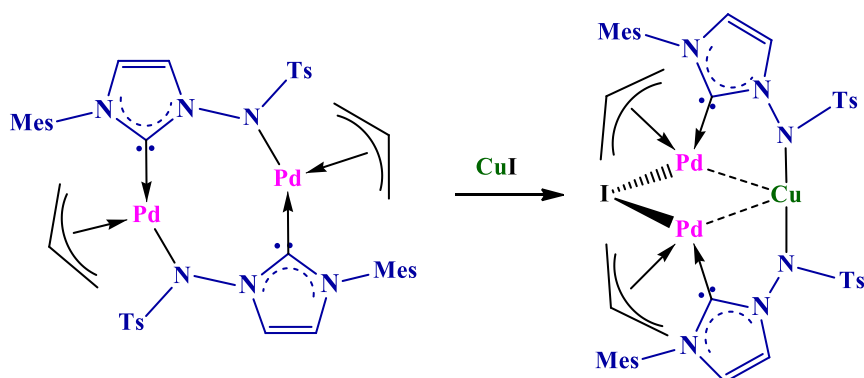


Схема 1.32. Образование комплекса Pd-Cu за счет полиидентатных карбеновых лигандов.

4) Переметаллирование одного из металлоцентров полиядерного карбенового комплекса

Увеличение денатности может происходить, в том числе, и за счет включения нескольких карбеновых фрагментов в состав одного лиганда. У полиядерных комплексов, образованных с помощью таких сложных лигандов металлоцентры могут быть не эквивалентными, и, следовательно, иметь разную реакционную способность. Так, в трехъядерном комплексе серебра в условиях недостатка реагента $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ переметаллированию подвергается только один металлоцентр, в результате чего образуется гетерометаллический комплекс Ag_2Pt (схема 1.33) [94].

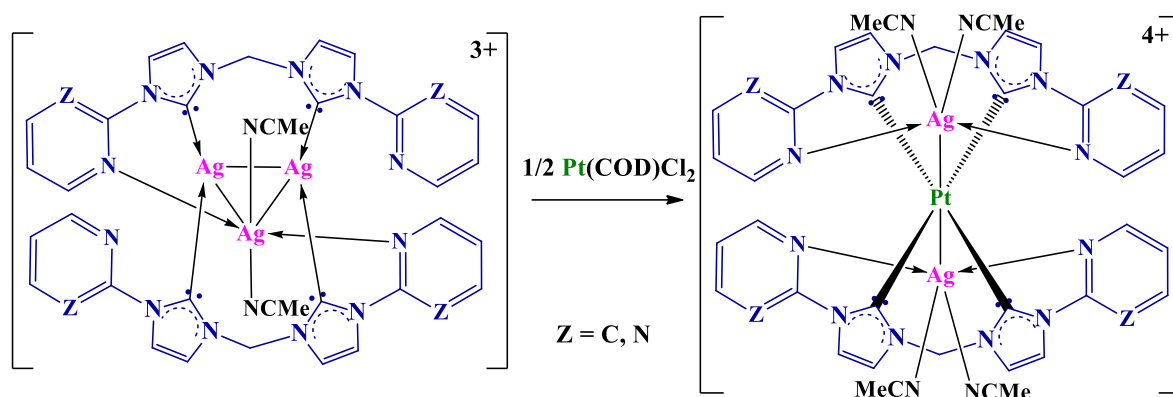


Схема 1.33. Неполное переметаллирование карбенового комплекса серебра.

Также и в случае с четырехъядерным комплексом серебра, содержащим полиденатный карбеновый лиганд: реакция с недостатком реагента для полного переметаллирования приводит к образованию гетерометаллических комплексов Ag-Cu и Ag-Ir (схема 1.34) [95].

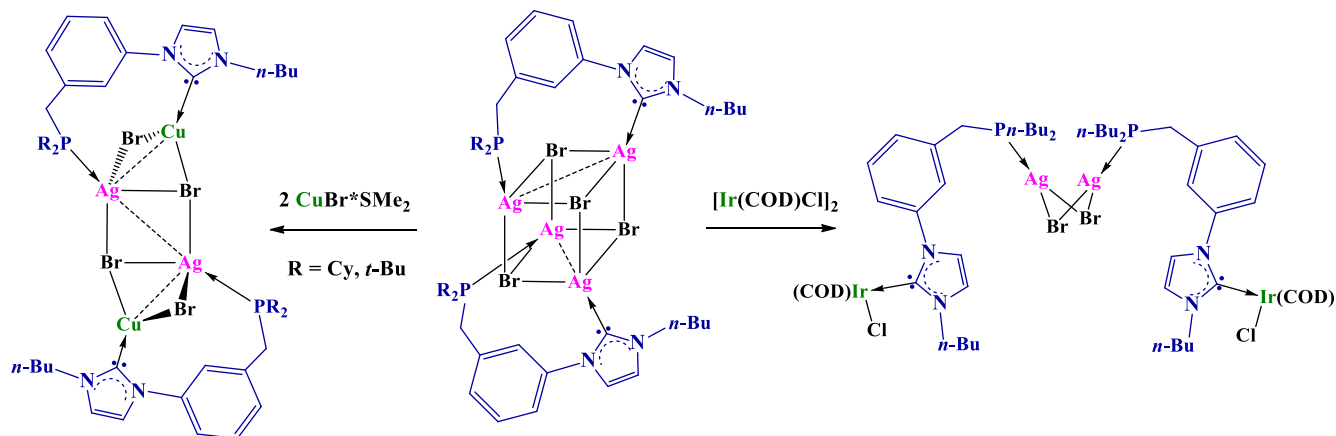


Схема 1.34. Неполное переметаллирование карбенового комплекса серебра.

Полиденатные лиганды, образованные введением фосфинового фрагмента при атоме азота в имидазолиевом кольце, тоже образуют полиядерные комплексы, содержащие неэквивалентные металлоцентры. Так, комплексы меди и серебра могут селективно вступать в реакции переметаллирования с $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, образуя ряд гетерометаллических комплексов с различным соотношением металлов (схема 1.35). Стоит отметить, что схожие исходные

комплексы меди и серебра по-разному реагируют с фосфиновым комплексом палладия, что в итоге приводит к разным конечным продуктам реакций [96].

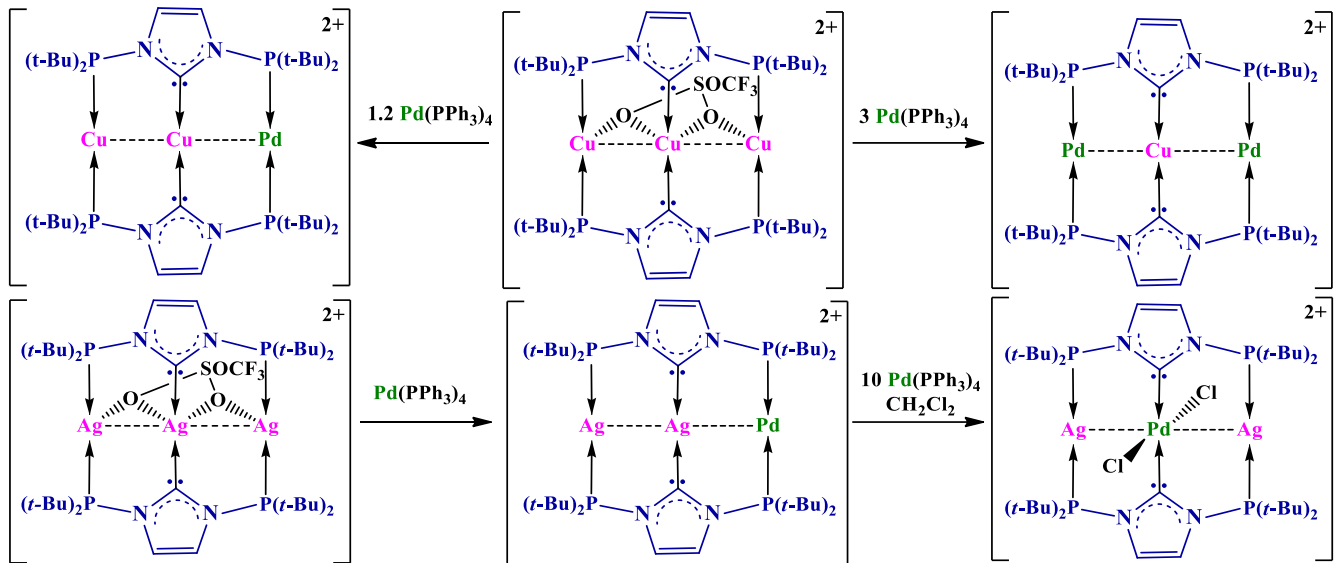


Схема 1.35. Неполное переметаллирование карбеновых комплексов меди и серебра.

Способ переметаллирования одного из металлоцентров работает и в отсутствие полидентатных лигандов. Так, серии комплексов Ag-Au и Ag-Cu были получены с помощью взаимодействия полиядерных карбеновых комплексов серебра с $Au(SMe_2)Cl$ и CuI [97].

5) Введение фрагмента (NHC)M

- Взаимодействие (NHC)M ($M = Cu, Ag, Au$) с металлами

Взаимодействие такого распространенного источника фрагмента (NHC)M ($M = Cu, Ag, Au$) как (NHC)MCl с металлами комплексов переходных металлов позволяет получить гетерометаллические комплексы различных металлов без непосредственной генерации частицы (NHC)M. Этим способом были получены гетерометаллические комплексы меди с широким кругом металлов (Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co) (схема 1.36) [98], серебра [99], золота [100], [101] а также аналогичный комплекс (NHC)Zn(Cl)-Fe [102].

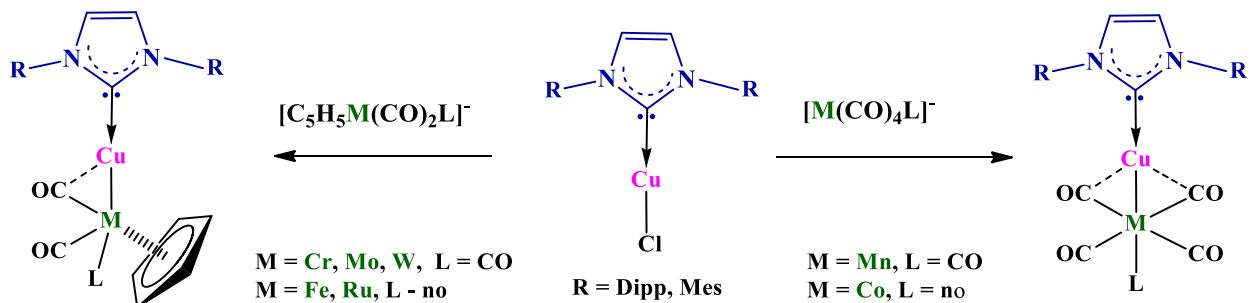


Схема 1.36. Взаимодействие карбеновых комплексов меди с металлами.

Использование дианионного металла позволяет присоединять к нему два металлофрагмента [103], [104], причем возможно последовательное присоединение двух металлофрагментов с различными карбенами [105].

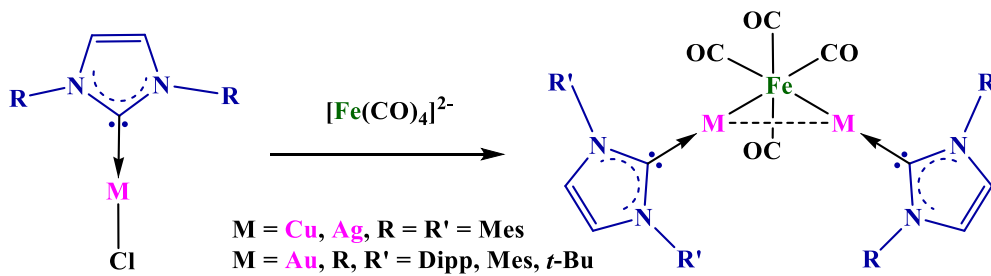


Схема 1.37. Взаимодействие карбеновых комплексов меди с $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$.

- *Активация связи М-Н карбеновым комплексом*

Введение фрагмента $(\text{NHC})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$) в результате активации связи М-Н накладывает несколько ограничений на исходные реагенты. Один из реагентов должен иметь связь М-Н, а второй – группу для связывания протона, выделяющегося в результате реакции. Таким карбеновым комплексом служит $\text{Cu}(\text{NHC})\text{OH}$, который активирует связь Н-Мо в $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{H}$, в результате чего был выделен биядерный комплекс $(\text{NHC})\text{Cu}-\text{Mo}$ (схема 1.38) [106].

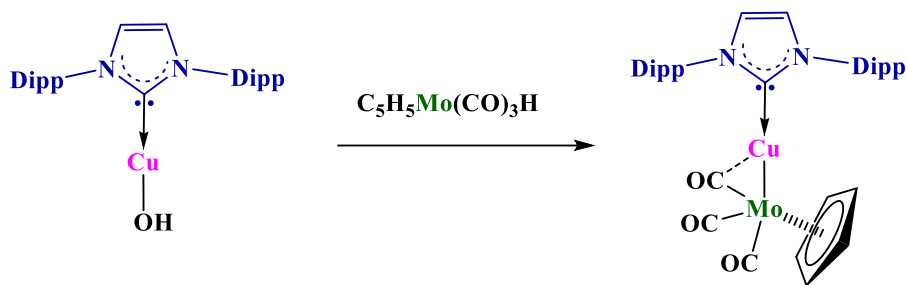


Схема 1.38. Взаимодействие карбенового комплекса меди с гидридным комплексом молибдена.

Используя способность $\text{Cu}(\text{NHC})\text{OH}$ активировать связь М-СО с получением гидридных комплексов Knölker-типа, также можно получить гетерометаллический комплекс. Такая реакция происходит при использовании в качестве второго реагента комплексов, имеющих кето-группу в циклопентадиенильном кольце. Фрагмент $\text{Cu}(\text{NHC})$ может быть координирован двумя разными способами: форма со связью Fe-Cu наблюдается в твердом состоянии, тогда как в растворе комплекс существует в виде формы с карбеновым фрагментом $\text{Cu}(\text{NHC})$, координированным через атом кислорода (схема 1.39) [107].

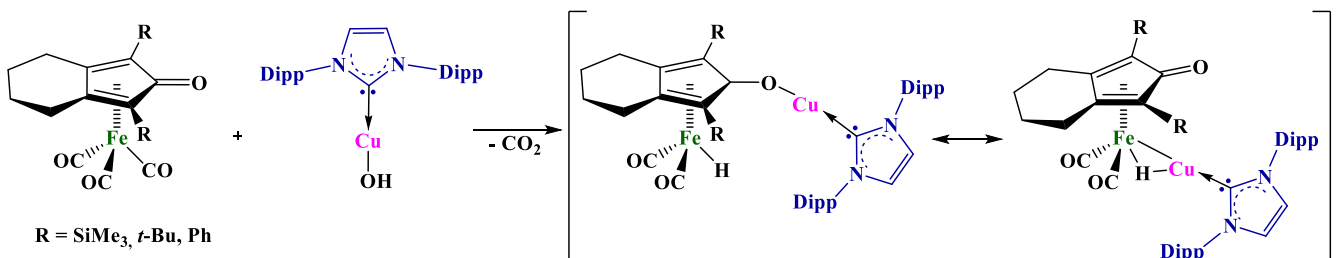


Схема 1.39. Взаимодействие карбенового комплекса меди с комплексом железа.

Другим агентом для активации связи М-Н может служить комплекс «(NHC)CuH», генерируемый *in situ*, с помощью которого были получены комплексы Cu-Fe и Cu-W, содержащие широкий спектр фосфиновых лигандов при атомах железа и вольфрама (схема 1.40) [108].

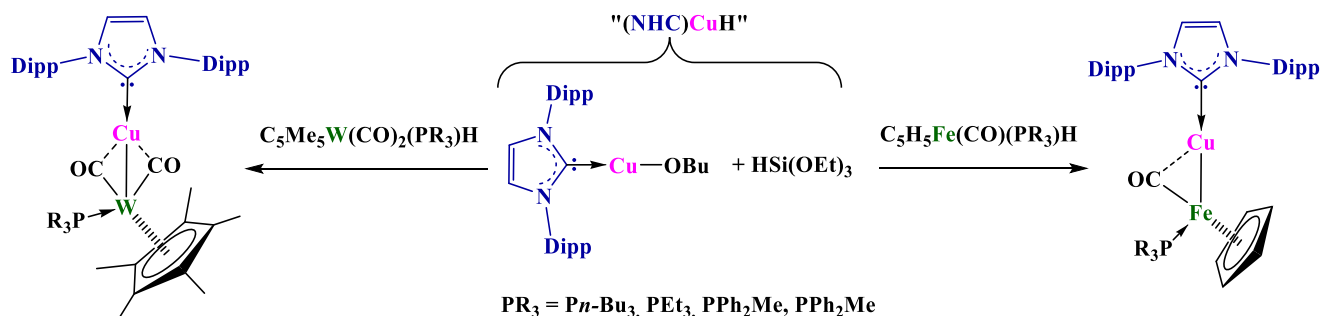


Схема 1.40. Взаимодействие карбенового комплекса меди с гидридными комплексами вольфрама и железа.

- Присоединение (NHC)M (M = Cu, Ag, Au) посредством Льюисовских взаимодействий

Фрагмент (NHC)M⁺ (M = Cu, Ag, Au) присоединяется к карбонилам переходных металлов, образуя связь М-М за счет донирования электронной пары металла в карбонильном комплексе на металл, координированный с карбеном. Например, так были получены гетерометаллические биядерные комплексы Au-Fe (схема 1.41) [109] и Cu-Fe [110]. По такому же принципу Льюисовских кислото-основных взаимодействий образованы полиядерные комплексы Pt-Ag – реакцией (NHC)AgCl с анионными карбонильными кластерами [Pt₆(CO)₁₂]²⁻ и [Pt₉(CO)₁₈]²⁻ [111].

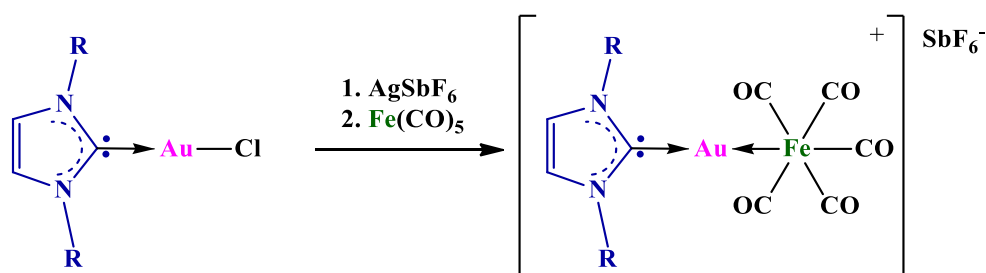


Схема 1.41. Взаимодействие карбенового комплекса золота с карбонилем железа.

Гетерометаллические комплексы Au-Cr, Au-W были образованы за счет донирования электронной пары двойной связи карбенового комплекса Шрока на атом золота, что также соотносится с Льюисовскими взаимодействиями (схема 1.42) [112]. А комплексы Ag-Ru и Cu-Ru были получены из силиленового комплекса рутения посредством донирования электронной пары двойной связи Ru-Si на карбеновый металлофрагмент [113].

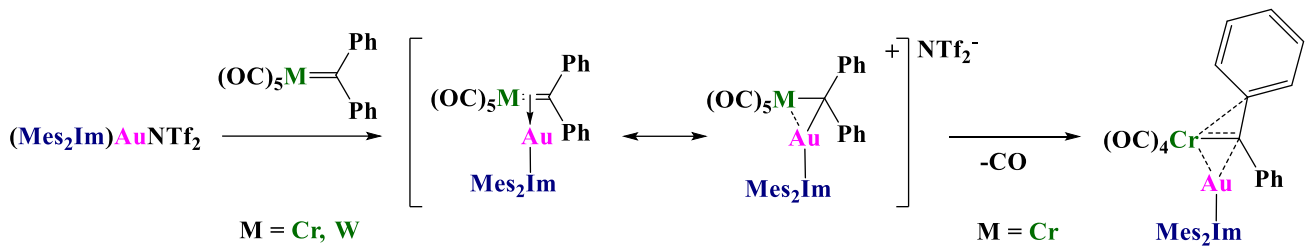


Схема 1.42. Взаимодействие карбенового комплекса золота с карбеновым комплексом Шрока.

Однако не всегда можно точно определить, за счет чего образуется связь. Например, помимо возможных Льюисовских взаимодействий причиной образования связи металл-металл в комплексе Pd-Cu (схема 1.43) может быть как специфическое перекрывание граничных орбиталей, так и дисперсионные взаимодействия [114].

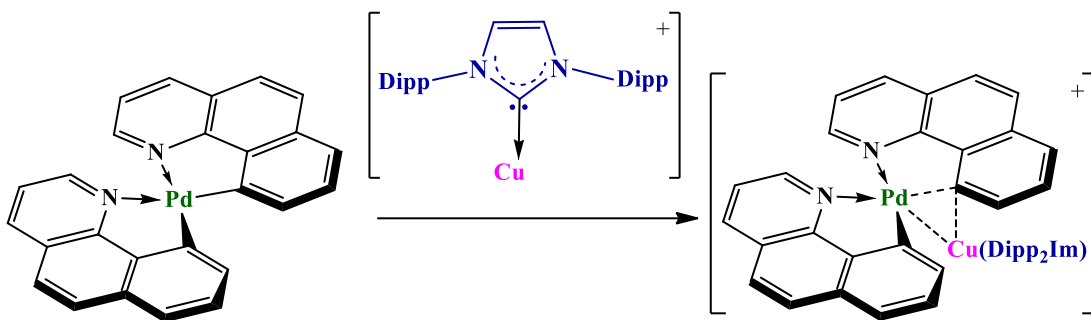


Схема 1.43. Взаимодействие карбенового комплекса меди с комплексом палладия.

- Присоединение $(\text{NHC})\text{M}$ ($M = \text{Pt, Pd}$) к карбонилами их производным

Большое количество полиядерных комплексов, содержащих фрагмент $(\text{NHC})\text{M}$ ($M = \text{Pt, Pd}$) было получено присоединением этого фрагмента к карбонилам переходных металлов. Частица $(\text{NHC})\text{M}$, сгенерированная *in situ* из $(\text{NHC})\text{M}(\text{allyl})\text{Cl}$ с помощью основания *t*-BuOK, присоединяется к двум металлоцентрам, образуя металломостик, который дополнительно стабилизируется мостиковыми карбонильными группами. В димерных или тримерных карбонилах металлов существует несколько возможностей для присоединения $(\text{NHC})\text{M}$, поэтому могут получаться несколько гетерометаллических комплексов с разным соотношением металлов. Например, в реакции тримерного карбонила осмия с $(\text{NHC})\text{Pd}$ было выделено три продукта (схема 1.44) [Liu и др., 2013].

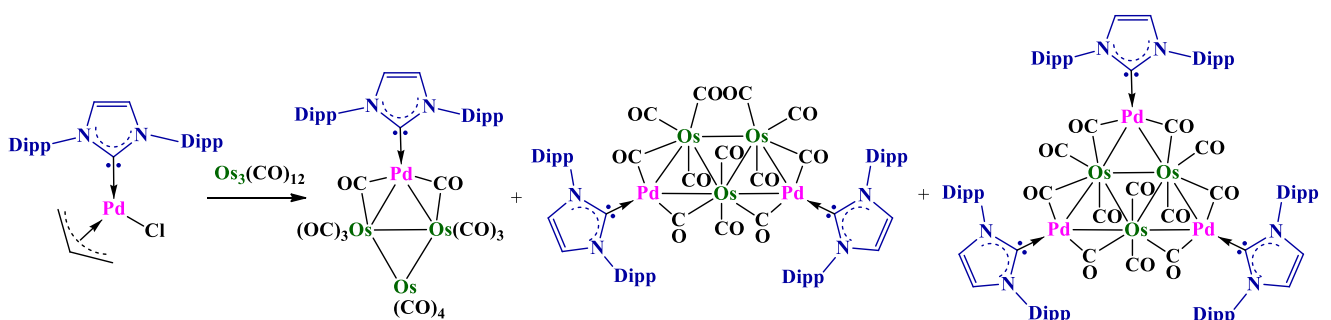


Схема 1.44. Взаимодействие карбенового комплекса палладия с карбонилем осмия.

Таким же способом, взаимодействием карбонила кобальта с карбеновым комплексом аналогичного строения $(\text{NHC})\text{Pt}(\text{allyl})\text{Cl}$, был получен гетерометаллический комплекс $\text{Co-Pt}(\text{NHC})$ [115]. Донором фрагмента $(\text{NHC})\text{Pt}$ также является бискарбеновый комплекс платины $(\text{NHC})_2\text{Pt}$, взаимодействие которого с карбонилами рутения приводит к получению гетерометаллических комплексов Ru-Pt различного строения [116].

В реакциях с карбонилами переходных металлов VIII группы источником фрагмента $(\text{NHC})\text{Pt}$ выступает гетерометаллический комплекс $(\text{NHC})\text{Pt}(t\text{-Bu}_3\text{Sn})\text{H}$. В результате этих взаимодействий получены комплексы различного строения для разных переходных металлов [117]: в случае $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ происходит фрагментация, в результате которой получается трехядерный комплекс; с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ – образуется пятиядерный комплекс со структурой тригональной бипирамиды; а с $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ – образуются планарные четырехядерный и пятиядерный комплексы, аналогичные комплексам Pd-Os , описанным выше (схема 1.45).

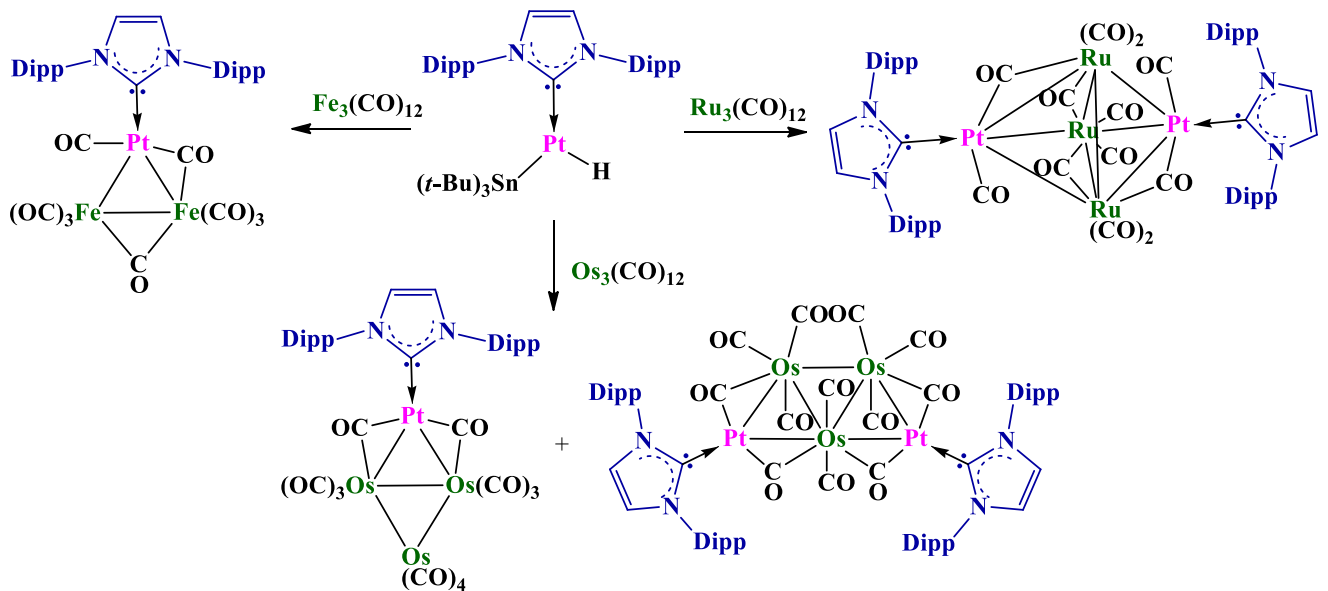


Схема 1.45. Взаимодействие карбенового комплекса платины с карбонилами металлов VIII группы.

Комплекс $(\text{NHC})\text{Pt}(t\text{-Bu}_3\text{Sn})\text{H}$ может выступать также и источником гидридного лиганда. Так, в зависимости от соотношения реагентов в реакции с кластером рутения $\text{Ru}_5(\mu_5\text{-C})(\text{CO})_{15}$ могут получаться как октаэдрические кластерные комплексы, различающиеся наличием гидридных мостиковых лигандов, так и семиядерный комплекс с двумя координированными фрагментами $(\text{NHC})\text{Pt}$ (схема 1.46) [118].

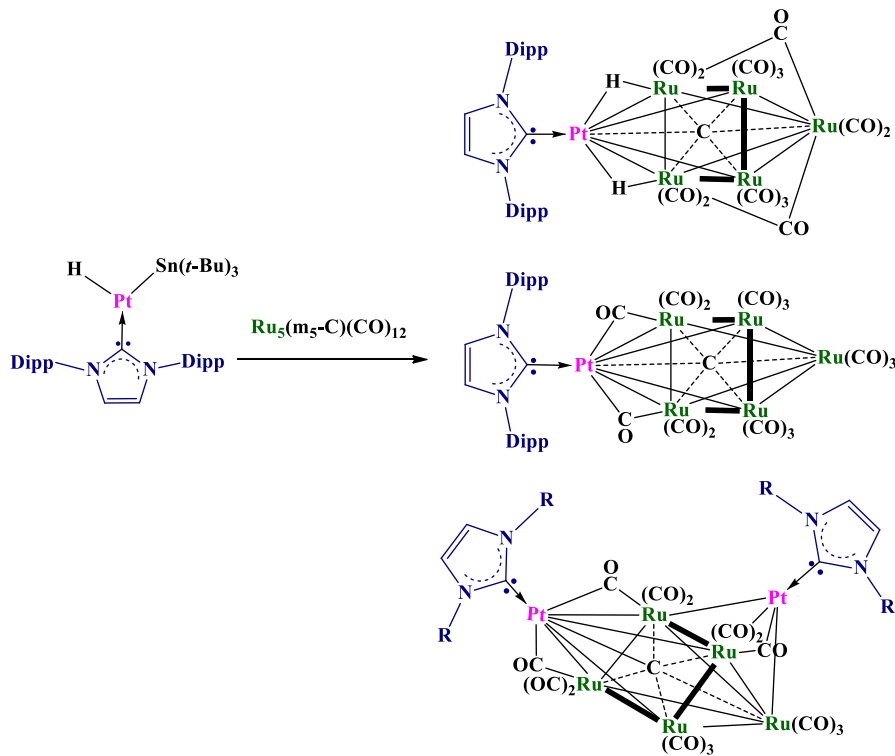


Схема 1.46. Взаимодействие карбенового комплекса платины с карбонильным комплексом рутения.

б) Координация M^+ ($M = Ag, Tl$) к карбеновым металлоцентрам

Реакция биядерного карбенового комплекса золота с $AgBF_4$ в ацетонитриле приводит к образованию гетрометаллической системы с фрагментом Au-Ag-Au, где к атому серебра координированы две молекулы ацетонитрила (схема 1.47). Замена аниона в прекурсоре на координирующий нитрат приводит к модификации гетрометаллического кластера. В этом случае к атому серебра координирован нитрат-анион и одна молекула ацетонитрила [119].

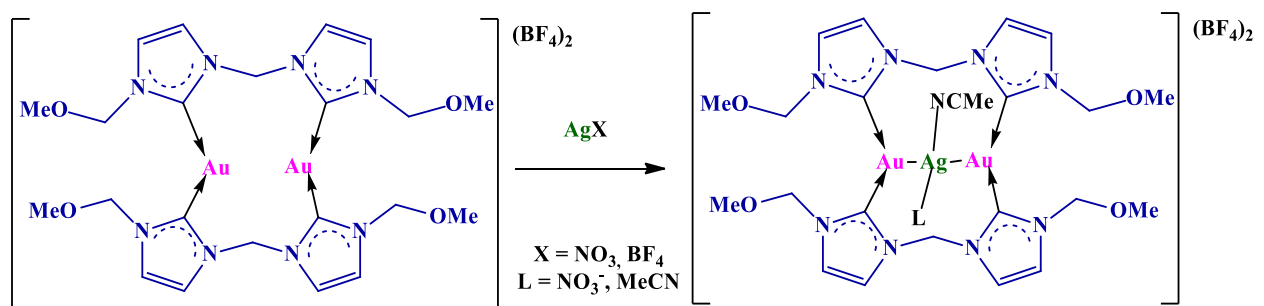


Схема 1.47. Взаимодействие карбенового комплекса золота с Ag^+ .

Такой же четырехкоординационный центр формирует атом серебра и в семиядерном комплексе Pt-Ag, образовавшемся в результате реакции двух карбеновых трехъядерных комплексов платины с катионом серебра. [120]. Кроме того, катионы серебра и таллия могут выступать центрами сэндвичевых комплексов, кольца которых представлены трехъядерными карбеновыми комплексами золота [121].

Иногда гетерометаллические комплексы серебра образуются при введении серебряного прекурсора в реакционную смесь с целью отщепления галогена. Так, обработка карбенового комплекса иридия солями серебра привела к образованию гетерометаллических комплексов, чему способствовало проведение реакции в растворителях, способных к координации (толуол), а также использование в качестве аниона серебряной соли достаточно нуклеофильных частиц (трифлат) (схема 1.48) [122].

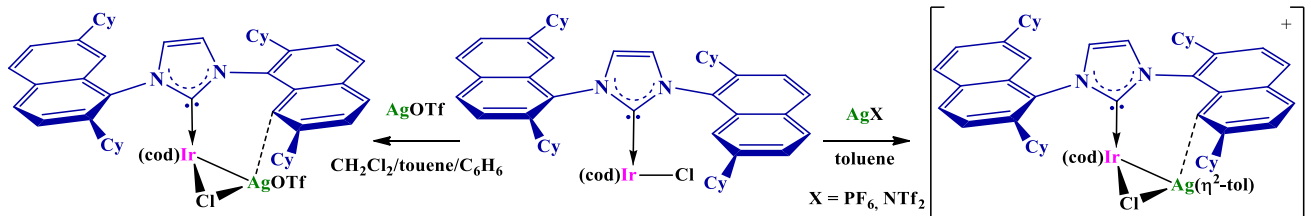


Схема 1.48. Взаимодействие карбенового комплекса иридия с Ag^+ .

7) Окислительное присоединение карбенового комплекса

Ряд гетерометаллических комплексов золота был получен окислительным присоединением $(\text{NHC})\text{AuPh}$. В ходе реакции с пятиядерным кластером рутения образуется два продукта, содержащие по одному фрагменту $(\text{NHC})\text{Au}$, отличающиеся типом координации фенила и количеством карбонильных групп. Стоит отметить, что при взаимодействии с шестиядерным кластером рутения тот же карбеновый комплекс золота проявляет иную реакционную способность: фенильное кольцо комплекса координируется к атому рутения, являющемуся вершиной искаженного октаэдра (схема 1.49) [123].

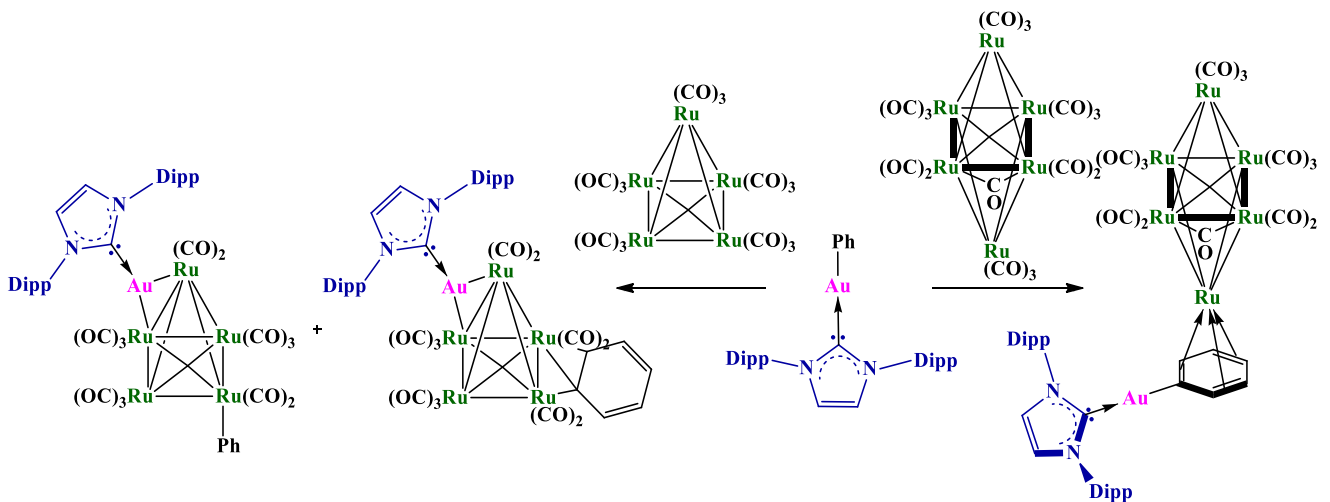


Схема 1.49. Окислительное присоединение $(\text{NHC})\text{AuPh}$ к карбонильным кластерам рутения.

Присоединенная на первом этапе фенильная группа может вступать в дальнейшие реакции замещения. Например, координированный к атому иридия фенил на второй стадии был замещен на станильную группу (схема 1.50). Таким образом в несколько стадий был получен полиметаллический кластер, в котором карбеновый фрагмент $(\text{NHC})\text{Au}$ координирован к атомам висмута и иридия, а также в нем содержится несколько станильных групп [124].

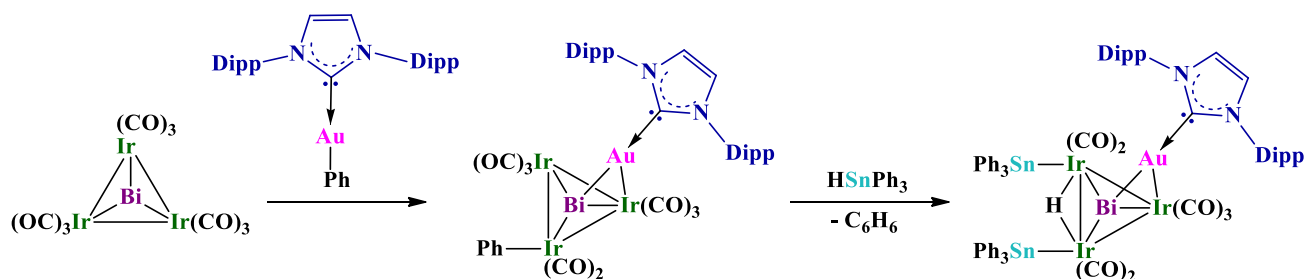


Схема 1.50. Образование триметаллического карбенового комплекса.

Окислительное присоединение $(\text{NHC})\text{AuPh}$ может происходить без декарбонилирования металлоцентров, если есть другие уходящие группы. В реакции с комплексом рения $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu-\eta^2-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{Bu}^n](\mu-\text{H})$ генерируется гексен, в результате чего количество карбонильных групп остается неизменным [125].

Способность к окислительному присоединению проявил и комплекс $(\text{NHC})\text{AgCl}$ при взаимодействии с активированным комплексом осмия (схема 1.51). В результате этого нетипичного взаимодействия был выделен гетерометаллический комплекс с двухкоординированным $(\text{NHC})\text{Ag}$ фрагментом и хлоридным мостиком [126].

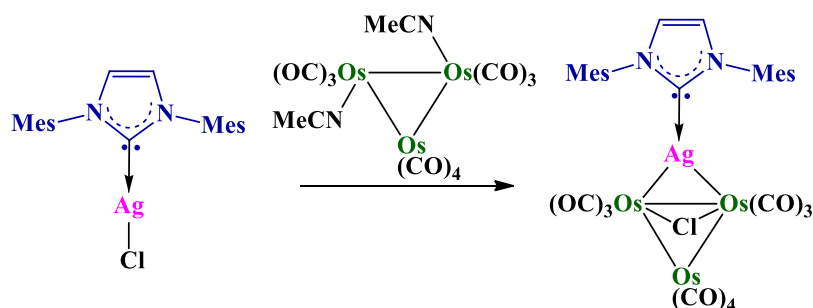


Схема 1.51. Окислительное присоединение карбенового комплекса серебра к комплексу осмия.

Реакция $(\text{NHC})\text{AuH}$ с электрофильными металлофрагментами приводит к образованию двухэлектронной трехцентральной связи $\text{Au}-\text{H}-\text{Cu}$, при этом также формируется связь металл-металл (схема 1.52) [127].

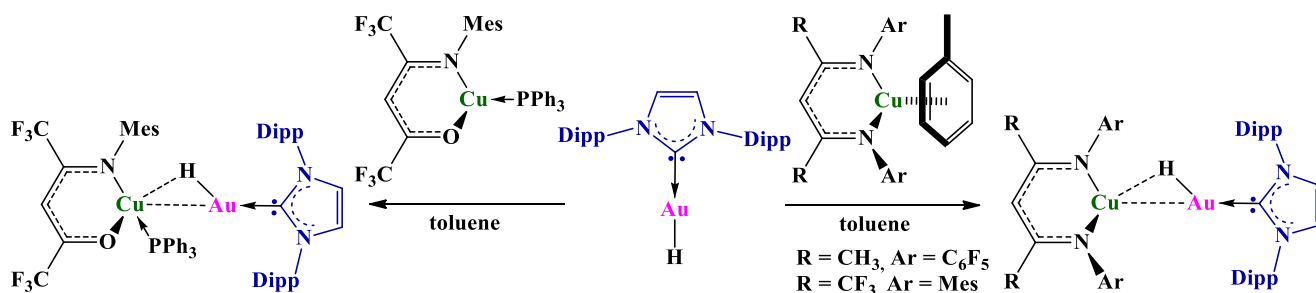


Схема 1.52. Окислительное присоединение карбенового комплекса золота к комплексам меди.

1.4.3 Способы получения карбеновых гетерометаллических комплексов без связи металл-металл

1) Введение карбена в гетерометаллический комплекс

Несмотря на небольшое количество примеров использования такого способа получения карбеновых гетерометаллических комплексов, способы генерации карбена разнятся от случая к случаю. Например, для получения карбенового комплекса Zn-Ti использовали в качестве переметаллирующего агента карбеновый комплекс индия. Реакция $(\text{NHC})\text{InH}_3$ с комплексом Zn-Ti, полученным *in situ* взаимодействием $[\text{CpTiCl}_2]_2$ с металлическим цинком (схема 1.53), привела к координации карбенового лиганда к атому цинка, что однако не повлияло на связывание между металлоцентрами с помощью хлоридных мостиков [128].

