

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

На правах рукописи

Гафуров Зуфар Нафигуллович

**ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С
НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

Специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор РАН
Яхваров Дмитрий Григорьевич

Казань – 2020

Оглавление

Введение	4
Глава I. Литературный обзор	12
1.1 Общие подходы к синтезу металлоорганических комплексов пинцерного типа	14
1.1.1 Циклометаллирование с активацией связи С-Н, С-С или С-О	14
1.1.2 Окислительное присоединение	16
1.1.3 Трансметаллирование	17
1.1.4 Синтез <i>N</i> -гетероциклических карбеновых комплексов	19
1.2 Структура и свойства симметричных пинцерных комплексов	22
1.2.1 PCP комплексы никеля и палладия	22
1.2.2 NCN комплексы никеля и палладия	25
1.2.3 SCS комплексы никеля и палладия	28
1.2.4 Комплексы циркония и гафния	30
1.3 Структура и свойства несимметричных пинцерных комплексов.....	31
1.3.1 PCN и POCN комплексы никеля и палладия	32
1.3.2 NNP и PNP комплексы никеля и палладия	38
1.3.3 <i>N</i> -гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия	41
1.3.4 Комплексы циркония и гафния	43
Глава II. Экспериментальная часть	45
2.1 Физико-химические методы исследования.....	45
2.2 Исходные вещества и реагенты	47
2.3 Методики синтеза.....	48
2.4 Каталитические испытания.....	72
Глава III. Обсуждение результатов	75
3.1 Синтез и структура несимметричных пинцерных лигандов.....	76
3.1.1 PCN лиганд	76
3.1.2 NNC лиганд.....	77
3.1.3 NNN лиганды.....	79

3.2 Синтез и структура несимметричных пинцерных комплексов переходных металлов.....	82
3.2.1 Комплексы никеля и палладия	82
3.2.2 Комплексы циркония и гафния	95
3.3 Каталитическая активность несимметричных пинцерных комплексов	99
3.3.1 Пинцерные комплексы никеля на основе PCN лиганда.....	99
3.3.2 Пинцерные комплексы палладия на основе NNC лиганда	108
3.3.3 Пинцерные комплексы циркония и гафния на основе NNN лигандов	113
Основные результаты и выводы	122
Список сокращений	124
Литература	125

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является разработка новых каталитических систем и материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Среди многочисленных полидентатных лигандов, полученных за последние десятилетия, все большее значение приобретают лиганды пинцера (клешневидного) типа благодаря их особым характеристикам и способности «настраивать» электронные свойства образованных ими комплексов. Такая настройка позволяет увеличивать термодинамическую стабильность металлокомплексных систем, а в некоторых случаях к стабилизировать необычные и неустойчивые степени окисления металлического центра при образовании хелатных металлоциклов [1–3].

Химия пинцерных комплексов переходных металлов переживает в настоящее время период интенсивного развития благодаря их уникальным каталитическим свойствам [3]. Количество публикаций по данной теме достигает нескольких тысяч и продолжает быстро увеличиваться. В связи с обнаружением мощного каталитического потенциала комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцера типа в различных химических превращениях в последние несколько лет отчетливо наблюдается тенденция к увеличению общего количества статей, связанных с данными лигандами [4].

Металлоорганические комплексы данного типа зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы таких процессов, как реакции кросс-сочетания (Сузуки-Мияура, Кумада-Корриу, Негиши и другие) [5–7],

гидрирование кетонов [8], дегидрирование алканов [8], олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов [9], гидросилилирование и гидроборирование [10] и ряд других. Причем долгое время в качестве пинцерных лигандов использовались симметричные системы, тогда как несимметричные лиганды (имеющие различные донорные группы, координированные к металлу) практически не изучались. Во многом это связано с нестабильностью комплексов, образованных такими лигандами, и трудностями их синтеза и выделения. Однако, в то время как симметричные лигандные системы приводят к образованию более стабильных комплексов, несимметричные аналоги придают металлокомплексам более высокую реакционную способность, главным образом благодаря лабильности плеча лиганда. В таких системах наблюдается заметная разница в транс-эффекте между двумя различными донорными группами, при этом группа с более слабым транс-эффектом с большей вероятностью диссоциирует от металлического центра из-за своего положения относительно группы с более сильным транс-эффектом. Подобная гемилабильность приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, обеспечивая эффективную координацию, активацию и трансформацию молекул субстрата в условиях гомогенного катализа.

Олигомеры этилена относятся к числу наиболее важных промышленных продуктов [11], образование связи углерод-углерод (в частности реакция Сузуки-Мияура) является важной задачей современной химической науки [12], а восстановление углекислого газа до метана является перспективной задачей газовой промышленности [13]. Каталитические системы на основе пинцерных комплексов переходных металлов продемонстрировали беспрецедентные активности в данных процессах с высокой степенью селективности [5,8,14].

Таким образом, данная область химической науки является перспективной и многообещающей в области новых открытий, однако в настоящее время актуальной задачей является поиск новых систем,

обладающих более высокими показателями эффективности в тех или иных превращениях. Ввиду высокой активности и селективности в катализе использование пincerных металлоорганических комплексов на основе несимметричных лигандов, представляет собой привлекательное решение данной задачи.

Настоящая работа посвящена синтезу новых несимметричных пincerных комплексов переходных металлов и исследованию их каталитической активности в реакции олигомеризации этилена, кросс-сочетании фенолборной кислоты с арилгалогенидами и восстановлении углекислого газа.

Цель работы:

Синтез новых комплексов переходных металлов с несимметричными фосфор- и азотсодержащими пincerными лигандами, исследование их строения и каталитической активности.

Согласно поставленной цели, выделяются следующие задачи:

1. Синтез новых несимметричных пincerных лигандов PCN, NNC и NNN типов и комплексов переходных металлов (никеля, палладия, циркония и гафния) на их основе.
2. Исследование структуры, электрохимических свойств и каталитической активности в процессе олигомеризации этилена несимметричных пincerных комплексов никеля (II) на основе PCN лиганда, содержащего дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы.
3. Изучение каталитической активности *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (II) на основе NNC лиганда в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура.

4. Исследование структуры и каталитической активности полученных бензимидазол-пиридиламидных комплексов циркония (IV) и гафния (IV) в процессе восстановления углекислого газа.

Методы исследования.

Состав и строение новых соединений устанавливались с помощью спектральных методов (ИК-, ЯМР-, масс-спектрометрия), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Для изучения электрохимических свойств полученных комплексов были использованы методы циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Каталитические испытания были проведены с использованием аппаратуры Шленка. Идентификация и определение выхода продуктов реакций олигомеризации этилена, кросс-сочетания Сузуки-Мияура и восстановления углекислого газа установлено с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии.

Научная новизна и практическая ценность работы.

- Синтезированы и охарактеризованы новые несимметричные пинцерные комплексы переходных металлов состава $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$, где PCN = 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, X = F, Cl, Br, I; $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]\text{X}$, где NNC_c = 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил, X = Cl, PF₆, BF₄, B(C₆H₃Cl₂)₄; $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где M = Zr, Hf; NNN = N-((6-(1H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин.
- Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса установлено, что фторидный комплекс $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{F}]$ имеет особый механизм электрохимического окисления с образованием безгаллоидных частиц никеля(III).
- Обнаружена высокая каталитическая активность полученных комплексов никеля (II) в процессе гомогенной олигомеризации этилена

в присутствии метилалюмоксана в качестве сокатализатора, основными продуктами данного процесса являются линейные олефины фракций C₄-C₁₀.

- Установлено, что введение стерически загруженных заместителей в структуру лиганда пинцерных комплексов палладия значительно повышает их каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура по сравнению с известными аналогами.
- Впервые проведено электрохимическое генерирование *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля (II) ($[\text{Ni}(k^3\text{-NNC}_c)_2]^{2+}$), где $\text{NNC}_c = 3\text{-(6-(1H-пирозол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил}$, образование которого доказано методом масс-спектрометрии.
- Обнаружена высокая каталитическая активность полученных комплексов циркония и гафния в процессе восстановления углекислого газа до метана в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора и различных силанов в качестве восстановителей. На примере комплекса гафния установлена структура каталитически активной формы комплекса, представляющая собой электрофильное катионное производное $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$, где $\text{NNN} = N\text{-((6-(1H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин}$.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез, исследование строения и свойств галогенидов никеля (II) на основе несимметричного пинцерного лиганда, содержащего дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы.
- Изучение каталитической активности несимметричных активированных метилалюмоксаном пинцерных комплексов никеля (II), содержащих дитретбутилфосфиновую и пиразолильную группы, в процессе олигомеризации этилена.

- Синтез и исследование строения комплексов палладия (II) и никеля (II) на основе пиразолил-пиридилного лиганда, содержащего стерически загруженный диизопропилфенильной группой *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент.
- Изучение каталитической активности пиразолил-пиридилных комплексов палладия (II), содержащих стерически загруженный диизопропилфенильной группой *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент, в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура.
- Синтез и исследование строения комплексов циркония (IV) и гафния (IV) на основе несимметричного пинцерного бензимидазол-аминопиридилного лиганда.
- Изучение каталитической активности несимметричных пинцерных бензимидазол-пиридиламидных комплексов циркония (IV) и гафния (IV) в процессе восстановления углекислого газа до метана в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора и различных силанов в качестве восстановителей.

Личный вклад автора.

Автором диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

Степень достоверности результатов.

Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на Международной конференции "Металлоорганическая и координационная химия: Проблемы и достижения" (Нижний Новгород, 2015 г.), Международном симпозиуме по синтезу и катализу (Эвора, Португалия, 2017 г.), XX Всероссийской школеконференции по органической химии (Казань, 2017 г.), Научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений" (Казань, 2018 г.), XXI Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Амстердам, Нидерланды, 2018), Международной конференции по металлоорганической химии (Нижний Новгород, 2019 г.).

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК; и 10 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 153 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 10 таблиц, 30 схем и 35 рисунков. Библиографический список насчитывает 240 ссылок.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

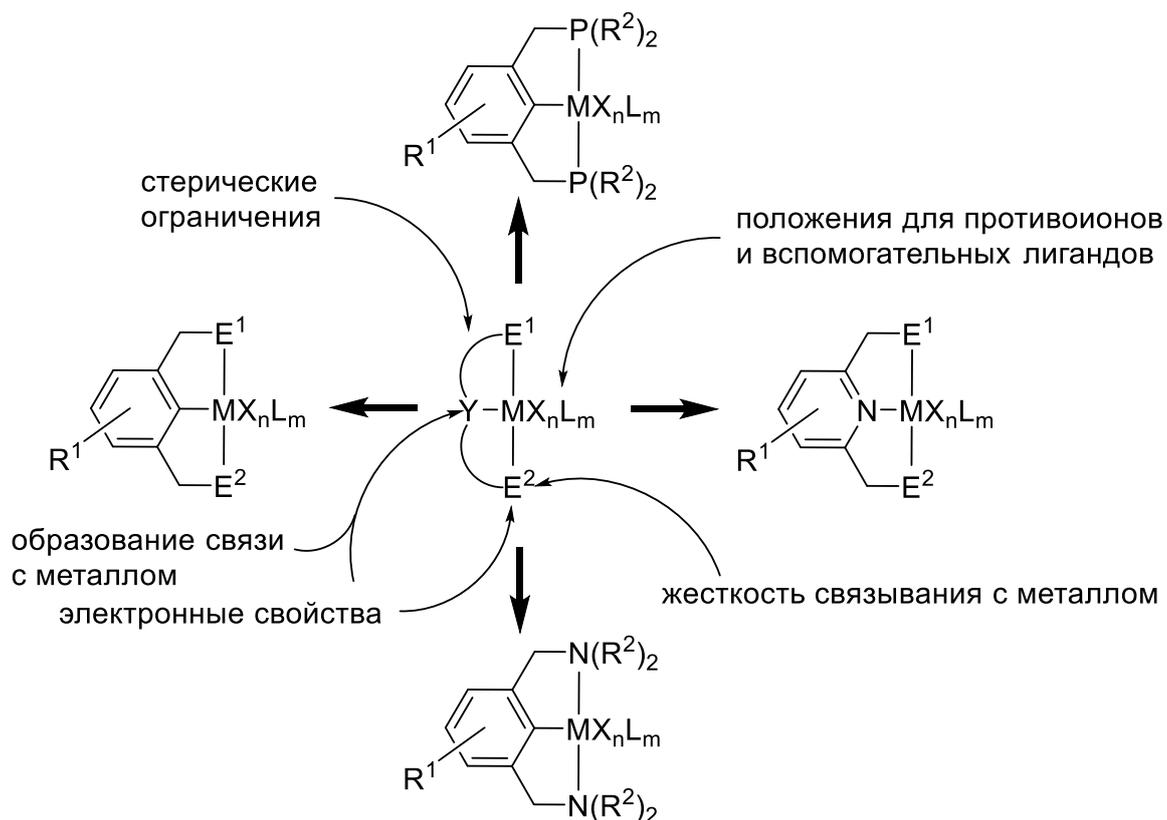
Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений.

Работа выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федерального исследовательского центра «Казанского научного центра Российской академии наук» по теме Плана НИР (госзадания) ФИЦ КазНЦ РАН № 0217-2019-0002 “Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для нано- и биотехнологий, элементной базы нанoeлектроники и оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы”, номер госрегистрации: АААА-А18-118041760011-2 и при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 18-33-00177–мол_а, 19-33-90288–Аспиранты), а также в Институте химии металлоорганических соединений (ИССОМ, Флоренция, Италия).

Глава I. Литературный обзор

Пинцерные комплексы (Схема 1) можно охарактеризовать общей формулой $[M(E^1YE^2)L_m]X_n$ [15], где E^1/E^2 – это нейтральный двухэлектронный донор ($-N(R^2)_2$, $-P(R^2)_2$, $-SR^2$, $-As(R^2)_2$ или $-OR^2$), тогда как Y чаще всего представляет собой 2,6-дизамещенное бензольное кольцо с анионным атомом углерода в первом положении. Данный атом углерода образует ковалентную $C-M$ связь с атомом металла в комплексе, однако в качестве Y также могут использоваться нейтральные азотсодержащие (пиридины) и некоторые другие органические фрагменты, R^1 является заместителем ароматического кольца, L и X – вспомогательные лиганды и противоионы соответственно.



Модификация различных параметров лиганда позволяет «настраивать» стерические и электронные свойства конечного комплекса [8]. К примеру,

размер донорных заместителей E^1 или E^2 сильно влияет на стерические и электронные свойства получаемого пинцерного комплекса. Более тонкая «настройка» электронных свойств может быть достигнута путем варьирования заместителей в ароматическом кольце (R^1), ковалентно связанном с металлом. Модификация мостикового фрагмента между Y и E^1 (или E^2) также имеет влияние на свойства конечного комплекса, регулируя доступность металлического центра для атаки его определенными субстратами или для создания хирального «кармана» для асимметричного катализа. А стабилизация связи металл-углерод тридентатным связыванием предотвращает выщелачивание металла, характерное для большинства катализаторов, содержащих исключительно гетероатомно-координированные металлы. В большинстве работ, посвященных пинцерным комплексам, особое внимание уделялось лигандам, содержащим $-N(R^2)_2$, $-P(R^2)_2$, $-SR^2$ фрагменты в качестве донорных заместителей [16]. Также, в литературе часто встречаются пинцерные комплексы, содержащие в структуре лиганда N -гетероциклические карбеновые фрагменты (NHC). NHC имеют сильно выраженные σ -донорные свойства и легко настраиваемые, варьируя заместители при азоте, электронные и стерические эффекты, что делает их делает их незаменимыми лигандами в координационной химии. Комплексы переходных металлов, содержащие NHC играют все более важную роль в области материалов, медицины, и особенно в области катализа [17–19].