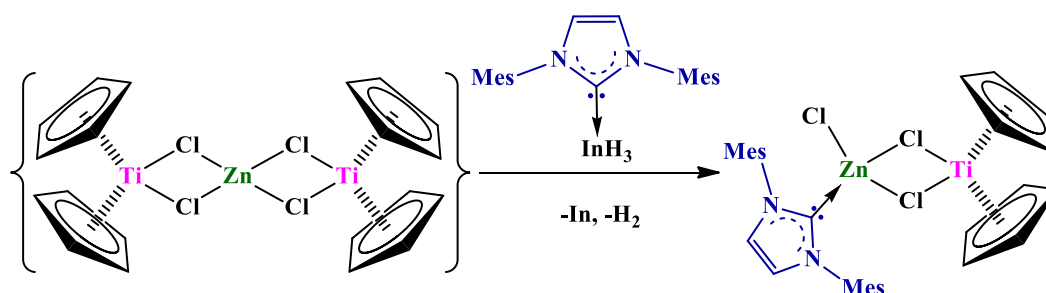


Схема 1.53. Введение карбена в гетерометаллический комплекс Zn-Ti.

Вариантом гетерометаллических комплексов с C-мостиковыми лигандами являются циклометаллированные сэндвичевые комплексы. Самый распространенный пример – циклопалладированные производные ферроцена. Для получения карбеновых гетерометаллических комплексов на основе ферроцена сначала проводили циклопалладирование, затем в структуру вводили карбеновый лиганд, сгенерированный *in situ* с помощью реакции имидазолиевой соли с *t*-BuOK (схема 1.54) [129]. Комплексы аналогичного строения были получены на основе ферроцена, модифицированного широким кругом N-гетероциклов: 6-бromo-2-хинолином [130], 3-хлорпиридазином [131], пиазином [132], а также ациклическим третичным амином [133].

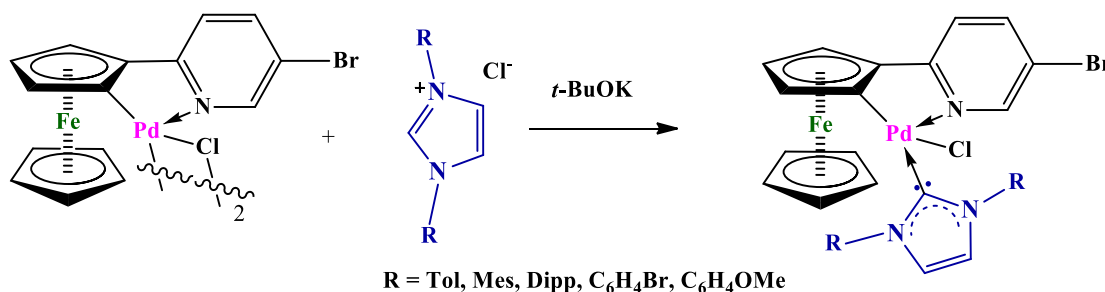


Схема 1.54. Введение карбена в гетерометаллический комплекс Pd-Fe.

Похожий металлоцикл может быть образован модификацией полусэндвичевого комплекса хрома (схема 1.55). Для введения карбена использовали реакцию со свободным карбеном [134].

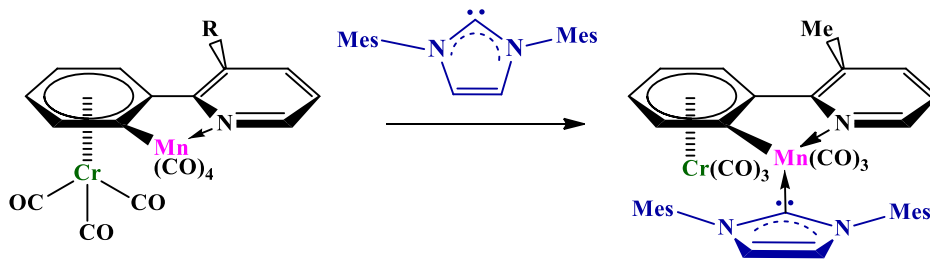


Схема 1.55. Введение свободного карбена в сформированный комплекс Cr-Mn.

2) Образование гетерометаллических комплексов за счет полидентатных карбеновых лигандов

Использование модифицированных карбеновых лигандов позволяет получать гетерометаллические комплексы за счет дополнительных координирующих групп. В этом случае весь карбеновый лиганд выступает мостиком между металлоцентрами. Самый распространенный вариант модификации карбена – введение *N*-донорных заместителей при атомах азота имидазольного кольца. Так, взаимодействие карбенового комплекса золота с галогенидами меди приводит к биметаллическим комплексам Cu-Au, где атом меди координирован *N*-донорными заместителями (схема 1.56) [135].

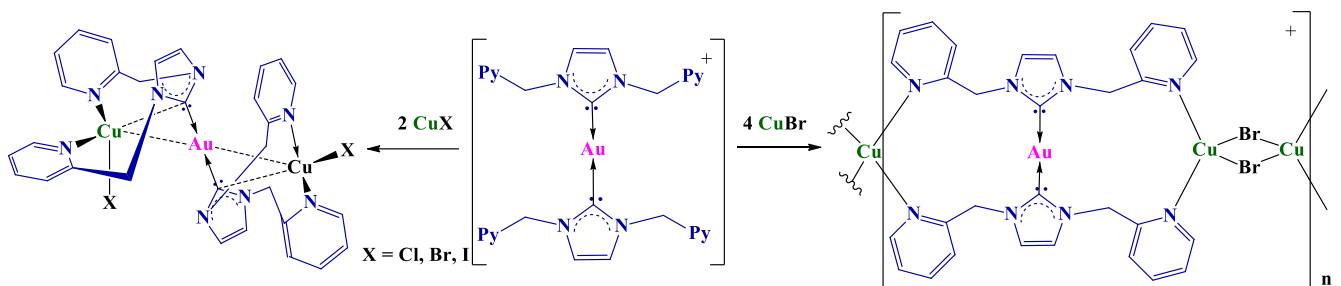


Схема 1.56. Образование комплексов Cu-Au за счет полидентатных карбеновых лигандов.

Реакция комплекса рутения, содержащего карбен с *N*-донорными группами, с AgPF_6 привела к четырехядерному гетерометаллическому комплексу Ru-Ag (схема 1.57). Связывание металлоцентров помимо полидентатного лиганда происходит с помощью мостиковых атомов хлора [136].

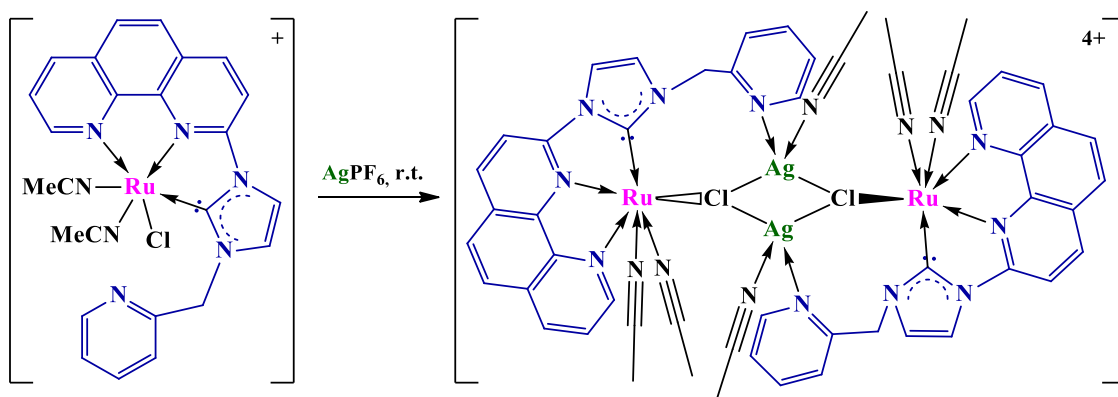


Схема 1.57. Образование комплекса Ru-Ag за счет полидентатных карбеновых лигандов.

Также полидентатные карбеновые лиганды были синтезированы на основе салена. В комплексе Ni-Pd атомы азота и кислорода саленового лиганда координируют атом никеля, тогда как карбеновые группы координируют атом палладия [137]. Стоит отметить, что введение палладия в структуру комплекса было осуществлено через переметаллирование соответствующего комплекса серебра (схема 1.58).

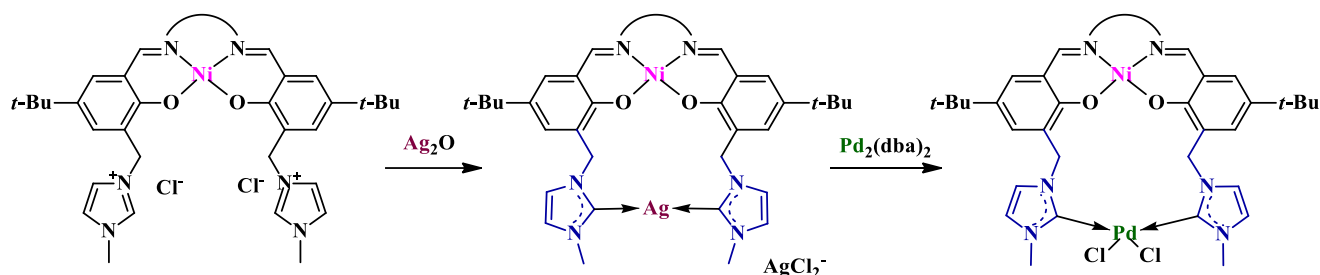


Схема 1.58. Образование комплекса Ni-Pd за счет полидентатных карбеновых лигандов.

Другой подход к получению гетерометаллических комплексов заключается в присоединении карбенового лиганда через CH_2 -мостик к ферроцену. Модификация циклопентадиенильных циклов с помощью введения фосфиновых группировок обеспечивает хелатирование второго металла. Две координирующие группы (фосфин и карбен) могут находиться как в одном, так и в разных циклопентадиенильных кольцах, что было показано для родиевых комплексов (схема 1.59) [138].

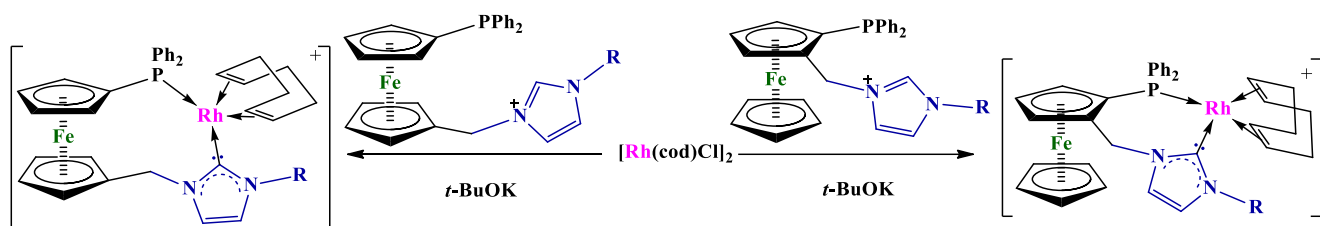


Схема 1.59. Образование комплекса Fe-Rh за счет металлоорганических полидентатных карбеновых лигандов.

Модификация сэндвичевых комплексов может включать замещение атомов непосредственно в ароматическом кольце ферроцена. Полученные производные фосаферроцена выступают полидентатными лигандами, которые хелатируют металлоцентры (Mo, Ru) с помощью атома фосфора и карбеновых углеродов (схема 1.60) [139].

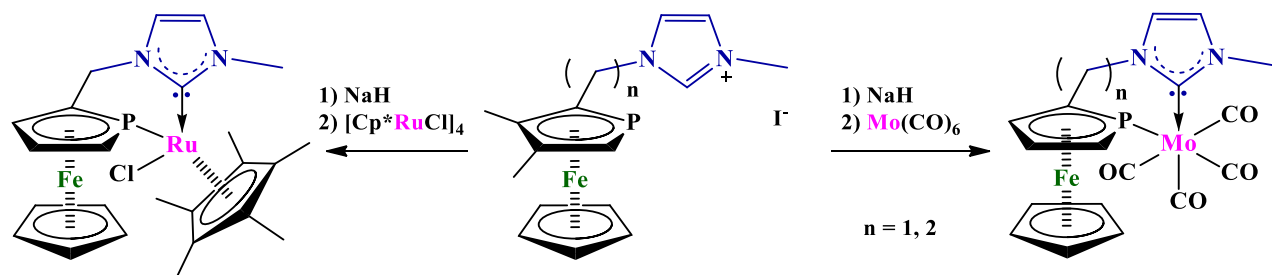


Схема 1.60. Образование комплексов Fe-Ru и Fe-Mo за счет металлоорганических полидентатных карбеновых лигандов.

3) Присоединение (NHC)M к металлобориленовозаму фрагменту

Взаимодействие карбеновых комплексов металлов 11 группы с амбифильными металлобориленами приводит к образованию триметаллоборидных комплексов, в которых атомы металлов соединены мостиковым атомом бора, а карбеновый лиганд координирован к атому металла 11 группы [140]. Если сначала провести реакцию металлоборилена с фосфиновым комплексом платины, а потом с карбеновым комплектом золота или меди, то получается четырехядерный триметаллический комплекс, содержащий атомы Pt, Mn, Au [141] или Cu [142] со сложной системой связи внутри комплексов (схема 1.61).

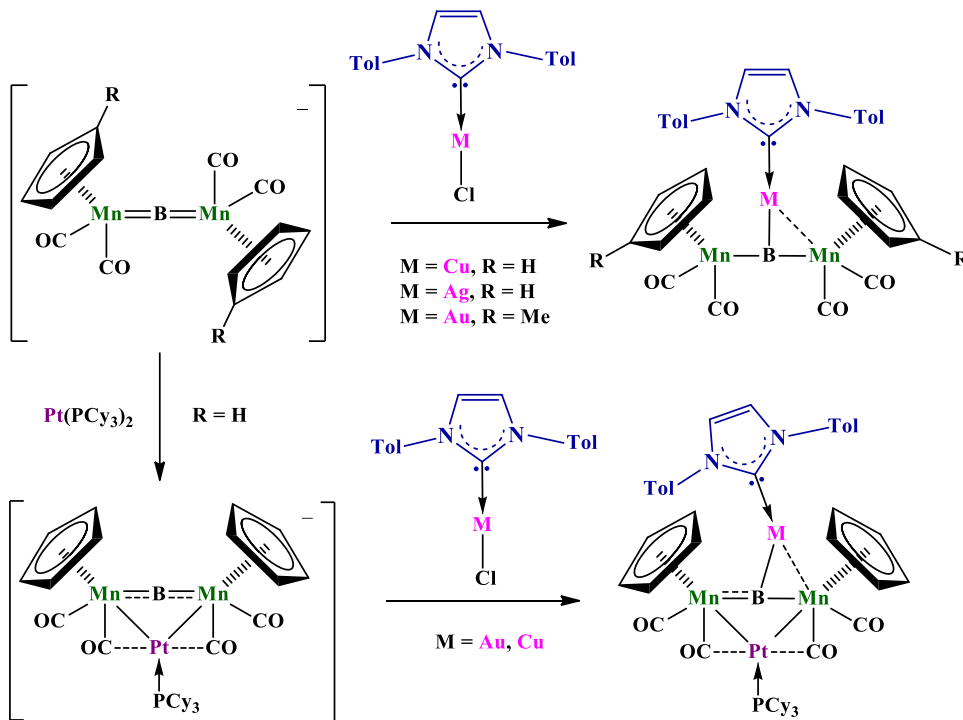


Схема 1.61. Образование карбеновых гетерометаллических комплексов с бориленовым мостиком.

4) Реакции обмена лигандами

Переметаллирование – частный случай реакций обмена. В реакции димера гидридорутената натрия с карбеновым комплексом меди происходит переметаллирование, в результате которого образуется карбеновый комплекс Ru-Cu, в котором металлы связаны между собой гидридными мостиковыми лигандами (схема 1.62) [143].

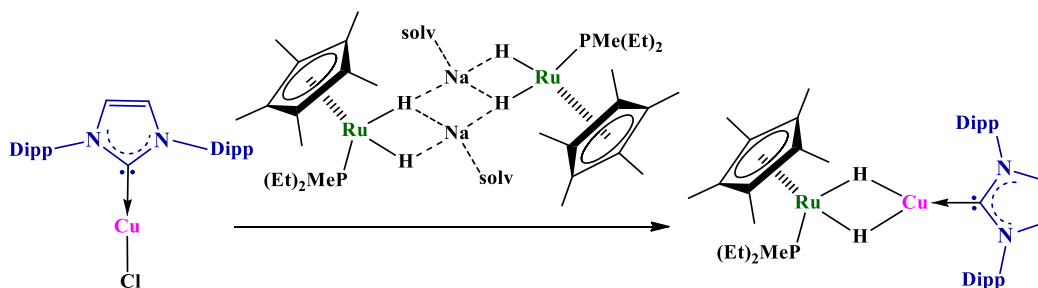


Схема 1.62. Образование комплекса Ru-Cu с гидридными мостиковыми лигандами.

В результате реакций обмена могут быть получены гетерометаллические комплексы с халькогенидными мостиковыми лигандами. Так, сульфидные комплексы Hg-Ag и Hg-Cu синтезировали из карбеновых комплексов металлов 11 группы, содержащих триметилсилилтиолатную группу. В ходе реакции помимо целевых комплексов качестве продуктов реакции был выделен $(\text{AcO})\text{SiMe}_3$ (схема 1.63). Стоит отметить, что обмену подвергаются оба ацетатных лиганда у атома ртути, следовательно, этим задается соотношение металлов в комплексе 2:1 [144].

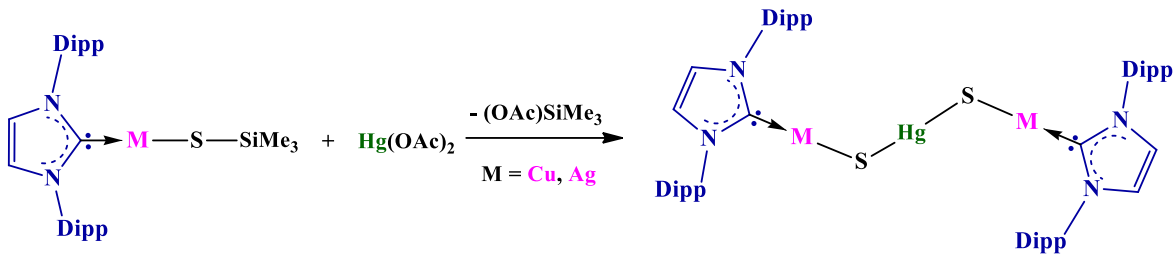


Схема 1.63. Образование комплексов Hg-Ag и Hg-Cu с сульфидными мостиковыми лигандами.

Изменить соотношение металлов в продукте можно, используя смешаннолигандные реагенты, содержащие один ацетатный и один фосфиновый лиганд. Эта стратегия оказалась успешной для получения восьмиядерных комплексов Au-Ag с соотношением металлов 1:1 и шестнадцатиядерного комплекса Au-Cu с соотношением металлов 3:5 [145] (схема 1.64).

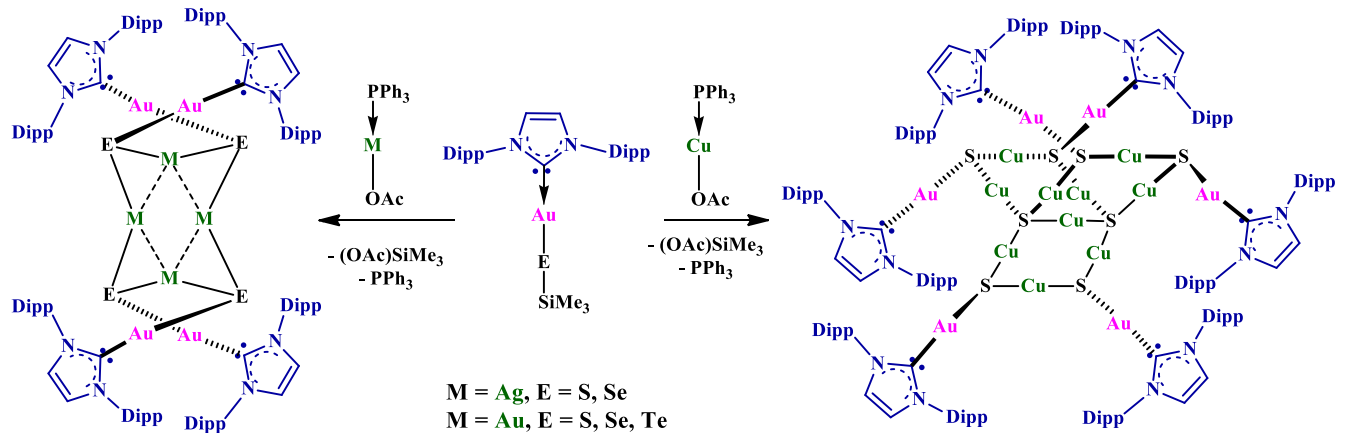


Схема 1.64. Образование комплексов Au-Ag и Au-Cu с халькогенидными мостиковыми лигандами.

Серия трехядерных комплексов, содержащих бискарбеновые лиганды, была синтезирована с помощью обменной реакции. Два сульфидных мостиковых лиганда были образованы в результате нейтрализационных взаимодействий между гидроксо-мостиками и протонами гидросульфидных групп карбеновых комплексов (схема 1.65). Дополнительные компенсационные взаимодействия привели к появлению связей S-Rh, S-Ir и связей металл-металл [146].

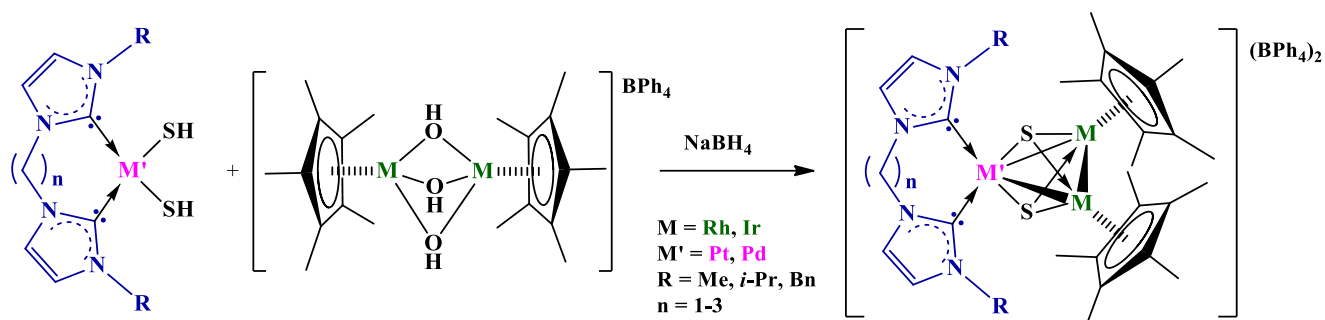


Схема 1.65. Образование трехъядерных комплексов с халькогенидными мостиковыми лигандами.

5) Координация комплексов как металлоорганических лигандов

Взаимодействие NHC-Au-комплексов с фенилацетилендами меди и серебра оказалось успешным подходом для синтеза кластеров монетных металлов Au-Cu и Au-Ag, в которых металлоцентры связаны между собой через π -связи с ацетиленовыми фрагментами (схема 1.66) [147].

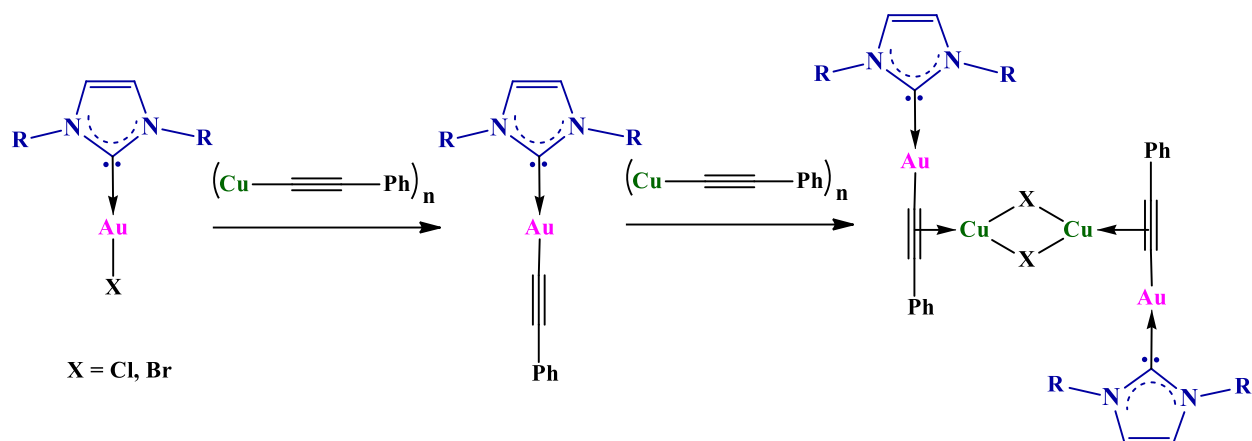


Схема 1.66. Взаимодействие карбеновых комплексов золота с фенилацетилендом меди.

Металлоорганическими лигандами часто выступают халькогенидные комплексы переходных металлов. Реакция $(\text{NHC})\text{MCl}$ ($M = \text{Ag, Au}$) с тиолатным комплексом платины приводит к образованию соединений, в которых весь комплекс платины выступает лигандом по отношению к фрагменту $(\text{NHC})\text{M}$ (схема 1.67) [148]. Такой способ образования гетерометаллических комплексов позволяет сочетать между собой металлы более ранних групп, чем 10. Например, карбеновый комплекс Fe-Co был получен в результате реакции между карбеновым комплексом железа и комплексом кобальта, содержащим тиолатные лиганды [149].

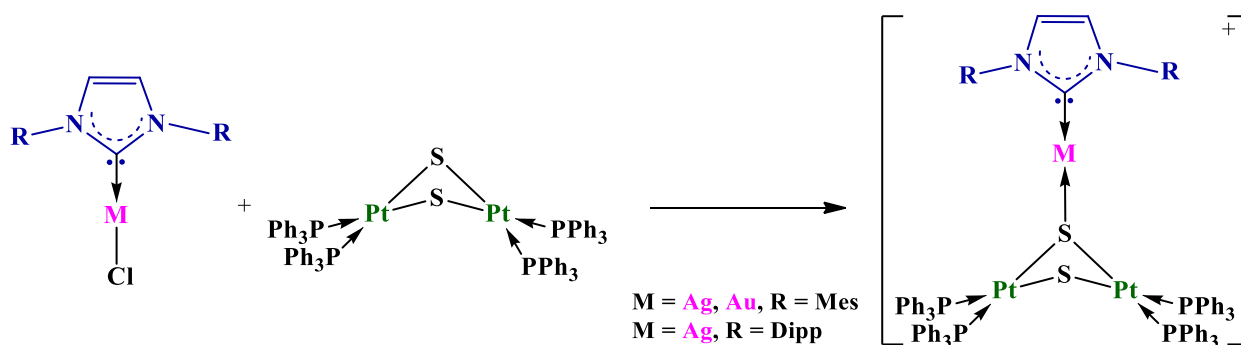


Схема 1.67. Образование трехъядерных комплексов с халькогенидными мостиковыми лигандами.

1.5 Заключение по литературному обзору

В разделе 1.2 литературного обзора систематизированы основные подходы к синтезу комплексов с Me_2Im , описаны ограничения применения подходов, разобраны преимущества и недостатки. Согласно приведенному обзору наиболее удобным методом получения комплексов с Me_2Im , может служить взаимодействие комплексов переходных металлов с карбеном, полученным *in situ* с помощью декарбоксилирования Me_2ImCO_2 .

В разделах 1.4.1 – 1.4.3, посвященных получению гетерометаллических комплексов с карбеновыми лигандами, описаны и систематизированы различные подходы к синтезу таких комплексов. Ограничение по карбену, а именно требование использования Me_2Im , делает невозможным применение ряда подходов, включающие в себя модификацию карбенового лиганда.

Представленный анализ показывает, что основное внимание исследователей обращено на комплексы поздних групп переходных металлов, способных образовывать связи металл-металл. Большинство гетерометаллических комплексов без связи металл-металл также содержат металлы 10 и 11 групп, что обусловлено каталитической активностью карбеновых комплексов этих металлов. Приведенный литературный обзор демонстрирует нехватку данных о получении гетерометаллических карбеносодержащих комплексов благородных металлов. Исследование таких комплексов могло бы предоставить альтернативу дорогим катализаторам на основе драгоценных металлов.

Таким образом можно заключить, что для получения гетерометаллических комплексов металлов более ранних групп, чем 10, необходимо использование халькогенидных лигандов, которые смогут выступать мостиковыми лигандами между металлоцентрами. Тогда как для получения гетерометаллических комплексов платины может быть использовано большее количество подходов, включающие в себя образование связи металл-металл.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты, растворители и приборы

Все операции, связанные с синтезом и выделением соединений, проводились в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. Коммерческие Ph_2S_2 , Ph_2Se_2 , Ph_2Te_2 , DITFB, NEt_3 , PPh_3 , HS^nPr , $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Cp_2Ni , $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SPh}]_2$, NH_4PF_6 , AgNO_3 , SnCl_2 , Me_3SnCl , MeSO_3H , I_2 использовали без дополнительной очистки. Fc_2Te_2 [150], $[\text{CpNiS}^n\text{Pr}]_2$ [151], Me_2ImCO_2 [152], $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{Cl}$ [153], $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SPh}]_2$ и $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SePh}]_2$ [154], $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ [155], $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [156], $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ [157], $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ [158] получены по соответствующим методикам. Фотохимические синтезы были выполнены с использованием ультрафиолетовой ртутной лампы высокого давления (400 Вт).

Химический анализ выполнен с помощью EuroVector EA3000 CHNS-анализатора. Для ИК-спектроскопии в растворах и таблетках KBr использовали ИК-Фурье-спектрометр «BrukerAlpha», а также приставку «Platinum ATR» для получения спектров НПВО. Для регистрации спектров ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{195}Pt использовали «Bruker DRX400», «Bruker DRX300».

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометрах Bruker D8 Venture с микрофокусным источником «I μ S 3.0» ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71073 \text{ \AA}$) или Bruker APEX II CCD оснащенном двухкоординатным детектором Photon (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 1073 \text{ \AA}$). Поглощение учитывали методом множественного измерения эквивалентных отражений по программам SADABS [159] или TWINABS [160] (для кристаллов являющихся немероздрическими двойниками). Структуры определены с использованием программы SHELXT [161] и уточнены методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакета программ SHELX-2014 [162] и OLEX2 [163]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически.

Синхронный (ТГА-ДСК) термический анализ полученных веществ был выполнен с использованием термоанализатора SDT Q-600; контролируемый нагрев производился в Al_2O_3 -тиглях в интервале температур $20 \div 600^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в токе аргона (скорость потока 250 мл/мин); масса исходной навески варьировалась в диапазоне $3.5 \div 10.5 \text{ мг}$.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса ORCA 4.21 [164]. Оптимизацию геометрии комплексов и переходных состояний проводили с использованием функционала PBE [165], [166] с двухэкспонентным валентно-расщепленным полноэлектронным базисом def2-SVP [167].

Энергии рассчитывали для полученных геометрий с использованием гибридного функционала PBE0 [168] с трехэкспонентным валентно-расщепленным базисом def2-TZVP [167]. Все расчеты проводились с использованием эмпирической поправки к дисперсионным взаимодействиям D3BJ [169], [170]. Учет влияния растворителя осуществлялся в рамках континуальной модели сольватации SMD [171].

2.2 Синтез соединений

1) Синтез $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ (1)

Коричневый раствор 0.305 г (0.862 ммоль) $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ и 0.238 г (1.700 ммоль) Me_2ImCO_2 в смеси толуола (10 мл) и ацетонитрила (10 мл) кипятили в течение 3 ч. Затем растворители удаляли при пониженном давлении, масляный остаток экстрагировали горячим толуолом (25 мл). Зеленый раствор фильтровали, концентрировали до $\frac{1}{4}$ исходного объема и выдерживали при температуре -26°C в течение 24 ч. Зеленые кристаллы промывали пентаном (2×5 мл) и сушили.

Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены диффузией паров пентана в бензольный раствор комплекса.

Выход: зеленые кристаллы, 0.205 г, 57%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_3$: С, 51.23; Н, 4.30; N, 6.64; Найдено: С, 50.60; Н, 4.31; N, 6.67%.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3170 сл., 3117 сл., ш., 2947 сл., ш., 1920 оч.с., 1880 сл., 1698 оч.с., ш., 1575 сл., 1543 сл., 1448 ср., 1416 сл., 1394 сл., 1352 ср., 1297 сл., 1219 ср., 1175 сл., 1110 сл., 1062 сл., ш., 1019 сл., 999 сл., 926 сл., 857 сл., 839 ср., 831 ср., 818 с., 749 сл., 724 ср., 684 с., 659 оч.с., ш., 599 ср., 588 с., 559 оч.с., 511 ср., 468 ср., 452 ср., 443 ср., 427 сл., 419 ср., 408 ср..

2) Синтез $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ (2)

К зеленому раствору 0.292 г (0.692 ммоль) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ в толуоле (10 мл) прикапывали малиновый раствор 0.180 г (0.709 ммоль) I_2 в толуоле (10 мл) в течение часа при охлаждении смесью изопропанол-жидкий азот. Окраска раствора изменилась на коричневую. Реакционную смесь перемешивали в течение часа, затем растворители удаляли при пониженном давлении. Полученный зелено-коричневый масляный остаток экстрагировали 10 мл CH_2Cl_2 , добавляли 7 мл гексана. Отделяли раствор от выпавшего осадка фильтрованием. $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$, $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{I}$ и ферроцен были выделены из раствора с помощью колоночной хроматографии (элюэнты: гексан, бензол и CH_2Cl_2 , соответственно).

Монокристаллы, пригодные для РСА были получены паровой диффузией паров пентана в насыщенный раствор продукта в CH_2Cl_2 .

Выход: зеленый порошок, 0.100 г, 39%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FeIN}_2\text{O}$: С, 32.52; Н, 3.52; N, 7.53; Найдено: С, 35.10; Н, 3.35; N, 7.28%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.09 (s, 6H, 2Me), 4.48 (s, 5H, C_5H_5), 7.01 (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.7 (Me, Me_2Im), 80.2 (Cp), 124.3 (CH, Im), 185.8 (C, Im), 223.8 (CO)

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3167 оч.сл., 3105 оч.сл., ш., 2946 оч.сл., ш., 2041 оч.сл., 1993 оч.сл., 1918 оч.сл., ш., 1576 оч.сл., 1453 оч.сл., 1425 оч.сл., 1397 оч.сл., 1371 оч.сл., 1356 оч.сл., ш., 1305 оч.сл., 1224 оч.сл., 1116 оч.сл., 1081 оч.сл., 1001 оч.сл., 840 оч.сл., 818 оч.сл., ш., 750 оч.сл., 727 оч.сл., ш., 680 оч.сл., 558 оч.сл., 533 оч.сл., 469 оч.сл., 433 оч.сл., 422 оч.сл..

ИК (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 1935 (CO).

3) $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}_3$ (**3**)

К зеленому раствору 0.191 г (0.453 ммоль) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ в CH_2Cl_2 (10 мл) прикапывали малиновый раствор 0.120 г (0.472 ммоль) I_2 в CH_2Cl_2 (5 мл). Окраска раствора изменилась на коричневую. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. К коричневому раствору добавляли гексан (10 мл) и концентрировали до $\frac{1}{2}$ V. Темно-зеленый раствор отфильтровывали, коричневый масляный остаток промывали гексаном (2×3 мл), сушили, растворяли в MeCN. Продукт был закристаллизован в виде триодида диффузией паров Et_2O в насыщенный раствор соединения в MeCN.

Выход: коричневое масло, 0.098 г, 50 %

^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.76 (s, 6H, 2Me), 5.29 (s, 5H, C_5H_5), 7.29 (s, 2H, CH).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3167 оч.сл., 3093 оч.сл., ш., 2952 оч.сл., 2037 оч.сл., 1990 оч.сл., 1577 оч.сл., 1460 сл., 1424 оч.сл., 1399 оч.сл., 1375 оч.сл., ш., 1359 оч.сл., 1227 сл., 1127 оч.сл., 1082 оч.сл., 1059 оч.сл., 1004 оч.сл., 863 оч.сл., 732 оч.сл., ш., 678 сл., 611 сл., 580 сл., 558 сл., 505 оч.сл., 472 оч.сл., 438 оч.сл., 411 оч.сл..

ИК (CH_2Cl_2 , ν , cm^{-1}): 2049, 2002 (CO).

4) Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ (**4a**)

Реакционную смесь из $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ (0.046 г, 0.109 ммоль), Ph_2S_2 (0.024 г, 0.110 ммоль) в толуоле (10 мл) нагревали в течение 55 минут при 85 °С. Полученный коричневый раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, концентрировали. Кристаллизовали из смеси толуол/гептан.

Выход: зеленые кристаллы, 0.028 г, 72%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{OS}$: C, 57.64; H, 5.12; N, 7.91; Найдено: C, 57.64; H, 4.41; N, 8.08%.

^1H ЯМР (d^8 -толуол, δ , м.д.): 3.50 (s, 6H, 2Me), 4.13 (s, 5H, Cp), 6.12 (s, 2H, CH), 6.88 (t, *p*-H, Ph), 7.01 (t, *m*-2H, Ph), 7.61 (d, *o*-2H, Ph).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (d^8 -толуол, δ , м.д.): 38.7 (Me, Me_2Im), 81.2 (Cp), 121.7 (CH, Im), 123.6 (Ph), 127.4 (Ph), 133.6 (Ph), 150.4 (Ph), 189.0 (C, Im), 224.5 (CO)

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3061 о.сл, ш, 2948 о.сл, 1911 о.с, 1574 сл, 1469 сл, 1453 о.сл, 1430 о.сл, 1398 о.сл, 1358 о.сл, 1305 о.сл, 1265 о.сл, 1224 сл, 1167 о.сл, 1116 о.сл, 1079 сл, 1023 о.сл, 1002 о.сл, 841 о.сл, 816 о.сл, 737 сл, 694 о.сл, 682 ср, 564 сл, 476 о.сл, 428 о.сл, 415 о.сл.

5) Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ (**4b**)

Навеску 0.375 г (0.727 ммоль) $[\text{CpFeCO}_2\text{SPh}]_2$ и 0.204 г (1.457 ммоль) мелкопомолотого Me_2ImCO_2 растворили в смеси 20 мл толуола и 20 мл ацетонитрила и кипятили в течение 1 часа. Затем растворитель удалили в вакууме, полученное масло перетирали в пентане. Остаток экстрагировали 20 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор отфильтровывали, концентрировали до $\frac{1}{4}$ объёма, добавляли 10 мл пентана. Раствор выдерживали при -26°C в течение 24ч. Раствор над осадком декантировали, осадок промывали 2x5 мл пентана и сушили при пониженном давлении.

Выход: коричневые кристаллы, 0.420 г, 72%

6) Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}\cdot\text{DITFB}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**4c**)

Монокристалл, пригодный для РСА, был получен диффузией паров пентана в насыщенный раствор $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ в бензоле с избытком DITFB.

7) Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}$ (**5a**)

Реакционную смесь из $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ (0.057 г, 0.135 ммоль), Ph_2Se_2 (0.042 г, 0.135 ммоль) в толуоле (10 мл) нагревали в течение 45 минут при 85°C . Полученный коричневый раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, концентрировали. Кристаллизовали из смеси толуол/гептан.

Выход: зеленые кристаллы, 0.053 г, 97%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{OSe}$: С, 50.90; Н, 4.52; N, 6.98; Найдено: С, 51.33; Н, 4.49; N, 6.81%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.44 (s, 6H, 2Me), 4.12 (s, 5H, Cp), 6.02 (s, 2H, CH, Im), 7.00 (s, 3H, Ph), 7.90 (s, *o*-2H, Ph).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , 323 К, δ , м.д.): 38.1 (Me, Me_2Im), 80.6 (Cp), 122.4 (CH, Im), 122.8 (Ph), 126.6 (Ph), 135.3 (Ph), 136.7 (Ph), 188.7 (C, Im), 224.1 (CO).

$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -210.6.

ИК (НПВО, ν , см^{-1}): 3060 о.сл, ш, 2946 о.сл, 1907 о.с, 1573 о.сл, 1469 сл, 1452 о.сл, 1431 о.сл, 1397 о.сл, 1357 о.сл, 1303 о.сл, 1224 о.сл, 1114 о.сл, 1081 о.сл, 1064 о.сл, 1021 о.сл, 1002 о.сл, 840 о.сл, 816 о.сл, 735 о.сл, 694 о.сл, 681 сл, 665 о.сл, 578 о.сл, 561 о.сл, 468 о.сл.

8) $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}$ (**5b**)

К коричневому раствору $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SePh}]_2$ (0.25 г, 0.410 ммоль) в смеси толуол:ацетонитрил (12 мл: 10 мл) добавили мелкопомолотый Me_2ImCO_2 (0.150 г, 1.071 ммоль) и кипятили полученную реакционную смесь в течение 2.5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворители удаляли при пониженном давлении. Полученный коричневый осадок растирали с гексаном, сушили, экстрагировали толуолом. Коричневый раствор концентрировали, добавляли гексан. Выдерживали при температуре -24°C в течение 48 ч.

Кристаллы, пригодные для РСА, получены диффузией паров пентана в насыщенный раствор продукта в бензоле.

Выход: красно-коричневое масло, 0.201 г, 61%.

9) *Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}\cdot\text{DITFB}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**5c**)*

Монокристалл, пригодный для РСА, был получен диффузией паров пентана в насыщенный раствор $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}$ в бензоле с избытком DITFB.

10) *Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{TePh}$ (**6**)*

Реакционную смесь из $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ (0.143 г, 0.339 ммоль), Ph_2Te_2 (0.140 г, 0.342 ммоль) в толуоле (10 мл) нагревали в течение 1.5 ч при 75°C . Полученный коричневый раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, концентрировали, добавляли гептан до выпадения коричневого масляного осадка. Маточный раствор отфильтровывали, остаток промывали гептаном, сушили.

Выход: коричневое масло, 0.078 г, 51 %

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.40 (s, 6H, 2Me), 4.13 (m, 5H, Cp), 6.00 (s, 2H, CH, Im), 6.72 ÷ 7.13 (Ph).