1.1 Общие подходы к синтезу металлоорганических комплексов пинцера типа

Комплексообразование с участием лигандов пинцера типа обычно проходит с образованием двух пятичленных металлоциклов, при этом лиганд связывается с металлом тридентатно. Такое связывание приводит к образованию комплекса, в котором ароматическое кольцо лиганда находится в одной плоскости с орбиталями металла в плоскоквадратной конфигурации.

В литературе известно большое количество методов получения комплексов переходных металлов, содержащих лиганды пинцера типа. Рассмотрим основные из них.

1.1.1 Циклометаллирование с активацией связи C-H, C-C или C-O

Циклометаллирование (Схема 2) является очень удобным методом для получения комплексов переходных металлов данного типа, так как оно не требует дополнительной префункционализации лиганда для достижения региоселективного металлирования [20,21]. Обнаружено, что использование таких оснований, как 4-диметиламинопиридин или триэтиламин, увеличивает выход целевого комплекса, нейтрализуя образующийся побочный продукт HX [22].

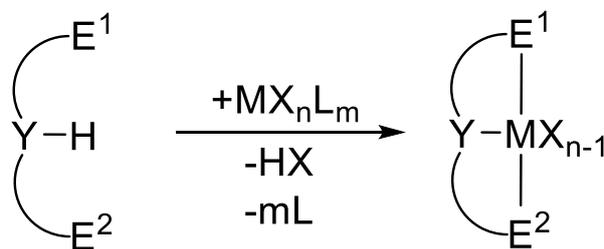


Схема 2 – Получение пинцера комплексов переходных металлов методом циклометаллирования. MX_nL_m – соответствующий прекурсор металла.

Комплексы **PCP-1a** и **PCP-2a**, являющиеся первыми представителями пинцерных комплексов, были получены именно этим методом (Рисунок 1) [23,24].

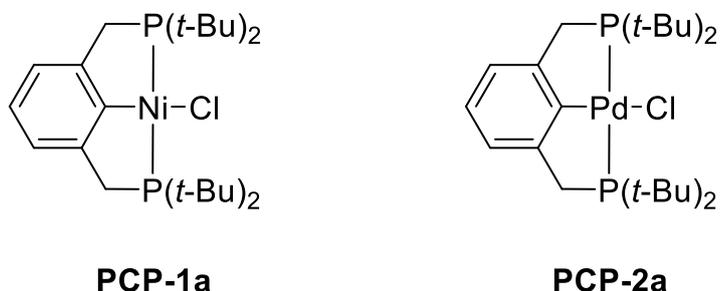


Рисунок 1 – Структура пинцерных комплексов **PCP-1a** и **PCP-2a**.

Также было показано, что получение таких необычных комплексов, как **PCP-3**, содержащего метиленовый спейсер в центральной части пинцерного лиганда, и **PCP-4a—PCP-4c**, несущих 1,5-бис(фосфино)пентановый фрагмент, (Рисунок 2) требует высоких температур, в том числе, для активации связи $C_{sp^3}-H$, а сами выделенные комплексы **PCP-3** и **PCP-4a—PCP-4c** проявляют высокую термическую стабильность и стойкость к окислению кислородом воздуха [23].

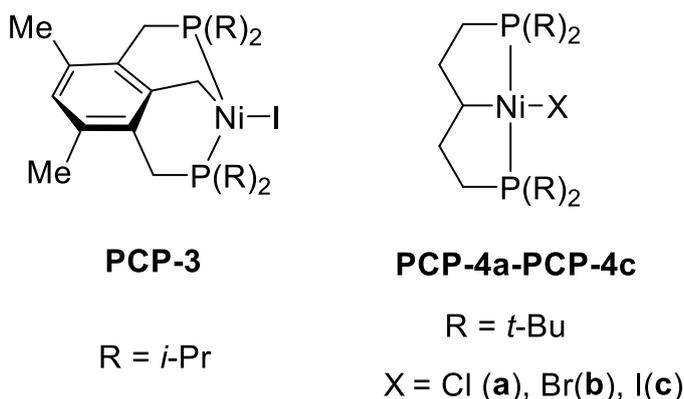


Рисунок 2 – Структура пинцерных комплексов **PCP-3** и **PCP-4a—PCP4c**.

К недостаткам данной реакции можно отнести то, что она протекает достаточно долго и требует высоких температур. Однако, на настоящий момент известны примеры получения пинцерных комплексов никеля данным

способом при более мягких условиях [24–30]. Этим методом получают в основном РСР комплексы, тогда как NCN лиганды являются лигандами слабого поля, что приводит к тетраэдрической координации непригодной для никелирования [22]. К исключениям относятся NCN лиганды, с производными имидазола, в качестве донорной группы, для которых успешно проведено С-Н никелирование [30]. В качестве прекурсоров в данных реакциях зачастую используют дигалогениды никеля (NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2), однако также могут быть использованы и некоторые другие соединения никеля(II).

1.1.2 Окислительное присоединение

По сравнению с циклометаллированием, окислительное присоединение по связи углерод-галоген (Схема 3) не нашло широкого применения в химии РСР пинцерных комплексов переходных металлов (в частности никеля), так как активация связи углерод-водород является более удобной и не предполагает использования низкостабильных соединений никеля (0).

Вместе с тем метод окислительного присоединения имеет ряд преимуществ. Так, например, если необходима дополнительная функционализация лиганда кислотолабильными или термически неустойчивыми заместителями, метод циклометаллирования с активацией С-Н связи, побочным продуктом которого является HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (Схема 2), становится непригодным.

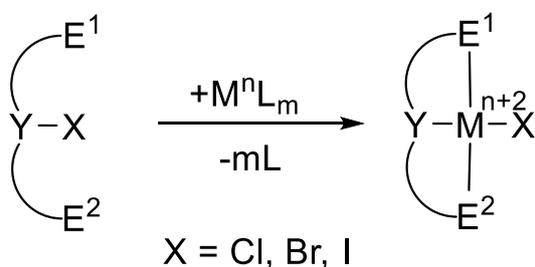


Схема 3 – Получение пинцерных комплексов переходных металлов методом окислительного присоединения. M^nL_m – соответствующий прекурсор металла.

Использование метода окислительного присоединения не имеет таких ограничений. Данный метод пригоден также для получения комплексов никеля с NCN пинцерными лигандами. Основным прекурсором для данной реакции является комплекс $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, где COD – 1,5-циклооктадиен [31–33].

1.1.3 Трансметаллирование

Данный метод подразумевает литирование пинцерного лиганда с последующей заменой лития на переходный металл, реже используются реактивы Гриньяра или производные золота [34]. Однако, данный метод имеет ограничение: литирование РСР лиганда проходит не в ароматическое положение, а в бензильное, тогда как литирование NCN лигандов приводит к образованию субстрата, подходящего для дальнейшего переметаллирования (Схема 4) [8,34,35].

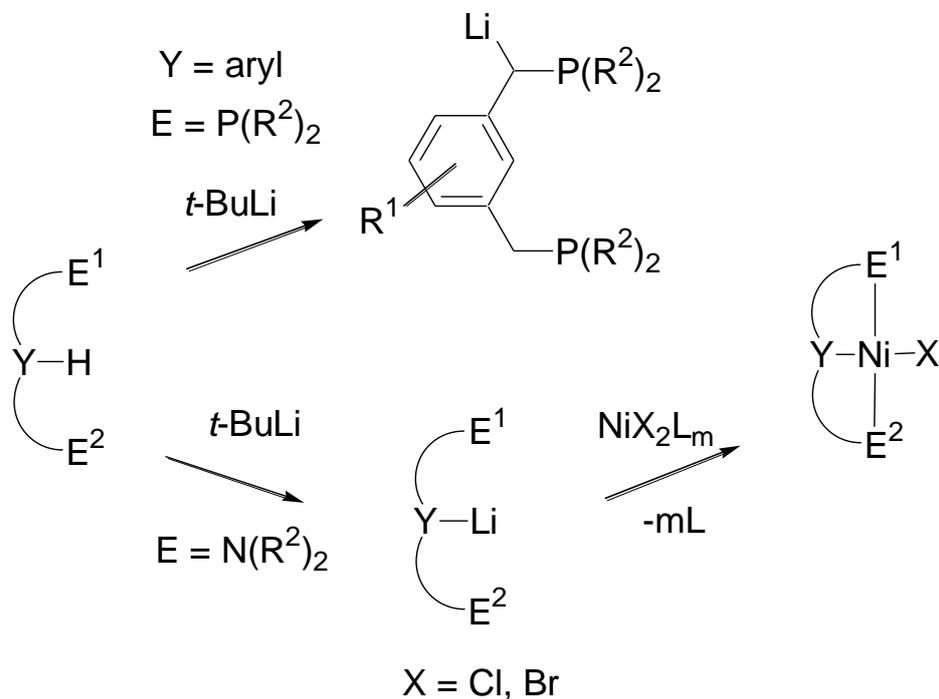


Схема 4 – Получение пинцерных комплексов переходных металлов методом трансметаллирования. NiX_2L_m – соответствующий прекурсор никеля (II).

Наряду с недостатками, данный метод имеет ряд преимуществ: используемые трансметаллирующие агенты нечувствительны к свету, влаге, следовательно, нет необходимости использовать их в избытке; а соединения золота (I) – побочные продукты при трансметаллировании с использованием комплексов золота [34], могут быть с легкостью использованы повторно, что делает данную реакцию атом-экономичной.

Следует также упомянуть возможность одностадийного *one-pot* синтеза пинцерных комплексов никеля [36–38], например, синтез POCN комплекса никеля, из четырехкомпонентной смеси, содержащей прекурсор POCN лиганда, аминоспирт, трихлорфосфин и дихлорид никеля, протекающий с 20%-ным выходом [39].

Известны и другие методы получения пинцерных комплексов переходных металлов. К примеру, реакция трансциклометаллирования – замещение одного циклометаллированного лиганда другим без образования диссоциированных солей металла (Схема 5). Изначально, данный метод был разработан для бидентатных лигандов [40], а затем был расширен и для тридентатных пинцерных лигандов [41].

Однако данный метод в основном используется для получения пинцерных комплексов платины и рутения [42,43], тогда как для получения комплексов никеля ранее описанные методы более предпочтительны.

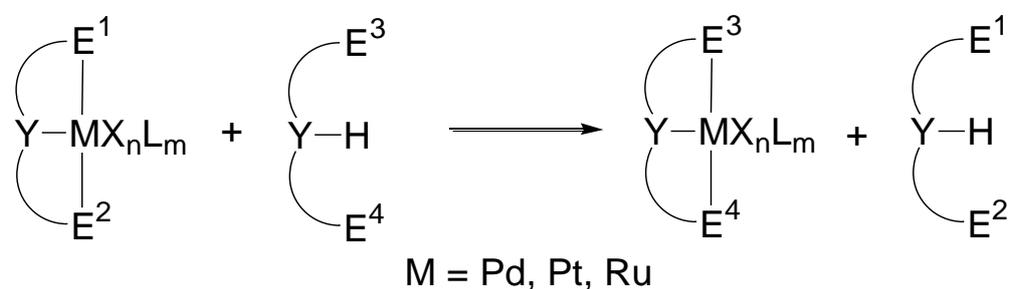


Схема 5 – Получение пинцерных комплексов переходных металлов методом трансциклометаллирования. M = Pd, Pt, Ru, X – галоген, L – лиганд.

1.1.4 Синтез *N*-гетероциклических карбеновых комплексов

Известно большое количество методов, приводящих к образованию *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов.

Одним из основным методом получения комплексов никеля и палладия, содержащих *N*-гетероциклический карбеновый лиганд является нуклеофильная реакция свободных карбенов и соответствующих прекурсоров металлов (Схема 6) [44–47].

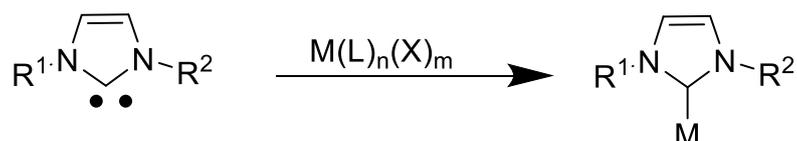


Схема 6 – Получение *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов по реакции свободных карбенов и соответствующих прекурсоров металлов. $M(L)_n(X)_m$ – соответствующий прекурсор металла.

Однако, для образования свободного карбена в качестве интермедиата зачастую требуется сильное основание (например, трет-бутоксид калия *t*-BuOK). Полученный карбен является неустойчивым и, как следствие, его использование в дальнейших реакциях затруднительно.

Также часто используется реакция *in situ* депротонирования соли имидазолия с прекурсором соответствующего металла в присутствии основания (K_2CO_3 , NEt_3 и др.) (Схема 7) [48,49].

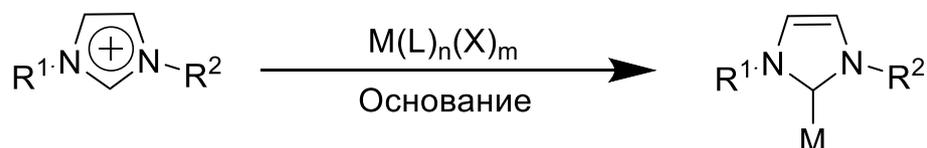


Схема 7 – Получение *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов *in situ* депротонированием соли имидазолия.

$M(L)_n(X)_m$ – соответствующий прекурсор металла.

Другим методом является реакция окислительного присоединения имидазольной соли, содержащей в качестве заместителя H, Cl или I с соответствующим комплексом металла (0) (Схема 8) [50–53]. К недостатку данного метода можно отнести высокую чувствительность к влаге комплексов металлов (0).

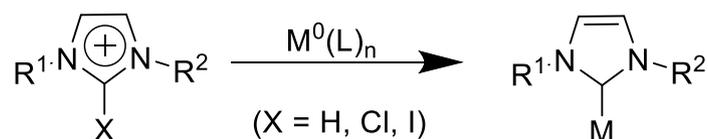


Схема 8 – Получение *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов методом окислительного присоединения. $\text{M}^0(\text{L})_n$ – соответствующий прекурсор металла.

По сравнению с вышеупомянутыми способами реакции лигандного обмена с переносом *N*-гетероциклического карбенового лиганда представляет собой практический подход с очевидным преимуществом, который подходит для широкого спектра имидазольных солей, содержащих различные заместители при атоме азота (Схема 9) [54].

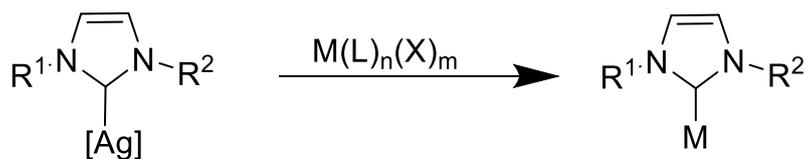


Схема 9 – Получение *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов методом трансметаллирования. $\text{M}(\text{L})_n(\text{X})_m$ – соответствующий прекурсор металла.

Легкий в получении комплекс серебра(I), содержащий *N*-гетероциклический карбеновый лиганд является наиболее часто используемым реагентом для реакции лигандного обмена. Большое количество ННС комплексов никеля и палладия было получено данным

методом трансметаллирования [55–58]. Однако подобные комплексы серебра (I) являются чувствительными к свету и зачастую происходит разложение комплекса [59]. Частным случаем данного метода является получение комплексов палладия трансметаллирования с соответствующих комплексов никеля [60].

К другим методам получения подобных комплексов никеля относится электролиз раствора имидазолиевой соли в присутствии растворимого металлического анода (Схема 10) [61].

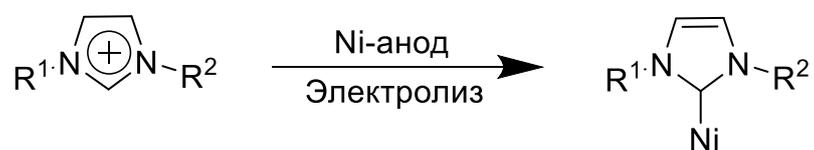


Схема 10 – Электрохимический метод получения *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля.

Преимуществами электрохимического метода является то, что синтез протекает при комнатной температуре и вместо комплексов никеля в качестве прекурсоров металла используется металлическая пластина. Также электролиз протекает гораздо быстрее в сравнении с классическими методами (в среднем 2 часа). В качестве растворителя обычно используется ацетонитрил, а растворенная в нем соль имидазолия несет функции как источника *N*-гетероциклического карбена, так и фонового электролита. В качестве побочных продуктов выделяется водород.

Таким образом, методы получения комплексов переходных металлов пинцерного типа довольно многочисленны. Прекурсорами в синтезе таких комплексов могут служить как соединения двухвалентного металла (для никеля и палладия), так и металла в степени окисления ноль; а сами реакции могут протекать через активацию связи углерод-водород (углерод-углерод, или углерод-кислород), или через окислительное присоединение металла по связи углерод-галоген, или же по реакции лигандного обмена.

1.2 Структура и свойства симметричных пинцерных комплексов

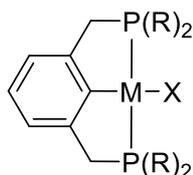
Более ранние из описанных пинцерных комплексов переходных металлов содержат симметричные лиганды ($E^1 = E^2$ на схеме 1), например, РСР, NСN, РNР, РОСОР лиганды и др. Химия симметричных пинцерных комплексов переходных металлов, в том числе их каталитическое применение, была подробно описана в ряде работ [5,8,19–33]. Причем основная их часть посвящена комплексам, содержащим такие металлы, как рутений, иридий и палладий, однако, в современной химической науке наблюдается возрастающий интерес к разработке катализаторов на основе недорогих металлов для уже известных химических превращений [34–37]. В этом контексте особого внимания заслуживает никель, который является более дешевым аналогом платины и палладия, известным своей низкой токсичностью, а область его применения в катализе в последние годы заметно растет [77–85].

1.2.1 РСР комплексы никеля и палладия

РСР-содержащие металлоциклы являются наиболее распространенными представителями пинцерных комплексов переходных металлов. В 1976 году был получен первый РСР лиганд 1,3-(*t*-Bu₂РСН₂)₂-С₆Н₄ и на его основе синтезированы первые представители ряда пинцерных комплексов, в том числе комплекс никеля [Ni(РСР)Сl], где РСР = 1,3-бис[(ди-третбутилфосфино)метил]бензол, (**РСР-1а**) и аналогичный ему комплекс палладия (**РСР-2а**) (Рисунок 1) [23]. Это дало толчок развитию пинцерной химии в целом.

С тех пор круг РСР лигандов и их комплексов с переходными довольно расширился, были получены новые представители данного класса соединений, изучены их спектроскопические свойства (получены спин-меченые комплексы, внедрением анион-радикальных *орто*-семихиноновых лигандов) и реакционная способность к различным субстратам [44–58].

Известны как аналоги комплексов **PCP-1a** и **PCP-2a** с различными заместителями при атоме фосфора (**PCP-1b—PCP-1i**, **PCP-2b**) [101–106] (Рисунок 3), так и комплексы, в которых углерод, ковалентно связанный с атомом никеля является sp^3 -гибридизованным (**PCP-3**, **PCP-4a—PCP-4c**) (Рисунок 2) [24–26,107,108].



M = Ni **PCP-1b-PCP-1i**

X = Cl R = *t*-Bu (**b**), *i*-Pr (**c**), *c*-Hex (**d**), Ph (**e**)

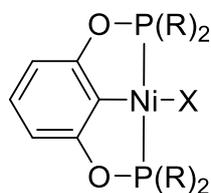
X = Br R = *t*-Bu (**f**), *i*-Pr (**g**), *c*-Hex (**h**), Ph (**i**)

M = Pd, X = Cl, R = Ph **PCP-2b**

Рисунок 3 – Структура пинцерных комплексов **PCP-1b—PCP-1i**, **PCP-2b**.

К данному типу соединений относятся также комплексы никеля, содержащие РОСОР пинцерные лиганды (Рисунок 4) [70–80]. Комплекс **PCP-5c**, содержащий метильные заместители R, вызывает особый интерес, так как это один из немногих стабильных представителей пинцерных комплексов никеля без громоздкого заместителя при атоме фосфора, что является интересным фактом для химии пинцерных соединений в целом, так как зачастую даже замена трет-бутильного заместителя на изопропильный существенно снижает стабильность подобных комплексов. Вообще, практически все комплексы **PCP-5a—PCP-5g** проявляют высокую термическую стабильность и устойчивость к кислороду в твердом виде. Изучение структурных особенностей РОСОР комплексов показало, что они имеют более короткие Ni-C и Ni-P связи, по сравнению с их PCCSP аналогами [118]. Для получения соединений **PCP-6a—PCP-6c**, как и в случае соединений **PCP-4a—PCP-4c**, необходимы высокие температуры для активации связи C_{sp^3} -H. Также, в литературе известен комплекс PNCNP типа

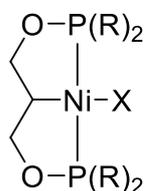
(соединение **PCP-7**) [28], интересно отметить, что связи никеля с углеродом и атомами фосфора в данном комплексе длиннее, чем в комплексе **PCP-6a**.



PCP-5a-PCP-5g

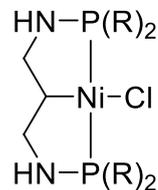
X = Cl; R = Ph (a), *t*-Bu (b), Me (c), *c*-Pen (d), *i*-Pr (e)

X = Br; R = *i*-Pr (f) X = I; R = *i*-Pr (g)



PCP-6a-PCP-6d

R = *i*-Pr X = Cl (a), Br (b), I (c), H (d)



PCP-7

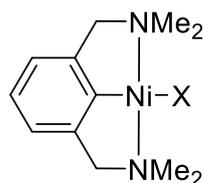
R = *t*-Bu

Рисунок 4 – Структура пинцерных комплексов никеля **PCP-5a—PCP-5g**, **PCP-6a—PCP-6c** и **PCP-7**.

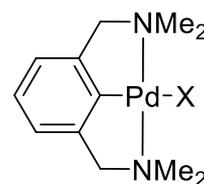
PCP комплексы никеля весьма привлекательны для применения в органическом синтезе. Такие системы проявляют высокие каталитические свойства в различных реакциях гомо- и кросс-сочетания, образования связи S-C, присоединения Хараша и Михаэля, гидросилилирования альдегидов и кетонов, цианометилирования альдегидов, гидроаминирования нитрилов и других [119]. Так, к примеру, гидридный PCOP комплекс никеля **PCP-6d** проявил высокую каталитическую активность в реакции гидросилилирования C=O связи (альдегидов и кетонов) с образованием силиловых эфиров.

1.2.2 NCN комплексы никеля и палладия

Большую группу пинцерных комплексов никеля и палладия составляют NCN содержащие металлоциклы. Первые NCN комплексы никеля и палладия (Рисунок 5) были получены вскоре после первых PCP комплексов [31], однако химия NCN металлоциклов развивалась гораздо быстрее, главным образом, благодаря их выдающимся каталитическим свойствам [8].



NCN-1a-NCN-1k



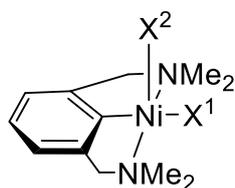
NCN-2a-NCN-2d

X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**), NO₂ (**d**), N₃ (**e**), NO₃ (**f**), OH (**g**), O₂CPh (**h**), O₃SCF₃ (**i**), O₂CH (**j**), O₂CMe (**k**), X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**), O₂CMe (**d**)

Рисунок 5 – Структура пинцерных комплексов никеля **NCN-1a—NCN-1k** и **NCN-2a—NCN-2d**.

Наиболее важной особенностью NCN систем, содержащих жесткие донорные центры, является их способность к стабилизации высоких степеней окисления никеля (Ni^{III}) [31,120], соединения которого рассматриваются как катализаторы для «зеленой» химии, способствующие протеканию процессов сочетания низкорекреационноспособных субстратов при низких температурах и давлениях. В литературе известны примеры пентакоординированных NCN комплексов никеля (III), содержащих два галогена (или псевдогалогена) **NCN-3a—NCN-3e**, в том числе и смешанный хлоро-бромный комплекс **NCN-3f** (Рисунок 6) [121,122]. В отличие от PCP аналогов, которым свойственно образование ковалентной связи с никелем через sp³-гибридный атом углерода, NCN лиганды связываются только через sp²-гибридный углерод. Наиболее часто встречающимся типом NCN комплексов никеля является 1,3-(CH₂NR²)₂C₆R¹₃-содержащие металлоциклы [20,34,123–125]. Следует отметить, что NCN комплексы никеля, в основном, термически

стабильны, и могут быть сублимированы, что часто используется для их выделения в индивидуальном виде.



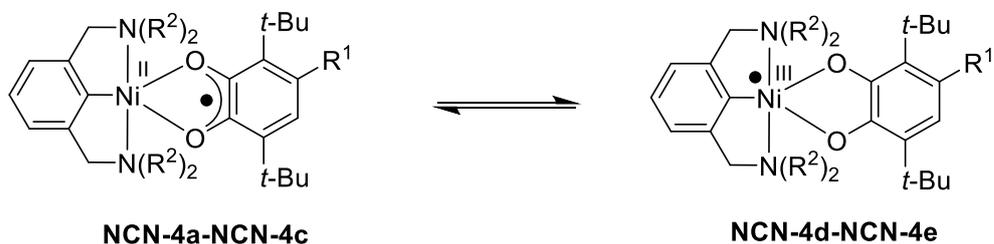
NCN-3a-NCN-3f

$X^1 = X^2 = \text{Cl}$ (a), Br (b), I (c), NO_2 (d), NO_3 (e)

$X^1 = \text{Cl}$, $X^2 = \text{Br}$ (f)

Рисунок 6 – Структура пинцерных комплексов никеля **NCN-3a—NCN-3f**.

Аналогично РСР комплексам, были изучены спектроскопические свойства NCN содержащих комплексов **NCN-4a—NCN-4e** со спин-мечеными бидентатными *орто*-семихиноновыми лигандами (Рисунок 7).



NCN-4a-NCN-4c

NCN-4d-NCN-4e

$\text{N}(\text{R}^2)_2 = \text{Pipe}$ $\text{R}^1 = \text{H}$ (a), OMe (b), Cl (c)

$\text{N}(\text{R}^2)_2 = \text{NMe}_2$ $\text{R}^1 = \text{NO}_2$ (d)

$\text{N}(\text{R}^2)_2 = \text{Pipe}$ $\text{R}^1 = \text{NO}_2$ (e)

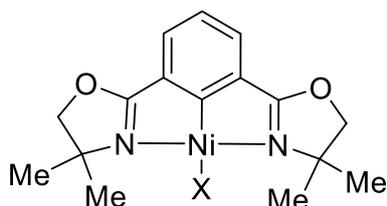
Рисунок 7 – Структура пинцерных комплексов никеля **NCN-4a—NCN-4e**.

Pipe = пиперидин.

Интересно отметить, что, если $\text{R}^1 = \text{H}$, OMe или Cl (**NCN-4a—NCN-4c**), то неспаренный электрон преимущественно локализуется на *орто*-семихиноновом лиганде, образуя частицу никеля (II), тогда как для соединений **NCN-4d—NCN-4e**, у которых $\text{R}^1 = \text{NO}_2$, характерно образование частиц никеля (III) вследствие локализации неспаренного электрона на

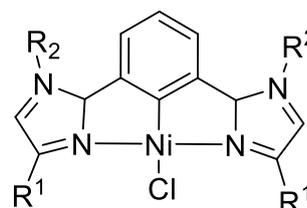
металле. Последние представляют собой соединения парамагнитного трехвалентного никеля, тогда как РСР комплексы никеля с подобными *орто*-семихиноновыми лигандами являются аналогичными им по строению и полностью противоположными по магнитным свойствам: они представляют собой пентакоординированные, 17-электронные, диамагнитные комплексы.

В целом, группа NCN пинцерных комплексов никеля включает разнообразные лиганды, заместители при атомах азота в которых могут быть как линейными, так и циклическими. Также сам атом азота может входить в гетероцикл, например, такой как оксазолин (**NCN-5a—NCN-5b**), имидазол (**NCN-6a—NCN-6e**), пиразол (**NCN-7a—NCN-7c**) или индазол (**NCN-8**) (Рисунок 8) [29,30,32,33,35,126].



NCN-5a-NCN-5b

X = Br (a), I (b)

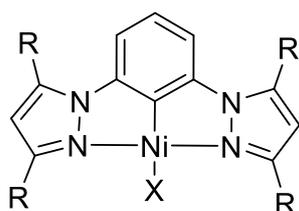


NCN-6a-NCN-6e

R¹ = *i*-Pr R² = *p*-CH₃C₆H₄ (a), Cy (b)

R¹ = Bn R² = *p*-CH₃C₆H₄ (c), Cy (d)

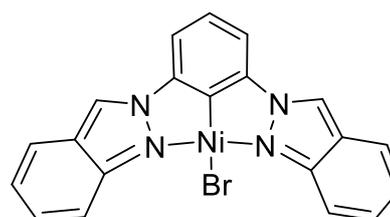
R¹ = Pn R² = *p*-CH₃C₆H₄ (e)



NCN-7a-NCN-7c

R = H X = Br (a),

R = Me X = Cl (b), Br (c),



NCN-8

Рисунок 8 – Структура пинцерных комплексов никеля **NCN-5a—NCN-5b**, **NCN-6a—NCN-6e**, **NCN-7a—NCN-7c** и **NCN-8**.

NCN комплексы никеля проявляют высокую каталитическую активность в процессе активации аммиака [30], в реакции кросс-сочетания

Кумада-Корриу [127], Сузуки-Мияура [128] и присоединении по Харашу [31].

1.2.3 SCS комплексы никеля и палладия

Комплексов никеля и палладия с SCS лигандами известно меньше, чем содержащих другие типы пинцерных лигандов. Первые такие комплексы (**SCS-1a** и **SCS-1b**) были получены в 2008 (Рисунок 9а) [129]. С тех пор синтезированы более сложные SCS комплексы, содержащие как бензиламинотиокарбонил во втором и шестом положениях бензольного кольца (комплексы **SCS-2a—SCS-2c**, Рисунок 9б) [130], так и тиациклофановый макроцикл (комплекс **SCS-3**, Рисунок 9б) [131].