$^{125}\text{Te}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -275.7.

ИК (НПВО, ν , см^{-1}): 3057 о.сл, ш, 2946 о.сл, 1899 о.с, 1679 о.сл, 1570 о.сл, 1469 сл, 1451 о.сл, 1429 о.сл, 1397 о.сл, 1356 о.сл, 1297 о.сл, 1224 о.сл, 1113 о.сл, 1080 о.сл, 1016 о.сл, 1000 о.сл, 840 о.сл, 817 о.сл, 731 о.сл, 694 о.сл, 680 сл, 650 о.сл, 579 о.сл, 555 сл, 459 о.сл.

11) Синтез $CpFe(CO)(Me_2Im)TePhI_2$ (7) из комплекса $Cp_2Fe_2(CO)_3(Me_2Im)$ (1)

Реакционную смесь из $Cp_2Fe_2(CO)_3(Me_2Im)$ (0.143 г, 0.339 ммоль), Ph_2Te_2 (0.140 г, 0.342 ммоль) в толуоле (10 мл) нагревали в течение 1.5 ч при 75 °С. Полученный коричневый раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, концентрировали, добавляли гептан до выпадения коричневого масляного осадка. Маточный раствор отфильтровывали, остаток промывали гептаном, сушили.

Красно-коричневый масляный осадок растворяли в толуоле (10 мл) и прикапывали к нему 5 мл розового раствора I_2 (0.085 г, 0.339 ммоль). Выпадал коричневый осадок. Маточный раствор декантировали, осадок промыли толуолом, сушили. Переосаждали гексаном из насыщенного раствора продукта в CH_2Cl_2 .

Кристаллы, пригодные для РСА, получены диффузией паров пентана в насыщенный раствор продукта в CH_2Cl_2 .

Выход: коричневый порошок, 0.061 г, 50%

Элементный анализ. Вычислено для $C_{17}H_{18}FeI_2N_2O$ Te: С, 29.02; Н, 2.58; N, 3.98; Найдено: С, 28.04; Н, 2.55; N, 3.72%.

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.98 (s, 3H, Me, Me_2Im), 4.06 (s, 3H, Me, Me_2Im), 4.98 (s, 5H, Cp), 7.05 (d, 2H, CH, Me_2Im , $J = 25$ Hz).

1H ЯМР (d^6 -dmsO, δ , м.д.): 3.81 (s, 3H, Me, Me_2Im), 3.97 (s, 3H, Me, Me_2Im), 5.19 (s, 5H, Cp), 7.13 (m, 2H, CH, Me_2Im), 7.24 (m, 1H, Ph), 7.59 (s, 2H, Ph), 8.09 (m, 2H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (d^6 -dmsO, δ , м.д.): 38.4 (Me, Me_2Im), 85.0 (Cp), 126.3 (CH, Im), 126.6 (Ph), 127.5 (Ph), 128.5 (Ph), 142.3, (Ph), 171.3 (C, Im), 224.7 (CO).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3111 о.сл, 2955 о.сл, 1944 о.с, 1636 о.сл, 1570 о.сл, 1471 о.сл, 1454 о.сл, 1433 сл, ш, 1397 о.сл, 1364 о.сл, 1265 о.сл, 1224 сл, 1174 о.сл, 1117 о.сл, 1117 о.сл, 1079 о.сл, 1054 о.сл, 1012 о.сл, 997 о.сл, 997 о.сл, 852 о.сл, 731 ср, 687 о.сл, 676 сл, 676 сл, 601 о.сл, 568 о.сл, 548 сл, 539 о.сл, 470 о.сл, 452 о.сл.

12) Синтез $CpFe(CO)(Me_2Im)TePhI_2$ (7) из комплекса $CpFe(CO)(Me_2Im)I$ (2)

Реакционную смесь из 0.057 (0.139 ммоль) Ph_2Te_2 и 0.033 г I_2 (0.130 ммоль) в CH_2Cl_2 (8 мл) выдерживали в УЗ-бане в течение 30 мин, добавляли MeCN (5 мл). Растворители удаляли. К образовавшемуся черному осадку добавляли зеленый раствор 0.077 г (0.207 ммоль) $CpFe(CO)(Me_2Im)I$ в CH_2Cl_2 (10 мл) и перемешивали в течение 1.5 ч. Полученный коричневый раствор концентрировали. Комплекс осаждали Et_2O из насыщенного раствора.

Выход: темно-коричневые кристаллы, 0.120 г, 69%.

13) *Синтез $CpFe(CO)(Me_2Im)SPh(C_5H_5)Mn(CO)_2$ (8)*

Желтый раствор 0.246 г (1.206 ммоль) $C_5H_5Mn(CO)_3$ в THF (35 мл) облучали УФ-светом при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный красный раствор отфильтровывали к 0.424 г (1.198 ммоль) $(C_5H_5)Fe(CO)(Me_2Im)SPh$, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный красно-коричневый масляный остаток промывали гексаном (2×10 мл), остаток сушили и экстрагировали CH_2Cl_2 . Полученный зелено-коричневый раствор фильтровали, концентрировали и кристаллизовали в смеси CH_2Cl_2 /гексан при $-26\text{ }^\circ\text{C}$.

Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены диффузией паров пентана в насыщенный раствор комплекса в CH_2Cl_2 .

Выход: 0.426 г, 67%.

Элементный анализ. Вычислено для $C_{24}H_{23}FeN_2O_3SMn$: С, 54.36 Н, 4.37 N, 5.28 S, 6.04; Найдено: С, 54.53 Н, 4.24 N, 5.47 S, 5.98%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.50 (s, 6H, Me_2Im), 3.97 (s, 5H, Cp), 4.20 (m, 5H, Cp), 6.18 (m, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.85-7.12 (m, 3H, 2*m*-H+*p*-H, Ph), 7.70 (m, *o*-2H, Ph).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3083 сл., ш, 1917 с., 1894 с., ш, 1824 о.с., ш, 1615 ср., ш, 1557 ср., 1453 с., ш, 1423 с., 1398 ср., 1364 ср., 1310 ср., ш, 1265 ср., 1223 ср., 1153 ср., 1118 ср., 1109 ср., 1084 ср., ш, 1062 ср., 1023 ср., 997 ср., 905 сл., ш, 842 ср., 818 с., 794 с., ш, 736 с., 713 с., 692 с., 674 о.с., ш, 658 о.с., 610 о.с., 588 о.с., 576 о.с., 558 о.с., ш, 542 о.с., 490 о.с., 473 с.

14) *Взаимодействие 4 с $W(CO)_6$, синтез $CpFe(CO)(Me_2Im)(\mu-SPh)W(CO)_5$ (9) и $CpFe(CO)(\mu-SPh)(\mu-CO)W(Me_2Im)(CO)_3$ (11)*

Бесцветный раствор 0.145 г (0.412 ммоль) $W(CO)_6$ в THF (20 мл) облучали УФ-светом при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный желтый раствор отфильтровывали к 0.139 г (4.100 ммоль) **4**, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный красный масляный остаток промывали гексаном (2×10 мл), сушили и экстрагировали толуолом. Полученный красный раствор фильтровали, концентрировали, добавляли гексан и выдерживали при температуре $-26\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Кристаллическую смесь **9** + **11** (0.192 г) растворяли в толуоле (15 мл) и облучали УФ-светом при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Коричневый раствор отфильтровывали, концентрировали. Продукт **11** выделяли из смеси толуол/гексан выдерживанием при температуре $-26\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч.

Выход **9** + **11**: темно-красные кристаллы + коричнево-зеленые кристаллы, 0.192 г. Соотношение **9** : **11** = 5 : 1 (по данным ^1H ЯМР спектроскопии).

Выход **11**: коричнево-зеленые кристаллы, 0.122 г, 48%

Для **9**:

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.18 (s, 3H, Me), 3.64 (s, 3H, Me), 3.75 (s, 5H, Cp), 6.13 (s, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.82-6.93 (m, *p*-H, Ph), 6.98-7.06 (m, *m*-H, Ph), 7.77 (d, $J = 7$ Hz, *o*-2H, Ph).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3057 о.сл, ш, 2954 о.сл, ш, 2061 сл, 1901 о.с, ш, 1862 о.сл, 1655 о.сл, 1578 о.сл, 1550 о.сл, 1454 сл, 1436 о.сл, 1398 о.сл, 1370 о.сл, 1356 о.сл, 1309 о.сл, 1265 о.сл, 1223 сл, 1172 о.сл, 1116 о.сл, 1080 о.сл, 1023 о.сл, 1001 о.сл, 937 о.сл, 908 о.сл, 841 о.сл, 823 о.сл, 742 о.сл, 694 о.сл, 680 сл, 597 о.сл, 583 сл, ш, 561 о.сл, 491 о.сл, 470 о.сл, 433 о.сл

Для **11**:

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{SW}$: С, 38.80 Н, 2.79 N, 4.31; Найдено: С, 38.93 Н, 3.02 N, 4.14 %.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.38 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 4.59 (s, 5H, Cp), 5.83 (s, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.81-7.25 (Ph).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.23 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 5.02 (s, 5H, Cp), 7.11-7.53 ($\text{Me}_2\text{Im} + \text{Ph}$).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 41.3 (Me_2Im), 83.5 (Cp), 122.9 (CH, Me_2Im), 126.0 (Ph), 127.7 (Ph), 132.8 (Ph), 145.6 (Ph), 179.0 (C, Me_2Im), 197.9 (CO), 198.9 (CO), 205.9 (CO), 214.8 (CO).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2010 ср, 1912 сл, 1873 о.с, ш, 1776 о.сл, 1577 о.сл, 1453 о.сл, 1437 о.сл, 1224 о.сл, 837 о.сл, 824 о.сл, 731 о.сл, 696 о.сл, 671 о.сл, 588 о.сл, 564 о.сл, 535 о.сл, 443 о.сл.

15) *Взаимодействие 5 с $\text{W}(\text{CO})_6$, синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-SePh})\text{W}(\text{CO})_5$ (**10**) и $\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-SePh})(\mu\text{-CO})\text{W}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_3$ (**12**)*

Бесцветный раствор 0.090 г (0.256 ммоль) $\text{W}(\text{CO})_6$ в THF (15 мл) облучали УФ-светом при -15 °С в течение 1.5 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный желтый раствор отфильтровывали к 0.102 г (0.254 ммоль) **5**, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный красный масляный остаток промывали гексаном (2×7 мл), остаток сушили и экстрагировали толуолом. Полученный красный раствор фильтровали, концентрировали и кристаллизовали в смеси толуол/гексан при -26 °С в течение 48 ч. Кристаллическую смесь **10** + **12** (0.140 г) растворяли в толуоле (15 мл) и облучали УФ-светом при -15 °С в течение 20 мин. Коричневый раствор отфильтровывали, концентрировали. Продукт **12** выделяли из смеси толуол/гексан выдерживанием при температуре -26 °С в течение 24 ч.

Выход **10** + **12**: коричневые кристаллы + коричнево-зеленые кристаллы, 0.140 г. Соотношение **10** : **12** = 2 : 1 (по данным ^1H ЯМР спектроскопии).

Выход **12**: коричнево-зеленые кристаллы, 0.091 г, 54%

Для **10**:

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.20 (s, 3H, Me), 3.49 (s, 3H, Me), 3.81 (s, 5H, Cp), 6.06 (s, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.91-7.34 (m, *m*-2H + *p*-H, Ph), 7.84 (d, $J = 7.0$ Hz, *o*-2H, Ph).

$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -242.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2060 о.сл, 1908 о.с, 1871 о.сл, 1507 о.сл, 1473 о.сл, 1456 о.сл, 1435 о.сл, 1224 о.сл, 737 о.сл, 681 о.сл, 597 о.сл, 582 о.сл, 560 о.сл, 472 о.сл, 419 о.сл.

Для **12**:

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{SeW}$: С, 36.19 Н, 2.60 N, 4.02; Найдено: С, 54.53 Н, 35.97 N, 4.29%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.34 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 4.55 (s, 5H, Cp), 5.84 (s, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.87 (3H, Ph), 7.26 (2 *o*-H, Ph).

$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 156.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.20 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 4.98 (s, 5H, Cp), 7.13-7.72 (2CH, Me_2Im + Ph).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 41.8 (Me_2Im), 82.7 (Cp), 122.9 (CH, Me_2Im), 126.8 (Ph), 127.8 (Ph), 134.1 (Ph), 134.5 (Ph), 179.2 (C, Me_2Im), 198.7 (CO), 200.3 (CO), 205.8 (CO), 215.4 (CO).

$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 157.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2001 ср, 1918 ср, 1897 сл, 1861 о.с, 1797 о.сл, 1761 сл, 1576 о.сл, 1475 о.сл, 1451 о.сл, 1436 о.сл, 1224 о.сл, 839 о.сл, 826 о.сл, 741 сл, 687 сл, 667 о.сл, 589 о.сл, 567 сл, 539 о.сл, 472 о.сл, 449 сл.

16) Взаимодействие **6** с $\text{W}(\text{CO})_6$, синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-TePh})\text{W}(\text{CO})_5$ (**13**)

Бесцветный раствор 0.054 г (0.152 ммоль) $\text{W}(\text{CO})_6$ в THF (20 мл) облучали УФ-светом в течение 1.5 часов при -15 °С. Полученный желтый раствор перенесли к 0.069 г (0.154 ммоль) **4**. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученный красный масляный остаток растирали с гексаном (3×10 мл), сушили, экстрагировали толуолом. Полученный красный раствор концентрировали, добавляли гексан, выдерживали при температуре -24 °С в течение 48 ч. Выпадали темно-красные кристаллы. Перекристаллизовывали из смеси толуол/гексан.

Кристаллы, пригодные для РСА, получены диффузией паров пентана в насыщенный раствор продукта в толуоле.

Выход **13**: темно-красные кристаллы, 0.062 г, 52%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{TeW}$: С, 34.15 Н, 2.35 N, 3.62; Найдено: С, 34.54 Н, 2.87 N, 3.60%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 3.31 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 3.96 (s, 5H, Cp), 6.05 (s, 2H, 2CH, Me_2Im), 6.96-7.18 (m, 4H, Ph), 7.96 (d, $J = 7$ Гц, *o*-2H, Ph).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 39.3 ($\underline{\text{Me}_2\text{Im}}$), 81.2 (Cp), 123.9 (CH, $\underline{\text{Me}_2\text{Im}}$), 124.4 (Ph), 125.7 (Ph), 129.3 (Ph), 137.8 (Ph), 199.6 (CO), 201.5 (CO), 225.0 (CO).

$^{125}\text{Te}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): -210.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3140 о.сл, 3063 о.сл, 2954 о.сл, ш, 2055 сл, 1969 о.сл, 1895 о.сл, 1865 о.с, ш, 1648 о.сл, 1572 о.сл, 1471 о.сл, 1451 сл, 1431 о.сл, 1398 о.сл, 1355 о.сл, 1300 о.сл, 1265 о.сл, 1223 сл, 1179 о.сл, 1156 о.сл, 1115 о.сл, 1079 о.сл, 1064 о.сл, 1015 о.сл, 1000 о.сл, 939 о.сл, 841 о.сл, 825 о.сл, 731 сл, 693 о.сл, 679 сл, 595 сл, 576 ср, 555 сл, 458 о.сл.

17) *Взаимодействие $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{SPh}$ с $\text{W}(\text{CO})_6$, синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SPh})\text{W}(\text{CO})_5$ (**14**)*

Бесцветный раствор 0.088 г (0.250 ммоль) $\text{W}(\text{CO})_6$ в THF (15 мл) облучали УФ-светом при -15 °С в течение 1.5 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный желтый раствор отфильтровывали к 0.130 г (0.250 ммоль) $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{SPh}$, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный красный масляный остаток промывали гексаном (3×10 мл), остаток сушили и экстрагировали толуолом. Полученный красный раствор фильтровали, концентрировали и кристаллизовали в смеси толуол/гексан при -26 °С в течение 48 ч.

Выход: зеленый порошок, 0.094 г, 45%.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{FeO}_6\text{PSW}$: С, 49.79 Н, 2.98 S, 3.80; Найдено: С, 50.13 Н, 3.13 S, 3.97%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.67 (s, 5H, Cp), 6.85÷7.54 (Ph).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 65.0

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 84.8 (Cp), 126.4 (PhS), 128.0 (PhS), 128.6 (Ph_3P , $J_{\text{C-P}}=10\text{Hz}$), 130.7 (*o*- Ph_3P , $J_{\text{C-P}}=2\text{Hz}$), 133 (Ph_3P , $J_{\text{C-P}}=9.6\text{Hz}$), 133.8 (PhS), 134.8 (*i*- Ph_3P , правый сигнал дублета перекрывается с предыдущим сигналом), 145.8 (*i*-PhS), 199.3 (CO), 201.8 (CO), 218.9 (CO, $J_{\text{C-P}}=31\text{Hz}$).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2062 сл, 1956 сл, 1901 сл, 1866 оч.с, ш, 1479 о.сл, 1433 сл, 1092 сл, 1002 о.сл, 842 о.сл, 820 сл, 739 о.сл, 730 сл, 690 с, 596 о.сл, 582 сл, 564 о.сл, 553 сл, 542 о.сл, 521 с, 500 сл, 488 о.сл, 465 о.сл, 445 сл, 425 сл.

18) *Синтез $\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-CO})\text{W}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3$ (**15**)*

Раствор 0.03 г (0.036 ммоль) **14** в толуоле (15 мл) облучали УФ-светом при температуре -15 °С в течение 1 ч 40 мин. Раствор темно-оранжевого цвета отфильтровывали, концентрировали,

кристаллизовали из смеси толуол/гексан при температуре -25°C в течение 24 ч.

Выход: темно-оранжевые кристаллы, 0.023 г, 79%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{PSW}$: С, 50.03 Н, 3.09 S, 3.93; Найдено: С, 50.47 Н, 3.14 S, 3.76%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 4.67 (s, 5H, Cp), 6.52÷7.61 (Ph).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.9 ($^1J_{\text{W-P}} = 262$ Hz)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 84.5 (Cp), 126.2 (*p*-PhS), 127.7 (PhS) 128.7 (*m*-Ph₃P, $J_{\text{P-C}}=11$ Hz), 130.6 (*p*-Ph₃P), 133.0 (Ph) 133.8 (*o*-Ph₃P, $J_{\text{P-C}}=11$ Hz) , 134.8 (*i*-Ph₃P, $J_{\text{P-C}}=42$ Hz), 144 (*i*-PhS), 198.0 (CO, $^2J_{\text{P-C}} = 5.4$ Hz, перекрывание сигналов), 198.1 (CO, $^2J_{\text{P-C}} = 6.3$ Hz, перекрывание сигналов), 204.4 (CO, $^2J_{\text{P-C}} = 9.7$ Hz), 213.0 (CO), 242.2 (CO, $2J_{\text{P-C}} = 8.5$ Hz).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2017 сл, 1944 о.сл, 1922 о.сл, 1891 оч.с., 1830 о.сл, 1780 сл, 1749 о.сл, 1434 сл, 1090 о.сл, 838 о.сл, 741 сл, 692 ср., 583 о.сл, 561 сл, 519 сл, 507 о.сл, 491 о.сл, 445 о.сл, 418 о.сл.

19) Синтез $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{TeI}_2\text{Fc}$ (16)

К темно-красному раствору 0.036 г (0.142 ммоль) I_2 и 0.089 г (0.142 ммоль) Fc_2Te_2 в 10 мл бензола добавляли 0.104 г (0.300 ммоль) $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ и перемешивали в течение 30 мин. Выпадал темный осадок. Осадок отфильтровывали, маточный раствор концентрировали. Продукт кристаллизовали из смеси бензол/гептан, перекристаллизовывали из смеси толуол/гептан.

Выход: коричневые кристаллы, 0.015 г, 8%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{FeI}_2\text{N}_5\text{NiTe}$: С, 30.55 Н, 2.82 N, 3.56; Найдено: С, 30.07 Н, 3.11 N, 3.47%.

ИК (в KBr, ν , cm^{-1}): 3092 о.сл., 1561 о.сл, 1408 о.сл, 1375 о.сл, 1163 сл, 1128 о.сл, 1105 о.сл, 1082 о.сл, 1047 о.сл, 1022 о.сл, 1004 сл, 819 о.сл, 795 о.сл, 738 сл, 683 сл, 617 сл, 492 ср, 478 ср.

20) Синтез $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPr}$ (17)

К темно-коричневому раствору 0.098 г (0.246 ммоль) $[\text{CpNiSPr}]_2$ в смеси толуол (5 мл) : ацетонитрил (5 мл) добавили 0.088 г (0.629 ммоль) Me_2ImCO_2 и кипятили 1 ч. Растворители удаляли при пониженном давлении. Коричневый масляный остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (10 мл), полученный раствор отфильтровывали, добавляли к нему гептан (5 мл), концентрировали до $\frac{1}{3}$ V, раствор декантировали, остаток сушили.

Выход: коричневое масло, 0.140 г, 95%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 1.08 (tr, $J = 7$ Hz, 3H, Me, Pr), 1.74 (quar, $J = 7.00$ Hz, 2H, CH_2 , Pr), 1.83 (quar, $J = 6$ Hz, 2H, CH_2 , Pr), 3.63 (s, 6H, 2Me, Me_2Im), 5.25 (s, 5H, Cp), 6.04 (s, 2H, 2CH, Me_2Im).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 14.4 (Me, Pr), 28.9 (CH_2 , Pr), 32.9 (Me_2Im), 38.1 (CH_2 , Pr), 44.7 (CH_2 , Pr), 90.8 (Cp), 122.2 (CH, Me_2Im), 170.7 (C, Me_2Im).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3097 о.сл, ш, 2956 сл, ш, 2929 о.сл, 2870 о.сл, 1675 о.сл, 1570 о.сл, 1461 ср, 1400 сл, 1349 о.сл, 1227 сл, 1156 ср, 1083 о.сл, 1039 о.сл, 1019 о.с, 980 о.сл, 898 о.сл, 836 сл, 789 сл, 742 ср, 701 о.сл, 679 с, 595 сл, 531 сл, 487 о.сл, 462 о.сл.

21) *CpNi(Me₂Im)S(O)₂Pr (18)*

Комплекс был получен при окислении кислородом воздуха комплекса $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPr}$.

Выход: желто-коричневые призматические кристаллы.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3148 сл, 3093 ср., ш, 2958 сл, 2928 ср., ш, 2869 сл, 1671 сл, 1569 сл, 1461 с.ш, 1397 с, 1377 ср, 1349 сл, 1280 сл, 1232 с, 1157 о.с, 1082 ср, 1019 о.с., ш, 893 сл, 835 ср, 788 с., ш, 751 с, 739 о.с., ш, 701 о.с., ш, 681 с, 639 ср, 593 о.с, 531 ср, 494 ср, 471 ср, 444 сл, 408 сл.

22) *Синтез CpNi(Mes₂Im)SPr (19)*

К розовому раствору 0.301 г (0.649 ммоль) $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{Cl}$ в толуоле (15 мл) добавляли 0.1 мл (1.105 ммоль) HSPr и 0.12 мл (0.865 ммоль) Et_3N . Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч. Полученный коричневый раствор отфильтровывали, растворители удаляли при пониженном давлении. Полученный коричневый масляный остаток кристаллизовали из гексана при температуре -24 °С.

Выход: зеленые кристаллы, 0.282 г, 87 %

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiS}$: C, 69.20 H, 7.21 N, 5.57; Найдено: C, 69.32 H, 7.32 N, 5.47%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 1.01 (tr, $^3J = 7.11$ Hz, 3H, Me, Pr), 1.53-1.77 (m, 4H, 2 CH_2 , Pr), 2.15 (s, 6H, 2Me, Mes), 2.22 (s, 12H, 4Me, Mes), 4.92 (s, 5H, Cp), 6.17 (s, 2H, 2CH, Im), 6.85 (s, 4H, 2CH, Mes).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 15.0 (Me, Pr), 19.3 Me, Mes), 21.4 (Me, Mes), 28.8 (CH_2 , Pr), 34.9, (CH_2 , Pr), 91.7 (Cp), 123.8 (CH, Im), 129.6 (Mes), 136.6 (Mes), 138.0 (Mes), 139.0 (Mes), 174.8 (C, Im).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3171 о.сл, 3136 о.сл, 3102 о.сл, 3019 о.сл, 2952 сл, ш, 2913 о.сл, 2863 о.сл, 2195 о.сл, 1718 о.сл, 1652 о.сл, 1607 о.сл, 1549 о.сл, 1520 о.сл, 1483 сл, ш, 1459 о.сл, 1396 сл, 1373 о.сл, 1351 о.сл, 1323 ср, 1282 о.сл, 1265 ср, 1246 о.сл, 1218 сл, 1161 о.сл, 1113 о.сл,

1083 сл, 1054 о.сл, 1031 о.сл, 1015 ср, 986 сл, 960 о.сл, 924 ср, 891 сл, 849 ср, 834 о.сл, 825 о.сл, 775 о.с, 742 о.сл, 725 с, 693 о.с, 646 о.сл, 93 о.сл, 576 сл, 502 о.сл, 452 о.сл, 430 о.сл.

23) *Синтез CpNi(Me₂Im)(μ-SPr)CpW(CO)₅ (20)*

Коричневый раствор 0.156 г (0.392 ммоль) [CpNiSPr]₂, 0.144 г (1.029 ммоль) Me₂ImCO₂ в смеси толуол (8 мл) и MeCN (8 мл) кипятили в течение 1.5 ч, затем растворители удаляли при пониженном давлении с получением коричневого масляного остатка.

Желтый раствор 0.268 г (0.761 ммоль) W(CO)₆ в THF (25 мл) облучали УФ-светом при -15°C в течение 1.5 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный желтый раствор отфильтровывали к 0.238 г (0.745 ммоль) **17**, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный коричнево-красный масляный остаток промывали гексаном (3×5 мл), остаток сушили и экстрагировали толуолом (3×10 мл). Полученный красный раствор фильтровали, концентрировали и кристаллизовали в смеси толуол/гексан при -26 °С.

Выход: темно-красные кристаллы, 0.243 г, 52%

Элементный анализ. Вычислено для C₁₈H₂₀N₂NiO₅SW: С, 34.93 Н, 3.26 N, 4.53; Найдено: С, 35.58 Н, 3.12 N, 4.27%.

Для C₁₈H₂₀N₂O₅SNiW (M = 619)

Вычислено, % С, 34.93 Н, 3.26 N, 4.53

Найдено, % С, 35.58 Н, 3.12 N, 4.27

¹H ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 0.89 (tr, ³J = 7.35 Hz, 3H, Me, Pr), 1.58 (6, ³J = 7Hz, 2H, CH₂, Pr), 2.08 (tr, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂, Pr), 3.44 (s, 6H, 2Me, Me₂Im), 5.00 (s, 5H, Cp), 5.89 (s, 2H, 2CH, Me₂Im).

¹³C{H} ЯМР (C₆D₆, δ, м.д.): 13.7 (Me, Pr), 27.5 (CH₂, Pr), 38.4 (Me₂Im), 44.7 (CH₂, Pr), 92.2 (Cp), 123.4 (CH, Me₂Im), 164.8 (C, Me₂Im), 200.45 (CO), 201.7 (CO).

ИК (НПВО, ν, см⁻¹): 3139 о.сл., ш, 2959 о.сл., ш, 2917 о.сл, 2870 о.сл, 2058 о.сл, 1965 о.сл, 1895 о.с., ш, 1873 с, 1541 о.сл., ш, 1460 о.сл, 1400 о.сл, 1352 о.сл, 1225 о.сл, 1129 о.сл, 1081 о.сл, 1018 о.сл., ш, 942 о.сл, 904 о.сл, 835 о.сл, 788 о.сл, 744 о.сл, 722 о.сл, 677 о.сл, 598 о.сл, 583 о.сл, 417 о.сл.

24) *Синтез CpNi(Mes₂Im)(μ-SPr)W(CO)₅ (21)*

Бесцветный раствор 0.152 г (0.432 ммоль) W(CO)₆ в THF (20 мл) облучали УФ-светом в течение 30 мин при водяном охлаждении. Полученный желтый раствор перенесли к 0.199 г (0.377 ммоль) **19** коричневому масляному остатку. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученный коричневый масляный остаток экстрагировали гексаном (30 мл).

Выпадали коричневые кристаллы. Выдерживали при температуре -24°C в течение 18 ч. Перекристаллизовывали из смеси толуол/гексан.

Выход: коричневые кристаллы, 0.179 г, 49 %

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiO}_5\text{SW}$: С, 49.36 Н, 4.37 N, 3.39; Найдено: С, 49.78 Н, 5.43 N, 3.38%.

^1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0.70 (tr, $^3\text{J} = 7.07$ Hz, 3H, Me, Pr), 1.17-1.37 (m, 2H, CH_2 , Pr), 1.58-1.74 (m, 2H, CH_2 , Pr), 2.03 (s, 12H, 4Me, Mes), 2.13 (s, 6H, 2Me, Mes), 4.89 (s, 5H, Cp), 5.99 (s, 2H, 2CH, Im), 6.78 (s, 4H, CH, Mes).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 14.3 (Me, Pr), 19.1 (Me, Mes), 21.4 (Me, Mes), 26.9 (CH_2 , Pr), 44.4 (CH_2 , Pr), 93.4 (Cp), 125.0 (CH, Im), 130.0 (Mes), 135.9 (Mes), 137.3 (Mes), 139.4 (Mes), 168.1 (C, Im), 201.1 (CO), 201.5 (CO).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2926 о.сл, ш, 2058 о.сл, 1963 о.сл, 1905 о.с, 1875 о.сл, 1486 о.сл, ш, 1400 о.сл, 1378 о.сл, 1320 о.сл, 1266 о.сл, 1034 о.сл, 925 о.сл, 853 о.сл, 785 о.сл, 735 о.сл, 698 о.сл, 678 о.сл, 599 о.сл, 584 о.сл.

25) Синтез $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-SPr})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (22)

Желтый раствор 0.157 г (0.770 ммоль) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ в THF (30 мл) облучали УФ-светом при -40°C в течение 1 ч. Реакцию контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Полученный красный раствор отфильтровывали к 0.241 г (0.754 ммоль) **17**, растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный зелено-коричневый масляный остаток промывали гексаном (3×5 мл), остаток сушили и экстрагировали толуолом (3×10 мл). Полученный зеленый раствор фильтровали, концентрировали и кристаллизовали в смеси толуол/гексан при -26°C .

Выход: зеленые кристаллы 0.219 г, 62%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{SMn}$: С, 50.99 Н, 5.35 N, 5.25 S, 6.81 Найдено: С, 51.42 Н, 5.20 S, 6.27%.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2953 сл., ш, 1891 с., ш, 1803 о.с., ш, 1454 ср., ш, 1397 ср., ш, 1265 сл., 1222 ср., 1126 сл., 1011 сл., ш, 897 сл., 834 ср., 781 о.с., 728 о.с., ш, 675 с., 659 с., 612 о.с., 588 о.с., ш, 530 ср., 478 ср., 460 ср.

26) Синтез $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})(\mu\text{-SPr})\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (23)

Желтый раствор 0.060 г (0.294 ммоль) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ в THF (15 мл) облучали УФ-светом в течение 50 мин при -40°C . Полученный красный раствор перенесли к 0.120 г (0.228 ммоль) **19**. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученный темно-зеленый масляный остаток растирали с гексаном (30 мл), сушили. Кристаллизовали из смеси толуол/гексан при температуре -24°C в течение 18 ч.

Выход: темно-зеленые кристаллы, 0.085 г, 52%

Элементный анализ. Вычислено для $C_{36}H_{41}MnN_2NiO_2S$: С, 63.64 Н, 6.08 N, 4.12; Найдено: С, 63.58 Н, 6.21 N, 3.98%.

1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 0.80 (tr, $^3J = 7.06$ Hz, 3H, Me, Pr), 1.25 (m, 2H, CH_2 , Pr), 1.56 (m, 2H, CH_2 , Pr), 2.09 (s, 12H, Me, Mes), 2.17 (s, 6H, Me, Mes), 4.36 (s, 5H, Cp), 5.05 (s, 5H, Cp), 6.09 (s, 2H, 2CH, Mes_2Im), 6.85 (s, 4H, CH, Mes).

$^{13}C\{H\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 14.8 (Me, Pr), 19.3 (Me, Mes), 21.5 (Me, Mes), 26.3 (CH_2 , Pr), 45.4 (CH_2 , Pr), 83.2 (Cp), 93.2 (Cp), 124.3 (CH, Im), 130.0 (Mes), 136.0 (Mes), 137.5 (Mes), 139.3 (Mes), 172.8 (C, Im), 238.1 (CO).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3129 о.сл, ш, 2958 сл, ш, 2919 о.сл, ш, 2866 о.сл, 1896 о.с, 1827 о.с, ш, 1608 о.сл, 1567 о.сл, 1485 сл, ш, 1461 сл, ш, 1422 сл, 1397 сл, 1375 сл, 1355 сл, 1318 ср, 1264 ср, 1224 сл, 1163 о.сл, 1112 о.сл, 1081 сл, 1013 сл, ш, 974 о.сл, 960 о.сл, 924 сл, 894 о.сл, 852 сл, 836 сл, 785 ср, 735 ср, 697 ср, 660 сл, 611 ср, 586 ср, 525 сл, 477 сл, 432 о.сл.

27) Синтез $CpMn(CO)(NO)(Me_2Im)PF_6$ (24)

Бесцветный раствор 0.206 г (1.264 ммоль) NH_4PF_6 в 5 мл MeCN перемешивали с бесцветным раствором 0.214 г (1.259 ммоль) $AgNO_3$ в 7 мл MeCN в течение получаса. Затем бесцветный раствор отфильтровали, добавляли к нему 0.360 г (2.571 ммоль) Me_2ImCO_2 и кипятили в течение часа. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавляли 0.879 г (2.504 ммоль) $CpMn(CO)_2(NO)(PF_6)$. Наблюдалось выделение газа и смена окраски раствора на коричневую. Реакционную смесь перемешивали в течение 72 ч. Затем растворитель удалили при пониженном давлении, остаток сушили. Экстрагировали коричневый остаток 3×5 мл CH_2Cl_2 . Получившийся светло-коричневый раствор концентрировали до начала выпадения осадка и выдерживали при температуре $-26^\circ C$ в течение 24 ч.

Выход: оранжевые кристаллы, 0.08 г, 16%

Элементный анализ. Вычислено для $C_{11}H_{13}F_6MnN_4O_2P$: С, 30.50 Н, 3.03 N, 12.93; Найдено: С, 30.58 Н, 3.42 N, 12.98%.

1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.67 (s, 6H, 2Me), 5.49 (s, 5H, Cp), 7.30 (s, 2H, CH, Im).

$^{13}C\{H\}$ ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 39.5 (Me, Me_2Im), 95.5 (Cp), 127.1 (CH , Me_2Im).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3179 о.сл, ш, 3137 о.сл, 2012 сл, 1770 сл, 1624 о.сл, 1579 о.сл, 1466 о.сл, 1419 о.сл, 1403 о.сл, 1340 о.сл, 1231 о.сл, 1173 сл, 1132 о.сл, 1114 о.сл, 1085 о.сл, 1023 о.сл, 1011 о.сл, 862 о.сл, 814 о.с, ш, 751 о.сл, 737 сл, 713 о.сл, 682 сл, 658 о.сл, 626 ср, 592 о.сл, 553 о.с, 486 о.сл, 467 о.сл, 432 о.сл.

28) Синтез $(PPh_3)(Me_2Im)Pt(Ph_2C_2)$ (**25**)

К светло-желтому раствору 0.305 г (0.340 ммоль) $(PPh_3)_2Pt(Ph_2C_2)$ в смеси толуола (10 мл) и ацетонитрила (8 мл) добавили 0.064 г (0.457 ммоль) Me_2ImCO_2 и кипятили в течение 2 ч. Желтый раствор охлаждали до комнатной температуры. Растворители удаляли при пониженном давлении. Желтый остаток экстрагировали толуолом, полученный желтый раствор отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении. К желто-оранжевому масляному остатку добавляли 10 мл Et_2O и выдерживали при температуре $-24\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч.

Выход: оранжевые кристаллы, 0.163 г, 65 %

Элементный анализ. Вычислено для $C_{37}H_{33}N_2PPt$: С, 60.73 Н, 4.55 N, 3.83; Найдено: С, 61.97 Н, 5.16 N, 3.57%.

1H ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 2.93 (s, 6H, Me_2Im), $^4J(^1H-^{195}Pt) = 4.9$ Hz; 5.90 (s, 2H, Me_2Im), $^4J(^1H-^{195}Pt) = 10.4$ Hz; 6.96-7.27 (m, 15H, PPh_3), 7.87-7.95 (m, 10H, Ph)

$^{31}P\{H\}$ ЯМР (C_6D_6 , δ , м.д.): 32.5, $^1J(^{31}P-^{195}Pt) = 3234$ Hz;

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 3.05 (s, 6H, Me_2Im), $^4J(^1H-^{195}Pt) = 4.9$ Hz; 6.44 (s, 2H, Me_2Im), $^4J(^1H-^{195}Pt) = 10.4$ Hz; 6.96-7.27 (m, 15H, Ph), 7.87-7.95 (m, 10H, Ph);

$^{13}C\{H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 37.2 (Me_2Im), $^3J(^{13}C-^{195}Pt) = 39.2$ Hz; 120.2 (Me_2Im), $^3J(^{13}C-^{195}Pt) = 34.0$ Hz; 124 ÷ 138 (Ph);

$^{31}P\{H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 31.6; $^1J(^{31}P-^{195}Pt) = 3195$ Hz;

$^{195}Pt\{H\}$ ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): - 4431; $^1J(^{31}P-^{195}Pt) = 3195$ Hz;

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3067 о.сл, 3048 о.сл, ш, 3021 о.сл, 2937 о.сл, 1711 ср, 1654 о.сл, 1586 сл, 1541 о.сл, 1519 о.сл, 1475 сл, 1455 сл, 1432 ср, 1376 о.сл, 1303 о.сл, 1280 о.сл, 1227 сл, 1179 о.сл, 1156 о.сл, 1121 о.сл, 1091 с, 1067 о.сл, 1025 о.сл, 997 о.сл, 905 о.сл, 836 о.сл, 758 с, 744 сл, 690 о.с, 672 сл, 627 о.сл, 597 о.сл, 559 сл, 528 ср, 513 с, 492 сл, 470 о.сл, 447 сл, 420 сл.

29) Синтез $Cp'Mo(CO)_2(C_2Ph_2)Pt_2(PPh_3)(Me_2Im)_2Cl$ (**26**)

и

 $Cp'Mo(CO)_3Pt(PPh_3)(Me_2Im)Cl$ (**27**)

Реакционную смесь из 0.200 г (0.273 ммоль) **25**, 0.082 г (0.278 ммоль) $Cp'Mo(CO)_3Cl$ в 20 мл толуола перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2ч. Наблюдали выпадение желтого осадка. Раствор отфильтровывали, осадок промывали толуолом (2×5 мл), сушили, растворяли в CH_2Cl_2 , полученный раствор отфильтровывали, концентрировали, добавляли гептан, выдерживали при температуре $-24\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч.

Кристаллы **27**, пригодные для РСА, были выращены при охлаждении горячего раствора вещества в ацетонитриле.

Раствор (в толуоле) концентрировали, добавляли гептан. Оранжевые кристаллы **26** были получены при выдерживании раствора при температуре $-24\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч.

Для **26**:

Выход: оранжевые кристаллы, 12 мг, 12%

^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 2.05 (s, 3H, Me, Cp'), 2.72 (m, 3H, Me, Me_2Im , $J = 2.64$ Hz); 3.28-3.36 (m, 6H, 2Me, Me_2Im), 3.97 (m, 1H, Cp'), 4.10 (s, 3H, Me, Me_2Im), 4.52 (m, 1H, Cp'), 4.61 (m, 1H, Cp'), 4.68 (m, 1H, Cp'), 6.38 (m, 1H, Me_2Im), 6.96 (m, 1H, Me_2Im), 6.69-7.61 (m, $\text{Me}_2\text{Im} + 5$ Ph);

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 37.2 (Me_2Im), $^3J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 39.2$ Hz; 120.2 (Me_2Im), $^3J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 34$ Hz; 124 ÷ 138 (Ph);

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 22.6; $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2540$ Hz;

$^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): - 4457, $J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}) = 392$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2540$ Hz; -4065, $J(^{195}\text{Pt}-^{195}\text{Pt}) = 392$ Hz, $J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 17$ Hz

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3048 о.сл, ш, 2942 о.сл, 1734 о.с, ш, 1695 сл, 1585 сл, 1481 о.сл, 464 сл, 1433 с, ш, 1377 о.сл, 1312 о.сл, 1225 ср, 1186 о.сл, 1169 о.сл, 1157 о.сл, 1125 о.сл, 1090 сл, 1028 сл, 999 о.сл, 922 о.сл, 857 о.сл, 813 сл, 766 о.сл, 747 о.сл, 726 сл, 715 о.сл, 691 о.с, 674 сл, 642 о.сл, 628 ср, 610 сл, 579 с, 543 о.сл, 522 о.с, 498 сл, 464 сл, 452 о.сл, 435 сл, 422 о.сл, 405 о.сл.

Для **27**:

Выход: желтый осадок, 0.110 г, 47 %

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{ClMoN}_2\text{O}_3\text{PPt}$: С, 45.32 Н, 3.575 N, 3.30; Найдено: С, 45.08 Н, 3.90 N, 3.72%.

^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.95 (s, 3H, Me, Cp'), 3.47 (s, 6H, 2 Me, Me_2Im , $^4J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 6.3$ Hz); 4.56 (m, 2H, Cp'), 4.80 (m, 2H, Cp'), 6.47 (m, 2H, Me_2Im , $^4J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 10.3$ Hz); 7.30-7.46 (m, 9H, Ph), 7.57-7.70 (m, 6H, Ph);

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 33, $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3084$ Hz;

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3051 о.сл, ш, 1908 ср, 1805 о.с, ш, 1573 о.сл, 1470 сл, 1435 ср, 1398 о.сл, 1231 сл, 1184 о.сл, 1095 сл, 1027 о.сл, 999 о.сл, 927 о.сл, 884 сл, 794 сл, 742 ср, 694 о.с, 682 о.сл, 604 о.сл, 579 ср, 544 о.сл, 529 о.с, 514 ср, 492 о.сл, 454 о.сл, 439 о.сл, 420 с.