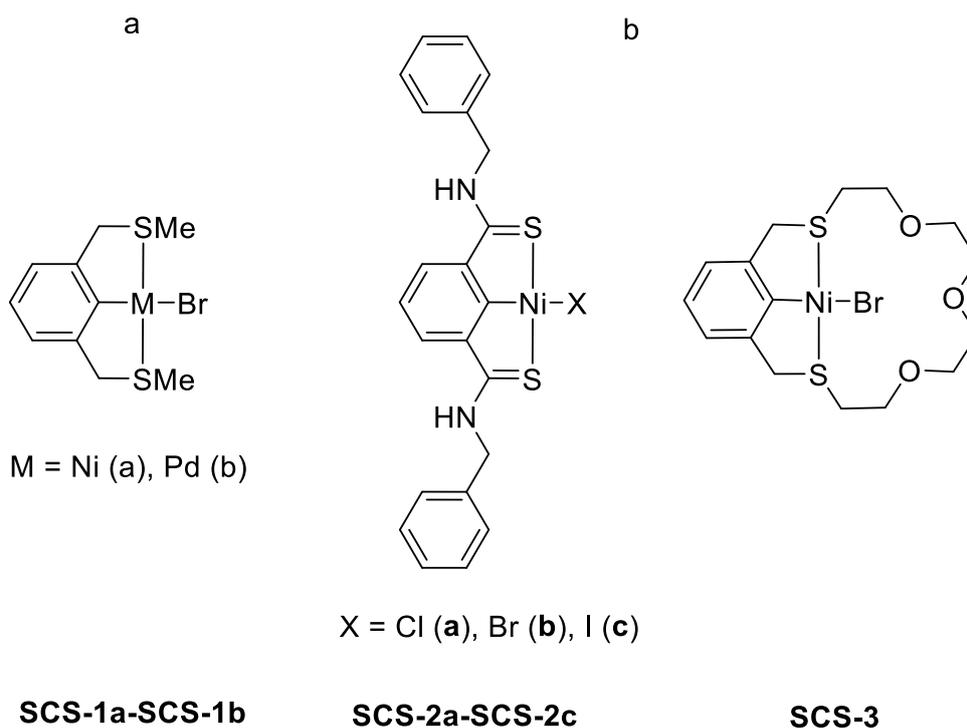


Рисунок 9 – Структура пинцерных комплексов никеля **SCS-1a** и **SCS-1b**, **SCS-2a—SCS-2c** и **SCS-3**.

Было показано, что вместо бензольного кольца в центральном положении пинцерного лиганда может находиться пиридиновый фрагмент (Рисунок 10а) [132], такие комплексы никеля нашли применение в

каталитических процесса дегидрирования спиртов. Интересно отметить, что в случае соединения **SCS-4a** атом азота пиридинового фрагмента не координирован к атому никеля, как в случае ENE комплексов, таких как соединения **SCS-5a—SCS-5c** на основе пирролильного лиганда (Рисунок 10б) [130]. Электрохимические и кристаллографические исследования показали, что аналог SNS лиганда – SCS лиганд обладает более высокой электронодонорной способностью и на его основе получены комплексы **SCS-2a—SCS-2c** (Рисунок 9б).

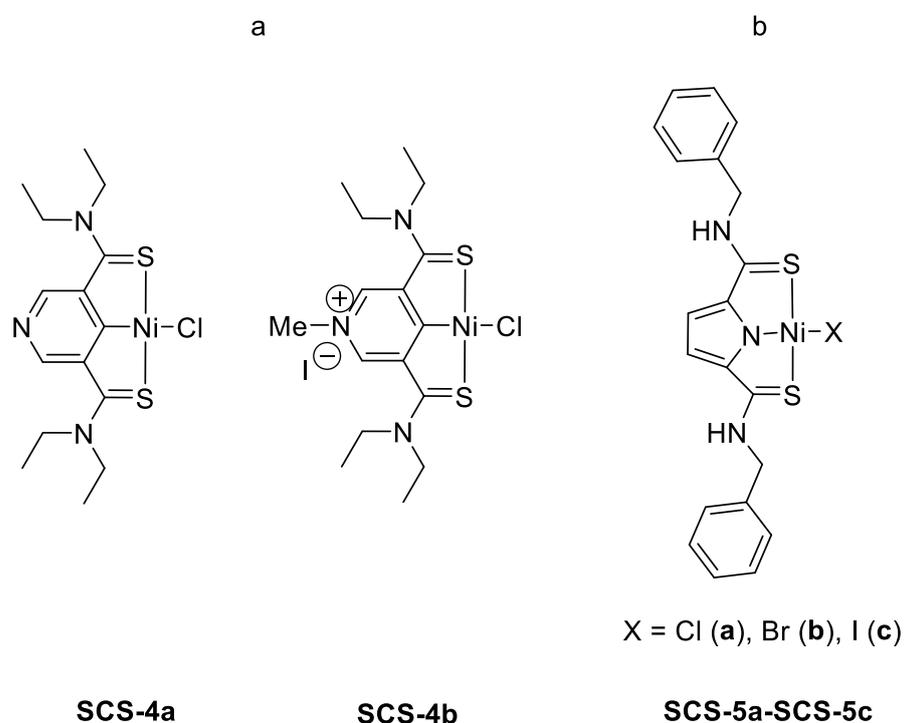


Рисунок 10 – Структура пинцерных комплексов никеля **SCS-4a**, **SCS-4b** и **SCS-5a—SCS-5c**.

Кроме рассмотренных выше пинцерных комплексов никеля существуют и другие их типы, например, содержащие CCC [133–136], NNN [137–139], PPP (на основе N-гетероциклических фосфениевых фрагментов) [140] лиганды и некоторые другие [141].

1.2.4 Комплексы циркония и гафния

Хелатные комплексы металлов IV группы (Zr и Hf) проявили себя как прекурсоры высокоэффективных каталитических систем таких процессов как полимеризация и сополимеризация олефинов, гидроаминирования /циклизации первичных и вторичных аминоалкенов и ряде других [142]. Более того, варьирование строения лигандной системы путем введения имино-амидных и amino-пиридилных групп привело к увеличению активности и селективности циркониевых и гафниевого комплексов в данных процессах. На настоящий момент в литературе наблюдаются исследования по дальнейшей модификации лигандов с получением пинцерных систем на основе металлов IV группы [143–145].

Хотя комплексы циркония и гафния, содержащие пинцерные лиганды в литературе представлены гораздо меньше, чем комплексы металлов VIII группы, и в основном образованы amino-пиридилными NNC или имидазолиевыми ОСО лигандами но, несмотря на это, они являются перспективными объектами исследования и их применение в гомогенном катализе растет [143–146].

Так, к примеру, на рисунке 11 представлены амидные комплексы циркония и гафния с ОСО пинцерными лигандами, содержащими *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент, которые могут быть получены при взаимодействии соответствующего прекурсора металла ($M(NR_2)_4$, $M = Zr, Hf$) с имидазолиевым пинцерным ОСО лигандом, путем элиминирования амина [147]. Авторами была обнаружена высокая каталитическая активность таких комплексов в процессе полимеризации *rac*-лактида в присутствии изопропанола, приводящего к гетеротактическим полилактидам.

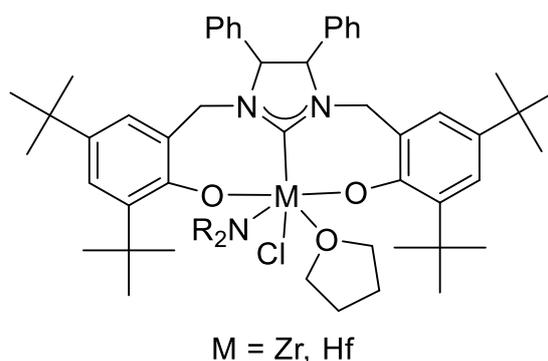


Рисунок 11 – Структура пинцерных ОСО комплексов циркония и гафния.

1.3 Структура и свойства несимметричных пинцерных комплексов

В современной литературе наблюдается возрастающий интерес к получению несимметричных ($E^1 \neq E^2$ на схеме 1) пинцерных лигандов (PCN, NCC, PNN, PCO, PCS и др. и комплексов переходных металлов на их основе [143,144,148–155]. В частности, асимметричные фосфор- и азотсодержащие системы типа PCN, привлекают особый интерес, так как в образованных ими комплексах $[M(PCN)(L)_n]$ (где M = переходный металл, L = вспомогательный лиганд) тридентатный гибридный лиганд содержит как жесткие (N), так и мягкие (P) донорные функции, обеспечивая уникальные σ -донорные и π -акцепторные взаимодействия, что приводит к новым и беспрецедентным химическим свойствам [156–159]. В таких системах наблюдается заметная разница в транс-эффекте между двумя различными донорными группами, при этом группа с более слабым транс-эффектом (N) с большей вероятностью диссоциирует от металлического центра из-за своего положения относительно группы с более сильным транс-эффектом (P). Подобная гемилабильность приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, обеспечивая эффективную координацию, активацию и трансформацию молекул субстрата в условиях гомогенного катализа [160].

Так, комплексы металлов на основе пинцерных лигандов хорошо зарекомендовали себя в качестве высокоэффективных катализаторов таких

процессов, как образование связи углерод-углерод (реакция Хека, Сузуки-Мияура), гидрирование арил и алкил кетонов, дегидрирование алканов, гидросилилирование, реакции олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов и других, причем несимметричные пинцерные комплексы показали более высокую каталитическую активность, чем их симметричные аналоги [161–164]. Мильштейн и его коллеги описали лучшую каталитическую активность несимметричных пинцерных комплексов рутения для дегидрирования первичных спиртов до сложных эфиров и водорода [165] и гидрирования сложных эфиров до спиртов [151,166]. Геббинк, Сабо и соавторы показали более высокие показатели TOF для несимметричного палладиевого комплекса PCS по сравнению с PCP и SCS комплексами в альдольных реакциях [155]. Хуанг и его коллеги сообщили, что PCN комплекс иридия на основе бензохинолина более эффективно катализирует реакцию гидрирования алкенов по сравнению с PCP аналогом [167]. Шубина и соавторы продемонстрировали превосходную каталитическую активность PCN пинцерного комплекса иридия, содержащего пиразольный N-донор, по сравнению с PCP комплексом, в реакции дегидрирования амин-боранов [168].

1.3.1 PCN и POCN комплексы никеля и палладия

Несимметричные пинцерные комплексы никеля являются менее изученными, и впервые были представлены фосфинит-аминным лигандом POCN-типа (**POCN-1a—POCN-1c**, Рисунок 12а), описанным Заргарианом и Миллером [169–172]. Интересно отметить, что в отличие от своих NCN симметричных аналогов, данные комплексы могут быть получены прямым металлизированием с активацией С-Н связи, а в отличие от PCP аналогов – могут быть окислены бромом с образованием стабильных комплексов никеля (III) (**POCN-2a—POCN-2c**, Рисунок 12б). Таким образом, PCN комплексы никеля сочетают в себе уникальные свойства обоих классов лигандов.

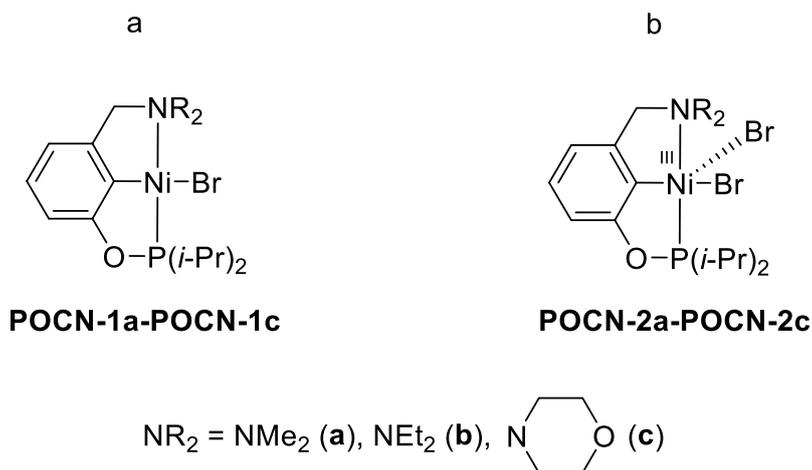


Рисунок 12 – Структура несимметричных пинцеровых комплексов никеля
POCN-1a—POCN-1c и **POCN-2a—POCN-2c**.

Присутствие объемных заместителей при атоме фосфора может повысить стабильность получаемых никелевых комплексов и позволить выделить их каталитически активные формы. Так, например, этими же авторами получен комплекс, содержащий в своей структуре вторичный амин (**POCN-3**). Данный комплекс способен к димеризации с образованием комплекса **POCN-4** (Рисунок 13а) [170,173], который оказался активным катализатором в процессах функционализации акрилонитрила в спиртовых средах. С тех пор были описаны многие другие комплексы никеля, содержащие несимметричные PCN и POCN лиганды, в том числе различные замещенные аналоги комплекса **POCN-2a**, такие как соединение **POCN-5** [171], или оптически активные комплексы, например, содержащие имидазольный фрагмент (**POCN-6**) (Рисунок 13б) [36,39,174], который успешно применяется в асимметричной реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура.

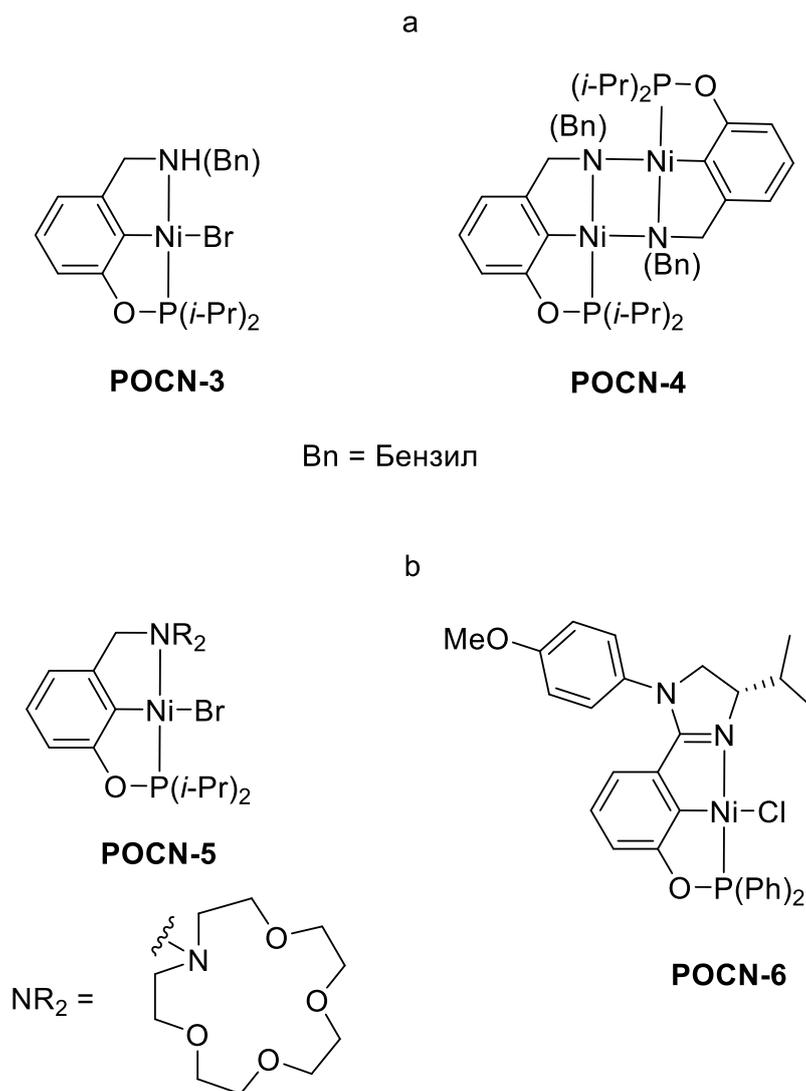


Рисунок 13 – Структура несимметричных пинцерных комплексов никеля
POCN-3 – POCN-6.

А также комплекс **POCN-7** [175], содержащий диизопропилфосфинитовый и иминный фрагменты, который может быть окислен бромом или N-бромсукцинимидом до комплекса **POCN-8** (Рисунок 14). Интересно отметить, что также полученный авторами комплекс **POCN-9**, содержащий дифенилфосфинитовый фрагмент, при взаимодействии с бромом претерпевает двухэлектронное окисление фосфинитового фрагмента с образованием комплекса **POCN-10** (Рисунок 14). Таким образом, можно сделать вывод, что выбор Р-заместителя очень важен для стабилизации частиц Ni (III).

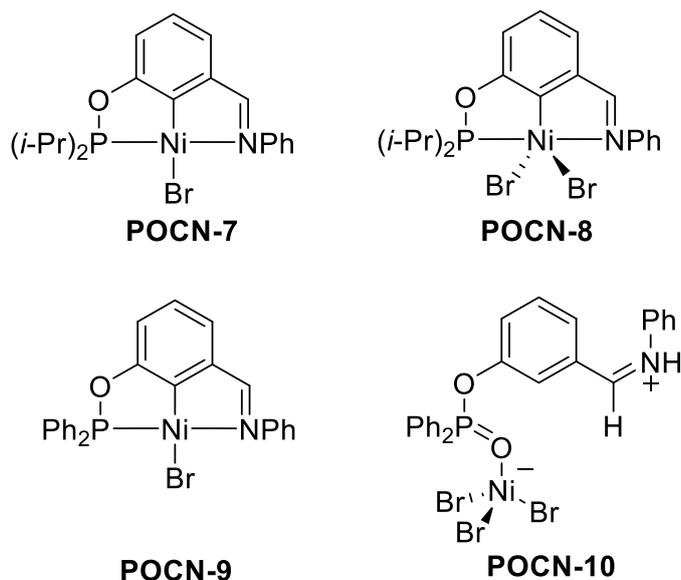


Рисунок 14 – Структура несимметричных пинцерных комплексов никеля
PCN-7 – PCN-10.

Так, совсем недавно Мусса и соавторы сообщили о синтезе PCN комплексов никеля с дитретбутилфосфиновым и диметиламинным фрагментами (Схема 11) [176]. Интересно отметить, что циклометаллирование данного PCN лиганда безводным хлоридом никеля в толуоле в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) приводит к образованию комплекса **PCN-1** с 63% выходом, тогда как проведение данной реакции в ТГФ в присутствии триэтиламина позволяет получить комплекс **PCN-1** с выходом 86.5%. Такой низкий выход соединения **PCN-1** в первом случае связан с образованием парамагнитного комплекса **PCN-2** в качестве побочного продукта. Триэтиламин является более сильным основанием, чем DMAP, что позволяет избежать протонирования аминного фрагмента PCN лиганда образующейся в реакции кислотой (HCl). Комплекс [Ni(PCN)Br] (**PCN-3**) был получен по аналогичной методике с выходом 96%.

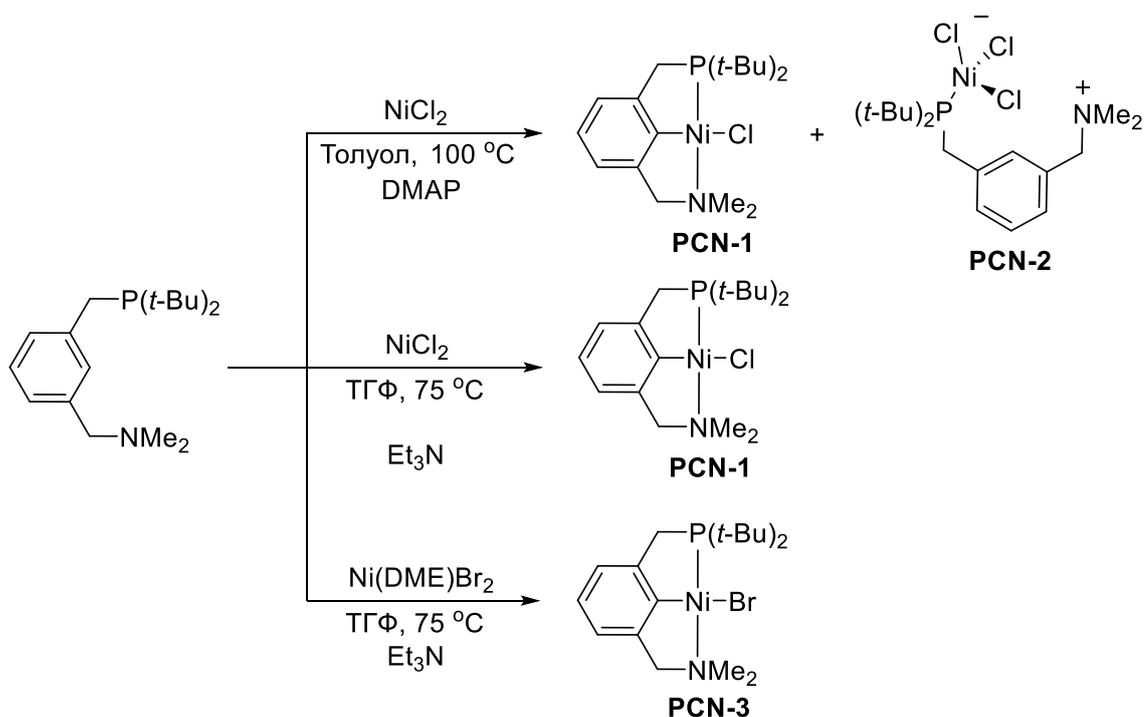


Схема 11 – Получение несимметричных пинцерных PCN комплексов никеля.

На циклической вольтамперограмме комплексов **PCN-1** и **PCN-3** в дихлорметане наблюдаются необратимые пики окисления при $E_{1/2} = 0.837$ и 0.797 В для **PCN-1** и **PCN-3** соответственно. Эти значения потенциалов окисления ниже, чем соответствующие значения для комплексов никеля с POCN лигандами (около 1.0 В), что связано с более высокой донорностью PCN лиганда. Таким образом, PCN комплексы никеля (III) могут быть легко получены путем окисления соответствующих комплексов никеля (II).

Действительно, взаимодействие комплексов **PCN-1** и **PCN-3** с безводными солями CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в дихлорметане приводит к образованию соответствующих комплексов Ni (III) (Схема 12). Оба полученных комплексов в кристалле имеют структуры искаженной квадратной пирамидальной молекулярной геометрии с галогенидом в апикальном положении.

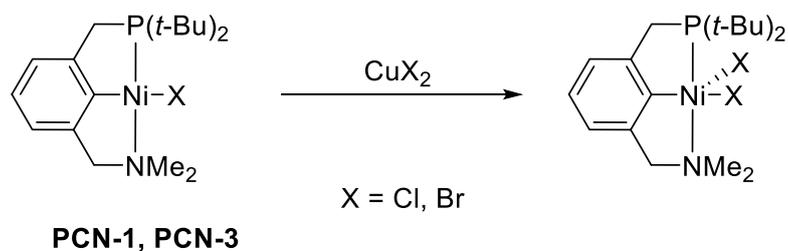


Схема 12 – Получение несимметричных пинцерных PCN комплексов никеля (III).

Комплексы **PCN-1** и **PCN-3** показали более высокую каталитическую активность в процессе присоединения CCl_4 к стерену (реакция Караша) чем их POCN аналоги, однако оказались менее активными, чем NCN комплексы никеля. Также стоит отметить, что при взаимодействии **PCN-1** и **PCN-3** с реактивами Гриньяра были получены первые примеры алкил- и арил-никелевых комплексов на основе несимметричного ароматического пинцерного лиганда (Схема 13).

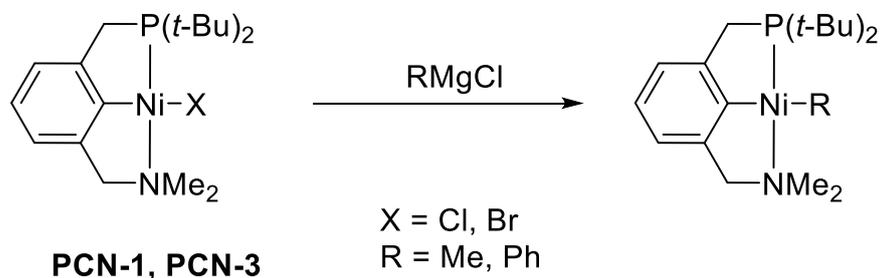
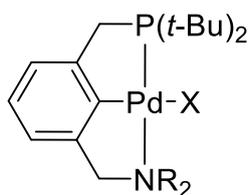


Схема 13 – Получение алкил- и арил-никелевых комплексов на основе несимметричного пинцерного PCN лиганда.

В 2015 году Флекхаус и соавторы сообщили о синтезе PCN пинцерных комплексов палладия **PCN-5a—PCN-5c** (Рисунок 15)[177]. Так, авторы обнаружили, что в присутствии слабых нуклеофилов, таких как йодид натрия, у данных комплексов нет тенденции к гемилабильности. Напротив, в присутствии сильных нуклеофилов (MeLi) происходит обратимый разрыв связи Pd-N с образованием метильного комплекса палладия.



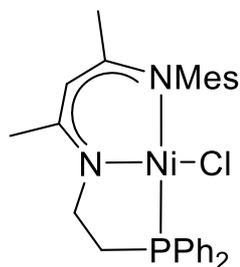
PCN-5a-PCN-5c

R = Me (a), Et (b), ⁿPr (c)

Рисунок 15 – Структура несимметричных пинцерных комплексов палладия **PCN-5a—PCN-5c**.

1.3.2 NNP и PNP комплексы никеля и палладия

На сегодняшний день комбинация лигандов пинцерного типа с никелем привлекает большое внимание для создания эффективных катализаторов кросс-сочетания. Однако в основном в качестве электрофилов в данных процессах используются арилхлориды, бромиды и йодиды [178,179], тогда как активация арилфторидов при использовании никелевых катализаторов является сложной задачей и по сей день [180,181]. Однако, совсем недавно было описано, что внедрение фосфиновой группы в β-дикетиминатный фрагмент обеспечивает стерически и электронно подходящее окружение никелевого центра в образованном NNP комплексе (**NNP-1**, Рисунок 16), что позволяет эффективно реализовать активацию С-Ф связи. Данный комплекс был применен для кросс-сочетания арилфторидов с арильными реагентами Гриньяра [182].



NNP-1

Рисунок 16 – Структура несимметричного пинцерного комплекса никеля **NNP-1**.

Вскоре после этого, был представлен синтез первых несимметричных NNP пинцерных комплексов никеля и палладия (**NNP-2—NNP-5**) на основе пиррола, содержащего дифенилфосфиновый и пиразольный фрагменты (Рисунок 17) [183]. Данные комплексы были сравнены с PNP симметричными аналогами **PNP-1—PNP-3** [184].

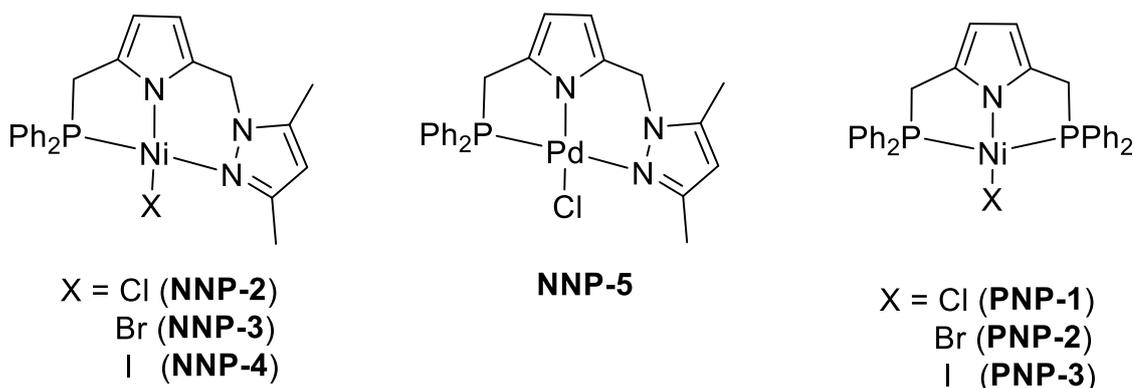


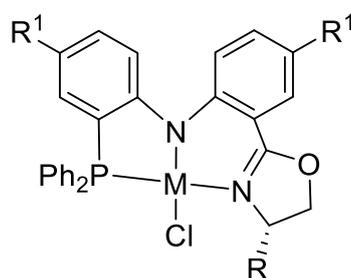
Рисунок 17 – Структура несимметричных NNP пинцерных комплексов никеля и палладия (**NNP-2—NNP-5**) и PNP пинцерных комплексов никеля (**PNP-1—PNP-3**).

NNP-2—NNP-5 и **PNP-1—PNP-3** комплексы являются высокоэффективными прикурсорам каталитических систем процесса полимеризации норборнена. Активаторами данных прекатализаторов являются MMAO (модифицированный метилалюмоксан) или EtAlCl_2 .

Авторами было проведено систематическое исследование полимеризации норборнена с использованием как симметричных (NNN и PNP), так и несимметричных (комплексы **NNP-2—NNP-5**) комплексов на основе пиррола. Пинцерные NNP комплексы никеля и палладия продемонстрировали хорошие выходы и высокие показатели активности (в диапазоне 10^7 г·моль⁻¹·ч⁻¹). Интересно, что симметричные NNN пинцерные комплексы показали гораздо большую активность и количественный выход, а симметричные PNP комплексы напротив, оказались неэффективными катализаторами в данном процессе. Это говорит о том, что с увеличением

числа N-доноров выход и активность каталитической системы увеличиваются, следуя порядку $NNN > PNN > PNP$.

Интересно отметить, что диариламидные NNP комплексы никеля на основе пинцера лиганда, содержащего хиральное оксазолиновое кольцо (Рисунок 18) проявили намного более низкую активность в процессе каталитической полимеризации норборнена с показателями TOF в диапазоне $0.12-1.5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [185].



M = Ni, Pd
R = Bn, Ph
R¹ = H, Me

Рисунок 18 – Структуры NNP комплексов никеля.

Несимметричные PNP комплексы также оказались универсальными прекатализаторами в полимеризации изопрена и бутадиена [186,187].

Также, в литературе известны несимметричные $^R\text{PNP}^{R'}$ гидридные комплексы никеля, содержащие различные заместители при атоме фосфора (R = Ph, R' = ⁱPr, Cy). Данные комплексы могут быть получены по реакции окислительного присоединения соответствующего $^R\text{PNP}^{R'}$ лиганда к $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с выходом 84-87% (Схема 14) [188,189].