30) Синтез $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SnCl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}$ (**29**)

Реакционную смесь из $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Cl}$ (0.231 г, 0.272 ммоль), SnCl_2 (0.210 г, 1.765 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл) перемешивали в течение 1.5 ч. Оранжевый раствор отфильтровывали, растворитель удаляли. Полученный масляный остаток экстрагировали толуолом (12 мл), оранжевый раствор фильтровали, концентрировали, добавляли гексан (10 мл) и выдерживали при температуре -24 °С в течение 18 ч.

Выход: оранжевые кристаллы, 0.250 г, 88%.

Элементный анализ. Вычислено для $C_{32}H_{30}Cl_3MoN_2O_3PPtSn$: С, 37.04 Н, 2.91 N, 2.70; Найдено: С, 36.98 Н, 3.48 N, 2.20%.

1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.98 (s, 3H, Me, Cp'), 3.82 (s, 6H, 2Me, Me₂Im); 5.18 (tr, 2H, Cp', $^3J = 2.18$ Hz), 5.34 (tr, 2H, Cp', $^3J = 2.18$ Hz), 7.11 (d, 2H, Me₂Im, $^3J(^1H-^{195}Pt) = 1.00$ Hz); 7.40-7.53 (m, 9H, Ph), 7.68-7.80 (m, 6H, Ph).

$^{31}P\{H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 13, $^1J(^{31}P-^{195}Pt) = 2572$ Hz, $^2J(^{31}P-^{119}Sn) = 248$ Hz, $^1J(^{31}P-^{117}Sn) = 236$ Hz, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 57$ Hz, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 11$ Hz;

$^{13}C\{H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 14.1 (Me, Cp'), 38.6 (Me₂Im), 92.4 (CH, Cp'), 94.4 (CH, Cp'), 124.8 (Me₂Im), 129.4 (d, Ph, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 11.0$ Hz), 131.9 (CH, Ph), 133.5 (d, Ph, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 57$ Hz) Ph), 134.6 (d, Ph, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 11.0$ Hz), 226.8 (CO), 230.6 (CO);

$^{119}Sn\{H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 93.2 $^2J(^{119}Sn-^{31}P) = 248$ Hz;

$^{195}Pt\{H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): - 4811 $^1J(^{31}P-^{195}Pt) = 2572$ Hz;

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3097 о.сл, ш, 3050 о.сл, 2930 о.сл, ш, 1994 с, 1928 сл, 1904 с, ш, 1585 о.сл, 1571 о.сл, 1477 сл, 1433 с, 1402 о.сл, 1307 о.сл, 1227 ср, 1184 о.сл, 1160 о.сл, 1142 о.сл, 1094 ср, 1028 о.сл, 997 о.сл, 961 о.сл, 917 о.сл, 822 сл, 746 сл, 731 сл, 707 о.сл, 685 о.с, 617 о.сл, 583 сл, 560 о.сл, 544 ср, 530 сл, 502 с, 489 о.сл, 466 о.сл, 451 сл, 436 о.сл, 411 о.сл, 3132 о.сл, 3162 о.сл.

31) Синтез $(PPh_3)MePt(Me_2Im)Cl$ (30)

Желтый раствор 0.100 г (0.137 ммоль) $(PPh_3)(Me_2Im)Pt(Ph_2C_2)$ и 0.027 г (0.0136 ммоль) $SnMe_3Cl$ в толуоле (10 мл) грели при температуре 100 °С в течение 24 ч. Наблюдали выпадение белого осадка. Маточный раствор отфильтровывали, белый осадок экстрагировали CH_2Cl_2

Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены с помощью паровой диффузии паров Et_2O в насыщенный раствор продукта в CH_2Cl_2 .

Выход: 15 мг, 18%

Элементный анализ. Вычислено для $C_{24}H_{26}ClN_2PPt$: С, 47.73 Н, 4.34 N, 4.64; Найдено: С, 47.98 Н, 4.67 N, 4.51%.

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3107 о.сл, 3053 о.сл, ш, 2926 о.сл, 2870 о.сл, 1572 о.сл, 1479 сл, 1435 ср, 1401 о.сл, 1311 о.сл, 1268 о.сл, 1229 сл, 1184 о.сл, 1158 о.сл, 1097 ср, 1027 о.сл, 998 о.сл, 732 сл, 693 о.с, 546 с, 516 сл, 500 о.сл, 460 о.сл, 430 о.сл.

32) Синтез $[CpNi(Me_2Im)_2]MeSO_3$ (31)

К зеленому раствору 0.290 г (1.534 ммоль) Cp_2Ni в смеси толуол (10 мл) : MeCN (15 мл) добавили 0.100 мл (1.542 ммоль) $MeSO_3H$. Через 15 мин к зеленому раствору добавили 0.479 г

(3.421 ммоль) Me_2ImCO_2 и кипятили в течение 2ч. Выпадал темный осадок. Перемешивали реакционную смесь в течение 20 ч.

Маточный раствор отфильтровывали, растворители удаляли. Полученное масло растирали с Et_2O , сушили, экстрагировали MeCN , получившийся коричневый раствор концентрировали, добавляли Et_2O . Выдерживали при температуре $-24\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч. Выпавший кристаллический осадок промывали Et_2O , сушили.

Выход: коричневые кристаллы, 0.528 г, 84%

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NiO}_3\text{S}$: С, 46.74 Н, 5.88 N, 13.63; Найдено: С, 46.08 Н, 6.15 N, 13.05%.

^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 2.42 (s, 3H, Me, MeSO_3), 3.87 (s, 12H, Me, Me_2Im), 5.44 (s, 5H, Cp), 7.09 (s, 4H, CH, Im).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 36.7 (MeSO_3), 39.4 (Me_2Im), 92.1 (Cp), 125.3 (CH, Me_2Im), 164.1 (C, Me_2Im).

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3155 о.сл, 3106 сл, ш, 3022 о.сл, 1649 ср, ш, 1619 о.сл, 1578 о.сл, 1560 о.сл, 1514 сл, 1461 о.сл, 1441 о.сл, 1432 сл, ш, 1405 о.сл, 1372 о.сл, 1322 ср, 1237 сл, 1205 о.с, ш, 1131 о.сл, 1103 о.сл, 1090 о.сл, 1038 ср, 977 о.сл, 919 о.сл, 890 о.сл, 794 сл, 760 с, ш, 745 о.сл, 684 сл, 664 сл, 651 о.сл, 625 о.сл, 549 ср, 522 с, 472 о.сл

33) *Взаимодействие комплекса 25 с избытком $\text{Fe}(\text{CO})_5$, синтез $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{COC}_2\text{Ph}_2)\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)$ (34)*

К желтому раствору из 0.100 г (0.137 ммоль) $(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{C}_2)$ в 10 мл толуола добавляли 0.03 мл (0.222 ммоль) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ перемешивали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч. Цвет раствора меняется на красный. Раствор отфильтровывали, растворители удаляли при пониженном давлении. Полученное оранжевое масло экстрагировали толуолом. Оранжевый раствор концентрировали, добавляли гептан, выдерживали при температуре $-24\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч.

Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены с помощью паровой диффузии паров пентана в насыщенный раствор продукта в толуоле.

Выход: желтый осадок, 0.052 г, 42 %.

Элементный анализ. Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{O}_4\text{PPt}$: С, 54.74 Н, 3.70 N, 3.11; Найдено: С, 55.03 Н, 3.69 N, 3.03%.

^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , 273 К, м.д.): 2.48 (minor, s, Me_2Im , 0.3H), 2.55 (s, Me_2Im , 3H), 3.11 (minor, s, Me_2Im , 0.3H), 3.62 (s, Me_2Im , 3H), 6.23÷7.35 (m, Me_2Im , minor Me_2Im , Ph, minor Ph).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 17.9, $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})= 4001$ Гц; 28.2 (minor), $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})= 2708$ Гц.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 35.7 (Me_2Im), 37.4 (Me_2Im), 122.5 (Me_2Im), 125.3 (Me_2Im), 126 ÷ 135 (Ph), 218.4 (CO), 222.6 (CO).

$^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -4621 (minor), $^1\text{J}(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 2708$ Гц; - 4315, $^1\text{J}(^{31}\text{P} - ^{195}\text{Pt}) = 4001$ Гц;

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3135 о.сл, 3049 о.сл, ш, 1982 о.с, 1921 о.с, 1842 сл, 1820 ср, 1739 о.сл, 1703 сл, 1592 о.сл, 1570 о.сл, 1543 о.сл, 1493 о.сл, 1479 о.сл, 1468 о.сл, 1435 сл, 1395 о.сл, 1310 о.сл, 1262 о.сл, 1225 сл, 1184 о.сл, 1158 о.сл, 1127 о.сл, 1096 сл, 1045 о.сл, 1026 о.сл, 999 о.сл, 921 о.сл, 853 о.сл, 763 о.сл, 741 ср, 722 сл, 692 о.с, 652 о.сл, 642 сл, 615 ср, 595 о.с, 557 о.сл, 526 о.с, 509 о.сл, 499 сл, 467 о.сл, 455 о.сл, 442 о.сл, 426 о.сл;

34) *Взаимодействие комплекса 25 с недостатком $\text{Fe}(\text{CO})_5$, получение $\text{FePt}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_3)$ (32) и $\text{FePt}_2(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)_2$ (33)*

Комплексы **32** и **33** были выделены из реакции, проведенной по методике для получения комплекса **34** с изменением соотношения реагентов: с недостатком $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Комплексы были выделены в следовых количествах в виде кристаллов желтого цвета.

Для **32**:

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 3052 о.сл, ш, 1992 о.с, 1936 о.с, 1878 сл, 1589 о.сл, 1480 о.сл, 1464 о.сл, 1435 сл, 1223 о.сл, 1093 о.сл, 747 о.сл, 698 ср, 648 о.сл, 621 сл, 593 о.сл, 530 ср, 511 о.сл, 494 о.сл.

Для **33**:

ИК (НПВО, ν , cm^{-1}): 2001 с, 1917 о.с, 1865 ср, 1750 ср, 1587 о.сл, 1571 о.сл, 1479 сл, 1466 о.сл, 1434 ср, 1398 о.сл, 1384 о.сл, 1263 о.сл, 1228 о.сл, 1182 о.сл, 1119 о.сл, 1093 ср, 1071 о.сл, 1026 о.сл, 998 о.сл, 734 ср, 691 с, 675 о.сл, 645 о.сл, 633 ср, 613 сл, 597 о.сл, 573 о.сл, 543 о.сл, 526 с, 510 сл, 496 о.сл, 485 о.сл, 466 о.сл, 448 сл, 424 о.сл.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Комплексы железа с Me₂Im

Для введения карбенового лиганда в структуру моноядерного комплекса железа были проведены реакции 1,3-диметилимидазолий-2-карбоксилата (Me₂ImCO₂) с комплексами типа CpFe(CO)₂L (L = I, Cl) и CpFe(CO)₂(MeCN)⁺PF₆⁻ при нагревании в смеси толуол – ацетонитрил (1:1). В качестве продукта каждой из этих реакций был выделен димерный комплекс [CpFe(CO)₂]₂. Данные результаты свидетельствуют о том, что в этих реакциях гетероциклический цвиттер-ион выступает в качестве восстановителя и получение карбенового комплекса таким путем невозможно. Взаимодействие двух эквивалентов предшественника карбена Me₂ImCO₂ с [CpFe(CO)₂]₂ приводит к образованию биядерного асимметричного монокарбенового комплекса железа Cp₂Fe₂(CO)₃(Me₂Im) (**1**), причем замещения второй карбонильной группы не происходит (схема 3.1).

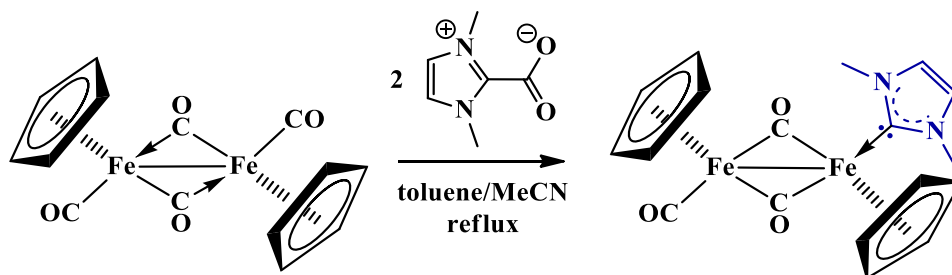


Схема 3.1. Образование асимметричного комплекса железа **1**.

В структуре комплекса (рисунок 3.1) связь Fe-Fe (2.53 Å) укорочена по сравнению с исходным комплексом, где длина связи Fe-Fe составляет 2.54 Å [172]. Длина связи Fe-CO терминального карбонила равна 1.75 Å, тогда как в исходном соединении – 1.76 Å. Эти укорочения свидетельствуют о большей донорности карбенового лиганда по сравнению с карбонильной группой. Также стоит отметить увеличение неравенства связей между углеродом мостикового карбонила и атомами железа (1.88, 1.95, 1.87, 1.94 Å – в комплексе **1**, 1.92, 1.93 Å в исходном димерном комплексе).

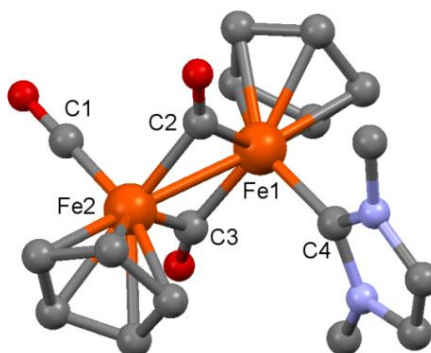


Рисунок 3.1. Молекулярная структура комплекса **1**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): Fe(1)-Fe(2) 2.5297(4), Fe(1)-C(2) 1.878(2), Fe(2)-C(2) 1.947(2), Fe(2)-C(3) 1.937(2), Fe(1)-C(3) 1.870(2), Fe(2)-C(1) 1.748(2), Fe(1)-C(4) 1.961(2).

В ИК-спектре комплекса **1** наблюдаются полосы колебания 1920 и 1698 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям терминальной и мостиковых карбонильных групп. Введение карбенового лиганда в структуру комплекса смещает частоту колебания мостиковой CO группы в длинноволновую область спектра на 60 см^{-1} (частоты колебаний CO групп $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ в спектре НПВО составляют 1976, 1953, 1933 и 1758 см^{-1} , что соответствует транс-изомеру [173]). Из сравнения ИК-спектров комплекса **1** и аналогичного фосфинового комплекса $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ (1948, 1727 см^{-1}) [174] видно, что Me_2Im – более донорный лиганд, чем трифенилфосфин: полосы колебания карбонильных групп карбенового комплекса смещены примерно на 30 см^{-1} в область меньших значений. Подобное смещение наблюдается также и для колебаний CO карбенового комплекса $\text{Cr}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{CN}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ (1929, 1716 см^{-1}) [175]. Несколько меньшее смещение обусловлено разным строением карбенового лиганда: в комплексе **1** карбен содержит более донорные метильные заместители при атомах азота, а также ароматическое имидазолиевое кольцо.

Для получения моноядерного карбенового комплекса железа комплекс **1** был окислен молекулярным иодом. В результате реакции было выделено четыре продукта, два из которых содержат карбеновый лиганд (схема 3.2).

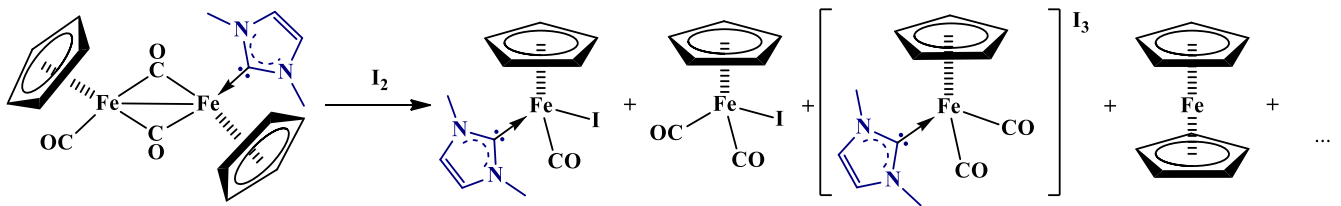


Схема 3.2. Окисление комплекса **1** молекулярным иодом.

Нейтральные комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ (**2**) и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, содержащие координированный иодидный лиганд, имеют получэндвичевую структуру с геометрией «трехногий табуретки». Катионный дикарбонильный комплекс $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{Im})]^+$ (**3**), содержащий координированный карбен, был закристаллизован с трииодидным анионом. Кроме того, в качестве четвертого продукта реакции был выделен ферроцен.

Ранее [176] описывалось получение комплексов **2** и **3** другим способом. Так, на первой стадии карбен, генерирующийся в реакции сильного основания *t*-BuOK с имидазолиевой солью, вводили в реакцию с $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ с образованием катионного комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{Im})^+\text{I}^-$. Дальнейшая длительная фотохимическая реакция ионного комплекса привела к образованию нейтрального комплекса **2**, но его структура не была подтверждена методом РСА (схема 3.3).

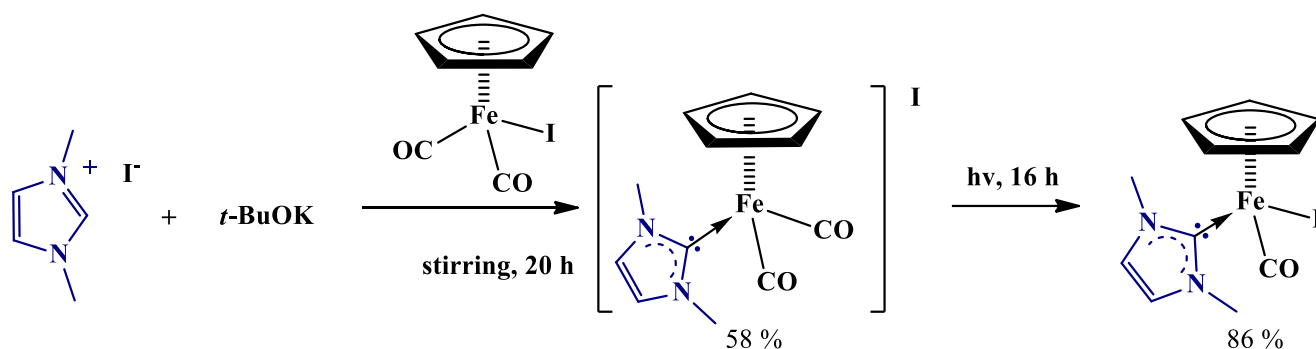


Схема 3.3. Поступенное образование комплексов **3** и **2**.

Таким образом, был разработан альтернативный путь получения комплексов **2** и **3** через окисление комплекса **1**, при этом структуры комплексов установлены методом РСА. По данным РСА в комплексе **2** длина связи Fe-C_{NHC} (1.963(1) Å), практически такая же как в исходном комплексе **1** (1.961(2) Å) (рисунок 3.2).

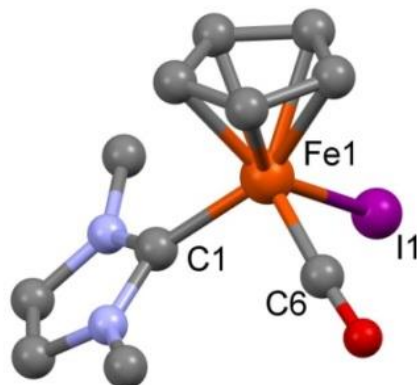


Рисунок 3.2. Молекулярная структура комплекса **2**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)-I(1) 2.6555(4), Fe(1)-C(1) 1.963(1), Fe(1)-C(6) 1.747(1) Å и C(1)Fe(1)I(1) 94.00(4), C(1)Fe(1)C(6) 95.92(6), C(6)Fe(1)I(1) 87.16(5)°.

В ИК-спектре комплекса **2** в дихлорметане наблюдается полоса колебания на 1935 см⁻¹. При сравнении частот колебания CO комплекса **2** и похожих комплексов CpFe(CO)(Mes₂Im)I (1938 см⁻¹) [177] и CpFe(CO)(*n*-Bu₂Im)I (1935 см⁻¹) [178], содержащих пространственно затрудненные карбены, видно, что полоса колебания CO для комплекса **2** находится в той же области, что и для других комплексов с донорными заместителями при атомах азота в карбене.

Структура комплекса **3** (рисунок 3.3) аналогична опубликованной структуре [CpFe(CO)₂(Me₂Im)]I [179]. Различие в анионах можно отнести к различию в условиях кристаллизации: структура с I⁻ была закристаллизована в смеси CH₂Cl₂/гексан, а структура с I₃⁻ – в смеси MeCN/Et₂O. Длина связи Fe-C_{NHC} составляет 1.969(3) Å, что ненамного больше, чем в исходном комплексе **1** (1.961(2) Å).

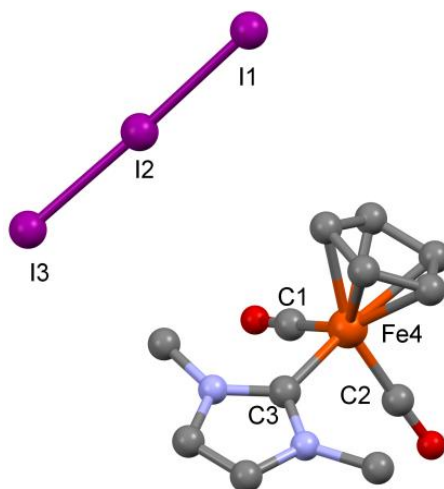


Рисунок 3.3. Молекулярная структура комплекса **3**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(4)-C(1) 1.774(3), Fe(4)-C(2) 1.777(3), Fe(4)-C(3) 1.969(2), I(1)-I(2) 2.9459(3), I(2)-I(3) 2.8849(3) Å и C(3)Fe(4)C(1) 94.3(1), C(3)Fe(4)C(2) 93.7(1), C(2)Fe(4)C(1) 92.5(1), I(1)I(2)I(3) 176.85(1) °

В ИК-спектре комплекса **3** в дихлорметане частоты колебаний CO групп составляют 2049 и 2002 см^{-1} , что с точностью до двух обратных сантиметров совпадает с литературными данными (2048, 2000).

Можно предположить, что механизм реакции иодирования карбенового биядерного комплекса **1** (схема 3.4) аналогичен механизму иодирования комплекса $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, приведенному в [180]. Электрофильная атака по связи железо-железо приводит к образованию ионного димера, содержащего мостиковый атом иода. Далее могут быть реализованы две возможности: нуклеофильная атака с образованием двух нейтральных комплексов с иодидными лигандами или ассиметричное расщепление с образованием продукта **3** и ферроцена. Образование комплекса **3**, содержащего карбеновый лиганд, обусловлено предпочтительной атакой нуклефила I^- по более электрофильному атому железа. Отщепившийся фрагмент $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{I}]$ претерпевает декарбонилирование и разлагается на ферроцен и иодид железа. Похожее дипропорционирование комплексов состава $[\text{C}_5\text{R}_5\text{FeHal}]_2$ на галогениды двухвалентного железа и соответствующие замещенные ферроцены отмечается в [180].

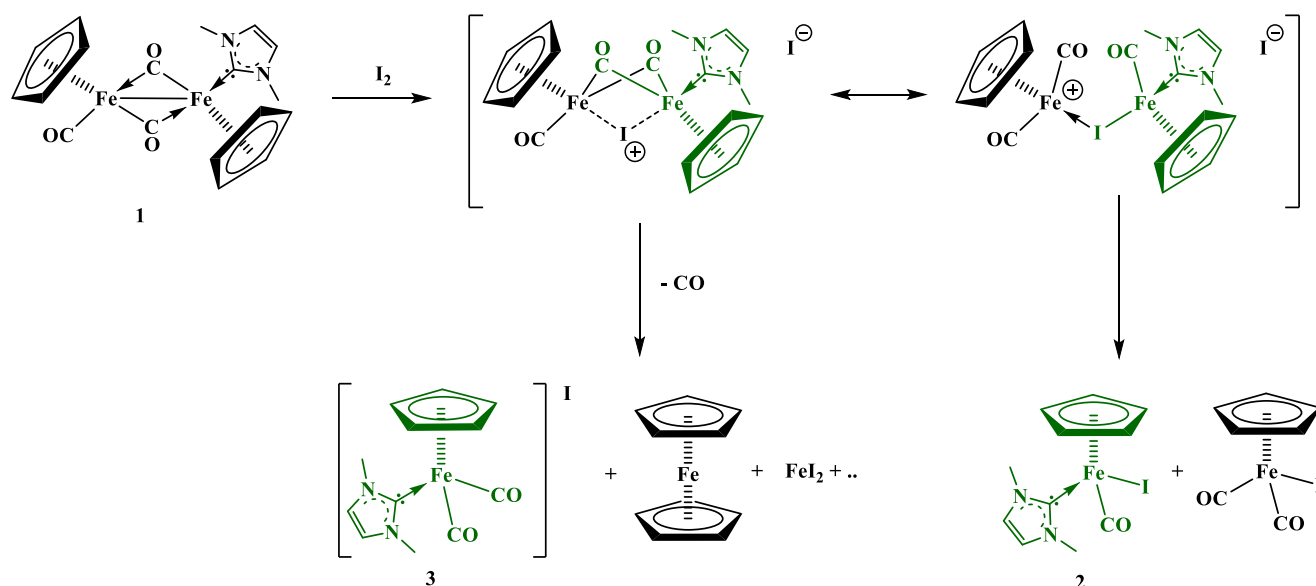


Схема 3.4. Предположительный механизм окисления комплекса **1** молекулярным иодом.

Исходя из вышеизложенного механизма, можно предположить влияние условий проведения реакции на выбор пути протекания реакции. Так, полярный растворитель скорее будет обеспечивать асимметричное расщепление исходного комплекса, стабилизируя первое переходное состояние с мостиковыми карбонильными группами, а неполярный растворитель будет способствовать протеканию реакции по второму пути.

Если провести аналогию между описываемым симметричным и асимметричным расщеплением и гомо- и гетеролитическим разрывом связи, то можно распространить факторы, определяющие тип разрыва, и на реакцию иодирования. При варьировании таких факторов, как природа растворителя и температура проведения реакции, была проведена серия экспериментов, подтвердивших предположение о правомерности применения аналогии (результаты представлены в таблице 1).

Таблица 1. Выходы продуктов окисления комплекса **1** в зависимости от условий реакций.

Условия	Выход 2 , %	Выход $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, %	Выход $[\mathbf{3}]\text{I}$, %	Выход FcH , %
CH_2Cl_2 25 °C	16	18	54	12
Бензол 4 °C	29	41	19	11
Толуол -40 °C	39	61	14	7

Таким образом, варьирование условий иодирования карбенодсержащего биядерного комплекса **1** позволяет преимущественно получать карбеновые комплексы **2** или **3**, избегая длительной фотохимической реакции. Однако выход целевого продукта всегда будет невысоким, т.к. полностью исключить побочный процесс невозможно.

Поскольку сборка из металлофрагментов, соединяемых халькогенидными мостиковыми лигандами, является одним из способов построения гетерометаллических комплексов,

необходимо получить металлофрагмент, содержащий как карбеновый, так и халькогенидный лиганды. Окисление комплекса **1** дифенилдихалькогенами приводит к получению карбеновых халькогенидных комплексов железа (схема 3.5). Также в реакциях получают моноядерные комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{EPh})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и димерные продукты декарбонилирования этих комплексов.

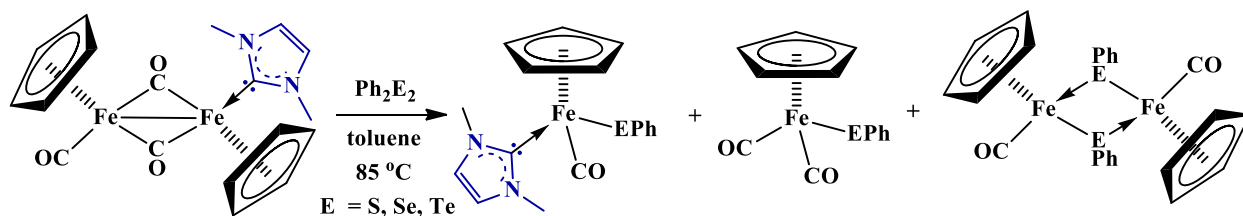


Схема 3.5. Окисление комплекса **1** дифенилдихалькогеном и образование карбеновых комплексов **4a-6a**.

Структуры карбеновых комплексов $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ (**4a**) и $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}$ (**5a**) установлены методом РСА, комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{TePh}$ (**6a**) выделить в кристаллическом виде не удалось.

Выделенные комплексы **4a** (рисунок 3.4) и **5a** (рисунок 3.5) представляют собой кристаллы зеленого цвета. Согласно данным РСА эти комплексы имеют сходные структуры, в которых для атома халькогена и углерода карбонильной группы наблюдается разупорядочение из-за попадания в одно положение в кристалле молекул разных энантиомеров. Положение фенильного заместителя в анти-позиции к циклопентадиенильному кольцу отличает эти карбеновые комплексы от их аналога $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SPh}$, в котором диэдральный угол $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{FeSCPh}$ равен 88.33° [181], тогда как для **4a** -170.52° , а для **5a** 172.01° . Длины связей $\text{Fe}-\text{E}$ в **4a** и **5a** ($2.3248(9)$ и $2.4339(3)$ Å, соответственно) незначительно больше, чем в дикарбонильных аналогах (2.282 Å – SPh и 2.413 Å – SePh) [182].

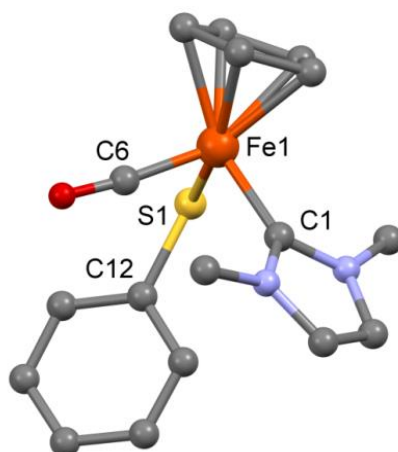


Рисунок 3.4. Молекулярная структура комплекса **4a**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы ($^\circ$): $\text{Fe}(1)-\text{S}(1)$ $2.3248(9)$, $\text{Fe}(1)-\text{C}(1)$ $1.948(3)$, $\text{Fe}(1)-\text{C}(6)$ $1.757(3)$, $\text{C}(12)\text{S}(1)\text{Fe}(1)$ $109.1(1)$.

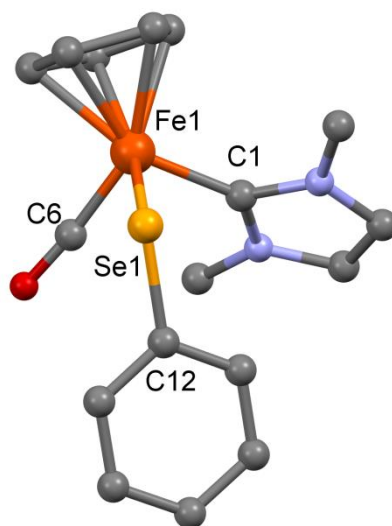


Рисунок 3.5. Молекулярная структура комплекса **5a**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)-Se(1) 2.4339(3), Fe(1)-C(1) 1.921(2), Fe(1)-C(6) 1.741(2) Å и C(12)Se(1)Fe(1) 105.36(5)°.

По данным ИК-спектроскопии частоты колебания карбонильной группы для комплексов **4a** - **6a** изменяются незначительно (1911 см⁻¹ для **4a**, 1907 см⁻¹ для **5a**, 1900 см⁻¹ для **6a**), но эти изменения коррелируют с уменьшением электроотрицательности халькогенов, а, следовательно, с увеличением обратного донирования Fe-CO.

При использовании в качестве исходного соединения [CpFe(CO)₂]₂ для получения халькогенидного моноядерного комплекса с NHC происходит теоретическая потеря половины количества вещества относительно [CpFe(CO)₂]₂ из-за формирования асимметричного комплекса **1**. Изменение порядка введения в комплекс карбена и халькогенидного лиганда позволяет избежать такой потери. Реакция димеров [CpFe(CO)EPh]₂ (E = S, Se) с Me₂ImCO₂ в смеси растворителей толуол/ацетонитрил (схема 3.6) приводит к образованию этих же комплексов, однако при выделении кристаллизуются другие полиморфные структуры, **4b** (рисунок 3.6) и **5b** (рисунок 3.7), соответственно. Следует отметить, что для [CpFe(CO)TePh]₂, согласно данным ИК-спектроскопии и ТСХ, реакции не происходит.

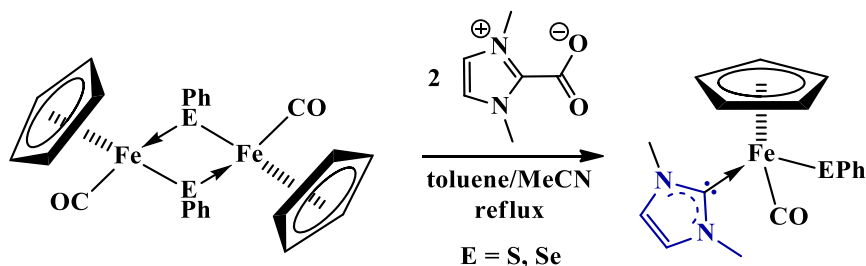


Схема 3.6. Образование комплексов **4b** и **5b** из халькогенидных димеров.

По данным РСА отличие этих двух полиморфных структур заключается в положении фенильного заместителя, что выражается в значении диэдрального угла $\text{Cr}_{\text{centroid}}\text{FeEC}_{\text{Ph}}$ (85.35° для **4b**, 84.89° для **5b**). Такая конфигурация напоминает конфигурацию карбонильного аналога $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{SPh}$, в котором диэдральный угол $\text{Cr}_{\text{centroid}}\text{FeSC}_{\text{Ph}}$ равен 88.33° [181]. Эти различия между полиморфами сказываются на изменении цвета кристаллов: кристаллы комплексов **4a** и **5a** зеленого цвета, а кристаллы **4b** и **5b** – коричневого.

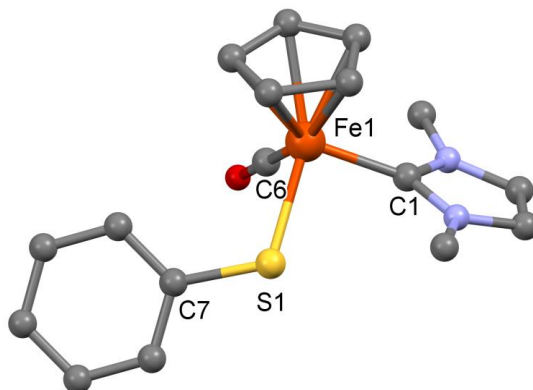


Рисунок 3.6. Молекулярная структура комплекса **4b**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы ($^\circ$): Fe(1)-S(1) 2.298(2), Fe(1)-C(1) 1.957(4), Fe(1)-C(6) 1.747(6) Å и Fe(1)-S(1)-C(7) $113.0(2)^\circ$.

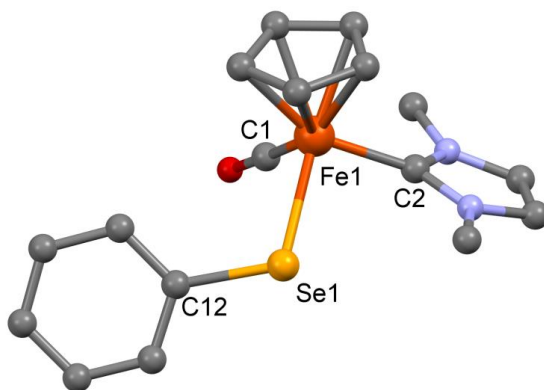


Рисунок 3.7. Молекулярная структура комплекса **5b**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы ($^\circ$): Fe(1)-Se(1) 2.4061(19), Fe(1)-C(2) 1.968(7), Fe(1)-C(1) 1.809(8) Å и Fe(1)-S(1)-C(7) $110.4(2)^\circ$.

Следует отметить, что раствор обеих полиморфных структур окрашен в коричневый цвет. При проведении реакции $[\text{CrFe}(\text{CO})(\text{SPh})_2]$ с Me_2ImCO_2 в толуоле также была выделена полиморфная структура **4a**. Можно предположить, что на кристаллизацию той или иной полиморфной структуры влияет наличие ацетонитрила в реакционной смеси. Красно-коричневыми также являются сокристаллы комплексов с DITFB (1,4-дииодтетрафторбензол) **4c** (рисунок 3.8) и **5c** (рисунок 3.9). Стоит отметить, что значения диэдральных углов $\text{Cr}_{\text{centroid}}\text{FeEC}_{\text{Ph}}$ в сокристаллах (95.12° для **4c**, 86.88° для **5c**) близки значениям диэдральных углов полиморфных структур **4b** и **5b**.

В сокристаллах одна молекула DITFB координирует две молекулы карбеновых комплексов за счет галогенной связи между атомами иода и халькогена. Расстояния халькоген-иод меньше сумм соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов [183] на 0.65 Å. Углы E-I-C_{DITFB} (175.63° для **4c**, 177.95° для **5c**) близки по значениям к 180°. Похожие взаимодействия были описаны для халькогенидных комплексов железа [184]. Галогенная связь образуется за счет донирования неподеленной пары халькогена на разрыхляющую орбиталь связи I-C. Угол C_{Ph}-E-I имеет значения, близкие к 90° (95.90° для **4c**, 94.26° для **5c**), что позволяет предположить, что во взаимодействии участвует, в основном, *p*-электронная пара атома халькогена.

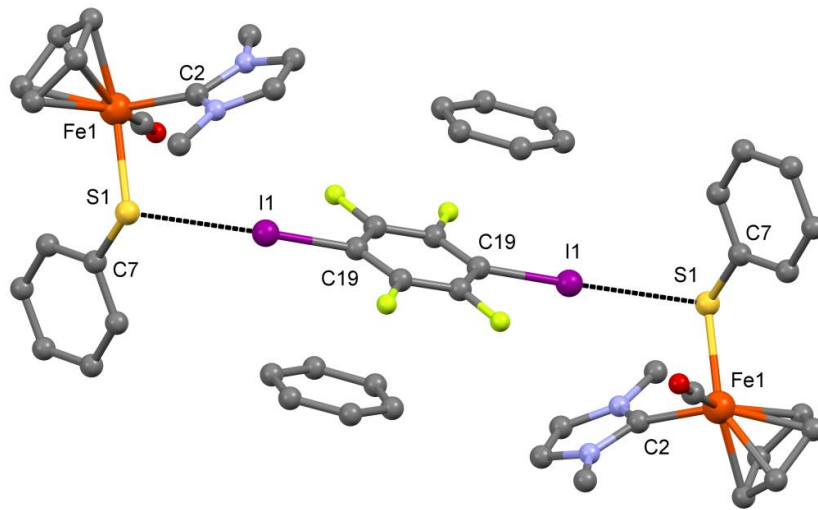


Рисунок 3.8. Молекулярная структура комплекса **4c**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)-S(1) 2.2973(9), Fe(1)-C(2) 1.964(1), Fe(1)-C(1) 1.742(3), S(1)-I(1) 3.136 Å и Fe(1)-S(1)-C(7) 113.4(1), S(1)-I(1)-C(19) 175.63, I(1)-S(1)-C(7) 95.90°. Пунктирные линии связывают атомы S и I на расстояниях, меньших суммы их ван-дер-Ваальсовых радиусов [183].

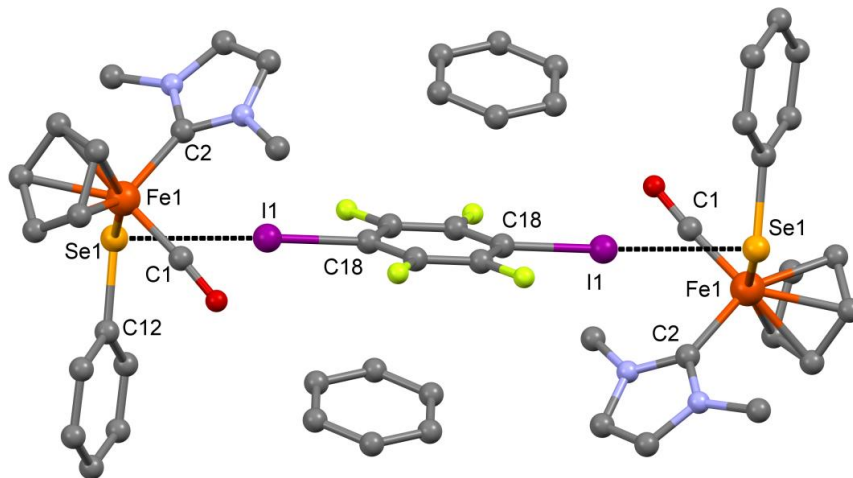


Рисунок 3.9. Молекулярная структура комплекса **5c**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)-Se(1) 2.4129(9), Fe(1)-C(1) 1.958(5), Fe(1)-C(2) 1.728(8), Se(1)-I(1) 3.228 Å и Fe(1)-Se(1)-C(12) 110.87(15), Se(1)-I(1)-C(18) 177.95, I(1)-Se(1)-C(12) 94.26°. Пунктирные линии связывают атомы S и I на расстояниях, меньших суммы их ван-дер-Ваальсовых радиусов [183].

По схожести спектров ^1H ЯМР комплексов установленной структуры **4** и **5** со спектром комплекса **6** можно судить о сходном строении этих комплексов.

Для косвенного подтверждения строения комплекса **6** была проведена реакция этого комплекса с молекулярным иодом (схема 3.7). В отличие от аналогичных комплексов **4** и **5** фенилтеллуридный комплекс может присоединить к себе молекулу иода за счет меньшей электроотрицательности теллура и его склонности к образованию трехцентровых четырехэлектронных связей. Такое присоединение к концевому фрагменту $-\text{TeR}$ было осуществлено ранее на примере комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$ [185]. Структура комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{TePhI}_2$ (**7**) установлена методом РСА.

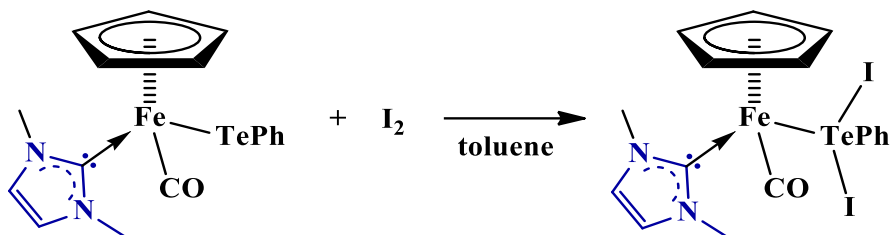


Схема 3.7. Образование комплекса **7** присоединением молекулярного иода к комплексу **6**.

Обработка иодом комплексов **4** и **5** приводила к замещению халькогенидного лиганда на атом иода с образованием комплекса **2**. Также в качестве продуктов разложения комплексов было выделено ионное соединение $[\text{Me}_2\text{ImI}]^+\text{I}^-$, в котором наблюдается галогенная связь между иод-анионом и иодом из иодкарбениевого центра. Ранее эта соль была выделена в результате реакции 2-иодо-1-метилимидазола с иодметаном [186].

Фрагмент $[\text{TePhI}_2]$ может быть образован разными путями. Помимо описанного выше присоединения иода к концевой группе TePh , фрагмент $[\text{TePhI}_2]$ формируется в результате внедрения молекулы TePhI по связи $\text{M}-\text{Hal}$. Ранее таким способом были получены комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePhI}_2$ [187], $(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2\text{TePhI}_2$ [188], содержащие $[\text{TePhI}_2]$. Для комплекса **7** такой способ получения также оказался реализуемым: была проведена реакция внедрения PhTeI по связи $\text{M}-\text{I}$ комплекса **2** (схема 3.8).

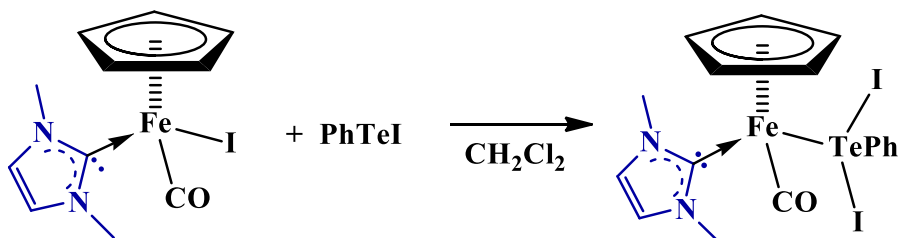


Схема 3.8. Образование комплекса **7** присоединением $-\text{PhTeI}$ к комплексу **2**.

По данным ИК-спектроскопии присоединение молекулы иода к теллурофенильному фрагменту в комплексе **7** (1944 см^{-1}) вызвало смещение полосы колебания CO в область больших частот на 40 см^{-1} относительно исходного комплекса **6**. Внедрение фрагмента PhTeI по

связи Fe-I привело к смещению полосы колебания CO в ту же сторону на 25 см^{-1} относительно частоты колебания CO в исходном комплексе **2**.

В структуре комплекса **7** (рисунок 3.10) связь Te-Fe, равная $2.5156(8)\text{Å}$, сильно укорочена по сравнению с суммой ковалентных радиусов (СКР = 2.70 Å [189]), а две связи Te-I, равные $3.0119(6)\text{ Å}$ и $2.9301(6)\text{ Å}$, наоборот, удлинены (СКР = 2.77 Å). Такие длины связей объясняются обратным донированием неподеленной электронной пары железа на атом теллура и одновременным разрыхлением связей Te-I.

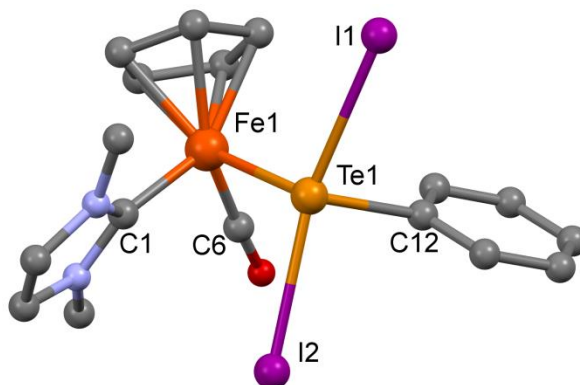


Рисунок 3.10. Молекулярная структура комплекса **7**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)-Te(1) $2.5156(8)$, Fe(1)-C(1) $1.967(2)$, Fe(1)-C(6) $1.759(2)$, Te(1)-I(1) $3.0119(6)$, Te(1)-I(2) $2.9301(6)\text{ Å}$ и Fe(1)-Te(1)-C(12) $107.18(7)$, I(1)Te(1)I(2) $161.05(2)^\circ$.

В спектре ^1H ЯМР (CDCl_3) комплекса **7** протоны метильной группы карбена дают два сигнала, а не один как в спектрах ^1H ЯМР комплексов **4-6**, что свидетельствует о том, что вращение карбенового лиганда затруднено, по-видимому, из-за атомов иода.

3.2. Гетерометаллические соединения на основе халькогенидных комплексов железа с Me₂Im

Комплексы, содержащие халькогенидные лиганды, могут использоваться как строительные блоки для синтеза гетерометаллических соединений за счет донирования неподеленных электронных пар халькогена. Ранее [190] было установлено, что при термоллизе халькогенидных комплексов переходных металлов с соотношением металл: халькоген = 1:1 образуется остаток из халькогенида металла, однако увеличение количества металла в этом соотношении приводит к неполному отщеплению карбонильных лигандов. Также было установлено [73], что введение фосфинового лиганда позволяет избежать возникновение карбидов и оксидов при термораспаде гетерометаллических комплексов с соотношением металл : халькоген = 2 : 1. Поскольку по типу связывания фосфиновые лиганды сходны с N-гетероциклическими карбенами на основе имидазола, можно ожидать распространения этого правила термолиза и на гетерометаллические комплексы с Me₂Im.

В результате взаимодействия комплекса **4** с продуктом облучения CrMn(CO)₃ в тетрагидрофуране был синтезирован гетерометаллический комплекс CrFe(CO)(Me₂Im)(μ-SPh)Mn(CO)₂Cr (**8**) (схема 3.9).

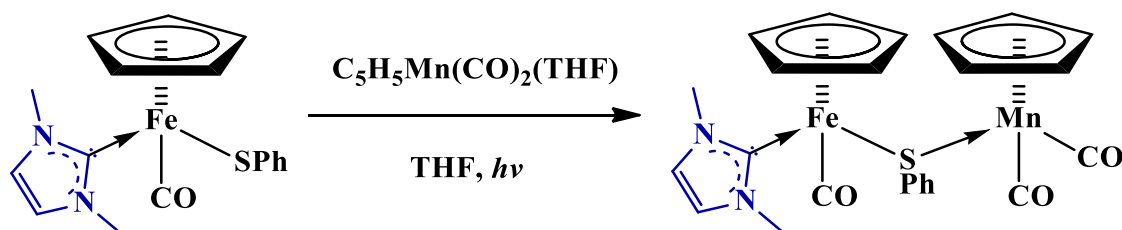


Схема 3.9. Образование комплекса **8**.

В комплексе **8** (рисунок 3.11) металлофрагменты соединены тиолатным мостиком. Близость значений длин связей Fe–S в комплексе **8** (2.2920(5) Å) и комплексе **4b** (2.298(2) Å) в отличие от комплекса **4a** (2.3248(9) Å) объясняется сходной геометрией положения фенильного заместителя. А длина связи Fe–C_{NHC} (1.961(2) Å для **8**), наоборот, увеличилась по сравнению с аналогичными длинами связей (1.948(3) Å для **4a** и 1.957(4) Å для **4b**).

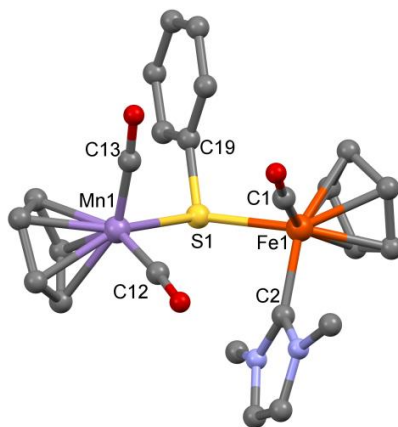


Рисунок 3.11. Молекулярная структура комплекса **8**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Fe(1)–S(1) 2.2920(5), Fe(1)–C(2) 1.961(2), Fe(1)–C(1) 1.743(2), Mn(1)–S(1) 2.3293(6) Å и C(1)Fe(1)S(1) 90.73(7)°, C(2)Fe(1)S(1) 88.96(6)°, Fe(1)S(1)Mn(1) 122.51(2)°, C(19)S(1)Fe(1) 107.82(7)°, C(19)S(1)Mn(1) 104.71(7)°.

В ИК-спектре комплекса **8** наблюдаются три полосы колебания карбонильных групп на 1917, 1894 и 1824 см⁻¹. По сравнению с ИК-спектром фосфинового комплекса похожего строения с мостиковой фенилтеллуридной группой (1948, 1900 и 1839 см⁻¹ в KBr) [191], для карбенового комплекса **8** наблюдается смещение полос CO групп в длинноволновую область ИК-спектра.

По данным ТГА-ДСК комплекса **8** термораспад протекает ступенчато (схема 3.10). Сначала происходит отщепление карбонильных групп и арильного заместителя при атоме серы, затем в интервале температур 168-206 °С отщепляется карбеновый лиганд, в интервале 206-309 °С происходит отщепление ферроцена, а остаток состоит из сульфида марганца.

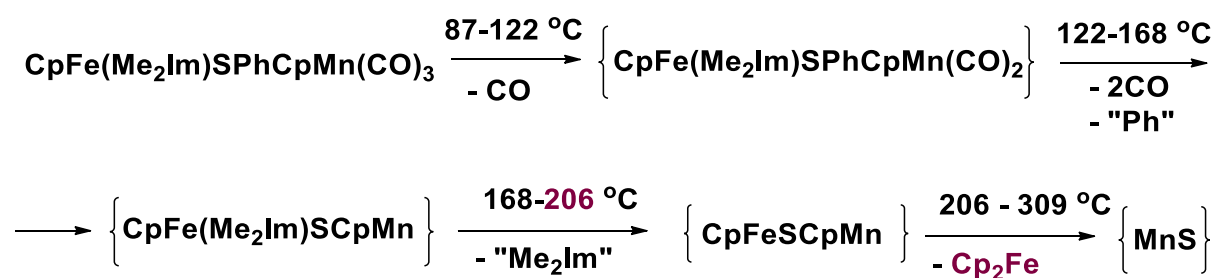


Схема 3.10. Предполагаемая схема термораспада комплекса **8**.

Следует отметить, что отщепление Me₂Im происходит при достаточно невысоких температурах (до 206 °С), однако этот гетерометаллический комплекс нельзя использовать в качестве предшественника гетерометаллических составов из-за отщепления ферроцена. Отщепление ферроцена в процессе термораспада было ранее описано для Cp₂Fe₂(CO)₄, CpFe(CO)₂X (X = Br, Cl, I) [192] и [CpFe(CO)SPh] [193]. По-видимому, в ходе термораспада из-за отщепления карбонильных групп образуется электронный дефицит на металлоцентрах, который приводит к перегруппировке лигандов, в результате чего становится возможным

отщепление ферроцена как самостоятельной молекулы. Таким образом, биядерные комплексы железа, содержащие в своем составе два циклопентадиенильных лиганда не могут быть использованы в качестве прекурсоров для гетерометаллических составов. В итоге, для железосодержащего гетерометаллического прекурсора накладывается ограничение на второй металлофрагмент, который не должен содержать циклопентадиенильный лиганд.

Реакции халькогенидных карбеновых комплексов железа **4** и **5** с аддуктом $W(CO)_5(THF)$, полученным УФ-облучением карбонила вольфрама в THF (схема 3.11), приводят к смесям пар биядерных комплексов: $CpFe(CO)(Me_2Im)(\mu-EPh)W(CO)_5$ (**9**, E = S; **10**, E = Se) и продуктам их декарбонилирования $CpFe(CO)(\mu-EPh)(\mu-CO)W(Me_2Im)(CO)_3$ (**11**, E = S; **12**, E = Se). В ходе реакции происходит потеря одной CO-группы с формированием связи Fe–W (2.8167(2) Å в **11** и 2.8394(3) Å в **12**), а также внутримолекулярный перенос карбенового лиганда от атома железа к атому вольфрама. Ранее аналогичный перенос органического фосфита между металлоцентрами, инициированный декарбонилированием, наблюдался во время длительного нагревания $CpM(CO)(P(OMe)_3)(\mu-SMe)W(CO)_5$ (M = Mo, W) [194], а не в результате реакции тиолатного комплекса с $W(CO)_5(THF)$.

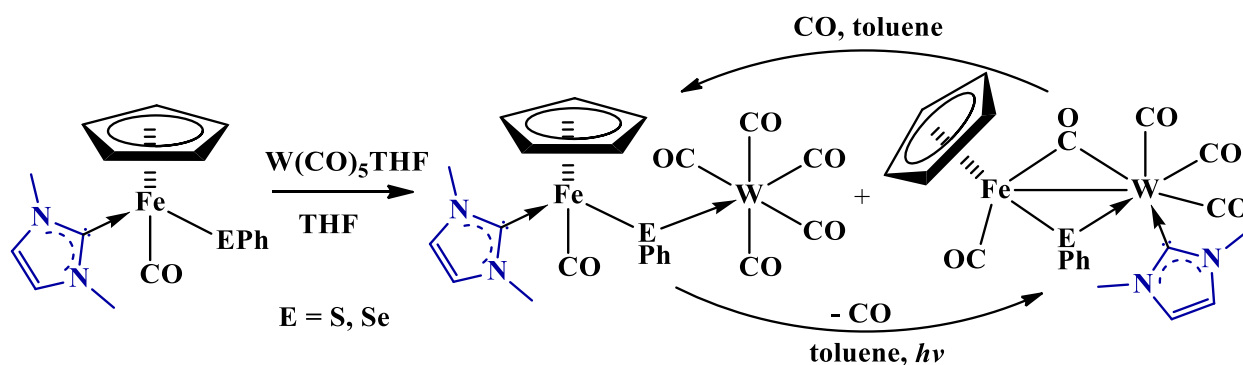


Схема 3.11. Взаимодействие комплексов **4** и **5** с $W(CO)_5(THF)$.

По данным 1H ЯМР спектроскопии установлены соотношения двух типов продуктов в выделенных смесях (соотношение **9** : **11** = 5 : 1, соотношение **10** : **12** = 2 : 1). Неэквивалентность сигналов протонов метильных групп указывает на затрудненное вращение карбенового лиганда в растворе.

При взаимодействии декарбонилированных комплексов **11** и **12** с CO в толуоле происходит образование продуктов первого типа **9** и **10**, соответственно. Такое обратимое декарбонилирование ранее было отмечено для комплексов металлов 6 группы ($\eta^5-CpM(CO)_3(\mu-SR)M'(CO)_5$ (M = Mo, W, R = Me, Ph, M' = Cr, Mo, W). Авторы предполагали, что декарбонилирование фрагмента $CpM(CO)_3(\mu-SR)$ приводит к образованию связи металл–металл.

Согласно данным РСА для **9** (рисунок 3.12) и **10** (рисунок 3.13) координация комплексов железа к фрагменту $W(CO)_5$ приводит к укорочению связей Fe–E (на 0.023 Å для **9**, на 0.024 Å для **10**), причем длины связей Fe–C_{NHC} и Fe–C_{CO} практически не меняются. Атом вольфрама имеет искаженную октаэдрическую геометрию, в которой расстояния W–C (1.97 Å ср.), находящиеся в *trans*-положении относительно мостикового фенилхалькогенидного лиганда, меньше, чем четыре экваториальных расстояния W–C (2.04 Å ср.). Ранее такие же структурные особенности были обнаружены для этого типа комплексов $CpFe(CO)_2(\mu-SPh)W(CO)_5$ [195].

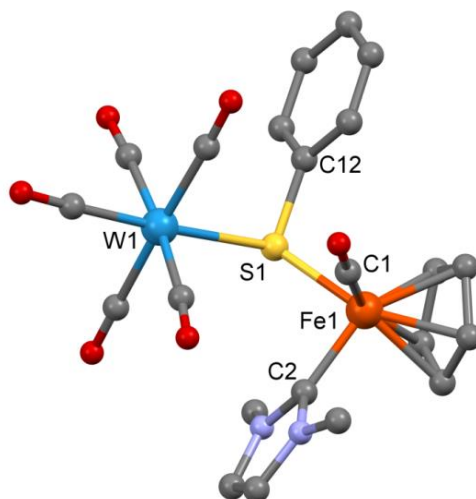


Рисунок 3.12. Молекулярная структура комплекса **9**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-S(1) 2.591(1), W(1)-C(7) 1.966(4), W(1)-C(8) 2.046(4), W(1)-C(9) 2.045(4), W(1)-C(10) 2.031(4), W(1)-C(11) 2.045(4), Fe(1)-S(1) 2.302(1), Fe(1)-C(1) 1.745(4), Fe(1)-C(2) 1.957(4) Å и Fe(1)S(1)W(1) 119.43(4), C(12)S(1)W(1) 103.62(13)°.

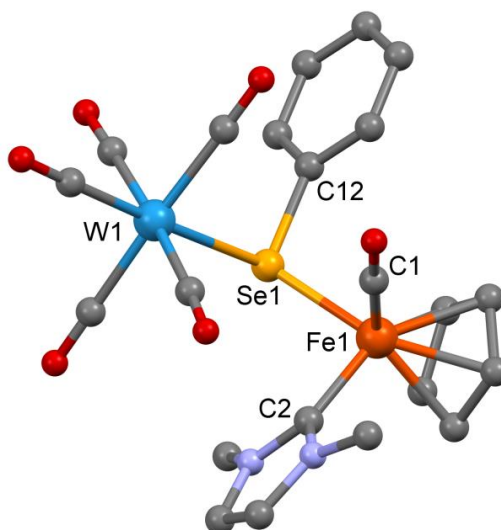


Рисунок 3.13. Молекулярная структура комплекса **10**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-Se(1) 2.6961(6), W(1)-C(7) 1.964(7), W(1)-C(8) 2.036(7), W(1)-C(9) 2.057(7), W(1)-C(10) 2.040(6), W(1)-C(11) 2.036(7), Se(1)-Fe(1) 2.410(1), Se(1)-C(12) 1.929(6), Fe(1)-C(1) 1.744(6), Fe(1)-C(2) 1.958(6) Å и Fe(1)Se(1)W(1) 116.82(3)°.

Формирование связи W-Fe в декарбонилированных комплексах **11** (рисунок 3.14) и **12** (рисунок 3.15) сопровождается укорочением связей Fe-E (2.2503(3), 2.3626(3) Å) и W-E (2.4720(3) и 2.5827(2) Å соответственно), по сравнению с длинами связей в комплексах **9** и **10** (Fe-S 2.302(1), Fe-Se 2.410(1), W-S 2.591(1), W-Se 2.6961(6) Å). В ИК-спектрах декарбонилированных комплексов наблюдаются полосы на 1759 см⁻¹, соответствующие колебаниям мостиковой карбонильной группы. Из-за низкой растворимости этих комплексов в C₆D₆, спектры на ядрах ¹³C были получены с растворов в CDCl₃, но в этом растворителе наблюдается перекрывание сигналов протонов СН карбенового лиганда и протонов фенильного кольца. В спектрах ¹H ЯМР комплексов **11** и **12** метильным протонам карбенового лиганда отвечает только один сигнал, что свидетельствует о свободном вращении Me₂Im, в отличие от комплексов **9** и **10**, где вращение карбена затруднено, что видно по двум сигналам протонов метилов в спектрах.

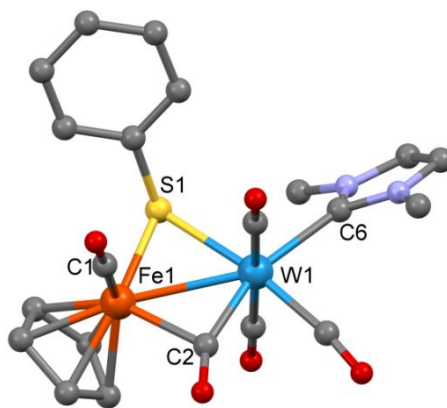


Рисунок 3.14. Молекулярная структура комплекса **11**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-Fe(1) 2.81665(17), W(1)-S(1) 2.4720(3), W(1)-C(4) 1.9978(12), W(1)-C(5) 2.0303(12), W(1)-C(3) 2.0353(12), W(1)-C(6) 2.2461(11), W(1)-C(2) 2.0470(12), Fe(1)-S(1) 2.2503(3), Fe(1)-C(2) 2.1683(11) Å и O(2)C(2)W(1) 154.22(10), Fe(1)S(1)W(1) 73.062(9)°.

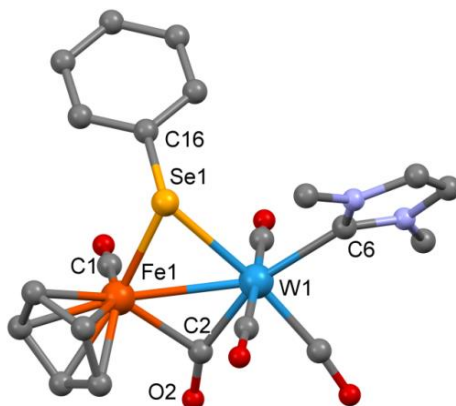


Рисунок 3.15. Молекулярная структура комплекса **12**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-Se(1) 2.58267(19), W(1)-Fe(1) 2.8394(3), W(1)-C(2) 2.0474(15), W(1)-C(3) 2.0342(15), W(1)-C(4) 1.9885(15), W(1)-C(5) 2.0286(14), W(1)-C(6) 2.2461(14), Se(1)-Fe(1) 2.3626(3), Se(1)-C(16) 1.9282(13), Fe(1)-C(1) 1.7523(14), Fe(1)-C(2) 2.1629(14) Å и Fe(1)Se(1)W(1) 69.920(7), C(16)Se(1)Fe(1) 107.18(4), O(2)C(2)W(1) 153.58(12)°.

В отличие от комплексов **4** и **5**, реакция схожего фенилтеллуридного комплекса **6** с $W(CO)_5(THF)$ (схема 3.12) приводит к образованию единственного продукта первого типа $CpFe(CO)(Me_2Im)(\mu\text{-TePh})W(CO)_5$ (**13**, рисунок 3.16). Дальнейшее облучение комплекса не привело к появлению декарбонилированного продукта.

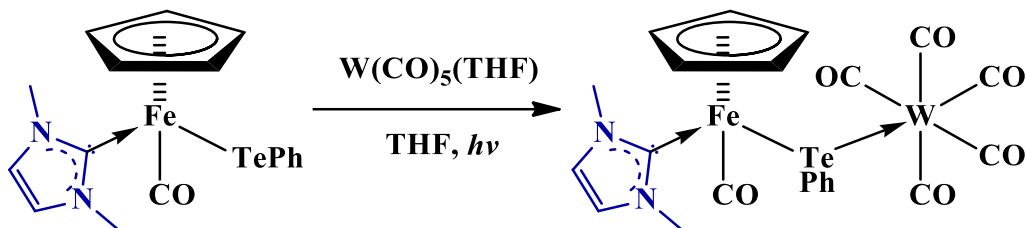


Схема 3.12. Образование гетерометаллического комплекса **13**.

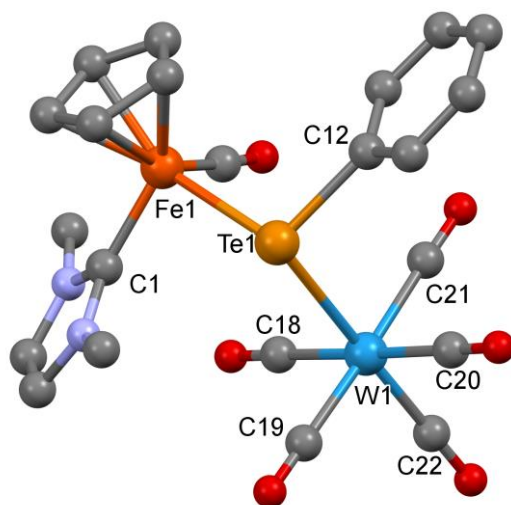


Рисунок 3.16. Молекулярная структура комплекса **13**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-Te(1) 2.8441(4), W(1)-C(18) 2.034(5), W(1)-C(20) 2.042(5), W(1)-C(22) 1.973(5), W(1)-C(21) 2.041(5), W(1)-C(19) 2.039(5), Te(1)-Fe(1) 2.5584(7), Te(1)-C(12) 2.133(4), Fe(1)-C(1) 1.958(4), Fe(1)-C(6) 1.746(5) Å и Fe(1)Te(1)W(1) 114.513(18), C(12)Te(1)W(1) 101.01(12), C(12)Te(1)Fe(1) 104.46(12)°.

Для изучения особенностей переноса лигандов в гетерометаллических комплексах железа была проведена реакция $W(CO)_5(THF)$ со схожим фосфиновым тиолатным комплексом $CpFe(CO)(PPh_3)SPh$. В отличие от карбенового тиолатного комплекса **4** взаимодействие фосфинового комплекса $CpFe(CO)(PPh_3)SPh$ с $W(CO)_5(THF)$ приводит к формированию только одного продукта $CpFe(CO)(PPh_3)(\mu\text{-SPh})W(CO)_5$ (**14**). При дальнейшем УФ-облучении происходит декарбонилирование **14** (рисунок 3.17) с образованием комплекса $CpFe(CO)(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-CO})W(PPh_3)(CO)_3$ (**15**) (рис. 3.18) со связью Fe–W (2.8094(4) Å), а также внутримолекулярный перенос PPh_3 лиганда от атома железа к атому вольфрама (схема 3.13). Следует отметить, что декарбонилирование фосфинового комплекса **14** происходит дольше (1 ч 40 мин), чем декарбонилирование карбеновых комплексов **9** и **10** (10 мин и 20 мин,

соответственно). Перенос фосфина к атому вольфрама в **15** также подтверждается наличием КССВ ^{183}W - ^{31}P (262 Hz) в спектре ^{31}P и КССВ ^{31}P - ^{13}C для четырех из пяти различных сигналов карбонильных групп в спектре ^{13}C . Ранее такое же расщепление сигналов было обнаружено для Мо-W комплекса сходной структуры с фосфитом [194].

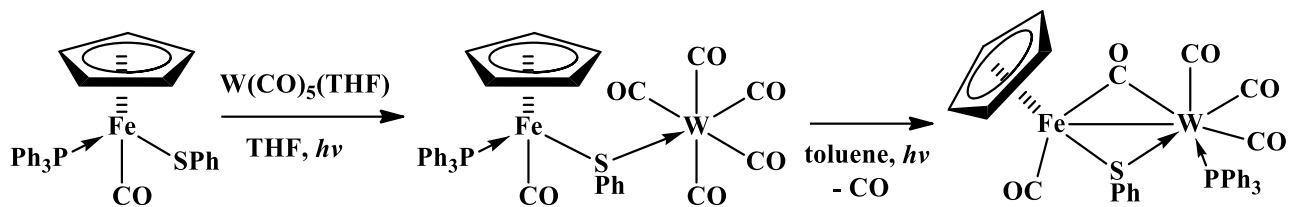


Схема 3.13. Последовательное образование комплексов **14** и **15**.

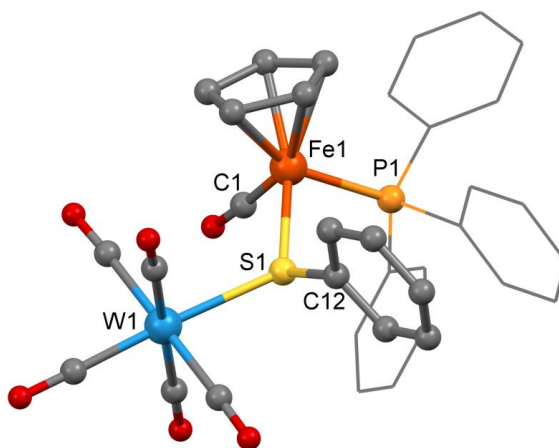


Рисунок 3.17. Молекулярная структура комплекса **14**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-S(1) 2.5751(5), W(1)-C(2) 2.050(2), W(1)-C(3) 2.040(2), W(1)-C(4) 2.028(2), W(1)-C(5) 1.966(2), W(1)-C(6) 2.041(2), Fe(1)-S(1) 2.3065(6), Fe(1)-P(1) 2.2342(5), Fe(1)-C(1) 1.756(2), Fe(1)S(1)W(1) 120.94(2), C(12)S(1)W(1) 105.77(7), C(12)S(1)Fe(1) 115.42(7).

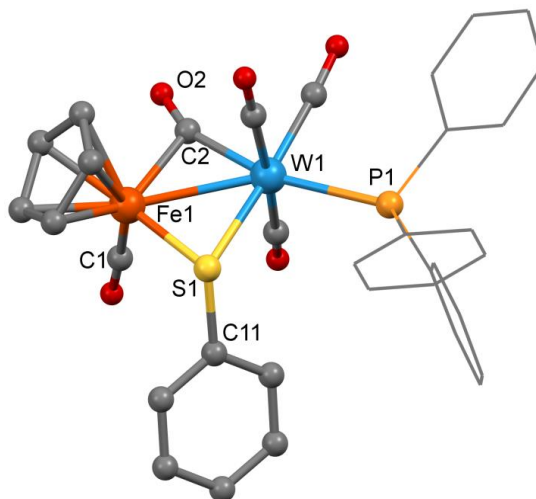


Рисунок 3.18. Молекулярная структура комплекса **15**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)-Fe(1) 2.8094(4), W(1)-S(1) 2.4706(7), W(1)-P(1) 2.5362(7), W(1)-C(2) 2.050(3), W(1)-C(3) 2.022(3), W(1)-C(4) 1.990(3), W(1)-C(5) 2.047(3), Fe(1)-S(1) 2.2349(8), Fe(1)-C(1) 1.757(3), Fe(1)S(1)W(1) 73.12(2), O(2)C(2)W(1) 155.4(2).

3.3 Карбеновые комплексы никеля

Карбеновый комплекс никеля $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$, изолобальный комплексу железа **2**, был получен ранее [158] с помощью окислительного присоединения имидазолиевой соли к никелоцену. Несмотря на доступность исходных реагентов, у реакции есть такие недостатки, как высокая температура протекания и плохая масштабируемость. На основе комплекса $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ был получен гетерометаллический комплекс $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{TeFcI}_2$ (**16**), с помощью внедрения ферроцинителлуриодида (FcTeI) по связи галоген – металл (схема 3.14). Такой способ введения металлофрагмента FcTeI ранее использовался для комплекса $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ [196].

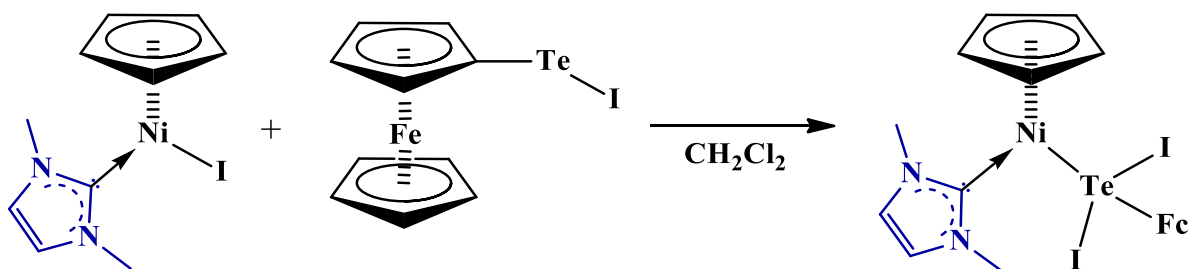


Схема 3.14. Образование комплекса **16**.

По данным РСА для комплекса **16** (рисунок 3.19) связь Te-Ni , равная 2.44 \AA , сильно укорочена по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($\text{СКР} = 2.62 \text{ \AA}$ [189]), а две связи Te-I , равные 2.97 \AA и 3.00 \AA , наоборот, удлинены ($\text{СКР} = 2.77 \text{ \AA}$). Такие длины связей объясняются обратным донированием неподеленной электронной пары никеля на атом теллура и одновременным разрыхлением связей Te-I . Такой же эффект наблюдается в комплексе железа **7**, содержащим фрагмент $-\text{TePhI}_2$.

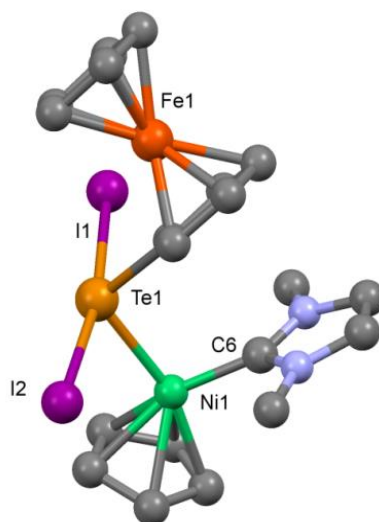


Рисунок 3.19. Молекулярная структура комплекса **16**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы ($^\circ$): $\text{Ni}(1)\text{-C}(6)$ $1.873(6)$, $\text{Ni}(1)\text{-Te}(1)$ $2.4407(8)$, $\text{Te}(1)\text{-I}(1)$ $2.9686(6)$, $\text{Te}(1)\text{-I}(2)$ $3.0015(6) \text{ \AA}$ и $\text{Ni}(1)\text{Te}(1)\text{I}(1)$ $96.08(2)^\circ$, $\text{Ni}(1)\text{Te}(1)\text{I}(2)$ $90.55(2)^\circ$, $\text{I}(1)\text{Te}(1)\text{I}(2)$ $171.044(18)^\circ$.

Несмотря на наличие двух различных металлов, комплекс **16** не может быть использован в качестве предшественника гетерометаллических составов, т.к. в ходе пиролиза произойдет отщепление ферроцена, как для комплекса **8**. Построение гетерометаллических комплексов – предшественников гетерометаллических составов – успешно осуществляется на основе халькогенидных комплексов.

Тиолатный комплекс никеля с Me_2Im синтезировали тем же способом, что и комплексы железа: взаимодействием Me_2ImCO_2 с димерным тиолатным комплексом (схема 3.15). Мономерный комплекс $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPr}$ (**17**), полученный в виде коричневого масла, быстро окисляется с образованием сульфонового комплекса $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{S}(\text{O})_2\text{Pr}$ (**18**), который выделяется в виде желто-коричневых кристаллов.

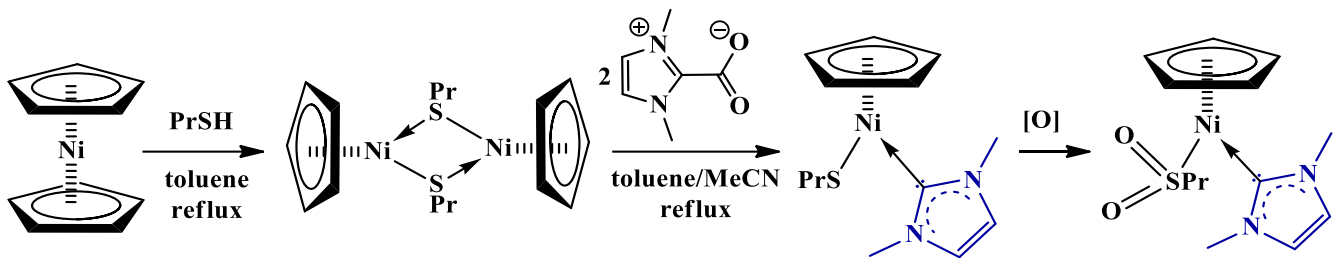


Схема 3.15. Получение *n*-пропилтиолатных комплексов никеля с Me_2Im **17** и **18**.

По данным РСА комплекса **17** (рисунок 3.20) длина связи Ni–S составляет 2.1319(5) Å. Для похожих тиолат-фосфиновых комплексов $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{SPh}$ [197] и $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)\text{S}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})$ [198] длины связи Ni–S составляют 2.192 и 2.199 Å соответственно, а в карбеновом комплексе $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})[\text{S}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$ – 2.192 Å [199]. Таким образом, связь Ni–S в комплексе **18** короче, чем в тиолатных комплексах, что можно объяснить передачей электронной плотности от металла на разрыхляющие орбитали связи S–O.

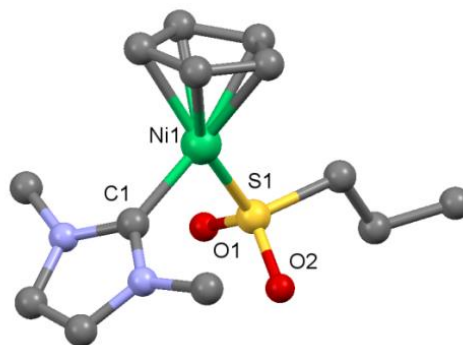


Рисунок 3.20. Молекулярная структура комплекса **18**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)–S(1) 2.1319(5), Ni(1)–C(1) 1.885(2), S(1)–O(2) 1.471(2), S(1)–O(1) 1.460(2) Å и C(1)Ni(1)S(1) 89.18(5)°, O(1)S(1)O(2) 114.33(11)°.

Для выявления сходств и различий в строении, химических свойствах комплексов со стерически различными карбенами был синтезирован аналог комплекса никеля **17** с пространственно затрудненным карбеном Mes₂Im. Комплекс CpNi(Mes₂Im)SPr (**19**), содержащий карбеновый и халькогенидный лиганды, был получен в две стадии: на первой с помощью реакции окислительного присоединения был введен карбен [153], затем атом хлора заместили на тиолатную группу SPr действием *n*-пропилтиола в присутствии триэтиламина (схема 3.16). Эта реакция была проведена по аналогии с реакциями для арилмеркаптанов [199]. Использование алкилмеркаптана существенно увеличило время реакции (с 2 ч до 48 ч). Также стоит отметить, что комплекс **19** в отличие от его арильного аналога обладает неожиданным свойством: растворение комплекса в хлористом метиле с последующим выдерживанием получившегося раствора в течение 24 ч приводит к замещению тиолатной группы на хлорид с количественным выходом исходного хлорида (67%). Подобной неустойчивости не было выявлено для комплекса **17** с Me₂Im.

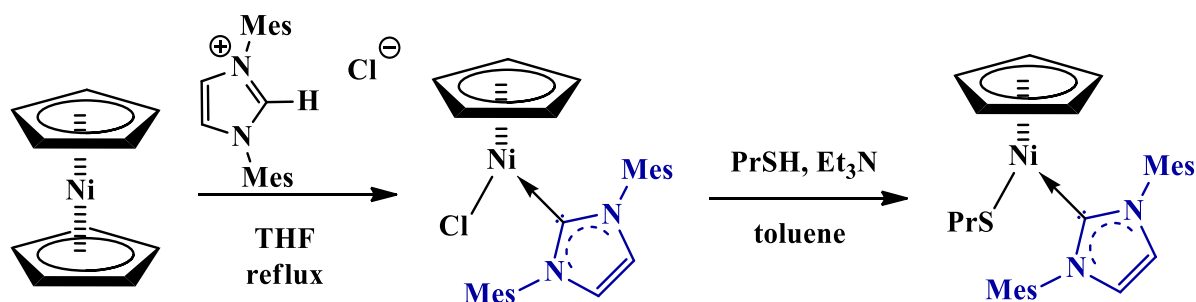


Схема 3.16. Получение *n*-пропилтиолатного комплекса никеля с Mes₂Im **19**.

Структура комплекса **19** (рисунок 3.21) установлена методом РСА. Длина связи Ni–C_{NHC} (1.874(1) Å) лежит в диапазоне 1.83–1.92 Å, соответствующем связям Ni–C_{NHC} для комплексов состава CpNi(Mes₂Im)X (X = Cl, SPh, SC₆H₄OMe), тогда как длина связи Ni–S (2.1873(5) Å) немного меньше, чем в комплексах с Mes₂Im, содержащих арилтиолаты (2.19–2.20 Å) [199].

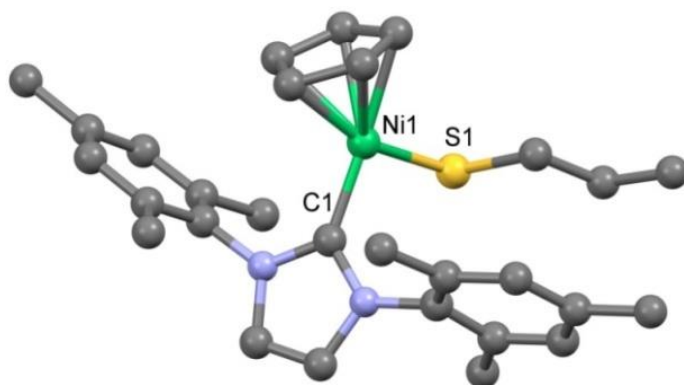


Рисунок 3.21. Молекулярная структура комплекса **19**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)–S(1) 2.1873(5), Ni(1)–C(1) 1.874(1) Å и C(1)Ni(1)S(1) 89.18(5)°.

Неароматический заместитель при атоме серы оказывает существенное влияние на химические сдвиги в спектрах ЯМР на ядрах ^1H для комплекса **19**. Так, сигнал протонов Cp комплекса **19** (4.92 м.д.) смещен в область слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами в комплексах с арильными заместителями $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{SAr}$ (4.63 – 4.75 м.д.), а сигнал протонов имидазолиевого кольца (6.17 м.д.), напротив, смещается в область сильного поля относительно значений $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{SAr}$ (7.01 м.д.) [199]. Эти же тенденции сохраняются при переходе к неарильному карбену: в спектре ЯМР на ядрах ^1H комплекса **17** химический сдвиг протонов цикlopентадиенильного кольца составляет 5.25 м.д., а химический сдвиг протонов имидазолиевого кольца – 6.04 м.д.

Взаимодействие комплексов **17** и **19** с аддуктом $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$, полученным при облучении карбонила вольфрама в тетрагидрофуране, приводит к единственным гетерометаллическим продуктам состава $\text{CpNi}(\text{NHC})(\mu\text{-SPr})\text{W}(\text{CO})_5$ (схема 3.17). При дальнейшем облучении этих комплексов не происходит образование декарбонилированных продуктов, как для комплексов железа **9**, **10** и **14**. Это отличие в реакционной способности комплексов, содержащих изолобальные фрагменты, может быть объяснено отсутствием в комплексах **17** и **19** координированной к атому никеля карбонильной группы, отщепление которой и инициировало процесс образования декарбонилированного производного.