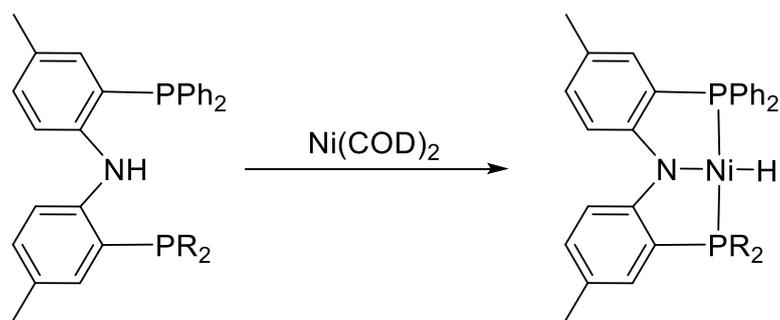


Схема 14 – Получение несимметричных $^R\text{PNP}^{R'}$ гидридных комплексов никеля методом окислительного присоединения.

Обнаружено, что данные комплексы способны реагировать с малыми молекулами (O_2 , CO , C_2H_4 и другими) [188–191] с образованием продукта внедрения этих молекул по Ni-H связи.

1.3.3 *N*-гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия

Отдельно стоит выделить пинцерные комплексы, содержащие *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент. Уникальные свойствам *N*-гетероциклических карбенов (NHC): их сильно выраженные σ -донорные свойства и легко настраиваемые, варьируя заместители при азоте, электронные и стерические эффекты делают их незаменимыми лигандами в координационной химии. Комплексы переходных металлов, содержащие NHC играют все более важную роль в области материалов, медицины, и особенно в области катализа [17–19]. Наиболее интенсивно изучаемые каталитические процессы с участием NHC-комплексов палладия представляют собой реакции связи образования связей углерод-углерод и элемент-углерод. Однако на настоящий момент наблюдается возрастающий интерес к никелю, как более дешевому и перспективному аналогу палладия. Было показано, что некоторые никелевые комплексы проявляют высокую каталитическую активность в широком диапазоне реакций, таких как реакция сочетания Сузуки-Мияура, Кумады-Корри, Негиши и других [9].

Так, несимметричные пинцерные комплексы никеля, содержащие *N*-гетероциклический карбеновый фрагмент (Рисунок 19), были протестированы в процессе олигомеризации этилена. Активность комплексов оказалась средняя (в области 12700 - 14600 г C₂H₄ на (г Ni ч), селективность по бутену и гексену: 71% и 25% для n=2; 65% и 30% для n=3 соответственно [192].

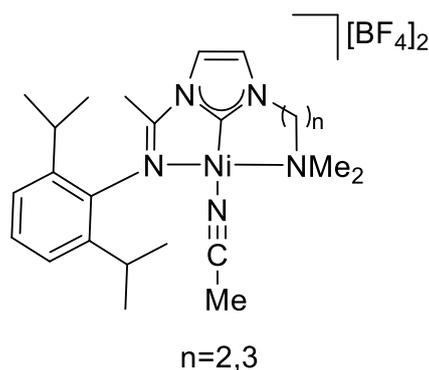


Рисунок 19 – Структура пинцерного комплекса никеля, являющегося эффективным катализатором процесса олигомеризации этилена.

Стоит отметить, что симметричные пинцерные комплексы не активны в процессе олигомеризации этилена ввиду отсутствия гемилабильности. Напротив, для несимметричных пинцерных комплексов (содержащие разные донорные группы) гемилабильность приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, обеспечивая эффективную координацию, активацию и трансформацию молекул этилена в условиях гомогенного катализа.

Цзэн и Ю в 2006 году сообщили о синтезе пиридил-пиразолильных *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия, структура которых представлена на рисунке 20 [193]. Авторы обнаружили высокую каталитическую активность данных комплексов в реакции Сузуки-Мияура, подчеркивая, что подобные лиганды являются перспективными для создания высокоактивных катализаторов на основе переходных металлов для кросс-сочетания фенолборной кислоты с органическими галогенидами.

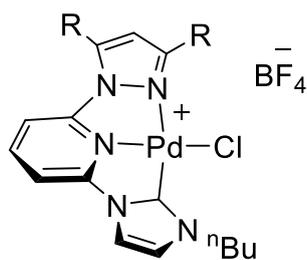


Рисунок 20 – Структура пинцерного пиридил-пиразолильного *N*-гетероциклического карбенового комплекса палладия [193].

1.3.4 Комплексы циркония и гафния

Известно всего несколько примеров пинцерных комплексов циркония и гафния, содержащих несимметричные лиганды. В основном это работы Джамбастиани и соавторов. Так, в 2010-2013 годах они сообщили о синтезе дианионных NCN и NNC пинцерных комплексах металлов 4 группы из соответствующих прекурсоров металлов ($M(NR_2)_4$, $M = Zr, Hf$) (Рисунок 21). Полученные комплексы являются прекурсорами каталитических систем полимеризации олефинов, гидроаминирования/циклизации первичных и вторичных аминоалкенов, а также для высокотемпературной сополимеризации этилена и октена-1 [143–146,194].

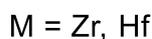
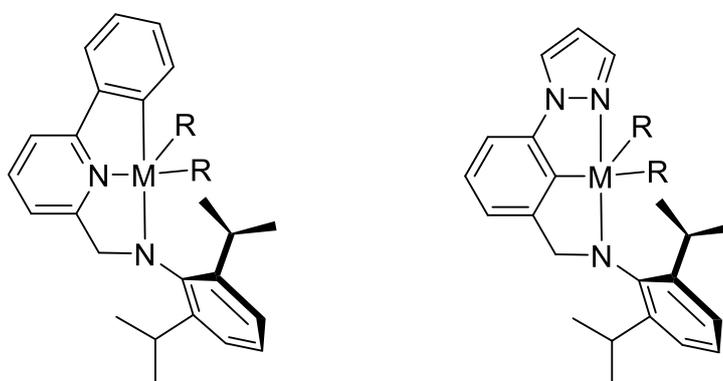


Рисунок 21 – Структуры пинцерных комплексах металлов 4 группы.

Таким образом, разнообразие пинцерных комплексов переходных металлов довольно велико. К ним относятся металлоциклы, содержащие различные типы лигандов, таких как PCP, NCN, NCP, SCS и другие, в том числе и содержащие *N*-гетероциклические карбеновые фрагменты. В последнее десятилетие наблюдается возрастающий интерес к использованию данных систем. Никель относится к недорогим металлам, но при этом является достойным конкурентом палладию и платине с точки зрения каталитической активности его комплексов с пинцерными лигандами. Пинцерные комплексы никеля и палладия могут быть как двух-, так и трехвалентными, содержать различные гетероциклы, атом углерода в центральном положении лиганда может быть sp^2 - и sp^3 -гибридизованным. Комплексы циркония и гафния, содержащие пинцерные лиганды в литературе представлены гораздо меньше, чем комплексы металлов VIII группы, и в основном образованы amino-пиридинными NNC или имидазолиевыми ОСО лигандами но, несмотря на это, они являются перспективными объектами исследования и их применение в гомогенном катализе растет

Глава II. Экспериментальная часть

2.1 Физико-химические методы исследования

Элементный анализ (ЭА). С-, Н-, N- анализ выполнен на приборе «Carlo Erba Model 1106 elemental analyzer». Образцы соединений (1-10 мг) помещали в атмосфере сухого азота в специальные алюминиевые гильзы, которые после заполнения были герметично запрессованы для определения массы навески.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали на приборе «Bruker-Vertex 70». Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F и ^{11}B регистрировали на приборах BrukerDPX 200, BrukerAvance 300 и 400. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ^1H и ^{13}C относительно SiMe_4 , для ^{31}P относительно $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{водн})$, для ^{19}F относительно CFCl_3 , для ^{11}B относительно $\text{BF}_3 \cdots \text{Et}_2\text{O}$.

Масс-спектрометрия. ГХ-МС (газовая хромато-масс-спектрометрия) выполняли с использованием прибора Shimadzu QP2010S, оборудованного детектором ионизации пламени и капиллярной колонкой из плавленого кварца Supelco SPB-1 (30 м, 0.25 мм, 0.25 мм). Масс-спектры ESI (ионизация распылением в электрическом поле) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных и отрицательных ионов выполнено в интервале m/z от 100 до 2800. Напряжение на капилляре ± 4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 300°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 10 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ESI экспериментов обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Измерения ГПХ (гель-проникающая хроматография) для силоксановых полимерах

проводились с использованием прибора Shimadzu LC-20 Prominence, оснащенного двумя детекторами: вискозиметром PSS SECcurity DVD1260 и рефрактометром Shimadzu RID-20A. Анализы проводили растворением 10 мг полимера в толуоле при 35 °С. Молярные массы определены относительно полистирольных стандартов.

Электрохимические исследования. В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в качестве рабочего электрода использовали стационарный дисковый электрод из стеклоуглерода (СУ) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм². Вольтамперограммы (ЦВА-кривые) записывали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ацетонитриле или ДМФА на фоне 0.1 М (NBu₄)BF₄ при использовании потенциостата ПИ-50-1 при скорости линейной развертки потенциала 50 мВ/с. Программу развертки потенциала задавали с помощью компьютера при использовании аналогово-цифрового преобразователя Е14-440. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO₃ в ацетонитриле ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В). Все потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм. Измерения для проводили в термостатируемой (20 °С) ячейке в атмосфере азота. При проведении эксперимента объем рабочего раствора был равен 5 мл, концентрация субстрата составляла 5 мМ. Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривых для комплексов **12-15** и соединения **6** приведены в таблице 3. Измерения ЭПР проводились на спектрометре Bruker EMX X-band. Данные ЭПР для комплексов **12-15** приведены в таблице 4.

Вычислительные методы. Все расчеты были выполнены с помощью пакета программы *Gaussian 09* (G09) с использованием метода теории функционала плотности [195] с функционалом PBE0 [196]. Для атома никеля использовался LanL2DZ метод и соответствующие базисы [197], а базис 6-

31G** [198] использовался для всех остальных атомов. Оптимизация геометрии проводилась без каких-либо ограничений симметрии.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для монокристаллов синтезированных соединений были получены на дифрактометре Oxford Diffraction XCALIBUR 3 (графитовый монохроматор, ϕ - ω -сканирование, $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучение, $\lambda = 1.5413 \text{ \AA}$). В большинстве случаев программа CrysAlis CCD 1.171 использована для введения поправок на поглощение. Структуры были расшифрованы прямыми методами с использованием CrysAlis RED 1.171, с последующим уточнением полноматричным МНК по F^2 , используя программы SHEL97. Все неводородные атомы были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные положения ($U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^3$). Программа MERCURY использовалась для анализа геометрических параметров структур комплексов. Графические изображения молекул, отражающие параметры тепловых колебаний атомов, получены с использованием программы MERCURY. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для большинства полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

2.2 Исходные вещества и реагенты

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением экспериментов, были выполнены в инертной атмосфере (азот) с использованием стандартной аппаратуры Шленка.

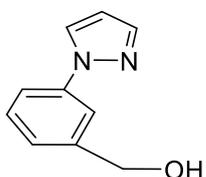
ТГФ, бензол и толуол очищали дистилляцией над бензофенонкетиллом натрия и хранили над молекулярными ситами 4\AA . CD_2Cl_2 сушили активированными 4\AA молекулярными ситами. Ацетонитрил и диэтиловый эфир очищали с помощью системы очистки растворителей MBraun. Диметилформамид (ДМФА) сушили гидридом кальция и очищали

вакуумной перегонкой. Электролит $(\text{NBu}_4)\text{BF}_4$ высушивали плавлением в вакууме и хранили в атмосфере азота.

Безводные NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I), TlF , NEt_3 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, $\text{Na}[\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]$, *cis*- $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, PhMe_2SiH , Ph_3SiH , Et_2MeSiH и Et_3SiH были приобретены через Aldrich Chemical Co. Inc., тогда как $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ и $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ были приобретены через Strem Chemicals, Inc., и были использованы без дополнительной очистки. Трис(пентафторфенил)боран $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ был получен от Strem Chemicals, Inc. и сублимирован при $70\text{ }^\circ\text{C}$ при (статическом) вакууме перед использованием в катализе. Если не указано иное, все другие реагенты и растворители использовались в том виде, в котором они были получены от коммерческих поставщиков.

2.3 Методики синтеза

Синтез (3-(1H-пиразол-1-ил) фенил) метанола (1).

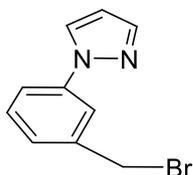


К раствору (3-бромфенил)метанола (1.00 г, 5.34 ммоль) в *N*-метилпирролидиноне (NMP, 32 мл) последовательно были добавлены K_2CO_3 (1.47 г, 10.68 ммоль), CuI (0.10 г, 0.53 ммоль) и пиразол (0.38 г, 5.61 ммоль). Реакционная смесь была облучена микроволновым излучением (устройство SEM Discover), при $210\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, поддерживая постоянную мощность облучения (250 Вт). Затем смесь была охлаждена до комнатной температуры, отфильтрована, и промыта этилацетатом (50 мл). Фильтрат был упарен в вакууме, образуя маслянистую жидкость, которая была очищена флэш-хроматографией (силикагель, петролейный эфир/этилацетат 60/40), с получением **1** в виде бледно-желтого масла (0.73 г, выход 78 %).

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , 293 К): δ (м.д.) 3.80 (уш. с, 1H, CH_2OH), 4.64 (с, 2H, CH_2OH), 6.42 (м, 1H, *CH*), 7.18 (м, 1H, *CH* Aryl), 7.32 (м, 1H, *CH* Aryl), 7.50 (м, 1H, *CH* Aryl), 7.60 (уш. с, 1H, *CH* Aryl), 7.66 (м, 1H, *CH*), 7.85, (м, 1H, *CH*). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 МГц, CDCl_3 , 293 К): δ (м.д.) 64.2 (Aryl- $\text{CH}_2\text{-OH}$), 107.6

(CH Aryl), 117.6 (CH Aryl), 118.1 (CH Aryl), 124.8 (CH Aryl), 127.1 (CH Aryl), 129.4 (CH Aryl), 140.0 (CH Aryl), 140.9 (C Aryl), 142.9 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₁₀H₁₀N₂O (174.20): С, 68.95; Н, 5.79; N, 16.08. Найдено: С, 69.05; Н, 5.84; N, 16.17.

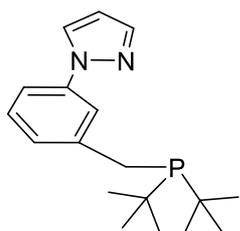
Синтез 1-(3-(бромметил) фенил)-1H-пиразола (2).



К раствору **1** (0.87 г, 5 ммоль) и PPh₃ (1.97 г, 7.5 ммоль) в CH₂Cl₂ (30 мл) по каплям при перемешивании был добавлен Br₃CCO₂Et (0.93 мл, 5 ммоль). После 30 мин перемешивания при комнатной температуре в реакционную смесь была добавлена вода, образовавшиеся слои были разделены. Водная фаза промывалась дихлорметаном (3 × 15 мл), объединенные органические экстракты сушились над Na₂SO₄. После удаления растворителя полученный остаток очищали флэш-хроматографией (силикагель; петролейный эфир/этилацетат 80/20), получая **2** в виде бесцветного масла с выходом 68 %.

ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, 293 К): δ (м.д.) 4.52 (с, 2H, CH₂Br), 6.47 (м, 1H, CH), 7.30 (м, 1H, CH), 7.42 (т, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Гц, CH Aryl), 7.60 (м, 1H, CH Aryl), 7.73 (м, 1H, CH), 7.77 (уш. с, 1H, CH Aryl), 7.93, (м, 1H, CH). ЯМР ¹³C{¹H} (75 МГц, CDCl₃, 293 К): δ (м.д.) 32.6 (Aryl-CH₂-Br), 107.8 (CH Aryl), 118.9 (CH Aryl), 119.8 (CH Aryl), 126.7 (CH Aryl), 126.9 (CH Aryl), 129.9 (CH Aryl), 139.3 (CH Aryl), 140.0 (C Aryl), 141.2 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₁₀H₉BrN₂ (237.10): С, 50.66; Н, 3.83; N, 11.82. Найдено: С, 50.78; Н, 3.89; N, 11.90.

Синтез 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразола (3, PCN).

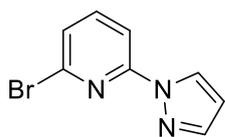


К раствору ^tBu₂PH (2.5 ммоль) в ацетоне (10 мл) был добавлен раствор **2** (0.47 г, 2 ммоль) в ацетоне (15 мл) одной порцией. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. После этого охлажденный раствор обрабатывали 25 мл пентана, что приводило к осаждению аддукта HBr с фосфином (**3** · HBr). Собранное белое твердое

вещество промывали пентаном (3 × 15 мл), а затем растворяли в 15 мл дегазированной воды и обрабатывали 12 мл насыщенного раствора NaOAc. Водную фазу затем экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 20 мл), и собранные (бесцветные) органические фазы сушили над Na₂SO₄. Удаление растворителя в вакууме дало **3** в виде аналитически чистого белого порошка с выходом 88 %.

ЯМР ¹H (300 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.18 (д, ³J_{PH} = 10.8 Гц, 18H, P-C(CH₃)₃), 2.94 (д, ²J_{PH} = 2.8 Гц, 2H, Aryl-CH₂-P), 6.48 (м, 1H, CH Pyr), 7.38–7.30 (2H, CH Aryl), 7.48 (м, 1H, CH Aryl), 7.69 (м, 1H, CH Pyr), 7.75 (м, 1H, CH Aryl), 7.98, (м, 1H, CH Pyr). ЯМР ¹³C{¹H} (75 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 28.5 (д, ¹J_{PC} = 24.7 Гц, Aryl-CH₂-P), 29.5 (д, ²J_{PC} = 13.2 Гц, P-C(CH₃)₃), 31.6 (д, ¹J_{PC} = 22.7 Гц, P-C(CH₃)₃), 107.2 (CH Aryl), 115.8 (CH Aryl), 120.1 (д, ³J_{PC} = 9.3 Гц, CH Aryl), 126.6 (CH Aryl), 127.6 (д, ³J_{PC} = 8.5 Гц, CH Aryl), 129.0 (CH Aryl), 140.0 (CH Aryl), 140.7 (C Aryl), 143.8 (д, ²J_{PC} = 13.0 Гц, C Aryl). ЯМР ³¹P{¹H} (121 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 35.2 (с). ЭА, рассчитано (%) для C₁₈H₂₇N₂P (302.39): С, 71.49; Н, 9.00, N, 9.26. Найдено: С, 71.60; Н, 9.21, N, 9.30.

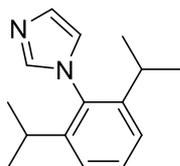
Синтез 2-бром-6-(1H-пиразол-1-ил) пиридина (**4**)



К раствору 1H-пиразола (0.68 г, 10.0 ммоль) в 1,4-диоксане (30 мл) последовательно были добавлены ^tBuOK (1.23 г, 11.0 ммоль) и 2,6-дибромпиридин (2.37 г, 10,0 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 48 часов, после чего гасили 1.0 мл воды. Растворитель удаляли в вакууме и добавляли воду (5 мл), затем смесь экстрагировали дихлорметаном (10 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя в вакууме продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель, гексан/этилацетат = 20/1) с получением белого твердого вещества (2.08 г, выход 93 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 293 К): δ (м.д.) 6.46 (с, 1H), 7.35 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, CH Aryl), 7.67 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, CH Aryl), 7.73 (с, 1H, CH Aryl), 7.92 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, CH Aryl), 8.53 (с, 1H, CH Aryl). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CDCl_3 , 293 К): δ (м.д.) 108.2 (CH Aryl), 110.9 (CH Aryl), 125.3 (CH Aryl), 127.6 (CH Aryl), 139.9 (CH Aryl), 140.7 (C Aryl), 162.7 (C Aryl).

Синтез 1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазола (5)

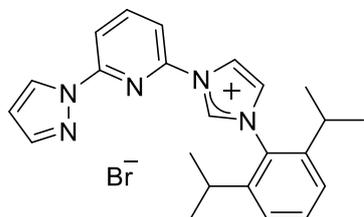


К раствору 2,6-диизопропилфенил анилина (0.177 г, 1.0 ммоль) в метаноле (50 мл) был добавлен 30 % водный раствор глиоксаля (162 мл, 1.0 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали в течение 16 часов при комнатной температуре. К образовавшейся желтой смеси последовательно добавили хлорид аммония (107 г, 2.0 моль) и 37% водный раствор формальдегида (160 мл, 2.0 моль). Затем раствор разбавляли метанолом (400 мл) и полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. После этого к смеси в течение 10 минут добавляли H_3PO_4 (140 мл, 85 %). Затем полученную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение еще 6 часов. Реакцию контролировали с помощью ТСХ. После удаления растворителя темный остаток выливали на лед (600 г) и нейтрализовали 40% водным раствором КОН до pH 9. Полученную смесь экстрагируют диэтиловым эфиром (5 × 150 мл). Органические фазы объединяют и промывают водой, насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме и продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель, петролейный эфир/этилацетат этилацетат 60/40) (0.128 г, выход 56 %).

ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , 293 К): δ (м.д.) 1.14 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.38 (с, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.97 (уш. с, 1H, CH Aryl), 7.25 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, 2H, CH Aryl), 7.27 (уш. с, 1H, CH Aryl), 7.45 (дд, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, 7.7$ Гц, 1H, CH Aryl), 7.54 (уш. с, 1H, CH Aryl). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.), 24.74 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.82 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.49 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

122.03 (CH Aryl), 124.16 (CH Aryl), 129.50 (CH Aryl), 130.26 (CH Aryl), 133.12 (CH Aryl), 138.77 (CH Aryl), 146.88 (C Aryl).

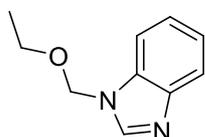
Синтез 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-3-иум бромида (6, NNC).



Смесь имидазола **5** (0.611 г, 2.67 ммоль) и соединения **4** (0.600 г, 2.67 ммоль) была помещена в стеклянную ампулу (без растворителя), которая затем была запаяна. Смесь нагрели до 190 °С в масляной бане и поддерживали температуру в течении 7 дней. После охлаждения до комнатной температуры, полученную смесь растворили в минимальном количестве дихлорметана и при добавлении большого избытка диэтилового эфира (по каплям) продукт (**6**) осаждался; после фильтрации получили аналитически чистый продукт в виде порошка кремового цвета (1.09 г, выход 90 %).

ЯМР ^1H (300 МГц, ДМСО- d_6 , 293 К): δ (м.д.) 1.19 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.42 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.52 (м, 1H, CH Pyr), 7.38 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, 2H, CH Aryl), 7.53 (м, 1H, имидазол), 7.61 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, 1H, CH Aryl), 7.77 (м, 1H, CH Pyr), 8.12–8.21 (2H, CH Py), 8.75 (м, 1H, CH Pyr), 8.81 (д, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, 1H, CH Py), 9.11 (м, 1H имидазол), 11.3 (м, 1H имидазол). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 109.1 (CH Aryl), 112.9 (CH Aryl), 114.1 (CH Aryl), 120.9 (CH Aryl), 125.0 (CH Aryl), 125.9 (CH Aryl), 128.1 (CH Aryl), 130.3 (CH Aryl), 132.3 (CH Aryl), 136.7 (CH Aryl), 143.4 (CH Aryl), 143.7 (CH Aryl), 144.7 (C Aryl), 145.5 (C Aryl), 151.0 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrN}_5$ (452.39): С, 61.06; Н, 5.79; N 15.48. Найдено: С, 61.11; Н, 5.70; N 15.53.

Синтез 1-(этоксиметил)бензимидазола (7)

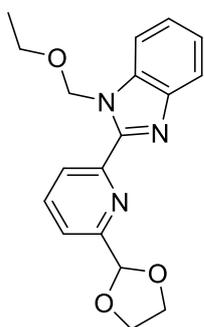


NaH (60% дисперсия в масле) (1.353 г, 33.84 ммоль) был добавлен к раствору бензимидазола (1.00 г, 8.46 ммоль) в

ТГФ (12 мл) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 минут и затем по каплям добавляли хлорметилэтиловый эфир (0.940 мл, 10.10 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Реакцию гасили насыщенным раствором NH₄Cl и органическую фазу экстрагировали дихлорметаном (3 × 15 мл). Собранные органические экстракты сушили над Na₂SO₄ и растворитель упаривали в вакууме, получая сырое масло, которое очищали флэш-хроматографией (силикагель, этилацетат = 100), получая соединение **7** в виде бледно-желтого масла (1.34 г, выход 90 %).

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, 293 К): δ (м.д.) 1.16 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃), 3.46 (кв, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 2H, CH₂CH₃), 5.54 (с, 2H, NCH₂OCH₂CH₃), 7.35-7.28 (2H, CH Aryl), 7.55 (м, 1H, CH Aryl), 7.81 (м, 1H, CH Aryl), 7.97 (с, 1H, CH Aryl). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CDCl₃, 293 К): δ (м.д.) 14.8 (CH₂CH₃), 64.5 (CH₂CH₃), 74.6 (NCH₂OCH₂CH₃), 110.3 (CH Aryl), 120.5 (CH Aryl), 122.8 (CH Aryl), 123.6 (CH Aryl), 133.7 (C Aryl), 143.1 (CH Aryl), 144.0 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₁₀H₁₂N₂O (176.22): С, 68.16; Н, 6.86; N, 15.90. Найдено: С, 68.52; Н, 6.93; N 15.42.

Синтез 2-(6-(1,3-диоксолан-2-ил)пиридин-2-ил)-1-(этоксиметил)-бензимидазола (**8**)

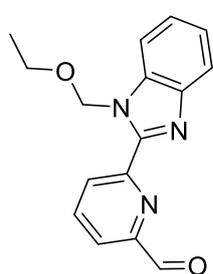


Раствор n-BuLi 1.6 М в гексане (4.00 мл, 6.51 ммоль) добавляли по каплям к раствору соединения **7** (1.10 г, 6.20 ммоль) в ТГФ (6 мл), охлажденном до -78 °С. Полученную смесь перемешивали при -78 °С в течение 15 мин, а затем через канюлю добавляли раствор ZnCl₂ (1.100 г, 8.0 ммоль) в ТГФ (5 мл). Смеси давали нагреться до комнатной температуры и далее перемешивали в течение 30 мин. По истечении этого времени раствор 2-бром-6-(1,3-диоксолан-2-ил)пиридина, полученного согласно литературной методике [199] (1.00 г, 4.34 ммоль) в ТГФ (5 мл) и раствор Pd(dba)₂ (0.035 г, 0.062 ммоль) и PPh₃ (0.130 г, 0.500 ммоль) в ТГФ (2 мл) добавляли последовательно через канюлю. Полученную смесь кипятили с обратным

холодильником в течение 4 дней. Смеси давали охладиться и затем реакционную смесь выливали в раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевой соли дигидрата (14.3 г, 38.35 ммоль) в воде (130 мл). Довели pH раствора до 8 10 %-ным водным раствором карбоната натрия, затем экстрагировали дихлорметаном (3 × 30 мл). Собранные органические экстракты сушили над Na₂SO₄ и растворитель упаривали в вакууме, получая масло, которое очищали флэш-хроматографией (силикагель, петролейный эфир:этилацетат = 40:60), получая продукт **8** в виде желтого масла (1.3 г, выход 93 %).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.12 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃), 3.58 (кв, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 2H, CH₂CH₃), 4.24-4.11 (м, 4H, CH₂ диоксолана), 5.96 (с, 1H, CH диоксолана), 6.44 (с, 2H, NCH₂OCH₂CH₃), 7.42-7.34 (2H, CH Aryl), 7.69-7.64 (2H, CH Aryl), 7.83 (м, 1H, CH Aryl), 7.96 (м, 1H, CH Aryl), 8.45 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 14.8 (CH₂CH₃), 63.9 (CH₂CH₃), 65.6 (CH₂ диоксолана), 74.5 (NCH₂OCH₂CH₃), 103.7 (CH диоксолана), 111.3 (CH Aryl), 119.9 (CH Aryl), 120.9 (CH Aryl), 122.9 (CH Aryl), 123.7 (CH Aryl), 124.9 (CH Aryl), 136.8 (C Aryl), 137.8 (CH Aryl), 142.7 (CH Aryl), 149.6 (C Aryl), 149.9 (CH Aryl), 156.5 (CH Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₁₈H₁₉N₃O₃ (325.36): C, 66.45; H, 5.89; N, 12.91. Найдено: C, 66.71; H, 5.95; N 12.87.

Синтез 6-(1-(этоксиметил)-бензимидазол-2-ил)пиколиналильдегида (9a).

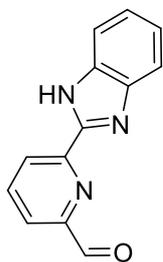


В колбу, содержащую 50 мл CF₃COOH, было добавлено соединение **8** (1.0 г, 3.07 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 3 часов. Затем смеси давали остыть до комнатной температуры и кислоту удаляли в вакууме. К неочищенному продукту добавляли воду (20 мл) и pH довели до 7 с помощью насыщенного раствора NaHCO₃. Органический продукт экстрагировали дихлорметаном (3 × 20 мл) и собранные органические экстракты сушили над Na₂SO₄, после чего растворитель упаривали в вакууме, получая маслянистое

вещество, которое очищали флэш-хроматографией (силикагель, петролейный эфир:этилацетат = 50:50) с получением **9a** в виде белого твердого вещества (1.14 г, выход 98 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.09 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 3.57 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 6.42 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.41-7.33 (2H, *CH* Aryl), 7.68 (м, 1H, *CH* Aryl), 7.81 (м, 1H, *CH* Aryl), 8.08-8.00 (2H, *CH* Aryl), 8.68 (м, 1H, *CH* Aryl), 10.15 (с, 1H, *CHO*). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 14.7 (CH_2CH_3), 64.2 (CH_2CH_3), 74.7 ($\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 111.3 (*CH* Aryl), 120.0 (*CH* Aryl), 121.7 (*CH* Aryl), 123.2 (*CH* Aryl), 124.2 (*CH* Aryl), 128.9 (*CH* Aryl), 136.8 (*C* Aryl), 138.2 (*CH* Aryl), 142.4 (*CH* Aryl), 148.7 (*C* Aryl), 151.0 (*CH* Aryl), 151.9 (*C* Aryl), 192.3 (*CHO*). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (281.31): С, 68.31; Н, 5.37; N, 14.94. Найдено: С, 68.52; Н, 5.40; N 15.03.

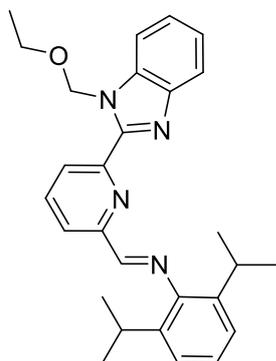
Синтез 6-(1-Н-бензимидазол-2-ил)пиколинальдегида (9b).