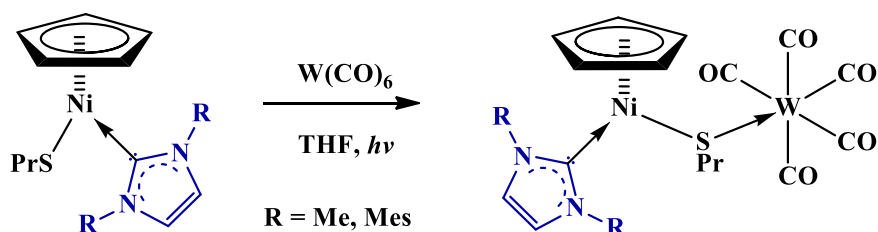


Схема 3.17. Получение карбеновых комплексов Ni-W **20** и **21**.

Полученные комплексы $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-SPr})\text{W}(\text{CO})_5$ (**20**) и $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})(\mu\text{-SPr})\text{W}(\text{CO})_5$ (**21**) имеют сходное строение (рисунки 3.22 и 3.23). По данным РСА оба комплекса кристаллизуются по две независимых молекулы в ячейке. Длины связей Ni–S в **20** (2.1933(7) и 2.1951(7) Å) меньше, чем в **21** (2.2139(8) и 2.207(1) Å), также и связи Ni–C_{NHC} (1.882(3) и 1.879(3) Å) в **20** короче, чем в **21** (1.903(3) и 1.900(3) Å). Подобные укорочения связей свидетельствуют о большей донорной способности фрагмента Me_2Im по сравнению с Mes_2Im . Также можно отметить различие в значениях углов S–Ni–C_{NHC} (91.78(9) и 92.32(9)° для **20** и 96.44(9) и 95.7(1)° для **21**), которое может быть объяснено большим стерическим объемом Mes_2Im по сравнению с Me_2Im .

Стоит отметить, что связь Ni–C_{NHC} равна 1.882(3) и 1.879(3) Å в **20** и практически не изменяется по сравнению с сульфоновым комплексом **18** (1.885(2) Å), что свидетельствует о незначительном влиянии других заместителей на связь металл – карбен.

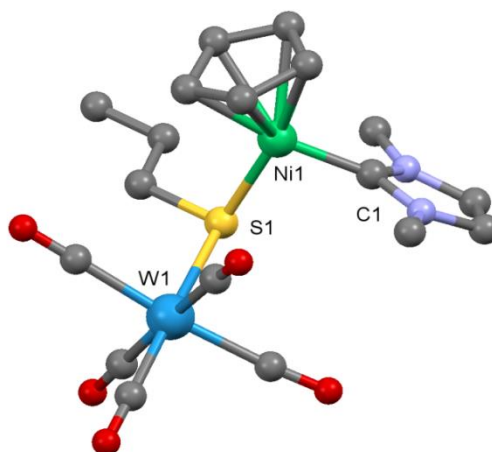


Рисунок 3.22. Молекулярная структура комплекса **20**. Атомы водорода опущены для ясности. Показана только одна из независимых молекул. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)–S(1) 2.5797(7), W(2)–S(2) 2.5866(6), Ni(1)–S(1) 2.1933(7), Ni(2)–S(2) 2.1951(7), Ni(1)–C(1) 1.882(3), Ni(2)–C(19) 1.879(3) Å и Ni(1)S(1)W(1) 109.66(3)°, Ni(2)S(2)W(2) 112.69(3), S(1)Ni(1)C(1) 91.78(9), S(2)Ni(2)C(19) 92.32(9)°.

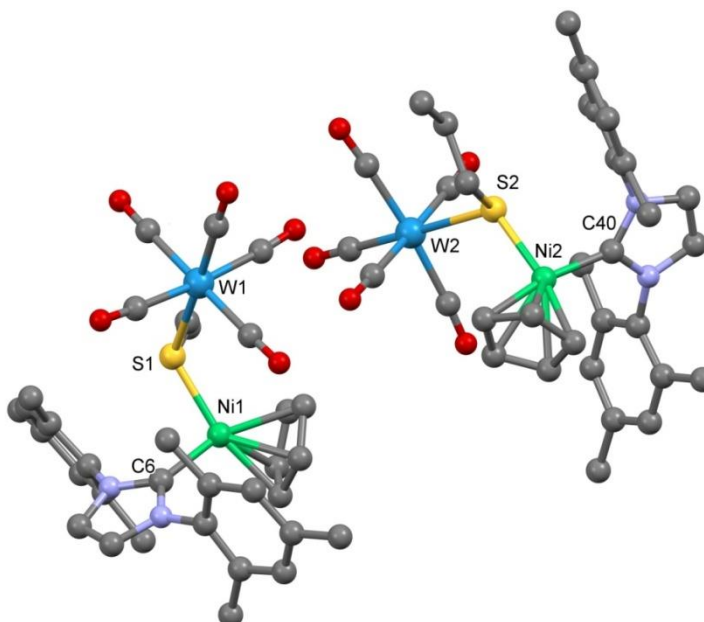


Рисунок 3.23. Молекулярная структура комплекса **21**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): W(1)–S(1) 2.5931(7), W(2)–S(2) 2.5800(9), Ni(1)–S(1) 2.2139(8), Ni(2)–S(2) 2.207(1), Ni(1)–C(6) 1.903(3), Ni(2)–C(40) 1.900(3) Å и Ni(1)S(1)W(1) 116.46(3), Ni(2)S(2)W(2) 117.30(3), S(1)Ni(1)C(6) 96.44(9), S(2)Ni(2)C(40) 95.7(1)°.

При сравнении частот колебаний карбонильных групп фрагмента $W(CO)_5$ в ИК-спектрах комплекса **21** с Me_2Im (2058, 1963, 1905, 1875 cm^{-1}) и комплекса с Me_2Im **20** (2058, 1965, 1895 и 1873 cm^{-1}) не выявлено значительного влияния заместителей при атоме азота на связывание карбонильных групп с соседним металлоцентром.

С целью установления закономерностей термораспада и выявления возможности получения гетерометаллического состава в результате термического разложения были

проведены исследования комплексов **20** и **21** методом ТГА-ДСК (рисунок 3.24). Пиролиз комплекса **20** происходит ступенчато, однако без четко выраженных границ. Судя по потерям массы, можно предположить следующий механизм термораспада (схема 3.18). В интервале 92-182 °С происходит декарбонилирование и отщепление алкильного заместителя при атоме серы, дальнейшее нагревание до 550 °С приводит к потере органических лигандов с образованием неорганического остатка {NiWS} (46.38%, 44.36% – теоретически). Стоит отметить, что эти данные согласуются с выявленными закономерностями [190] для схожих фосфин-содержащих гетерометаллических комплексов: введение Me₂Im, как и фосфинового лиганда, позволяет избежать получения карбидов и оксидов в результате термолита.

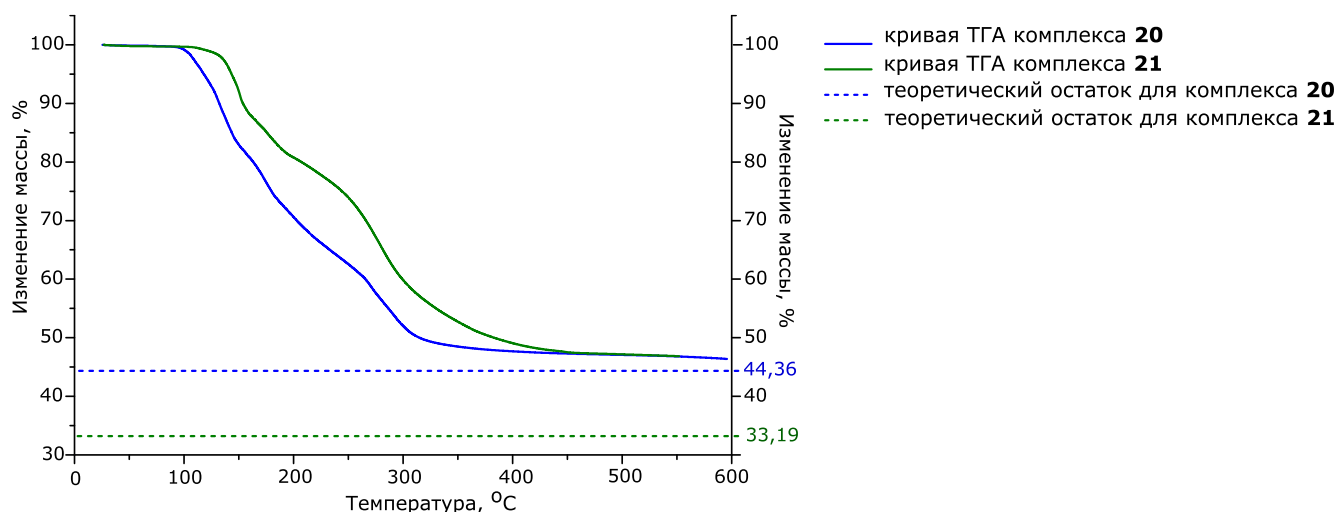


Рисунок 3.24. Данные термогравиметрического анализа для комплексов **20** и **21**.

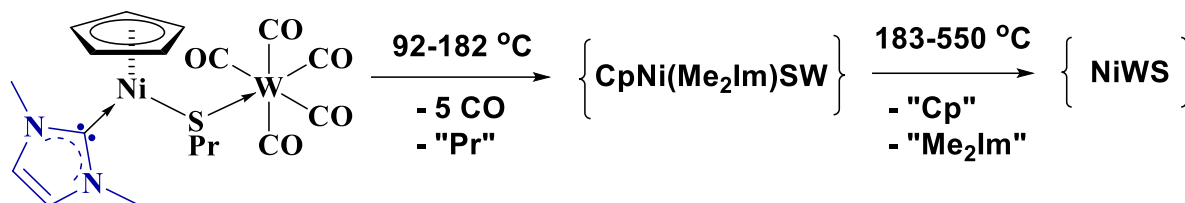


Схема 3.18. Предположительная схема термораспада комплекса **20**.

По данным ТГА-ДСК, термораспад комплекса **21** также происходит ступенчато (схема 3.19): в интервале температур 101-137 °С отщепляется одна молекула CO, затем в интервале 137-156 °С происходит потеря еще двух CO и далее в интервале 156-190 °С отщепляются оставшиеся две молекулы CO. Остальные органические лиганды отщепляются частично без выраженных границ при нагреве до 500 °С. Дальнейший нагрев до 550 °С не приводит к дополнительной потере массы. Предположительно, остаток (46.85%) может состоять из сульфидов никеля и вольфрама ({NiWS}, 33.19%), загрязненных продуктами пиролиза органических лигандов (13.66%).

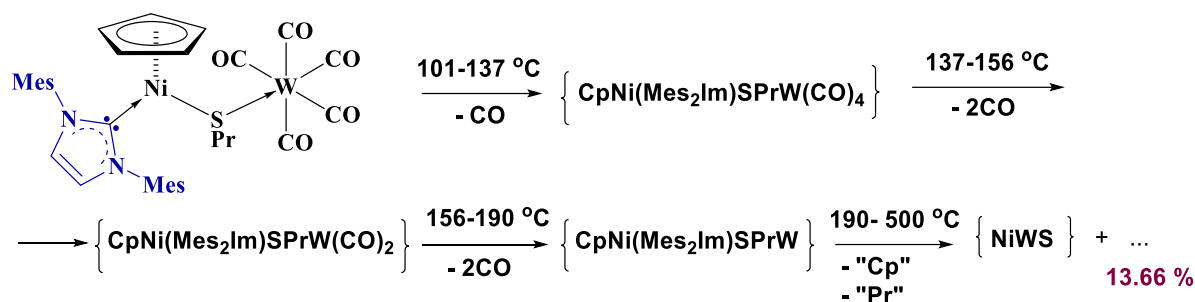


Схема 3.19. Предположительная схема термораспада комплекса **21**.

Также гетерометаллические комплексы с тиолатными мостиковыми лигандами были синтезированы при взаимодействии комплексов **17** и **19** с аддуктом $\text{CpMn(CO)}_2(\text{THF})$, полученным при облучении раствора CpMn(CO)_3 в тетрагидрофуране УФ-светом (схема 3.20).

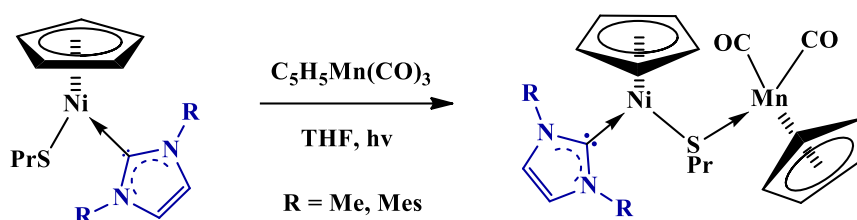


Схема 3.20. Получение карбеновых комплексов Ni-Mn.

Комплексы $\text{CpNi(Me}_2\text{Im)(}\mu\text{-SPr)Mn(CO)}_2\text{Cp}$ (**22**) и $\text{CpNi(Mes}_2\text{Im)(}\mu\text{-SPr)Mn(CO)}_2\text{Cp}$ (**3**) обладают сходным строением (рисунки 3.25 и 3.26). По данным РСА связи Ni-S, Ni-C_{sp2} и Mn-S в **22** короче, чем аналогичные связи в **23**, что может быть объяснено большей электронной донорностью Me₂Im по сравнению с Mes₂Im, а также стерическими эффектами, которые выражаются в разнице значений углов Ni-S-Mn (112.33(3)° для **22** и 122.11(4)° для **23**).

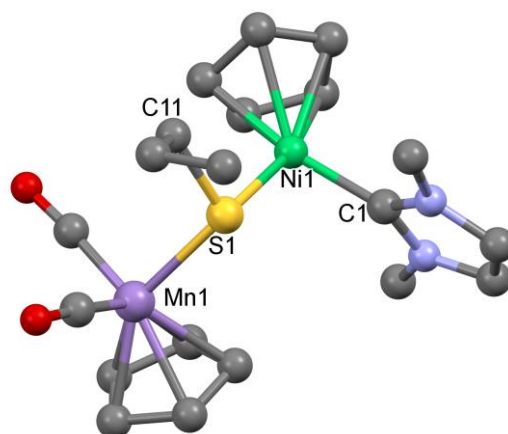


Рисунок 3.25. Молекулярная структура комплекса **22**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)-S(1) 2.2087(7), Ni(1)-C(1) 1.884(3), Mn(1)-S(1) 2.3308(7) Å и C(1)Ni(1)S(1) 93.96(8), Ni(1)S(1)Mn(1) 112.33(3)°.

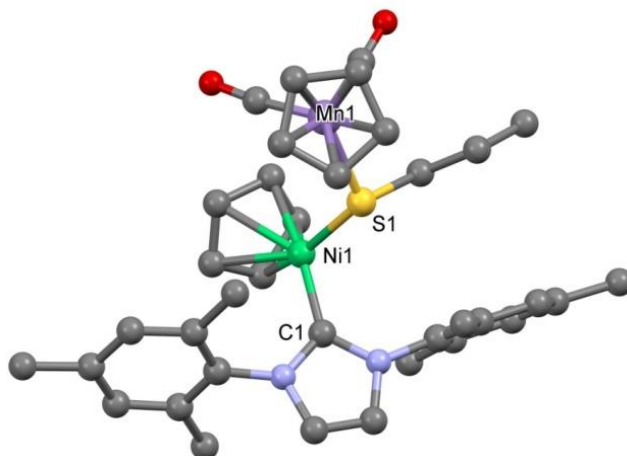


Рисунок 3.26. Молекулярная структура комплекса **23**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)–S(1) 2.2152(9), Ni(1)–C(1) 1.897(3), Mn(1)–S(1) 2.3537(9) Å и C(1)Ni(1)S(1) 95.43(9), Ni(1)S(1)Mn(1) 122.11(4)°.

В ИК-спектре комплекса **22** наблюдаются полосы на 1891 и 1803 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп фрагмента $\text{CrMn}(\text{CO})_2$, а для комплекса **23** значения соответствующих частот составляют 1896 и 1827 cm^{-1} . Из сравнения данных ИК-спектроскопии видно, что наличие в комплексе более донорного Me_2Im карбена практически не влияет на частоту полностью симметричного колебания CO, однако смещает частоту ассиметричного колебания CO примерно на 25 cm^{-1} в область меньших частот.

Сравнение ИК-спектров изолобальных комплексов, содержащих фрагмент $\text{CrMn}(\text{CO})_2$ и изолобальные фрагменты – **22** (частоты колебания CO при атоме Mn: 1891 и 1803 cm^{-1}) и **8** (частоты колебания CO при атоме Mn: 1894 и 1824 cm^{-1}) – показывает, что фрагмент $\text{CrNi}(\text{Me}_2\text{Im})$ является более донорным по сравнению с его аналогом $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})$.

Термическое разложение комплекса **22** (рисунок 3.27) также как и комплекса **20** происходит без выраженных границ и с полным отщеплением органических лигандов предположительно до неорганического остатка $\{\text{NiMnS}\}$ (28.89%, теоретически – 30.93%). Стоит отметить достаточно невысокие температуры, при которых происходит формирование неорганического состава (схема 3.21).

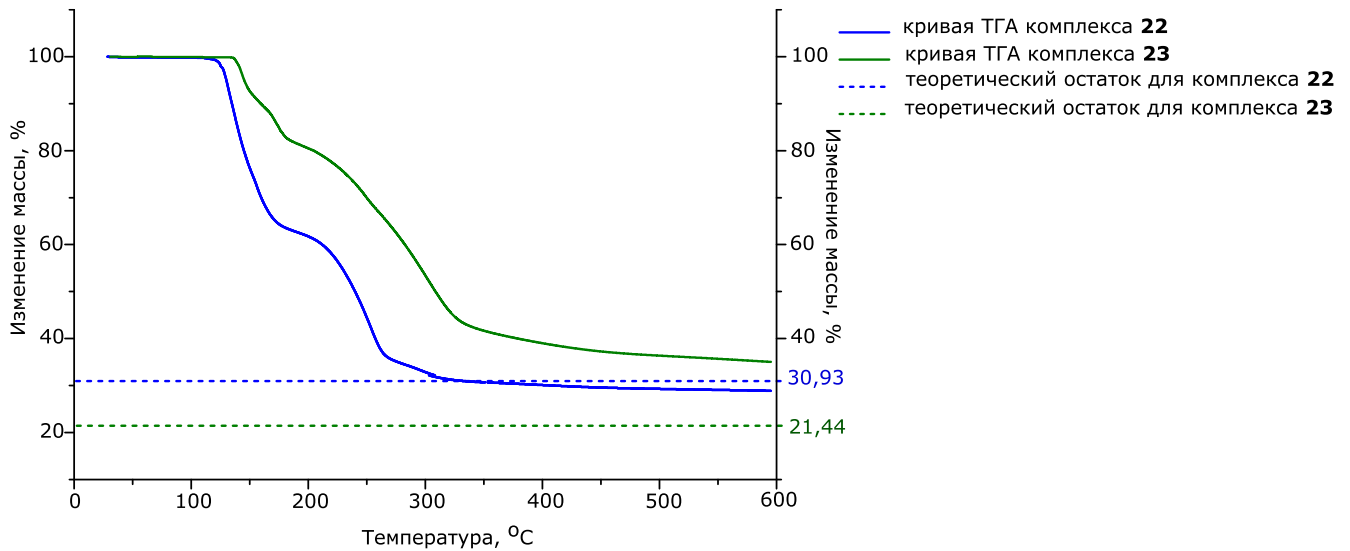


Рисунок 3.27. Данные термogrавиметрического анализа комплексов **22** и **23**.

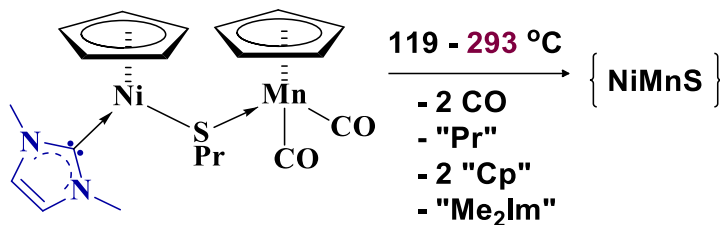


Схема 3.21. Предполагаемая схема термораспада комплекса **22**.

Термораспад комплекса **23** происходит также без выраженных границ (схема 3.22), однако остаток (34.94%) предположительно состоит из сульфидов никеля и марганца ($\{\text{NiMnS}\}$, 21.44%), загрязненных продуктами пиролиза лигандов (13.50%).

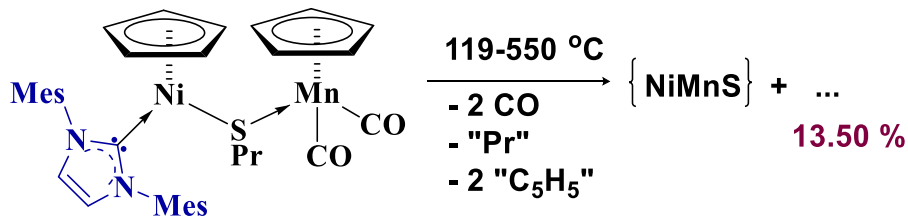


Схема 3.22. Предполагаемая схема термораспада комплекса **23**.

Таким образом, можно отметить, что для обоих гетерометаллических комплексов **21** и **23**, содержащих пространственно затрудненный карбен Mes_2Im , не происходит полного отщепления органических лигандов в ходе термического разложения, в то время как для аналогичных комплексов с Me_2Im органические лиганды отщепляются полностью при относительно невысоких температурах. Это позволяет заключить, что комплексы с Me_2Im обладают преимуществами перед комплексами с пространственно затрудненными карбенами для создания неорганических гетерометаллических составов.

3.4. Перенос карбенового лиганда

Как было показано для комплексов **8** и **22**, карбеновые комплексы могут образовывать гетерометаллические соединения, реагируя с полусэндвичевыми комплексами марганца, имеющими структуру типа «трехногий табуретки». Помимо нейтрального ЦТМ такое же строение имеет катионный комплекс $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$.

Реакция $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с карбеновым комплексом железа **4** (схема 3.33) происходит очень быстро: сразу после смешения реагентов наблюдается бурное выделение газа. Однако вместо ожидаемого гетерометаллического продукта был выделен карбеновый комплекс марганца $\text{CpMn}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})(\text{NO})\text{PF}_6$ (**24**).

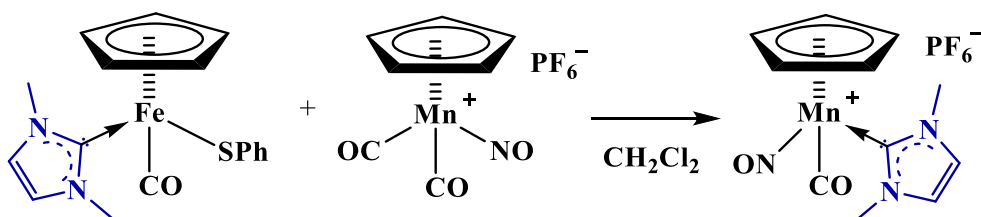


Схема 3.33. Получение комплекса **24** реакцией комплекса железа **4** и $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$.

Стоит отметить, что ранее в реакции комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с фосфиновым комплексом железа был выделен гетерометаллический продукт, содержащий мостиковый халькогенидный лиганд (схема 3.34) [201].

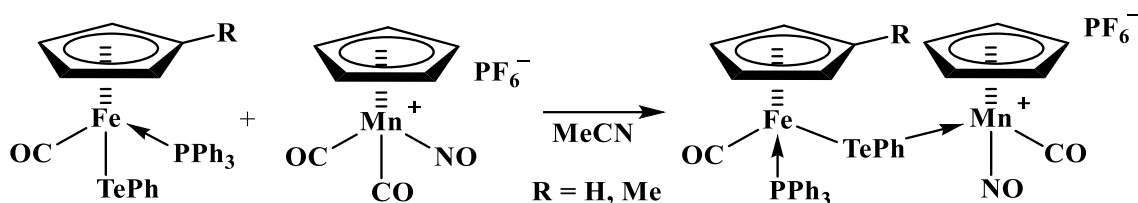


Схема 3.34. Получение гетерометаллического комплекса Fe-Mn реакцией фосфинового комплекса железа и $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$.

Взаимодействие того же исходного реагента $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с карбеновым комплексом никеля **17** также не привело к получению гетерометаллического комплекса. В качестве одного из продуктов реакции был выделен карбеновый комплекс марганца **24** (схема 3.35).

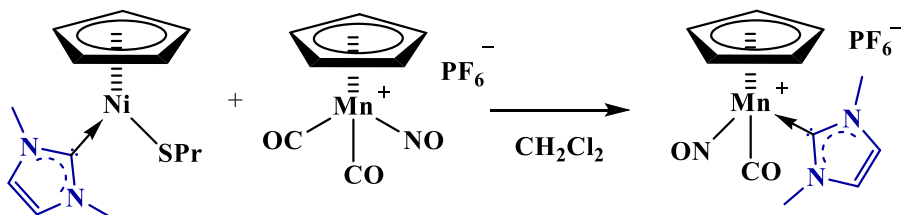


Схема 3.35. Получение комплекса **24** реакцией комплекса никеля **15** и $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$.

Комплекс **24** представляет (рисунок 3.28) собой продукт формального замещения карбонильной группы на Me_2Im . Таким образом, можно зафиксировать перенос карбенового лиганда от атома железа к атому марганца.

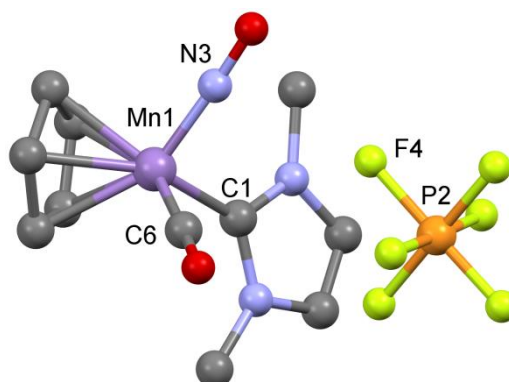


Рисунок 3.28. Молекулярная структура комплекса **24**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å): Mn(1)–N(3) 1.733(2), Mn(1)–C(1) 2.009(2), Mn(1)–C(6) 1.754(2) Å.

По данным ИК-спектроскопии введение карбена существенно смещает полосы колебаний карбонильной и нитрозильной групп: 2012 (CO), 1770 (NO) для комплекса **24** (2125 (CO), 2075 (CO), 1840 (NO) cm^{-1} в исходном $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ [202]). В спектре ^1H ЯМР наблюдаются синглетные сигналы протонов карбенового лиганда, что может свидетельствовать о вращении лиганда вдоль связи $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Mn}$ в растворе.

Попытка целенаправленного синтеза комплекса **24** путем взаимодействия $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с Me_2ImCO_2 не привела к выделению какого-либо продукта. Однако комплекс **24** был получен с помощью альтернативного способа введения карбенового лиганда: через переметаллирование бискарбенового комплекса серебра (схема 3.36).

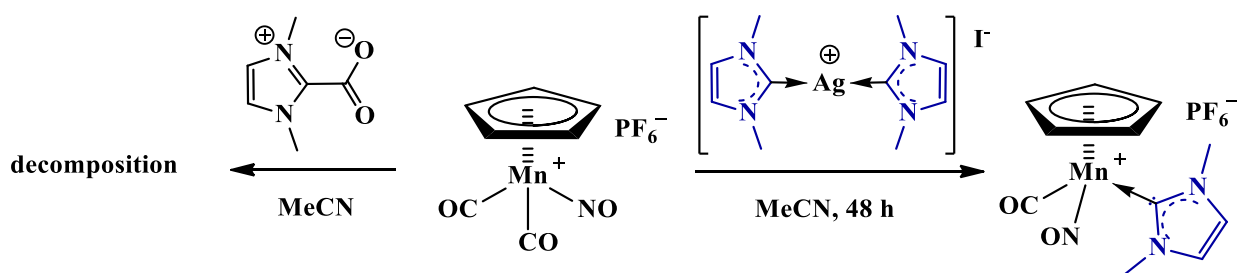


Схема 3.36. Попытки прямого синтеза карбенового комплекса марганца **24**.

Таким образом, карбеновые комплексы проявляют реакционную способность, отличную от фосфиновых комплексов сходного строения. За счет переноса карбенового лиганда могут быть синтезированы комплексы, получение которых другими способами затруднено.

3.5. Платиносодержащие комплексы с Me₂Im

Гетерометаллические платиносодержащие комплексы служат предшественниками катализаторов в топливных элементах на основе спиртов. Требованиями к потенциальным предшественникам являются легкоудаляемость лигандов и чистота этого процесса. Как было показано в разделе 3.3, Me₂Im отщепляется без фрагментации в диапазоне температур до 300°C. Предполагается, что Me₂Im в гетерометаллическом комплексе может стабилизировать структуры, не получающиеся с другими лигандами, ввиду своих электронных и пространственных свойств.

Ранее создание гетерометаллических комплексов платины исследовалось на основе бисфосфинового комплекса платины, содержащего дифенилацетиленовый лиганд. Новый карбеновый комплекс платины (PPh₃)(Me₂Im)Pt(PhC≡CPh) (**25**) (схема 3.37) был получен при действии Me₂ImCO₂ на бисфосфиновый комплекс платины(0) (PPh₃)₂Pt(PhC≡CPh). Карбен, генерирующийся при декарбоксилировании 1,3-диметилимидазол-2-карбоксилата, замещает один из фосфиновых лигандов. Стоит отметить, что в реакции с избытком предшественника карбена замещение второго фосфина не происходит.

Новый карбеновый комплекс платины (PPh₃)(Me₂Im)Pt(PhC≡CPh) (**25**) (схема 3.37) был получен при действии Me₂ImCO₂ на (PPh₃)₂Pt(PhC≡CPh). Даже при использовании избытка 1,3-диметилимидазол-2-карбоксилата образующийся в реакции декарбоксилирования карбен замещает только один из фосфиновых лигандов.

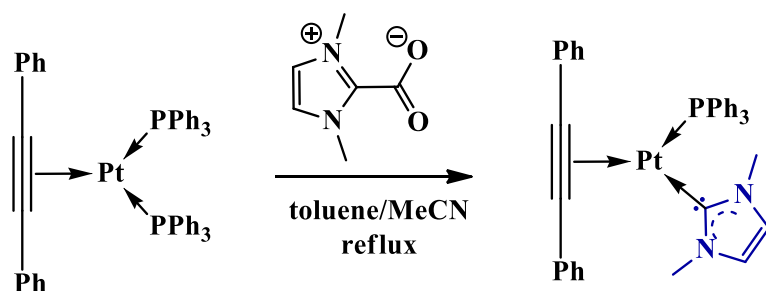


Схема 3.37. Получение карбенового комплекса платины **25**.

Введение карбена в структуру комплекса платины(0) обеспечивает увеличение связывания металлоцентра с лигандами и укорочение соответствующих связей по сравнению с исходным (PPh₃)₂Pt(PhC≡CPh) (рисунок 3.29). Так, длина связи Pt–P в комплексе **25** составляет 2.2592(9) Å, а длины связей Pt–C_{Ph} ацетиленидного лиганда равны 2.043(3) и 2.032(3) Å, тогда как в исходном бисфосфиновом комплексе: 2.2903(7) и 2.2887(8) для Pt–P, 2.057(3) и 2.050(3) Å для Pt–C [203].

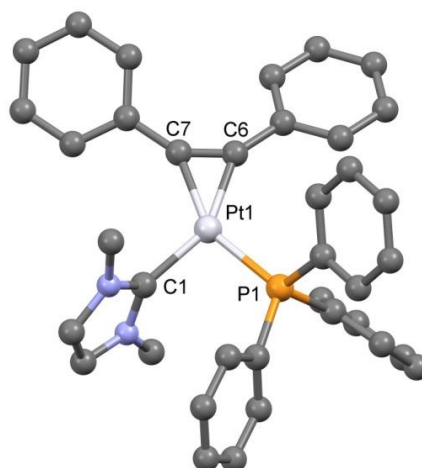


Рисунок 3.29. Молекулярная структура комплекса **25**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)–P(1) 2.2592(9), Pt(1)–C(1) 2.041(3), Pt(1)–C(6) 2.043(3), Pt(1)–C(7) 2.032(3), C(6)–C(7) 1.303(4) Å и P(1)Pt(1)C(1) 94.11(8), P(1)Pt(1)C(6) 115.17(8)°.

Комплекс был исследован с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{195}Pt . Согласно ^1H спектру в растворе происходит свободное вращение карбенового лиганда вокруг связи Pt–C_{NHC}. Спектры на ядрах ^{31}P показали наличие КССВ ^{31}P - ^{195}Pt и индивидуальность комплекса в растворе.

Известно [204], что бисфосфиновый комплекс платины выступает удобным источником 14-электронного фрагмента $-\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ для получения гетерометаллических комплексов. Кроме этого, он позволяет в ряде случаев образовывать гетерометаллические комплексы с координированным дифенилацетиленом (толаном). Ранее [157] на основе $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ был получен гетерометаллический трехъядерный комплекс с соотношением металлов Mo : Pt = 1 : 2 и дифенилацетиленом, координированным к трем металлоцентрам (схема 3.38). Несмотря на предположение о том, что выделенный комплекс является продуктом многостадийного синтеза, выделить предполагаемые интермедиаты не удалось.

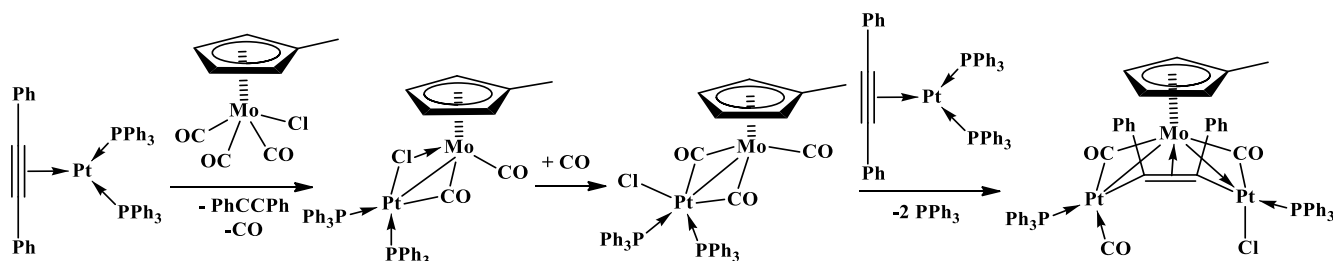


Схема 3.38. Взаимодействие бисфосфинового комплекса платины с $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$.

В реакции изоlobalного карбенового комплекса платины **25** с $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ также был выделен трехъядерный комплекс $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Pt}_2(\text{Me}_2\text{Im})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**26**) в качестве минорного продукта, однако основной продукт – биядерный комплекс $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**27**) (схема 3.39).

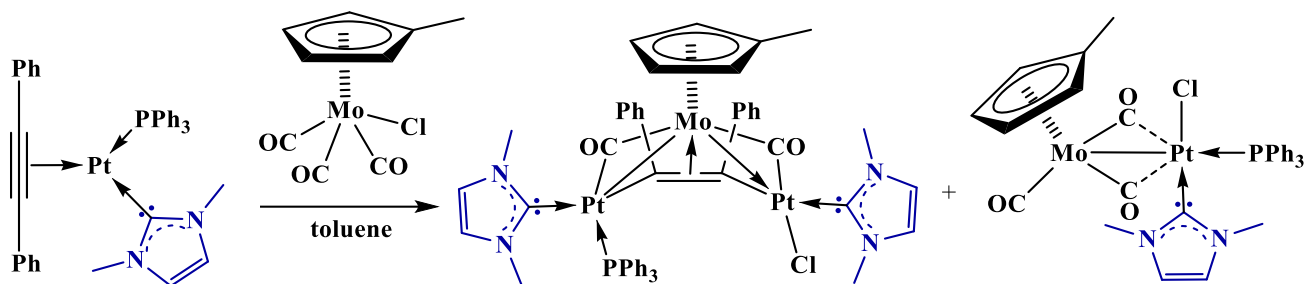


Схема 3.39. Взаимодействие карбенового комплекса платины **25** с $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$.

Структура трехъядерного комплекса **26** (рисунок 3.30) с двумя связями Mo–Pt, стабилизированными координированным толаном, похожа на продукт взаимодействия бисфосфинового комплекса платины с $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$: $\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Pt}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$, между тем, заметны различия. В отличие от фосфинового аналога комплекс **26** содержит два карбеновых лиганда, координированных каждым атомом платины. Дополняют лигандное окружение платины атом хлора в одном случае и фосфин при втором атоме платины (а не карбонил, как это было для фосфинового комплекса). Эти различия привели к существенной разнице в длинах связей Mo–Pt (2.8235(5) и 2.7330(4) Å) по сравнению с фосфиновым аналогом, где связи менее отличаются друг от друга (2.7962(5) и 2.7699(5) Å). Ацетиленовый лиганд выступает в качестве донора четырех электронов, образуя две σ -связи с атомами Pt (2.059(2), 2.090(2) Å), которые удлинены по сравнению с фосфиновым аналогом (2.038 и 2.035 Å). Кроме того, толан образует одну π -связь с атомом Mo (2.294(3), 2.231(2) Å), что приводит к удлинению ацетиленовой связи (1.401(4) Å) и резкому уменьшению углов C–C–Ph до 127.5(2) и 127.2(2)°.

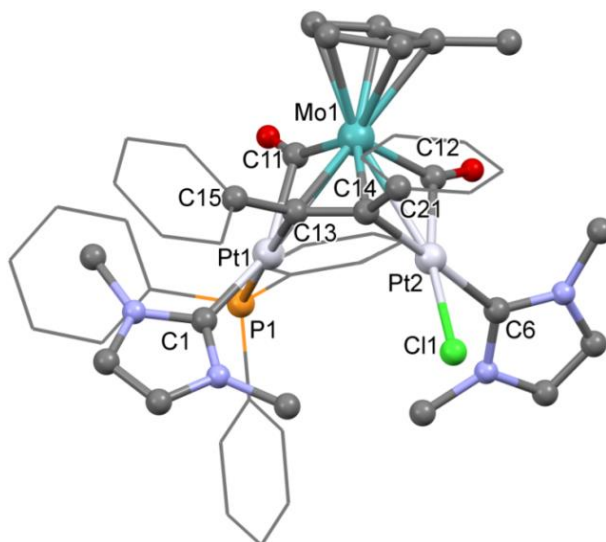


Рисунок 3.30. Молекулярная структура комплекса **26**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)–Mo(1) 2.8235(5), Pt(2)–Mo(1) 2.7330(4), Pt(2)–Cl(1) 2.4018(8), Pt(1)–P(1) 2.3428(7), Pt(1)–C(1) 2.039(3), Pt(2)–C(6) 2.049(3), Pt(1)–C(13) 2.059(2), Pt(2)–C(14) 2.090(2), Mo(1)–C(13) 2.294(3), Mo(1)–C(14) 2.231(2), C(13)–C(14) 1.401(4) Å и Pt(2)Mo(1)Pt(1) 70.27(1), P(1)Pt(1)C(1) 92.84(8), C(14)C(13)C(15) 127.5(2), C(13)C(14)C(21) 127.2(2)°.

Основной продукт – комплекс **27** (рисунок 3.31) – представляет собой результат внедрения фрагмента $-\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)$ по связи металл-галоген, при этом образованная связь $\text{Mo}-\text{Pt}$ стабилизируется двумя полумостиковыми карбонильными лигандами. Атом платины имеет слабо искаженную плоскоквадратную конфигурацию: угол $\text{Mo}-\text{Pt}-\text{P}$ составляет 175° , и $\text{P}-\text{Pt}-\text{C}_{\text{NHC}}$ на 3° приблизился к 90° по сравнению с аналогичным углом в исходном комплексе **25**.

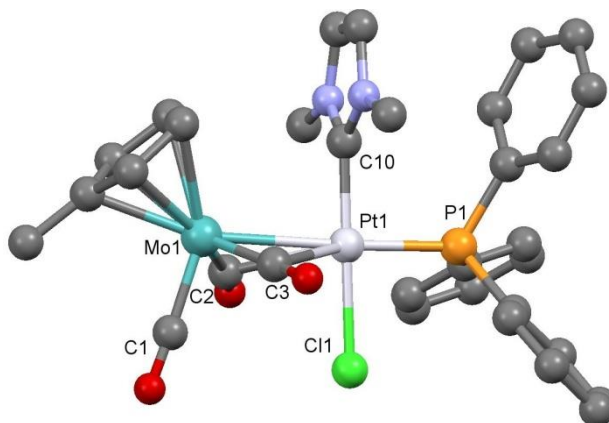


Рисунок 3.31. Молекулярная структура комплекса **27**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы ($^\circ$): $\text{Pt}(1)-\text{Mo}(1)$ 2.8763(7), $\text{Pt}(1)-\text{Cl}(1)$ 2.3702(8), $\text{Pt}(1)-\text{P}(1)$ 2.2745(9), $\text{Pt}(1)-\text{C}(2)$ 2.599(3), $\text{Pt}(1)-\text{C}(3)$ 2.462(4), $\text{Pt}(1)-\text{C}(10)$ 1.972(3), $\text{Mo}(1)-\text{C}(1)$ 1.947(4), $\text{Mo}(1)-\text{C}(2)$ 1.973(3), $\text{Mo}(1)-\text{C}(3)$ 1.970(4) Å и $\text{P}(1)\text{Pt}(1)\text{C}(10)$ 91.21(8), $\text{Mo}(1)\text{Pt}(1)\text{P}(1)$ 174.86(2), $\text{P}(1)\text{Pt}(1)\text{Cl}(1)$ 88.30(3) $^\circ$.

Недостаточная растворимость исследуемого соединения осложняет полную характеристику комплекса **27** методом ЯМР спектроскопии. Тем не менее, полученный ЯМР спектр на ядре ^{31}P доказывает отсутствие изомеров комплекса **27** в растворе ($^{31}\text{P}\{\text{H}\}$: 33 м.д., $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})= 3084$ Hz).

Попытки целенаправленного синтеза трехъядерного комплекса **26** как путем последовательного введения платиновых фрагментов, так и в одновременной реакции двух эквивалентов комплекса **25** с $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ не привели к желаемому результату.

Расчет энтальпии реакций образования **27** и его гипотетического бисфосфинового аналога (схема 3.40) методом функционала плотности показал, что в отличие от **27** (-11.5 ккал/моль) образование $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2$ оказывается энергетически не выгодным (5.1 ккал/моль). Расчет аналогичной реакции образования комплекса, в котором карбен заменен на CO (-0.7 ккал/моль) показал, что дальнейшее снижение размера лиганда не приводит к стабилизации продукта окислительного присоединения $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ к платиновому центру, а возможность формирования биядерного комплекса в большей степени определяется электронными эффектами.

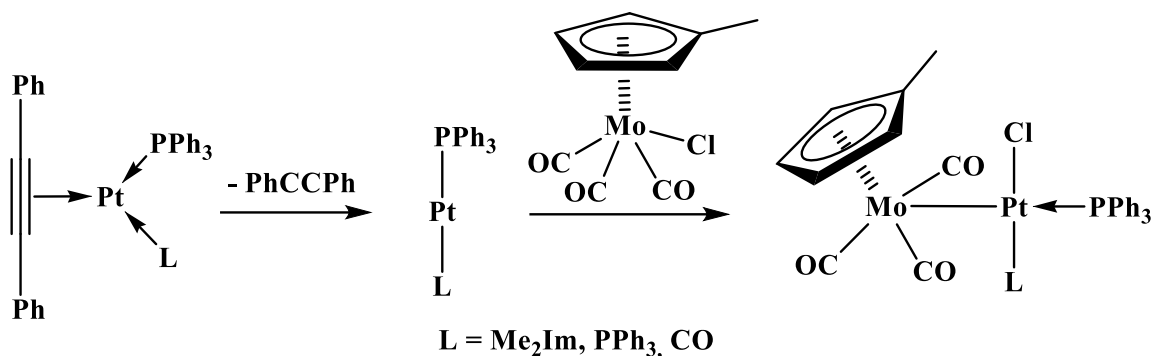


Схема 3.40. Предположительный механизм образования комплексов состава $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{L})$, $L = \text{Me}_2\text{Im}, \text{PPh}_3, \text{CO}$.

Таблица 2. Данные квантово-химического расчета энтальпий образования комплексов состава $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{L})$, $L = \text{Me}_2\text{Im}, \text{PPh}_3, \text{CO}$.

L	ΔH отщепления C_2Ph_2	ΔH присоединения $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	ΔH общая
Me_2Im	35.34	-46.84	-11.50
PPh_3	36.72	-31.58	5.14
CO	32.87	-32.27	-0.69

Чтобы получить гетерометаллический кластер, провели реакцию комплекса **27** с хлоридом олова(II). Несмотря на теоретическую возможность протекания реакции по двум положениям: внедрение по связи металл–металл и/или внедрение по связи металл–галоген – реализуется только внедрение по связи Mo–Pt с образованием $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_2)\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**28**), как в случае эквимольного соотношения реагентов, так и в реакции с избытком SnCl_2 (схема 3.41). Данные кванто-механических расчетов показали, что присоединение SnCl_2 по связи Mo–Pt выгоднее, чем по связи Pt–Cl: изомер, обнаруженный в кристалле, ниже по энергии на 8.8 – 14.0 ккал/моль, чем гипотетический продукт внедрения SnCl_2 по связи платина – хлор. Кроме того, выигрыш в энергии от внедрения второй молекулы SnCl_2 (32.0 ккал/моль) оказывается заметно меньше выигрыша в энергии от внедрения первой молекулы (43.6 ккал/моль), поэтому внедрения второго эквивалента SnCl_2 в структуру комплекса не происходит.

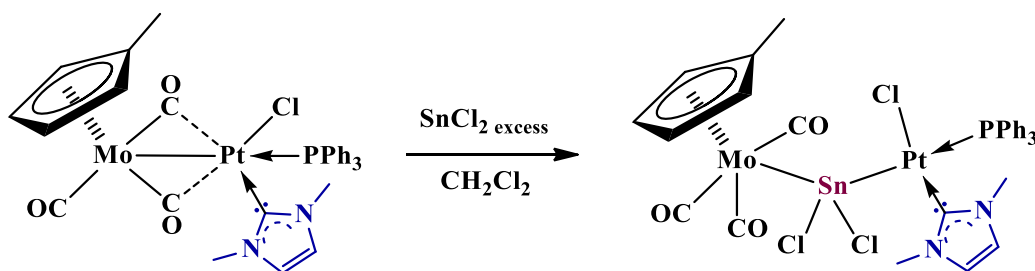


Схема 3.41. Получение комплекса **28** из комплекса **27**.

В структуре комплекса **28** атом платины имеет плоскоквадратную конфигурацию (рисунок 3.32). Введение SnCl_2 в структуру приводит к удлинению связи P–Pt (2.3115(16) Å для **28**, 2.2745(9) Å для **27**), что объясняется сильным транс-влиянием олово-содержащих лигандов [205]. Угол Pt–Sn–Mo (125.57(2)°) сильно больше тетраэдрического, а угол Cl–Sn–Cl (94.73(6)°) меньше тетраэдрического угла, что подчиняется закономерности, согласно которой значения валентных углов уменьшаются в порядке M–Sn–M > M–Sn–R > R–Sn–R [205].

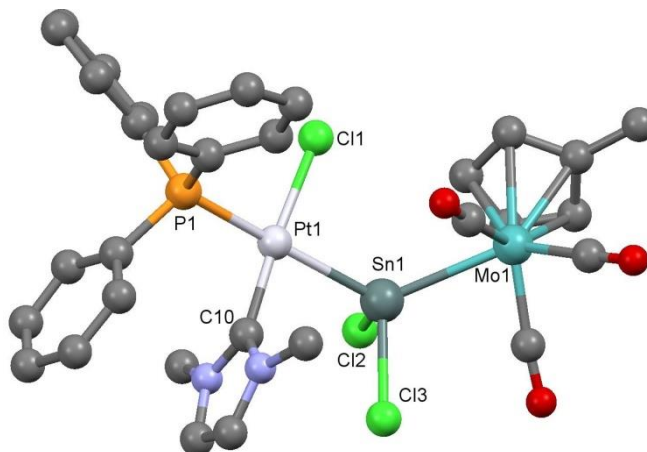


Рисунок 3.32. Молекулярная структура комплекса **28**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)–Sn(1) 2.5937(5), Pt(1)–Cl(1) 2.3523(16), Pt(1)–P(1) 2.3115(16), Pt(1)–C(10) 1.967(6), Sn(1)–Mo(1) 2.7971(7), Sn(1)–Cl(2) 2.4433(17), Sn(1)–Cl(3) 2.4361(16) Å и P(1)Pt(1)C(10) 92.38(19), Pt(1)Sn(1)Mo(1) 125.57(2), P(1)Pt(1)Cl(1) 93.42(6)°.

Поскольку взаимодействие CO групп (1908, 1805 cm^{-1} для комплекса **27**) с атомом платины исчезает, частоты колебаний CO групп изменяются до значений, соответствующих колебаниям концевых карбонильных лигандов (1928, 1904 cm^{-1} для комплекса **28**). Комплекс **28** лучше растворим в дихлорметане, чем **27**, что позволило полностью охарактеризовать его методом ЯМР спектроскопии. Выявлено, что наличие воздуха в растворителе способствует диссоциации комплекса **28** на $\text{Cr}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SnCl}_3$ и карбеновый комплекс платины неустановленного строения.

В результате реакции получения комплекса **27** было установлено, что фрагмент $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)$ внедряется по связи металл-галоген. В связи с этим предположили, что взаимодействие комплекса **25** с триметилоловохлоридом приведет к гетерометаллическому комплексу со связью Pt–Sn. Однако в качестве продукта реакции был выделен карбеновый комплекс платины с координированной метильной группой $(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{PtClMe}$ (**29**) (схема 3.42). Вероятно, полученный комплекс **29** образуется в результате элиминирования SnMe_2 ожидаемого гетерометаллического комплекса $(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{PtCl}(\text{SnMe}_3)$. Подобное отщепление фрагмента SnR_2 было описано для комплекса $(\text{Ph}_3\text{Sn})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, которое авторы объяснили 1,2-сдвигом [206].

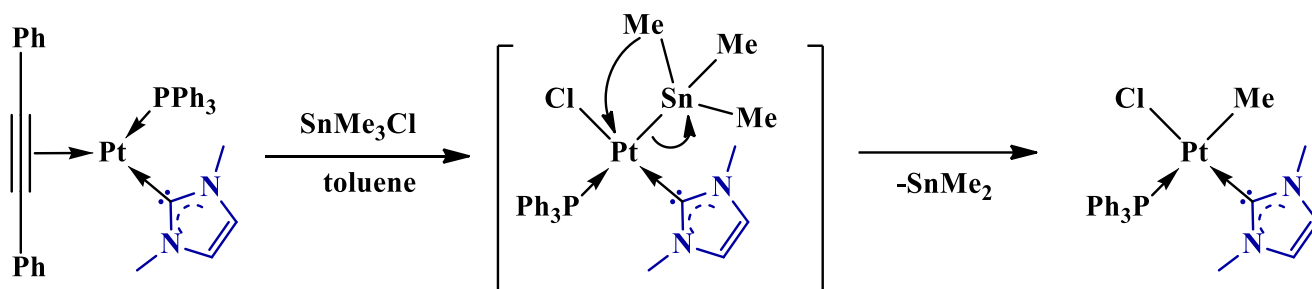


Схема 3.42. Получение комплекса **29** из комплекса **25**.

По данным РСА (рисунок 3.33) комплекс **29** имеет структуру плоского квадрата. Угол P-Pt-C_{NHC} между стерически нагруженными лигандами имеет наибольшее отклонение от 90° и равен 96°. Длины связи Pt-C с метильным и карбеновым лигандом составляют 2.112(3) и 1.966(4) Å соответственно.

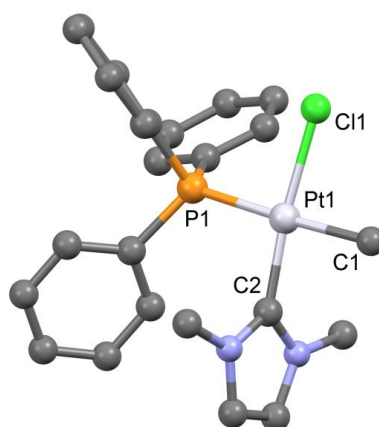


Рисунок 3.33 Молекулярная структура комплекса **29**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)–P(1) 2.3073(9), Pt(1)–Cl(1) 2.362(1), Pt(1)–C(1) 2.112(3), Pt(1)–C(2) 1.966(4) Å и P(1)Pt(1)C(2) 95.8(1), P(1)Pt(1)Cl(1) 90.32(4), Cl(1)Pt(1)C(1) 86.9(1)°.

Еще одна попытка присоединения фрагмента (Me₂Im)Pt(PPh₃) по связи металл–галоген не привела к образованию гетерометаллического комплекса. В качестве результата взаимодействия комплекса **25** и CpNi(Me₂Im)I был выделен бискарбеновый комплекс никеля [CpNi(Me₂Im)₂]⁺ (**30a**) с I⁻ на внешней сфере (схема 3.43).

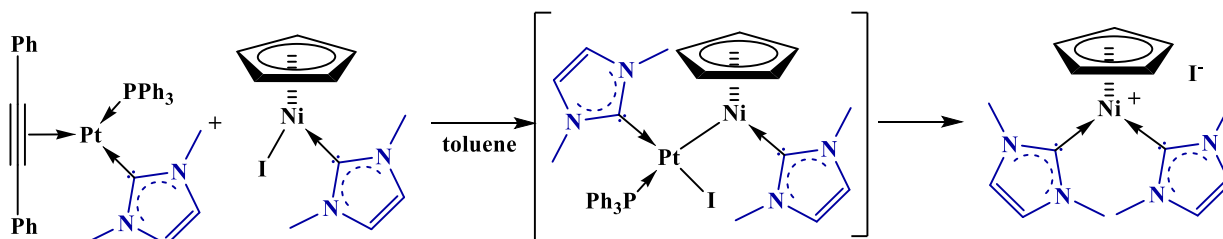


Схема 3.43. Взаимодействие комплекса **25** и карбенового комплекса никеля.

По данным РСА (рисунок 3.34) комплекса **30a** в элементарной ячейке кристаллизуются две независимые молекулы комплекса и два иодид-аниона. Комплекс имеет структуру

«двухногий табуретки», карбеновые лиганды расположены симметрично относительно прямой, проходящей через центр циклопентаденильного кольца и атом никеля.

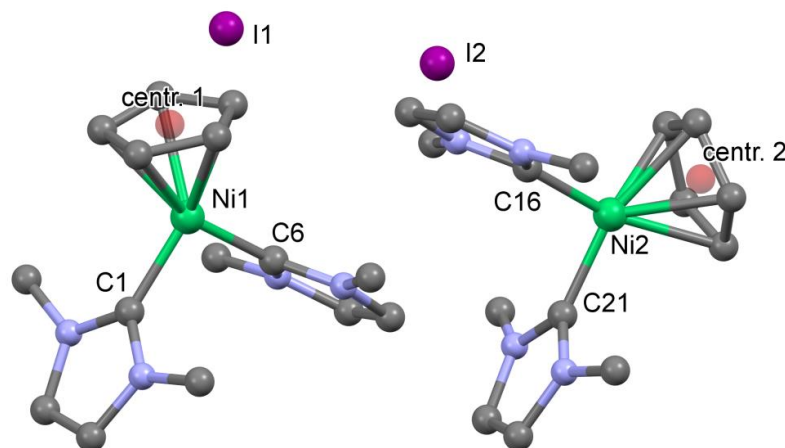


Рисунок 3.34. Молекулярная структура комплекса **30a**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)-C(1) 1.881(4), Ni(1)-C(6) 1.884(4), Ni(2)-C(16) 1.892(3), Ni(2)-C(21) 1.890(4)Å и C(1)Ni(1)C(6) 93.8(2), C(16)Ni(2)C(21) 95.2(1), Centr.(1)Ni(1)C(1) 132.91, Centr.(1)Ni(1)C(6) 133.26, Centr.(2)Ni(2)C(16) 132.80, Centr.(2)Ni(2)C(21) 132.01 °.

Описано несколько примеров комплексов циклопентаденилникеля с двумя карбеновыми лигандами. Некоторые комплексы были получены введением Sr в бискарбеновый комплекс [207], другие синтезированы на основе никелевых прекурсоров с модифицированным циклопентаденильным кольцом [208]. Последовательное введение карбеновых лигандов через ацетонитрильные комплексы позволяет получать соединения с двумя различными карбенами, что может быть перспективно для использования в катализе [44]. Также описаны два способа прямого синтеза бискарбеновых комплексов непосредственно из никелоцена. В первом случае [209] в качестве предшественника карбена использовали имидазолиевую соль. Из-за конкуренции между вторым эквивалентом карбенового лиганда и атомом хлора в реакции получают два продукта: моно- и бискарбеновый. Во втором случае [210] происходила прямая реакция никелоцена со свободным карбеном тетраметилимидазол-2-илиденом; в качестве аниона этого комплекса выступил Sr.

Для целенаправленного получения катиона $[\text{SrNi}(\text{Me}_2\text{Im})_2]^+$ (**30b**) удобней использовать другую синтетическую стратегию: протонирование никелоцена одним эквивалентом метансульфоновой кислоты с последующей обработкой предшественником карбена Me_2ImCO_2 (схема 3.44).

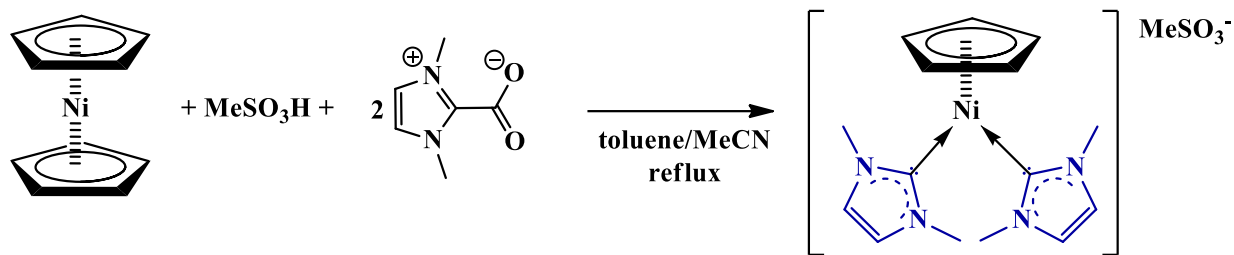


Схема 3.44. Прямое получение комплекса **30b**.

По данным РСА (рисунок 3.35) в элементарной ячейке кристаллизуется одна молекула комплекса **30b** с метансульфоновым анионом. Строение комплекса незначительно отличается от структуры **30a**.

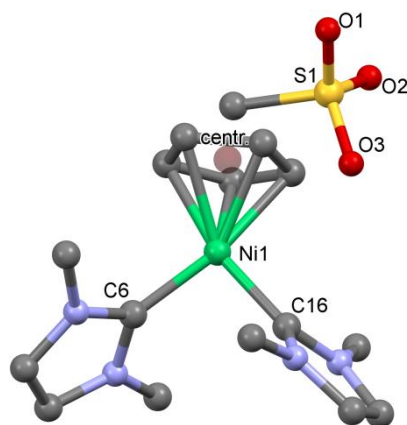


Рисунок 3.35. Молекулярная структура комплекса **30b**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Ni(1)-C(6) 1.882(2), Ni(1)-C(16) 1.885(2) Å и C(6)Ni(1)C(16) 94.15(11), Centr.(1)Ni(1)C(6) 132.44, Centr.(1)Ni(1)C(16) 133.31°.

Согласно данным спектроскопии ЯМР в спектре ^1H помимо сигналов основного комплекса **30b** есть сигналы, соответствующие сигналам $[\text{Me}_2\text{ImH}]\text{MeSO}_3$. По-видимому, в растворе происходит гидролиз комплекса **30b**, в результате которого образуется катион имидазолия. Таким образом, введение в состав комплекса метансульфоната, увеличивающего гигроскопичность соединения, приводит к гидролизу этого соединения.

Фрагмент $-\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)$, как и аналогичный бисфосфиновый фрагмент, способен внедряться по связи металл–галоген. В отсутствие анионных групп, координированных к металлоцентру, продукты реакции могут содержать толановый лиганд. Например, реакция с пентакарбонилем железа приводит к образованию смеси продуктов, содержащих толан: трехъядерных комплексов $\text{FePt}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})_2$ (**31**), $\text{FePt}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{Im})$ (**32**) и биядерного комплекса $\text{FePt}(\text{COC}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})$ (**33**) в качестве основного продукта (схема 3.45).

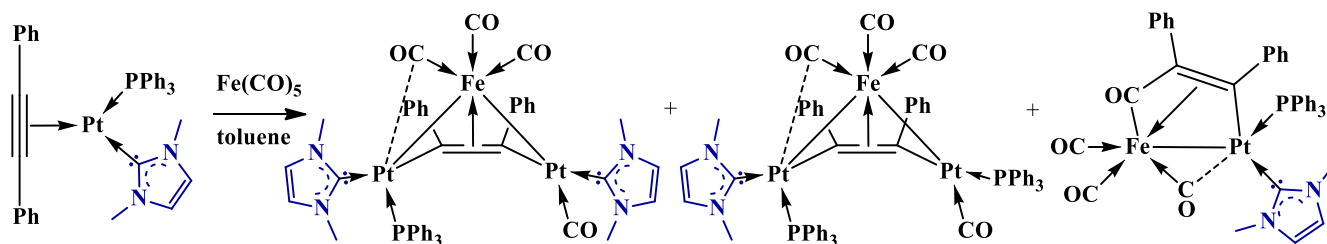


Схема 3.45. Взаимодействие карбенового комплекса платины **25** и пентакарбонила железа с образованием комплексов **31** – **33**.

Следует отметить, что для аналогичной реакции толанового бисфосфинового комплекса платины известен только трехъядерный продукт, содержащий пять карбонильных групп и два фосфиновых лиганда [211] (схема 3.46).

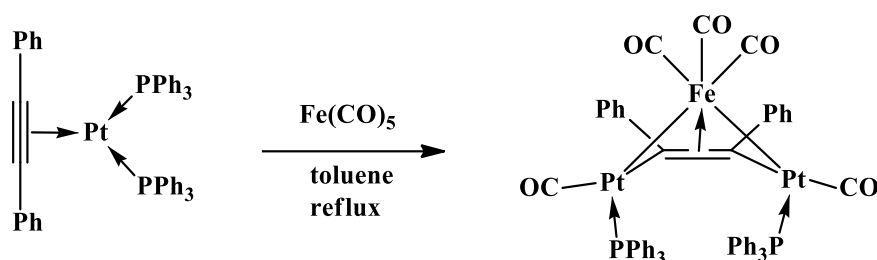


Схема 3.46. Взаимодействие бисфосфинового комплекса платины и пентакарбонила железа.

C–C сочетание CO с ацетиленовым лигандом в железо-платиновых комплексах описано для реакций различных комплексов платины [212]. Так, активация карбонильной группы наблюдается в соединении, полученном реакцией диинового комплекса платины в с пентакарбонилем железа. При проведении реакции с избытком платинового прекурсора получают трехъядерные кластеры с остовами сходного строения (схема 3.47).

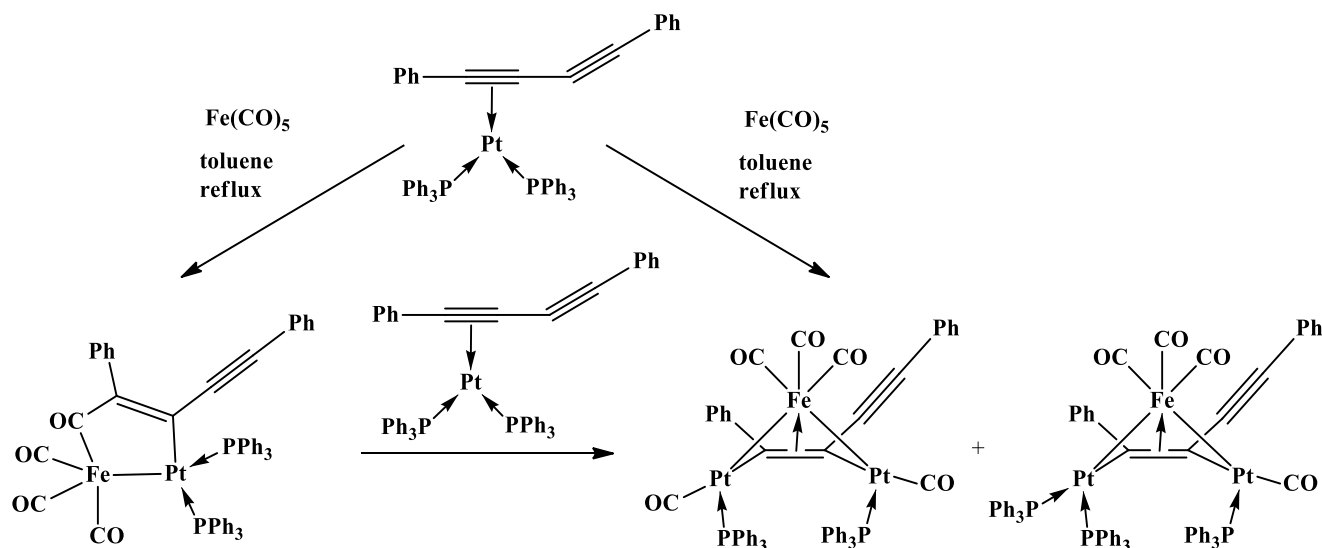


Схема 3.47. Взаимодействие бисфосфинового комплекса платины и пентакарбонила железа.

Биядерный комплекс с лигандом, в котором карбонильная группа присоединена к ацетилену, был выделен вместе с трехъядерным кластером в реакции ацетиленового комплекса платины неустановленного строения с пентакарбонилем железа (схема 3.48).

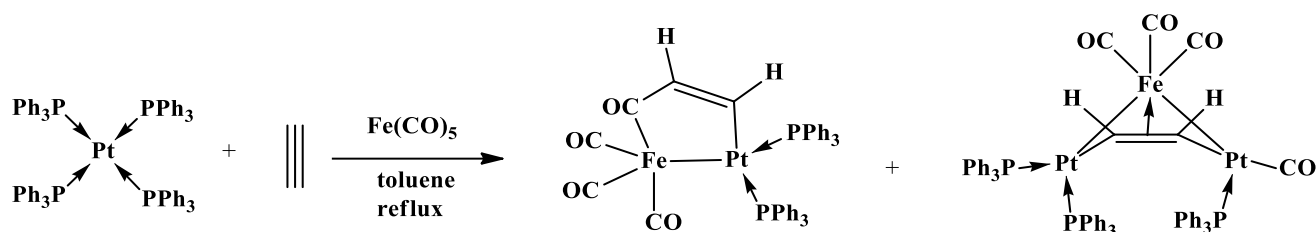


Схема 3.48. Взаимодействие фосфинового комплекса платины с пентакарбонилем железа.

Трехъядерные продукты **31** (рисунок 3.36) и **32** (рисунок 3.37), выделенные в результате реакции карбенового комплекса платины **25** с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, состоят из бисплатинаацетиленового фрагмента $\text{Pt}_2(\text{Me}_2\text{Im})\text{L}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-PhCCPh})$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Im}, \text{PPh}_3$) координированного к $\text{Fe}(\text{CO})_3$ с образованием 46-электронной системы. Различие в составе обуславливает различие комплексов в структуре. В комплексе с двумя карбенами в составе большая разница в связях Fe-Pt , чем в комплексе с двумя фосфинами. Кроме того, в комплексе **31** расстояние Pt-Pt (3.098 \AA) меньше, чем в комплексе **32** (3.281 \AA). Стоит также обратить внимание на положение карбенового лиганда во фрагменте $\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)$: в комплексе **31** карбен расположен напротив связи Pt-C толанового лиганда, тогда как в комплексе **32** это положение занимает фосфин.

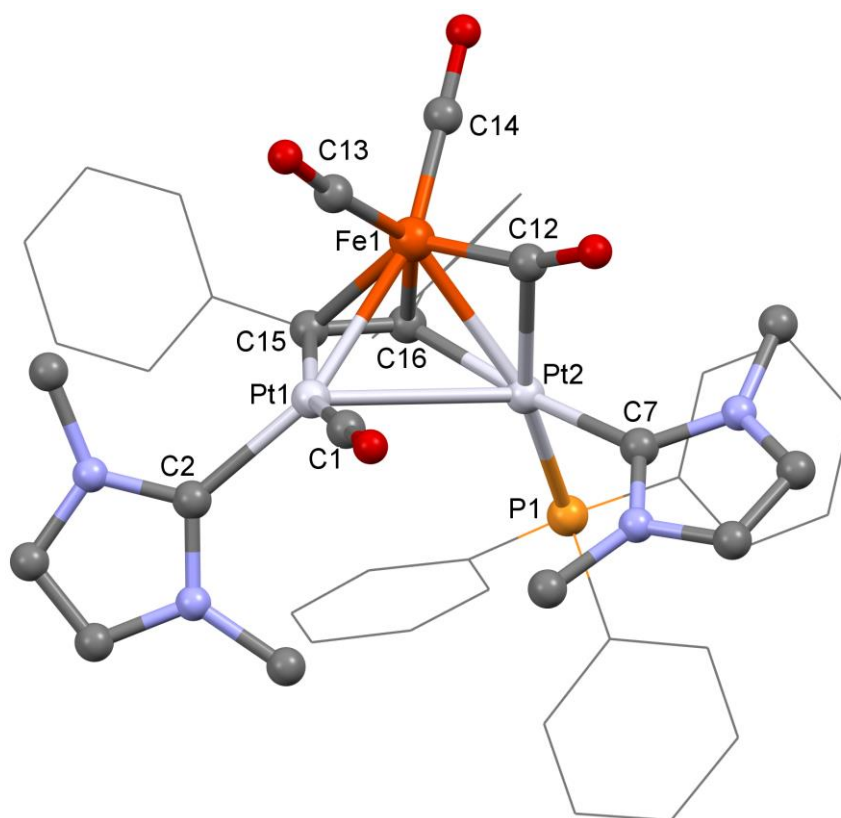


Рисунок 3.36. Молекулярная структура комплекса **31**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (\AA) и углы ($^\circ$): $\text{Pt}(1)\text{-Fe}(1)$ 2.5434(6), $\text{Pt}(2)\text{-Fe}(1)$ 2.5905(6), $\text{Pt}(2)\text{-P}(1)$ 2.2660(7), $\text{Pt}(1)\text{-C}(2)$ 2.046(3), $\text{Pt}(2)\text{-C}(7)$ 2.048(3), $\text{C}(15)\text{-C}(16)$ 1.402(4) \AA и $\text{Pt}(2)\text{Fe}(1)\text{Pt}(1)$ 74.21(2), $\text{P}(1)\text{Pt}(2)\text{C}(7)$ 89.59(9), $\text{C}(17)\text{C}(15)\text{C}(16)$ 123.6(2), $\text{C}(15)\text{C}(16)\text{C}(23)$ 123.2(2) $^\circ$.

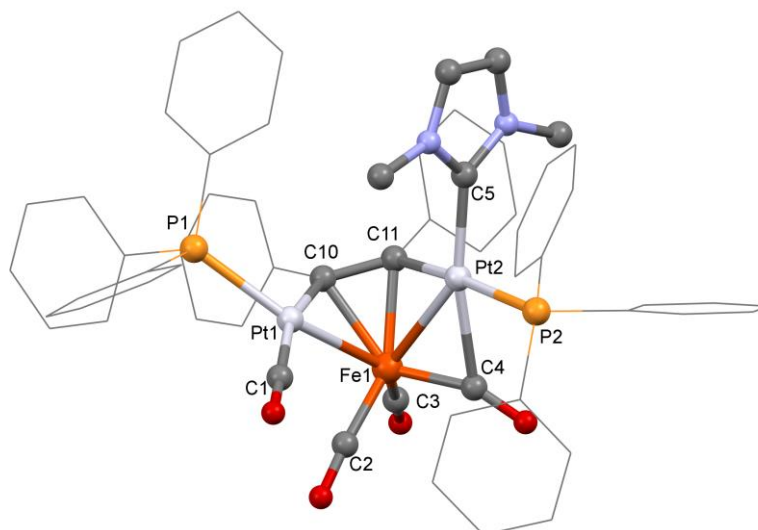


Рисунок 3.37. Молекулярная структура комплекса **32**. Атомы водорода опущены для ясности. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)-Fe(1) 2.5701(4), Pt(2)-Fe(1) 2.5820(4), Pt(1)-P(1) 2.2950(7), Pt(2)-P(2) 2.3115(7), Pt(2)-C(5) 2.029(3), C(10)-C(11) 1.398(4) Å и Pt(2)Fe(1)Pt(1) 79.121(11), P(2)Pt(2)C(5) 92.01(8)°.

В ИК-спектрах комплексов **31** и **32** наблюдаются различия в количестве сигналов, что, по-видимому, связано с меньшей интенсивностью спектра комплекса **32**: полоса, отвечающая колебанию карбонильной группы при атоме платины, не имела достаточной интенсивности по сравнению с фоном. Из сравнения спектров видно, что наличие двух карбенов в структуре смещает полосы колебаний карбонильных групп, координированных к атому железа, в длинноволновую область спектра (1992, 1936, 1878 cm^{-1} для **31**; 2001, 1917, 1865 cm^{-1} для **32**).

По данным РСА (рисунок 3.38) комплекса **33** в элементарной ячейке содержится две независимые молекулы. Комплекс можно рассматривать координацию металлоорганического лиганда $(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\text{COC}_2\text{Ph}_2)$ к $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Атом платины имеет искаженное плоскочватратное окружение, если принимать во внимание четыре связи: Pt-PPh₃, Pt-Me₂Im, Pt-(μ^2 -CO) и Pt-(CPh). CO-Группа, координированная атомами железа и платины, является полумостиковой: угол Fe-C-O равен 156.3(8)° (161.4(8)°), а длина связи Fe-CO (1.79 Å ср.) сопоставима с длинами связей Fe-CO в этом соединении (1.76-1.80 Å). Хотя комплекс **33** можно рассматривать как диметаллациклопентенон или как мостиковый карбен с кетеновым заместителем, сравнение длин связей C-C (рисунок 3.39) в образованном металлоцикле свидетельствует о том, что фактическая структура приближена к диметаллоциклопентенону, хотя может наблюдаться электронная делокализация.

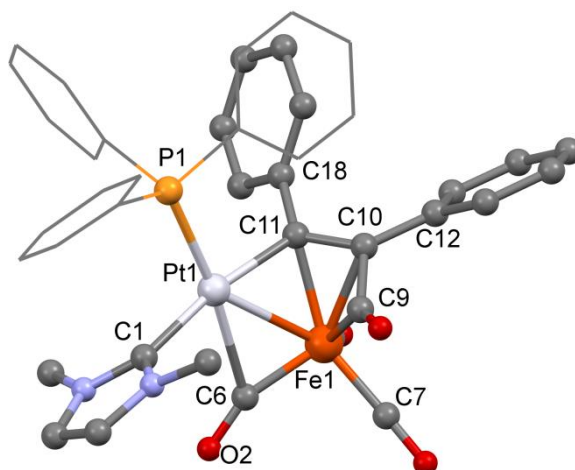


Рисунок 3.38. Молекулярная структура комплекса **33**. Атомы водорода опущены для ясности. Показана одна независимая молекула. Избранные расстояния (Å) и углы (°): Pt(1)-Fe(1) 2.597(2), Pt(1)-P(1) 2.269(2), Pt(1)-C(1) 2.034(9), Pt(1)-C(6) 2.318(9), Pt(1)-C(11) 2.070(9), Fe(1)-C(9) 1.963(8), Fe(1)-C(10) 2.139(7), Fe(1)-C(11) 2.101(7), C(10)-C(11) 1.41(1) Å и P(1)Pt(1)C(1) 93.1(2), P(1)Pt(1)C(6) 172.6(3), C(1)Pt(1)C(11) 170.9(3), C(10)C(11)C(18) 122.8(7), C(11)C(10)C(12) 129.5(8), Fe(1)C(6)O(2) 156.3(8), Pt(1)C(6)O(2) 126.2(7)°.

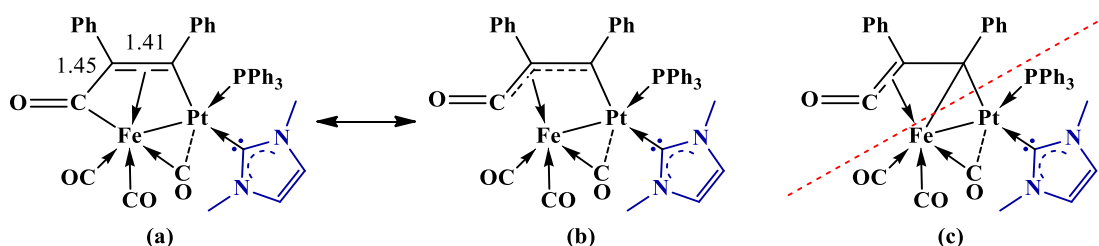


Рисунок 3.39. Возможные резонансные структуры комплекса **34**: (a) 1,2-диметалла-3-пентен-4-он; (b) аллильное связывание; (c) η_2 -связанный карбен с кетеновым заместителем.

В ИК-спектре комплекса **33** наблюдается полоса на 1702 см^{-1} , соответствующая колебанию органической кетеновой группы CO. Поскольку в кристалле две независимые молекулы с разными длинами связей полумостиковой CO-группы, то в спектре видны две полосы, соответствующие полумостиковой координации между атомами Fe и Pt: 1842 и 1820 см^{-1} .

По данным ЯМР в растворе наблюдаются два изомера комплекса **33** – такой вывод можно сделать по наличию второго набора сигналов карбенового лиганда в спектре ^1H в области метильных протонов ($2.5 \div 4.0$ м.д.). В этой области во всем исследуемом интервале температур (от 253 K до 298 K) наблюдаются четыре сигнала, два из которых более интенсивные, два других менее интенсивные. Для лучшей интерпретации спектров были проведены расчеты энергий возможных изомеров методом теории функционала плотности.

Согласно расчетам самым устойчивым является изомер **33a**, который был выделен в виде кристаллов и охарактеризован РСА. По-видимому, ему принадлежат основные сигналы в спектрах ЯМР. Перестановка карбенового и фосфинового лигандов относительно связи Fe–Pt приводит к проигрышу по энергии в 3.9 ккал/моль, что делает изомер **33b** наиболее вероятным для наблюдения в спектрах ЯМР в качестве минорного изомера (рисунок 3.40). Расчет энергии с учетом влияния растворителя CH_2Cl_2 привел к разнице энергий 0.9 ккал/моль. Оптимизированная длина связи Pt–P в **33a** (2.29 Å) заметно короче, чем в **33b** (2.34 Å). Это различие хорошо согласуется с длинами связи Pt–P в структурно охарактеризованном бисфосфиновом комплексе $[\text{FePt}\{\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(O)C}_4\text{Ph}_2\}\text{(CO)}_3\text{(PPh}_3)_2]$ [212] (2.309(3) и 2.350(3) Å) и коррелирует со значительным различием в наблюдаемых константах спин-спинового взаимодействия $^{195}\text{Pt}\text{--}^{31}\text{P}$ двух изомеров в растворе. Изомеры **33c** и **33d**, возникающие при внутримолекулярном элиминировании CO, имеют еще большую энергию (10.4 и 11.9 ккал/моль с учетом влияния растворителя, соответственно), что коррелирует с отсутствием в спектрах ЯМР сигналов, которые могли бы быть отнесены к комплексам такого типа. При этом энергия активации перехода **33a** в **33c** (15.0 ккал/моль), оказывается заметно ниже, чем для вращения карбена в изомере **33a** (25.9 ккал/моль), что делает переход **33a** \rightarrow **33c** \rightarrow **33a** наиболее вероятным процессом, приводящим к уширению сигналов протонов карбена в спектре ЯМР.

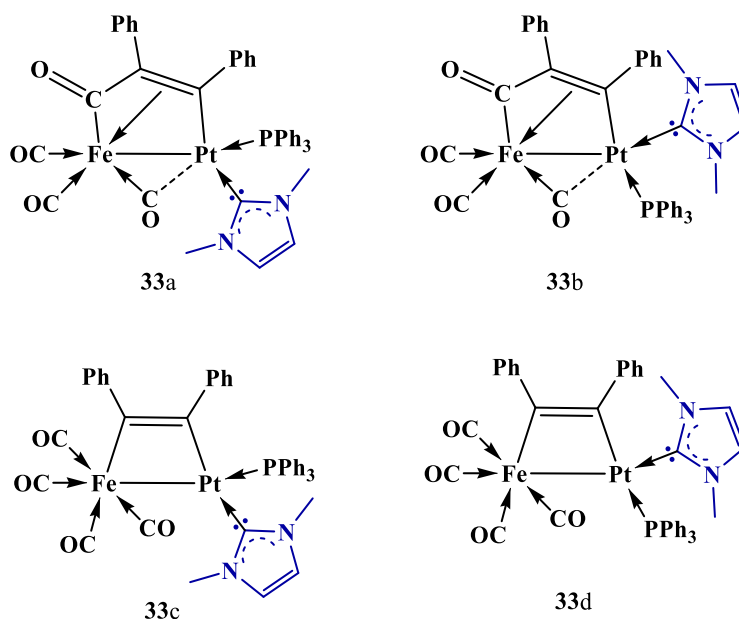


Рисунок 3.40. Изомеры комплекса **33**.

Соотнесение сигналов подтверждается сравнением данных спектров ^{31}P ЯМР смеси комплексов **33** и похожего бисфосфинового комплекса $[\text{FePt}\{\mu^2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C(O)C}_4\text{Ph}_2\}\text{(CO)}_3\text{(PPh}_3\text{)}_2]$ [212]. В спектре ^{31}P ЯМР бисфосфинового комплекса наблюдаются два резонансных сигнала при 25.6 м.д. $\{J^{\text{Pt-P}} = 3996.2 \text{ Гц}; \text{Pt-P} = 2.309(3) \text{ \AA}\}$ и 29.08 м.д. $\{J^{\text{Pt-P}} = 2782 \text{ Гц}; \text{Pt-P} = 2.350(3) \text{ \AA}\}$. Такие параметры сигналов очень близки параметрам, полученным для изомеров **33a** (17.9 м.д., $J^{\text{Pt-P}} = 4001 \text{ Гц}$) и **33b** (28.2 м.д., $J^{\text{Pt-P}} = 2708 \text{ Гц}$).

Соотношение изомеров остается постоянным при любой температуре и составляет 10:1. Приблизительная разница энергий, оцененная по формуле $\Delta G = -RT\ln([\mathbf{33a}]/[\mathbf{33b}]) = -RT\ln 10$, составляет 1.39 ккал/моль. Это значение близко к расчетному, которое составляет 0.9 ккал/моль.

Неэквивалентность метильных групп в изомерах обусловлена заторможенностью вращения Me_2Im вокруг связи Pt–C. Кроме того, вращение может быть затруднено из-за объемных фенильных групп, расположенных по соседству. О заторможенности вращения также свидетельствует уширение сигналов метильных групп в спектрах ^1H ЯМР с повышением температуры. К сожалению, съемка спектров в хлористом метиле не позволяет достичь температуры коалесценции метильных сигналов, чтобы определить свободную энергию активации вращения лиганда при этой температуре.

ВЫВОДЫ

- 1) Разработаны методики синтеза 36 новых комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами (Me_2Im и Mes_2Im), в том числе гетерометаллических комплексов железа, никеля и платины.
- 2) Для ряда халькогенидных гетерометаллических комплексов установлены закономерности термораспада. Выявлено, что полное отщепление лигандов при относительно невысокой температуре пиролиза является преимуществом комплексов с Me_2Im по сравнению с подобными комплексами, содержащими пространственно затрудненный карбен Mes_2Im , для получения гетерометаллических составов.
- 3) Показана возможность переноса карбенового лиганда Me_2Im с одного металлоцентра на другой. Внутримолекулярный перенос обнаружен для гетерометаллических комплексов Fe-W. Продукты межмолекулярного переноса выделены в реакциях карбеновых комплексов железа и никеля с $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ и карбенового комплекса платины с $\text{CrNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$. Перенос карбенового лиганда открывает путь к синтезу комплексов, получение которых другими способами затруднено.
- 4) Выявлены различия в реакционной способности бисфосфинового и карбенового комплексов платины сходного строения. Установлено, что наличие в составе комплекса карбенового лиганда Me_2Im позволяет получать биядерные гетерометаллические продукты, возникновение которых в случае применения фосфиновых комплексов затруднено.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

NHC	N-гетероциклический карбен
Me	метил
Et	этил
Im	имидазол
Mes	мезитил; 2,4,6,-триметилфенил
Dipp	2,6-ди-изо-пропил-фенил
<i>i</i> -Pr	изо-пропил
COD	циклооктадиен
Ph	фенил
Ar	арил
Ad	адамантил
Ts	тозил
<i>t</i> -Bu	трет-бутил
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -бутил
Hal	галоген
Tf	трифлат
Ac	ацетил
Cy	циклогексил
Bn	бензил
DPPP	1,3-бис(дифенилфосфино)пропан
Bipy	бипиридин
Pu	пиридин
TMS	триметилсилил
Tol	толил
Cr	циклопентадиенил
Cr*	пентаметилциклопентадиенил
Cr'	монометилкиклопентадиенил
сyмен	цимен
Fc	ферроценил
KHMDS	бис(триметилсилил)амид кальция
THF	тетрагидрофуран
DMSO	диметилсульфоксид
DITFB	1,4-дииодтетрафторбензол
ЦТМ	(циклопентадиенил)трикарбонилмарганец, цимантрен

ЯМР	ядерно-магнитный резонанс
ТСХ	тонкослойная хроматография
НПВО	нарушенное полное внутреннее отражение
ТГА-ДСК	термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией
РСА	рентгеноструктурный анализ
СКР	сумма ковалентных радиусов
КССВ	константа спин-спинового взаимодействия

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boeda F., Nolan S.P. N-Heterocyclic carbene-containing complexes in catalysis // *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. B.* 2008. Vol. 104. P. 184–210.
2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 1. P. 28–126.
3. Enders D., Niemeier O., Henseler A. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 12. P. 5606–5655.
4. Visbal R., Gimeno M.C. N-Heterocyclic carbene metal complexes: Photoluminescence and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 10. P. 3551–3574.
5. Майорова Н.А. et al. Наноструктурные катализаторы электроокисления метанола на основе сплавов платина-рутений-палладий и платина-рутений-иридий, полученных из координационных соединений // *Координационная химия.* 2018. Vol. 44, № 6. P. 376–382.
6. Grinberg V.A. et al. Nanoscale catalysts of oxygen reduction based on bimetallic clusters in hydrogen–air fuel cell operating conditions // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2019. Vol. 55, № 2. P. 277–282.
7. Cabeza J.A. et al. Reactivity of $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ with N-heterocyclic carbenes: A combined experimental and DFT computational study // *Organometallics.* 2010. Vol. 29, № 17. P. 3828–3836.
8. Hering F. et al. Synthesis and thermal properties of novel NHC-stabilized cobalt carbonyl nitrosyl complexes // *Organometallics.* 2016. Vol. 35, № 17. P. 2806–2821.
9. Cesari C. et al. Sterically driven synthesis of ruthenium and ruthenium-silver N-heterocyclic carbene complexes // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 46. P. 17240–17243.
10. Schaub T., Backes M., Radius U. Nickel(0) complexes of N-alkyl-substituted N-heterocyclic carbenes and their use in the catalytic carbon-carbon bond activation of biphenylene // *Organometallics.* 2006. Vol. 25, № 17. P. 4196–4206.
11. Moss R.A. Carbenic selectivity in cyclopropanation reactions // *Acc. Chem. Res.* 1980. Vol. 13, № 2. P. 58–64.
12. Fischer E.O., Maasböl A. Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes // *Angew. Chemie.* 1964. Vol. 76, № 14. P. 645–645.
13. Schrock R.R. Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96, № 21. P. 6796–6797.
14. Igau A. et al. Analogous α, α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable λ^3 -phosphino carbene- λ^5 -phosphaacetylene // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110, № 19. P. 6463–6466.
15. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, № 1. P. 361–363.

16. Hopkinson M.N. et al. An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature*. 2014. Vol. 510, № 7506. P. 485–496.
17. Herrmann W.A. et al. Metal complexes of N-heterocyclic carbenes—a new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1995. Vol. 34, № 21. P. 2371–2374.
18. Scattolin T., Nolan S.P. Synthetic routes to late transition metal–NHC complexes // *Trends Chem. Elsevier Inc.*, 2020. Vol. 2, № 8. P. 721–736.
19. Li S. et al. Cyclopentadienyl molybdenum(II/VI) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and reactivity under oxidative conditions // *Organometallics*. 2010. Vol. 29, № 8. P. 1924–1933.
20. Cingolani A. et al. Straightforward synthesis of iron cyclopentadienone N-heterocyclic carbene complexes // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 44. P. 19063–19067.
21. Staehle R. et al. Water oxidation catalyzed by mononuclear ruthenium complexes with a 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate (bda) ligand: How ligand environment influences the catalytic behavior // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 3. P. 1307–1319.
22. Cesari C. et al. Ruthenium hydroxycyclopentadienyl N-heterocyclic carbene complexes as transfer hydrogenation catalysts // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 115. P. 94707–94718.
23. Wang H.M.J. et al. Gold(I) N-heterocyclic carbene and carbazolate complexes // *Organometallics*. 2005. Vol. 24, № 4. P. 486–493.
24. Zou T. et al. Gold(III) complexes containing N-heterocyclic carbene ligands: Thiol “switch-on” fluorescent probes and anti-cancer agents // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 10. P. 2930–2933.
25. Hintermair U. et al. Hydrogen-transfer catalysis with Cp*Ir(III) complexes: The influence of the ancillary ligands // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4, № 1. P. 99–108.
26. Baker M. V. et al. Synthesis and structural characterisation of linear Au(I) N-heterocyclic carbene complexes: New analogues of the Au(I) phosphine drug Auranofin // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690, № 24–25. P. 5625–5635.
27. Yoo H., Berry D.H. Synthesis of tridentate 2,6-bis(imino)pyridyl ruthenium(II) complexes with N-heterocyclic carbene ligands: Activation of imidazolium salts // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 21. P. 11447–11456.
28. Baker M. V. et al. Synthesis and structural characterization of (pseudo)-halo adducts of (η^4 -1,5-cyclooctadiene)(1,3-dimethylimidazolin-2-ylidene)rhodium // *Inorganica Chim. Acta*. 2004. Vol. 357, № 10. P. 2841–2849.

29. Schneider S.K. et al. A first structural and theoretical comparison of pyridinylidene-type rNHC (remote N-heterocyclic carbene) and NHC complexes of Ni(II) obtained by oxidative substitution // *Dalt. Trans.* 2006. Vol. 60, № 99. P. 1226–1233.
30. Arnold T. et al. Reactions of a [1],[1]disilamolybdenocenophane with unsaturated compounds // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. № 28. P. 5027–5032.
31. Würtemberger M. et al. Synthesis and characterization of tetrakis(carbene)ruthenium(II) complexes featuring an $[\text{Ru}(\text{NHC})_4]^{2+}$ core // *Eur. J. Inorg. Chem.* Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 2011, № 3. P. 405–415.
32. Braunschweig H. et al. Ansa-bridged bis(benzene) titanium complexes // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 31. P. 11056–11064.
33. Braunschweig H. et al. Boryl-functionalized s-alkynyl and vinylidene rhodium complexes: Synthesis and electronic properties // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 5. P. 1427–1433.
34. Van Der Eide E.F. et al. Facile thermal W-W bond homolysis in the N-heterocyclic carbene containing tungsten dimer $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{IMe})]_2$ // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, № 5. P. 1775–1789.
35. Calvo B. et al. Heterolytic H_2 activation on a carbene-ligated rhodathiaborane promoted by isonido-nido cage opening // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 84. P. 9863–9865.
36. Cabeza J.A. et al. Reactivity of $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ with N-heterocyclic carbene. 2009. Vol. 4, № 14. P. 1832–1837.
37. Li B. et al. Synthesis and mössbauer characterization of octahedral iron(II) carbonyl complexes $\text{FeI}_2(\text{CO})_3\text{L}$ and $\text{FeI}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$: Developing models of the $[\text{Fe}]\text{-H}_2\text{ase}$ active site // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 23. P. 11283–11289.
38. Singleton M.L. et al. The effect of bridgehead steric bulk on the ground state and intramolecular exchange processes of $(\mu\text{-SCH}_2\text{CR}_2\text{CH}_2\text{S})[\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]$ complexes // *Comptes Rendus Chim.* 2008. Vol. 11, № 8. P. 861–874.
39. Thomas C.M. et al. Series of mixed valent Fe(II)Fe(I) complexes that model the Hox state of $[\text{FeFe}]\text{hydrogenase}$: Redox properties, density-functional theory investigation, and reactivities with extrinsic CO // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 15. P. 7009–7024.
40. Hess J.L. et al. N-heterocyclic carbene ligands as mimics of imidazoles/histidine for the stabilization of di- and trinitrosyl iron complexes // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 17. P. 8541–8552.
41. Elangovan S. et al. Knölker-type iron complexes bearing an N-heterocyclic carbene ligand: Synthesis, characterization, and catalytic dehydration of primary amides // *Organometallics.* 2015. Vol. 34, № 18. P. 4521–4528.
42. Prinz M. et al. Structural preferences of cyclopentadienyl and indenyl rings in iridium(I) carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691, № 21. P. 4446–4458.

43. Silva L.C. et al. Synthesis, structure, and solution dynamics of neutral allylnickel complexes of N-heterocyclic carbenes // *Organometallics*. 2006. Vol. 25, № 18. P. 4391–4403.
44. Oertel A.M. et al. Synthesis and structural characterization of half-sandwich nickel complexes bearing two different n-heterocyclic carbene ligands // *Organometallics*. 2011. Vol. 30, № 24. P. 6685–6691.
45. To W.P. et al. Luminescent organogold(III) complexes with long-lived triplet excited states for light-induced oxidative C-H bond functionalization and hydrogen production // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 11. P. 2654–2657.
46. Clark A.M. et al. Bis(N,N'-dimethylimidazol-2-ylidene)mercury chlorotriiodomercury dimethyl sulfoxide solvate // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2000. Vol. 56, № 1. P. 26–27.
47. Jia W.G. et al. NHC-Palladium(II) mononuclear and binuclear complexes containing phenylene-bridged bis(thione) ligands: Synthesis, characterization, and catalytic activities // *Organometallics*. 2020. Vol. 39, № 10. P. 1790–1798.
48. Fraser R. et al. Synthesis and structural investigation of mono- and dimetallic N-heterocyclic carbene complexes of group VII transition metals // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 835. P. 60–69.
49. Frey G.D. et al. Rhodium and iridium complexes of N-heterocyclic carbenes: Structural investigations and their catalytic properties in the borylation reaction // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691, № 26. P. 5725–5738.
50. Berding J. et al. Nickel N-heterocyclic carbene complexes in the vinyl polymerization of norbornene // *Appl. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 25, № 1. P. 76–81.
51. Herrmann W.A., Gerstberger G., Spiegler M. Nickel(II) complexes of N-heterocyclic carbenes // *Organometallics*. 1997. Vol. 16, № 10. P. 2209–2212.
52. Arduengo A.J. et al. Investigation of a mercury(II) carbene complex: Bis(1,3-dimethylimidazol-2-ylidene) mercury chloride // *Heteroat. Chem.* 1996. Vol. 7, № 6. P. 421–426.
53. Voutchkova A.M. et al. Imidazolium carboxylates as versatile and selective N-heterocyclic carbene transfer agents: Synthesis, mechanism, and applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 42. P. 12834–12846.
54. Wyer E. et al. Comparison of carbene and imidazole bonding to a copper(I) center // *J. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 696, № 17. P. 2882–2885.
55. Sgro M.J., Piers W.E., Romero P.E. Synthesis, structural characterization and thermal properties of copper and silver silyl complexes // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 8. P. 3817–3828.
56. Olguín J., Müller-Bunz H., Albrecht M. Springloaded porphyrin NHC hybrid rhodium(III) complexes: Carbene dissociation and oxidation catalysis // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 26. P. 3488–3490.

57. Öfele K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex // *J. Organomet. Chem.* 1968. Vol. 12, № 3. P. P42–P43.
58. Yamaguchi Y. et al. Synthesis and crystal structure of N-heterocyclic carbene complexes of bis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003. Vol. 76, № 5. P. 991–997.
59. Johnson C., Albrecht M. Piano-stool N-heterocyclic carbene iron complexes: Synthesis, reactivity and catalytic applications // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 352. P. 1–14.
60. Johnson A., Gimeno M.C. An efficient and sustainable synthesis of NHC gold complexes // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, № 62. P. 9664–9667.
61. Huertos M.A. et al. Effect of the nature of the substituent in N-alkylimidazole ligands on the outcome of deprotonation: Ring opening versus the formation of N-heterocyclic carbene complexes // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 28. P. 8495–8507.
62. Huertos M.A., Pérez J., Riera L. Double activation of an N-alkylimidazole // *Chem. - A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 31. P. 9530–9533.
63. Espinal-Viguri M. et al. Regiochemistry control by bipyridine substituents in the deprotonation of Re(I) and Mo(II) N-alkylimidazole complexes // *Chem. - A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 39. P. 9253–9265.
64. Kruger G.J. et al. (1,3-Dimethylimidazolinyldene)(1-methylimidazolinyldene)gold(I) trifluoromethanesulfonate // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1995. Vol. 51, № 9. P. 1814–1816.
65. Herrmann W.A. et al. N-heterocyclic carbenes[+]: Generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis // *Chem. - A Eur. J.* 1996. Vol. 2, № 7. P. 772–780.
66. Dobrzańska L. et al. Coordination of ligands that contain thiocarbonyl, carbonyl, or thiolate functionalities to complex fragments of palladium in various oxidation states // *Helv. Chim. Acta.* 2012. Vol. 95, № 12. P. 2528–2543.
67. Lee E., Lee J., Yandulov D. V. On the mechanism of the oxidative cleavage of N-heterocyclic-carbene-palladium bonds with iodine // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 13. P. 2058–2067.
68. Sabater S., Mata J.A., Peris E. Chiral palladacycles with N-heterocyclic carbene ligands as catalysts for asymmetric hydrophosphination // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 4. P. 1112–1120.
69. Green M.J. et al. A route to new methylpalladium(II) carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 554, № 2. P. 175–179.
70. McGuinness D.S. et al. Synthesis and reaction chemistry of mixed ligand methylpalladium-carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 565, № 1–2. P. 165–178.

71. Lindner R., Wagner C., Steinborn D. Synthesis of trimethylplatinum(IV) complexes with N,N- and N,O-heterocyclic carbene ligands and their reductive C-C elimination reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 25. P. 8861–8874.
72. Hu J.J., Li F., Hor T.S.A. Novel Pt(II) mono- and biscarbene complexes: synthesis, structural characterization and application in hydrosilylation catalysis // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 4. P. 1212–1220.
73. Пасынский А.А. et al. Синтез, молекулярная структура и термораспад гетерометаллических гетерохалькогенмтиларсидных кластеров // *Координационная Химия*. 2009. Vol. 35, № 2. P. 113–121.
74. Lin C.N. et al. Iron carbonyl cluster-incorporated Cu(I) NHC complexes in homocoupling of arylboronic acids: An effective $[\text{TeFe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ ligand // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 38. P. 16675–16679.
75. Shieh M. et al. A comparative study on NHC-functionalized ternary Se/Te-Fe-Cu compounds: Synthesis, catalysis, and the effect of chalcogens // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43, № 30. P. 11832–11843.
76. Braunschweig H. et al. Gauging metal Lewis basicity of zerovalent iron complexes via metal-only Lewis pairs // *Chem. Sci.* 2014. Vol. 5, № 10. P. 4099–4104.
77. Schneider H. et al. Synthesis and reactivity of NHC-stabilized iron(II)–mesityl complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 19. P. 2600–2616.
78. Cabeza J.A. et al. Reactivity of protons, tertiary stannanes, and alkynes with a triruthenium dihydrido cluster containing a face-capping NHC ligand // *Organometallics*. 2009. Vol. 28, № 4. P. 1243–1247.
79. Tanaka Y. et al. “Doping” of polyyne with an organometallic fragment leads to highly conductive metallapolyyne molecular wire // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 32. P. 10080–10084.
80. Artero V. et al. Synthesis and characterization of the first carbene derivative of a polyoxometalate // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 37. P. 11156–11157.
81. Kariyawasam Pathirana K.D. et al. Synthetic Metallodithiolato Ligands as Pendant Bases in $[\text{FeI}(\text{FeI})]$, $[\text{FeI}[\text{Fe}(\text{NO})]\text{II}]$, and $[(\mu\text{-H})\text{FeIIFeII}]$ Complexes // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 6. P. 3753–3763.
82. Wang Y.-T. et al. Palladium(II) and palladium(II)–silver(I) complexes with N-heterocyclic carbene and zwitterionic thiolate mixed ligands: synthesis, structural characterization and catalytic properties // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 6. P. 1832–1839.

83. Panyam P.K.R. et al. Chromium(VI) bisimido dichloro, bisimido alkylidene, and chromium(V) bisimido iodo N-heterocyclic carbene complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 38. P. 3673–3681.
84. Laskar P. et al. Tantalacyclopentadiene as a unique metal-containing diene ligand coordinated to nickel for preparing tantalum-nickel heterobimetallic complexes // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 38. P. 13043–13054.
85. Etezadi S. et al. Investigations of tri-*t*-butyl tin hydride complexes of transition metals in small molecule activation and catalysis // *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 848. P. 122–132.
86. Della Pergola R. et al. N-heterocyclic carbene copper complexes tethered to iron carbidocarbonyl clusters // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. Vol. 49. P. 27–29.
87. Riddlestone I.M. et al. Well-defined heterobimetallic reactivity at unsupported ruthenium–indium bonds // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 7. P. 1732–1738.
88. Espinal-Viguri M. et al. Heterobimetallic ruthenium-zinc complexes with bulky N-heterocyclic carbenes: Syntheses, structures and reactivity // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 13. P. 4176–4189.
89. Riddlestone I.M. et al. Activation of H₂ over the Ru-Zn Bond in the Transition Metal-Lewis Acid Heterobimetallic Species [Ru(IPr)₂(CO)ZnEt]⁺ // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 35. P. 11081–11084.
90. Catalano V.J., Malwitz M.A., Etogo A.O. Pyridine substituted N-heterocyclic carbene ligands as supports for Au(I)-Ag(I) interactions: Formation of a chiral coordination polymer // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 18. P. 5714–5724.
91. Ghosh A.K., Catalano V.J. Synthesis and characterization of a series of new luminescent NHC-coordinated AuI-AgI tetra- and polymetallic complexes containing benzoate-bridged Ag₂ dimers // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 8448, № 13 SPEC. ISS. P. 1832–1843.
92. Catalano V.J. et al. Luminescent copper(I) halide butterfly dimers coordinated to [Au(CH₃imCH₂py)₂]BF₄ and [Au(CH₃imCH₂quin)₂]BF₄ // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48, № 23. P. 11362–11375.
93. Guérin V. et al. From chelating to bridging ligands: N-sulfonyliminoimidazolium ylides as precursors to anionic N-heterocyclic carbene ligands // *Organometallics.* 2019. Vol. 38, № 2. P. 409–416.
94. Lu C., Gu S., Liu X. Two novel heterotrimetallic clusters of a Ag-Pt-Ag array bearing N-heterocyclic carbene: Synthesis and characterization // *Inorg. Chem. Commun. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 47. P. 45–47.
95. Simler T., Braunstein P., Danopoulos A.A. Relative lability and chemoselective transmetalation of NHC in hybrid phosphine-NHC ligands: access to heterometallic complexes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 46. P. 13691–13695.

96. Ai P. et al. Linear CuI₂Pd₀, CuIPd₀₂, and AgI₂Pd₀ metal chains supported by rigid N,N'-diphosphanyl N-heterocyclic carbene ligands and metallophilic interactions // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 35. P. 8787–8796.
97. González-Abrego D.O. et al. Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-heterocyclic carbene complexes of group 11 // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 137. P. 97–111.
98. Banerjee S. et al. Synthesis and characterization of heterobimetallic complexes with direct Cu-M bonds (M = Cr, Mn, Co, Mo, Ru, W) supported by N-heterocyclic carbene ligands: A toolkit for catalytic reaction discovery // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 20. P. 11307–11315.
99. Karunananda M.K., Mankad N.P. E-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes by Heterobimetallic Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 46. P. 14598–14601.
100. Karunananda M.K. et al. Experimental and Computational Characterization of the Transition State for C-X Bimetallic Oxidative Addition at a Cu-Fe Reaction Center // *Organometallics*. 2015. Vol. 34, № 15. P. 3857–3864.
101. Bechtoldt A., Lerner H., Bolte M. The first example of a two-coordinated Au I atom bonded to an Fe II atom and an N-heterocyclic carbene (NHC) ligand // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № 6. P. 448–451.
102. Jayarathne U. et al. Heterobimetallic complexes with polar, unsupported Cu-Fe and Zn-Fe bonds stabilized by N-heterocyclic carbenes // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 14. P. 3986–3992.
103. Berti B. et al. Polymerization isomerism in $[\{MFe(CO)_4\}_n]_n$ – (M = Cu, Ag, Au; n = 3, 4) molecular clusters supported by metallophilic interactions // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58, № 5. P. 2911–2915.
104. Bortoluzzi M. et al. Bimetallic Fe–Au Carbonyl Clusters Derived from Collman's Reagent: Synthesis, Structure and DFT Analysis of Fe(CO)₄(AuNHC)₂ and [Au₃Fe₂(CO)₈(NHC)₂][–] // *J. Clust. Sci.* Springer US, 2017. Vol. 28, № 2. P. 703–723.
105. Berti B. et al. Synthesis and Characterization of Heterobimetallic Carbonyl Clusters with Direct Au-Fe and Au···Au Interactions Supported by N-Heterocyclic Carbene and Phosphine Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019, № 26. P. 3084–3093.
106. Fortman G.C., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. A versatile cuprous synthon: [Cu(IPr)(OH)] (IPr = 1,3 bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) // *Organometallics*. 2010. Vol. 29, № 17. P. 3966–3972.
107. Chakraborty A. et al. Cooperative iron-oxygen-copper catalysis in the reduction of benzaldehyde under water-gas shift reaction conditions // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, № 11. P. 7855–7864.
108. Leon N.J. et al. Mixed phosphine/carbonyl derivatives of heterobimetallic copper–iron and copper–tungsten catalysts // *Polyhedron*. 2019. Vol. 157. P. 116–123.

109. Wang G. et al. Heterobimetallic Complexes Featuring $\text{Fe}(\text{CO})_5$ as a Ligand on Gold // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 68. P. 17222–17226.
110. Pranckevicius C. et al. Complexation and Release of N-Heterocyclic Carbene-Aminoborylene Ligands from Group VI and VIII Metals // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 33. P. 10524–10529.
111. Bortoluzzi M. et al. Reactions of Platinum Carbonyl Chini Clusters with $\text{Ag}(\text{NHC})\text{Cl}$ Complexes: Formation of Acid–Base Lewis Adducts and Heteroleptic Clusters // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 11. P. 6532–6544.
112. Seidel G. et al. Gold carbenoids: Lessons learnt from a transmetalation approach // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2014. Vol. 53, № 3. P. 879–882.
113. Liu H. et al. Cyclometalated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium for Access to Electron-Rich Silylene Complexes That Bind the Lewis Acids CuOTf and AgOTf // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 32. P. 11473–11482.
114. Oeschger R.J., Chen P. Structure and Gas-Phase Thermochemistry of a Pd/Cu Complex: Studies on a Model for Transmetalation Transition States // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 3. P. 1069–1072.
115. Chor B.Y. et al. Cobalt-platinum heterometallic clusters containing N-heterocyclic carbene ligands // *J. Organomet. Chem. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 849–850. P. 48–53.
116. Saha S., Captain B. Synthesis and structural characterization of ruthenium carbonyl cluster complexes containing platinum with a bulky N-heterocyclic carbene ligand // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 2. P. 1210–1216.
117. Zollo V. et al. Mixed-Metal Cluster Complexes from the Reactions of $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) with the Unsaturated Complex $\text{Pt}(\text{IPr})(\text{SnBut}_3)(\text{H})$ // *J. Clust. Sci.* Springer US, 2019. Vol. 30, № 5. P. 1355–1361.
118. Koppaka A. et al. Addition of $\text{Pt}(\text{IPr})$ Groupings to Ru_5 Carbide Gives New Mixed-Metal Pt–Ru Cluster Complexes // *J. Clust. Sci.* Springer US, 2016. Vol. 27, № 5. P. 1671–1681.
119. Vellé A. et al. Enhanced Metallophilicity in Metal–Carbene Systems: Stronger Character of Auophilic Interactions in Solution // *Chem. - A Eur. J.* 2020. Vol. 26, № 5. P. 997–1002.
120. Yabune N., Nakajima H., Nishioka T. Metal-metal bond formation of triplatinum cores with a silver(i) ion affording a heptanuclear cluster bearing four Pt–Ag bonds // *Dalt. Trans.* 2020. Vol. 49, № 23. P. 7680–7683.
121. Burini A. et al. Luminescent chains formed from neutral, triangular gold complexes sandwiching TlI and AgI . Structures of $(\text{Ag}([\text{Au}(\mu\text{-C}_2\text{N}_3\text{-bzim})]_3)_2)\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $(\text{Tl}([\text{Au}(\mu\text{-C}_2\text{N}_3\text{-bzim})]_3)_2)\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{THF}$ ($\text{bzim} = 1\text{-benzylimidazolate}$), and $(\text{Tl}([\text{Au}(\mu\text{-C}(\text{OEt})=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_3)_2)\text{PF}_6 \cdot \text{T}$ // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39, № 15. P. 3158–31565.

122. Sipos G. et al. In-Depth Study on Chloride Abstractions from (NHC)Ir(COD)Cl Complexes // *Organometallics*. 2017. Vol. 36, № 4. P. 801–817.
123. Adams R.D., Tedder J., Wong Y.O. Phenyl-gold complexes of Ru₆ and Ru₅ carbonyl clusters // *J. Organomet. Chem. Elsevier B.V*, 2015. Vol. 795. P. 2–10.
124. Adams R.D., Elpitiya G. The addition of gold and tin to bismuth–triiridium carbonyl complexes // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 16. P. 8042–8048.
125. Adams R.D. et al. Synthesis and Reactivity of Electronically Unsaturated Dirhenium Carbonyl Compounds Containing Bridging Gold-Carbene Groups // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 20. P. 10475–10483.
126. Cooke C.E. et al. NHC complexes of osmium clusters: A structural and reactivity study // *Organometallics*. 2008. Vol. 27, № 22. P. 5777–5799.
127. Hicken A., White A.J.P., Crimmin M.R. Selective Reduction of CO₂ to a Formate Equivalent with Heterobimetallic Gold- -Copper Hydride Complexes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 47. P. 15127–15130.
128. Abernethy C.D. et al. Reactions of a carbene stabilised indium trihydride complex, [InH₃{CN(Mes)-C₂H₂N(Mes)}] Mes = mesityl, with transition metal complexes // *Transit. Met. Chem.* 2003. Vol. 28, № 3. P. 296–299.
129. Li H.M. et al. N-heterocyclic carbene adducts of cyclopalladated ferrocenylpyridine containing chloride or iodide anions: Synthesis, crystal structures and application in the coupling of terminal alkynes with arylboronic acids // *Transit. Met. Chem.* 2013. Vol. 38, № 3. P. 313–318.
130. Xu C. et al. Synthesis, crystal structures and catalytic activity of three cyclopalladated 6-bromo-2-ferrocenylquinoline complexes with N-heterocyclic carbenes (NHCs) and triphenylphosphine // *Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 423, № PART A. P. 11–15.
131. Xu C. et al. N-heterocyclic carbene adducts of cyclopalladated ferrocenylpyridazine: Synthesis, structural characterization, and application in α -arylation of ketones with aryl chlorides // *Aust. J. Chem.* 2012. Vol. 65, № 4. P. 366–370.
132. Xu C. et al. N-heterocyclic carbene (NHC)-modulated Pd/Cu cocatalyzed three-component synthesis of 2,6-diarylquinolines // *Org. Biomol. Chem.* 2014. Vol. 12, № 19. P. 3114–3122.
133. Li J. et al. Carbene adduct of cyclopalladated ferrocenylimine as an efficient catalyst for the amination of aryl chlorides // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692, № 17. P. 3732–3742.
134. Djukic J.P. et al. Synthesis of syn-facial (Cr,Mn) benzyl complexes by the stereoselective thermolytic coupling of unsymmetric diazomethanes with cyclomanganated (η^6 -arene)tricarbonylchromium complexes // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691, № 5. P. 846–858.

135. Strasser C.E., Catalano V.J. Luminescent copper(I) halide adducts of $[\text{Au}(\text{im}(\text{CH}_2\text{py})_2)_2]\text{PF}_6$ exhibiting short Au(I) \cdots Cu(I) separations and unusual semibridging NHC ligands // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 21. P. 11228–11234.
136. Gu S. et al. Synthesis, structures, and properties of ruthenium(II) complexes of N-(1,10-phenanthroline-2-yl)imidazolylidenes // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 3. P. 962–970.
137. Mechler M. et al. Homo- and Heterobimetallic Pd-, Ag-, and Ni-Hybrid Salen-Bis-NHC Complexes // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 1. P. 112–130.
138. Labande A. et al. New (1-phosphanilylferrocen-1'- and -2-yl)methyl-linked diaminocarbene ligands: Synthesis and rhodium(I) complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. № 9. P. 1205–1209.
139. Willms H., Frank W., Ganter C. Hybrid ligands with N-heterocyclic carbene and chiral phosphoferrocene components // *Chem. - A Eur. J.* 2008. Vol. 14, № 9. P. 2719–2729.
140. Braunschweig H. et al. Ditopic amphiphilicity of an anionic dimetalloborylene complex // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 6. P. 2313–2320.
141. Braunschweig H. et al. Planar four-coordinate boron: A single, flat boron atom as a ligand for four metals // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012. Vol. 51, № 9. P. 2183–2186.
142. Braunschweig H. et al. Trimetallaborides as starting points for the syntheses of large metal-rich molecular borides and clusters // *Chem. Sci.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 109–116.
143. Smith P.W. et al. An anionic ruthenium dihydride $[\text{Cp}^*(\text{iPr}_2\text{MeP})\text{RuH}_2]$ - and its conversion to heterobimetallic $\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{M}$ (M = Ir or Cu) complexes // *Organometallics*. 2019. Vol. 38, № 2. P. 336–342.
144. Fard M.A., Weigend F., Corrigan J.F. Simple but effective: Thermally stable Cu-ESiMe₃ via NHC ligation // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51, № 39. P. 8361–8364.
145. Polgar A.M. et al. A N-Heterocyclic Carbene-Stabilized Coinage Metal-Chalcogenide Framework with Tunable Optical Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 40. P. 14045–14048.
146. Maeda Y. et al. Chelated bis-N-heterocyclic carbene platinum and palladium units as tunable components of multinuclear complexes // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 2. P. 448–459.
147. Kiefer C. et al. Coinage Metal Complexes of Bis-Alkynyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: Reactivity, Photophysical Properties, and Quantum Chemical Investigations // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 7. P. 1591–1603.
148. Henderson W., Oliver A.G. N-Heterocyclic carbene gold(I) and silver(I) adducts of $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ // *Inorganica Chim. Acta*. 2011. Vol. 378, № 1. P. 121–126.
149. Hsieh C.H. et al. Dinitrosyl iron adducts of $(\text{N}_2\text{S}_2)\text{M}(\text{NO})$ complexes (M = Fe, Co) as metallodithiolate ligands // *Polyhedron. Elsevier Ltd*, 2013. Vol. 58. P. 151–155.

150. Nishibayashi Y. et al. Syntheses and reactivities of ferrocenyl organyl tellurides // *J. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 473, № 1–2. P. 205–213.
151. Chambers G.M. et al. Effect of Pyramidalization of the $M_2(SR)_2$ Center: The Case of $(C_5H_5)_2Ni_2(SR)_2$ // *Organometallics*. 2016. Vol. 35, № 5. P. 836–846.
152. Voutchkova A.M. et al. Disubstituted Imidazolium-2-Carboxylates as Efficient Precursors to N-Heterocyclic Carbene Complexes of Rh, Ru, Ir, and Pd // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 50. P. 17624–17625.
153. Abernethy C.D., Cowley A.H., Jones R.A. Reaction of nickelocene with 1,3-dimesitylimidazolium chloride // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 596, № 1–2. P. 3–5.
154. Schermer E.D., Baddley W.H. Tellurium and selenium derivatives of π -cyclopentadienyliron dicarbonyl // *J. Organomet. Chem.* 1971. Vol. 27, № 1. P. 83–88.
155. King R.B., Bisnette M.B. Organometallic Chemistry of the Transition Metals. VII. Cyclopentadienylmetal Nitrosyl Derivatives of Chromium and Manganese with Bridging Nitrosyl Groups // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 6. P. 791–796.
156. Blake D.M. et al. Bis(Triphenylphosphine)Platinum Complexes. 1978. Vol. 18. P. 120–124.
157. Pasynskii A.A. et al. Oxidative addition of the Mo-Cl bond to the Pt^0 complex. Synthesis and structure of $Cp^*Mo(\mu-CO)_2(C_2Ph_2)Pt_2(PPh_3)_2(CO)Cl$ // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 35, № 6. P. 401–404.
158. Luca O.R. et al. Synthesis and electrochemistry of a series of cyclopentadienyl Ni N-heterocyclic carbene compounds // *J. Organomet. Chem.* 2013. Vol. 730. P. 79–83.
159. Sheldrick G.M. SADABS. Göttingem(Germany): Univ. of Göttingem, 2005.
160. Sheldrick G.M. TWINABS 2012/1. Madison, Wisconsin, USA: Bruker, 2012.
161. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
162. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
163. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
164. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.
165. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
166. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)] // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, № 7. P. 1396–1396.

167. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, № 18. P. 3297.
168. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, № 13. P. 6158–6170.
169. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
170. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
171. Marenich A. V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113, № 18. P. 6378–6396.
172. Mitschler A., Rees B., Lehmann M.S. Electron density in bis(dicarbonyl- π -cyclopentadienyliron) at liquid nitrogen temperature by X-ray and neutron diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100, № 11. P. 3390–3397.
173. Bryan R.F. et al. Metal-metal bonding in co-ordination complexes. Part X. Preparation, spectroscopic properties, and crystal structure of the cis-isomer of di- μ -carbonyl-dicarbonyldi- π -cyclopentadienyldi-iron (Fe-Fe) // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. Chem.* 1970. P. 3068–3074.
174. Byrne S., Cox M.G., Manning A.R. Tetraethylammonium fluoride as a convenient source of hydroxide ions in acetonitrile solution. Its reaction with $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})]^+$ salts and $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{X}]$ complexes // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 629, № 1–2. P. 182–186.
175. Zanotti V. et al. Diiron Aminoalkylidene Complexes // *Organometallics.* 1995. Vol. 14, № 11. P. 5232–5241.
176. Mercks L. et al. Piano-stool iron(II) complexes as probes for the bonding of N-heterocyclic carbenes: Indications for π -acceptor ability // *Organometallics.* 2006. Vol. 25, № 23. P. 5648–5656.
177. Buchgraber P., Toupet L., Guerschais V. Syntheses, Properties, and X-ray Crystal Structures of Piano-Stool Iron Complexes Bearing an N-Heterocyclic Carbene Ligand // *Organometallics.* 2003. Vol. 22, № 24. P. 5144–5147.
178. Mercks L., Neels A., Albrecht M. Probing the potential of N-heterocyclic carbenes in molecular electronics: Redox-active metal centers interlinked by a rigid ditopic carbene ligand // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2008. № 41. P. 5570–5576.

179. Bala M.D., Ikhile M.I. Application of three-legged piano-stool cyclopentadienyl-N-heterocyclic carbene iron(II) complexes as in situ catalysts for the transfer hydrogenation of ketones // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014. Vol. 385. P. 98–105.
180. Haines R.J., du Preez A.L. Reactions of metal carbonyl derivatives. Part III. The mechanism of halogenation of tetracarbonylbis- π -cyclopentadienyldi-iron and its derivatives // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 2341–2346.
181. McGuire D.G., Khan M.A., Ashby M.T. Discontinuum between a Thiolate and a Thiol Ligand // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 8. P. 2202–2208.
182. Liaw W.-F. et al. Distorted square planar Ni(II)-chalcogenolate carbonyl complexes $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{SPh})_n(\text{SePh})_{3-n}]$ - ($n = 0, 1, 2$): Relevance to the nickel site in CO dehydrogenases and $[\text{NiFeSe}]$ hydrogenase // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 39. P. 9299–9300.
183. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.
184. Torubaev Y. V. et al. Organometallic halogen bond acceptors: directionality, hybrid cocystal precipitation, and blueshifted CO ligand vibrational band // *CrystEngComm.* 2018. Vol. 20, № 16. P. 2258–2266.
185. Torubaev Y. V. et al. Synthesis, molecular structures, Mössbauer and electrochemical investigation of ferrocenyltelluride derivatives: $(\text{Fc}_2\text{Te}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$, $[(\text{CO})_3\text{IFe}(\mu\text{-TeFc})]_2$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeX}_2\text{Fc}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) and $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TeFc})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 777. P. 88–95.
186. Holthoff J.M. et al. Noble Metal Corrosion: Halogen Bonded Iodocarbenium Iodides Dissolve Elemental Gold—Direct Access to Gold–Carbene Complexes // *Chem. – A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 31. P. 7480–7484.
187. Torubaev Y., Pasynskii A., Mathur P. Synthesis and X-ray investigation of novel Fe and Mn phenyltellurenyl-halide complexes: $(\text{CO})_3\text{FeBr}_2(\text{PhTeBr})$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PhTeI}_2)$ and $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PhTeI})$ // *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694, № 12. P. 1781–1785.
188. Torubaev Y. V. et al. Synthesis and molecular structures of the cobalt complexes $(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3$, $(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TeI}_2\text{Ph})$, and $(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_2(\text{TeBrIPh})$ with the shortened Co-Sn and Co-Te bonds // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 35, № 1. P. 1–5.
189. Cordero B. et al. Covalent radii revisited // *Dalt. Trans.* 2008. № 21. P. 2832.
190. Pasynskii A.A. et al. Regularities of thermal decay of carbonyl chalcogenide metal clusters // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52, № 1. P. 109–115.
191. Pasynskii A.A. et al. Iron cyclopentadienyl(triphenylphosphine)carbonylphenyl telluride adducts with manganese, tungsten, and rhodium complexes // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 41, № 11. P. 741–746.

192. Hallam B.F., Pauson P.L. 588. Ferrocene derivatives. Part III. Cyclopentadienyliron carbonyls // *J. Chem. Soc.* 1956. P. 3030.
193. Максимов Ю.В. et al. Мессбауэровское исследование термического распада комплекса $[\text{FeCp}(\text{SPh})\text{CO}]_2$ и его взаимодействие с поверхностью активированного силикагеля // *Известия Академии Наук СССР. Серия химическая.* 1991. Vol. 4. P. 771–778.
194. Le Quéré J.L. et al. Reactions of bimetallic group VI complexes // *J. Organomet. Chem.* 1983. Vol. 249, № 1. P. 127–135.
195. Hossain M.M., Lin H.-M., Shyu S.-G. Synthesis and Structure of Heterobimetallic Compounds with a Single Thiolato-Bridged Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 2001, № 10. P. 2655–2659.
196. Torubaev Y. V. et al. Synthesis, molecular structures, Mössbauer and electrochemical investigation of ferrocenyltelluride derivatives: $(\text{Fc}_2\text{Te}_2)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ $[(\text{CO})_3\text{IFe}(\mu\text{-TeFc})]_2$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeX}_2\text{Fc}$ (X = Br, I) and $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TeFc})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$ // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 777. P. 88–95.
197. Darkwa J., Bothata F., Koczon L.M. Synthesis and characterization of cyclopentadienylnickel(II) thiolates. Crystal structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ // *J. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 455, № 1–2. P. 235–240.
198. Moloto M.J. et al. Cyclopentadienylnickel thiolate complexes: synthesis, molecular structures and electrochemical detection of sulfur dioxide adducts // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689, № 2. P. 387–394.
199. Malyshev D.A. et al. Homogeneous nickel catalysts for the selective transfer of a single arylthio group in the catalytic hydrothiolation of alkynes // *Organometallics.* 2006. Vol. 25, № 19. P. 4462–4470.
200. Pasynskii A.A. et al. Syntheses and structures of nickel–tungsten μ -tellurophenyl complexes $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-TePh})\text{W}(\text{CO})_5$ and $[\text{CpNi}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-TePh})_2\text{W}(\text{CO})_4]$ // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* 2017. Vol. 43, № 12. P. 837–842.
201. Pasynskii A.A. et al. Dicarboxylcyclopentadienyltellurophenyliron complexes as ligands // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 40, № 10. P. 697–703.
202. Motschi H., Angelici R.J. Synthesis of cyclic aminooxo- and dioxocarbenes from carbonyl ligands in complexes of iron and manganese // *Organometallics.* 1982. Vol. 1, № 2. P. 343–349.
203. Harris K.J. et al. Acetylenic carbon-13 chemical shift tensors for diphenylacetylene and $(\eta^2\text{-diphenylacetylene})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$: A solid-state NMR and theoretical study // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, № 6. P. 2461–2473.
204. Skabitskiy I. V. et al. The syntheses and structures of mixed-metal dichalcogen complexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2(\text{E}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ // *Polyhedron.* 2014. Vol. 67. P. 422–428.

205. Holt M.S., Wilson W.L., Nelson J.H. Transition metal-tin chemistry // *Chem. Rev.* 1989. Vol. 89, № 1. P. 11–49.
206. Baird M.C. Bimetallic compounds of platinum and gold // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, № 2. P. 367–373.
207. Schaub T., Backes M., Radius U. Square-planar (pentafluorophenyl)nickel(II) complexes by derivatization of a C-F activation product // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 2, № 17. P. 2680–2690.
208. Werner I., Kohser S., Butenschön H. Cyclopentadienylnickel Chelates with Secondary or Tertiary Phosphane Tethers Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 26. P. 2545–2551.
209. Włodarska A. et al. Synthesis, structure, and solution dynamic behavior of nickel complexes bearing a 1,3-diallyl-substituted NHC ligand // *Organometallics.* 2015. Vol. 34, № 3. P. 577–581.
210. Abernethy C.D. et al. Reactions of Transition-Metal Metallocenes with Stable Carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 10. P. 2329–2330.
211. Adams R.D. et al. New alkyne bridged mixed-metal clusters and studies of their activity for catalytic hydrosilylation of alkynes // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 614–615. P. 75–82.
212. Yamazaki S. et al. Some Mixed Transition Metal Compounds of 1,3-Diyne with Metallacycles Derived by Cross-Coupling of Alkynyl Ligands and Sequential C–C Bond Coupling between 1,3-Diyne and Carbon Monoxide // *Organometallics.* 2005. Vol. 24, № 1. P. 20–27.