Соединение **8** (1.30 г, 4.00 ммоль) обрабатывали 2.5 М раствором HCl (32 мл) и полученную смесь перемешивали при 85°C в течение ночи. Смесь разбавляли водой (40 мл) и рН доводили до 7 с помощью насыщенного раствора NaHCO_3 . Органический продукт экстрагировали дихлорметаном (3×20 мл) и собранные органические экстракты сушили над Na_2SO_4 , после чего растворитель упаривали в вакууме, получая продукт в виде белого твердого вещества. Соединение **9b** было использовано далее без дополнительной очистки. (0.875 г, выход 91 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 7.40-7.33 (2H, *CH* Aryl), 7.64 (м, 1H, *CH* Aryl), 7.68 (м, 1H, *CH* Aryl), 8.00 (м, 1H, *CH* Aryl), 8.03 (м, 1H, *CH* Aryl), 8.66 (м, 1H, *CH*, Aryl), 10.18 (с, 1H, *CHO*), 10,74 (уш. с, 1H, *NH*). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 111.5 (*CH* Aryl), 120.1 (*CH* Aryl), 122.3 (*CH* Aryl), 122.7 (*CH* Aryl), 124.2 (*CH* Aryl), 125.4 (*CH* Aryl), 134.0 (*C* Aryl), 138.4 (*CH* Aryl), 144.4 (*CH* Aryl), 149.0 (*C* Aryl), 149.7 (*CH* Aryl), 152.2 (*CH* Aryl), 192.5 (*CHO*).

Синтез

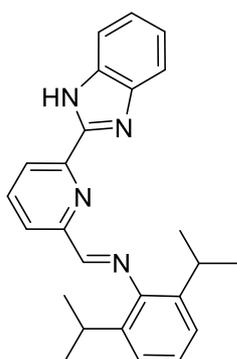
N-(2,6-диизопропилфенил)-1-(6-(1-(этоксиметил)-бензимидазол-2-ил)тиридин-2-ил)метанимина (**10a**).

2,6-Диизопропиланилин (1.10 мл, 5.86 ммоль) и 5 капель уксусной кислоты были последовательно добавлены к раствору **9a** (1.10 г, 3.91 ммоль) в метаноле (25 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в 16 часов. Образовавшуюся суспензию концентрировали в вакууме до приблизительно одной трети от ее первоначального объема и выдерживали в течение ночи при -20 °С. Суспензию фильтровали и промывали холодным метанолом с получением **10a** в виде аналитически чистых бледно-желтых микрокристаллов (1.5 г, выход 87 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.10 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.24 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.05 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.61 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 6.45 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.18 (м, 1H, CH Aryl), 7.25-7.20 (2H, CH Aryl), 7.43-7.35 (2H, CH Aryl), 7.68 (м, 1H, CH Aryl), 7.84 (м, 1H, CH Aryl), 8.08 (м, 1H, CH Aryl), 8.37 (м, 1H, CH Aryl), 8.44 (с, 1H, CHN), 8.61 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 14.8 (CH_2CH_3), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 64.0 (CH_2CH_3), 74.6 ($\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 111.3 (CH Aryl), 119.9 (CH Aryl), 121.3 (CH Aryl), 123.0 (CH Aryl), 123.1 (CH Aryl), 123.9 (CH Aryl), 124.5 (CH Aryl), 126.3 (CH Aryl), 136.9 (C Aryl), 137.3 (C Aryl), 137.8 (CH Aryl), 142.7 (C Aryl), 148.5 (C Aryl), 149.3 (C Aryl), 150.5 (C Aryl), 153.4 (C Aryl), 162.2 (CHN). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$ (440.58): С, 76.33; Н, 7.37; N, 12.72. Найдено: С, 76.42; Н, 7.39; N 12.65.

Синтез

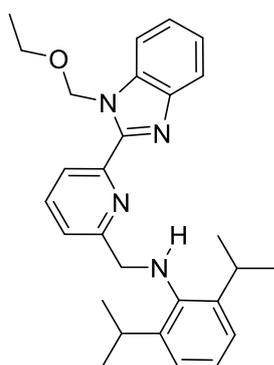
N-(2,6-диизопропилфенил)-1-(6-(1-Н-бензимидазол-2-ил)тиридин-2-ил)метанимина (**10b**).



2,6-Диизопропиланилин (1.0 мл, 5.57 ммоль) и 5 капель уксусной кислоты были последовательно добавлены к раствору **9b** (0.830 г, 3.71 ммоль) в метаноле (25 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в 16 часов. Затем растворитель удаляли в вакууме, получая маслянистое вещество, которое очищали, добавляя петролейный эфир, после этого полученную суспензию фильтровали и промывали холодным петролейным эфиром, получая **10b** в виде аналитически чистых бледно-желтых микрокристаллов (1.18 г, выход 83 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.16 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.96 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.20-7.11 (3H, CH Aryl), 7.29-7.27 (2H, CH Aryl), 7.49 (м, 1H, CH Aryl), 7.80 (м, 1H, CH Aryl), 8.03 (м, 1H, CH Aryl), 8.29 (м, 1H, CH Aryl), 8.35 (с, 1H, CHN), 8.54 (м, 1H, CH Aryl), 11.15 (уш. с, 1H, NH). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 111.7 (CH Aryl), 120.2 (CH Aryl), 122.7 (CH Aryl), 122.9 (CH Aryl), 123.4 (CH Aryl), 123.5 (CH Aryl), 124.3 (CH Aryl), 125.0 (CH Aryl), 134.4 (C Aryl), 137.6 (C Aryl), 138.4 (CH Aryl), 144.9 (C Aryl), 148.7 (C Aryl), 148.9 (C Aryl), 150.7 (C Aryl), 154.2 (C Aryl), 162.8 (CHN). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_4$ (382.50): С, 78.50; Н, 6.85; N, 14.65. Найдено: С, 78.57; Н, 6.92; N 14.59.

*Синтез N-((6-(1-(этоксиметил)бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилина (**11a**, NNN-1).*

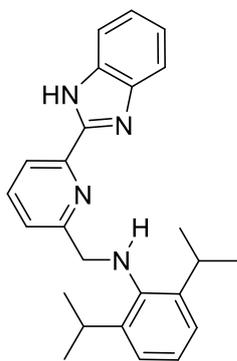


К раствору **10a** (1.00 г, 2.26 ммоль) в смеси метанола (5 мл) и ТГФ (10 мл) при 0 °С были добавлены NaBH_3CN (0.23 г, 3.40 ммоль) и уксусная кислота (0.21 мл, 3.40 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 50 °С в течение 3 часов, затем добавляли насыщенный раствор Na_2CO_3 , после чего реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры. Водный слой экстрагировали этилацетатом (3 × 15

мл), органические слои объединяли и сушили над Na_2SO_4 . Фильтрование, удаление растворителя в вакууме и сушка в вакууме привело к получению неочищенного продукта **11a**, который кристаллизовали из метанола путем выдерживания полученного раствора при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ночи с получением белых кристаллов **11a** (0.91 г, выход 91 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.10 (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.28 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.54 (кв, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 2H, CH_2CH_3), 3.86 (уш. с, 1H, NH), 4.31 (с, 2H, CH_2NH), 6.43 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.19-7.11 (3H, CH Aryl), 7.43-7.35 (2H, CH Aryl), 7.68 (м, 1H, CH Aryl), 7.83 (м, 1H, CH Aryl), 7.85 (м, 1H, CH Aryl), 7.92 (м, 1H, CH Aryl), 8.39 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 14.8 (CH_2CH_3), 24.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57.0 (CH_2NH), 64.0 (CH_2CH_3), 74.5 ($\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 111.2 (CH Aryl), 119.9 (CH Aryl), 122.2 (CH Aryl), 122.8 (CH Aryl), 123.2 (CH Aryl), 123.5 (CH Aryl), 123.7 (CH Aryl), 124.2 (CH Aryl), 136.8 (C Aryl), 137.5 (CH Aryl), 142.8 (C Aryl), 143.1 (C Aryl), 150.1 (C Aryl), 158.5 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$ (442.60): C, 75.98; H, 7.74; N, 12.66. Найдено: C, 76.10; H, 7.81; N 12.62.

Синтез *N*-((6-(1-*H*-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилина (**11b**, NNN-2).

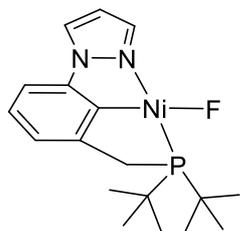


К раствору **10b** (1.18 г, 3.08 ммоль) в смеси метанола (10 мл) и ТГФ (10 мл) при $0\text{ }^\circ\text{C}$ были добавлены NaBH_3CN (0.23 г, 3.40 ммоль) и уксусная кислота (0.21 мл, 3.40 ммоль). Полученный раствор перемешивали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, затем добавляли насыщенный раствор Na_2CO_3 , после чего реакционной смеси давали остыть до комнатной температуры. Водный слой экстрагировали этилацетатом (3×15 мл), органические слои объединяли и сушили над Na_2SO_4 . Фильтрование, удаление растворителя в вакууме и сушка в вакууме привело к получению неочищенного продукта **11b**, который был очищен флэш-хроматографией

(силикагель, петролейный эфир:этилацетат = 50:50) с получением белых кристаллов **11b** (1.15 г, выход 98 %).

ЯМР ^1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.22 (д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.35 (септ, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.97 (уш. с, 1H, NH), 4.27 (с, 2H, CH_2NH), 7.14-7.07 (3H, CH Aryl), 7.31-7.28 (2H, CH Aryl), 7.46 (м, 1H, CH Aryl), 7.53 (м, 1H, CH Aryl), 7.79 (м, 1H, CH Aryl), 7.86 (м, 1H, CH Aryl), 8.30 (м, 1H, CH Aryl), 10.48 (уш. с, 1H, NH). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 56.8 (CH_2NH), 111.5 (CH Aryl), 120.2 (CH Aryl), 120.3 (CH Aryl), 122.8 (CH Aryl), 123.2 (CH Aryl), 123.9 (CH Aryl), 124.1 (CH Aryl), 124.3 (CH Aryl), 134.2 (C Aryl), 138.3 (CH Aryl), 143.0 (C Aryl), 143.4 (C Aryl), 145.0 (C Aryl), 148.1 (C Aryl), 151.1 (C Aryl), 159.6 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (384.52): C, 78.09; H, 7.34; N, 14.57. Найдено: C, 78.15; H, 7.40; N 14.53.

Синтез $[\text{Ni}(\text{PCN})\text{F}]$ (**12**).

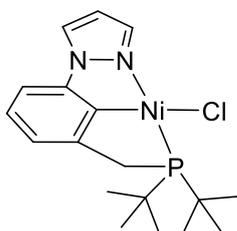


TiF (0.423 г, 1.9 ммоль) был добавлен к раствору $(\text{PCN})\text{NiCl}$ (**13**, 0.150 г, 0.38 ммоль) в метаноле (100 мл). Затем реакционная смесь перемешивалась при кипячении с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения раствор отфильтровывали и растворитель упарили в вакууме. Желтый остаток затем экстрагировали толуолом (3×20 мл) и собранный раствор концентрировали в вакууме, получая продукт в виде желтого твердого вещества (0.122 г, выход 85 %). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в виде желтых иголок медленным испарением раствора комплекса в ТГФ при комнатной температуре. Кристаллографические данные для комплекса **12** приведены в таблице 1.

ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.49 (д, $^3J_{\text{PH}} = 13.4$ Гц, 18H, P- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.10 (д, $^2J_{\text{PH}} = 8.6$ Гц, 2H, Aryl- CH_2 -P), 6.42 (м, 1H, CH Pур), 6.81-6.76 (2H, CH Aryl), 6.95 (м, 1H, CH Aryl), 7.58 (м, 1H, CH Pур), 7.85 (м, 1H, CH Pур). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 29.1 (д, $^2J_{\text{PC}} = 3.2$

Гц, P-C(CH₃)₃), 32.9 (д, ¹J_{PC} = 33.2 Гц, Aryl-CH₂-P), 34.5 (д, ¹J_{PC} = 13.5 Гц, P-C(CH₃)₃), 107.4 (CH Aryl), 108.3 (CH Aryl), 122.0 (д, ³J_{PC} = 16.2 Гц, CH Aryl), 124.6 (CH Aryl), 125.7 (CH Aryl), 138.5 (CH Aryl), 139.6 (CH Aryl), 145.3 (CH Aryl), 152.1 (д, ²J_{PC} = 16.2 Гц, C Aryl-Ni). ЯМР ³¹P{¹H} (121 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 86.1 (д, ²J_{PF} = 128.8 Гц). ЯМР ¹⁹F (376 МГц, ТГФ-d₈, 293 К): δ -374.2. ИК (KBr, см⁻¹): 501 [ν(Ni-F)]. ЭА, рассчитано (%) для C₁₈H₂₆FN₂NiP (379.08): С, 57.03; Н, 6.91; N, 7.39. Найдено: С, 57.23; Н, 7.02; N, 7.45.

Синтез [Ni(PCN)Cl] (**13**).

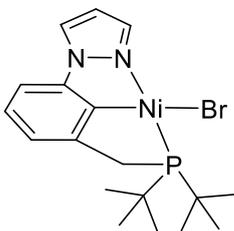


К раствору соединения **3** (0.150 г, 0.49 ммоль) в толуоле (50 мл) были добавлены NEt₃ (0.104 мл, 0.75 ммоль) и безводный NiCl₂ (0.161 г, 0.98 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения раствор фильтровали для удаления образовавшегося осадка (NEt₃H)Cl и упаривали в вакууме, получая желтое твердое вещество, которое промывали пентаном и сушили в вакууме (0.186 г, выход 96 %). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены в виде желтых иголок, медленным испарением раствора комплекса в смеси ТГФ и этанола при 273 К. Кристаллографические данные для комплекса **13** приведены в таблице 1.

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.48 (д, ³J_{PH} = 13.4 Гц, 18H, P-C(CH₃)₃), 3.20 (д, ²J_{PH} = 8.8 Гц, 2H, Aryl-CH₂-P), 6.41 (м, 1H, CH Pyr), 6.86 (д, ²J_{HH} = 7.4 Гц, 2H, CH Aryl), 7.02 (т, ²J_{HH} = 7.4 Гц, 1H, CH Aryl), 7.89–7.86 (2H, CH Pyr). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 29.4 (уш. с, P-C(CH₃)₃), 34.6 (д, ¹J_{PC} = 32.4 Гц, Aryl-CH₂-P), 35.0 (д, ¹J_{PC} = 14.4 Гц, P-C(CH₃)₃), 107.5 (CH Aryl), 108.3 (CH Aryl), 122.0 (д, ³J_{PC} = 16.2 Гц, CH Aryl), 125.1 (CH Aryl), 125.7 (CH Aryl), 139.5 (CH Aryl), 144.8 (CH Aryl), 145.5 (д, ²J_{PC} = 29.9 Гц, C Aryl-CH₂), 151.5 (д, ³J_{PC} = 16.5 Гц, C Aryl-Ni). ЯМР ³¹P{¹H} (161 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 87.3 (с). ЭА, рассчитано (%) для

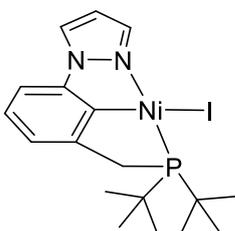
$C_{18}H_{26}ClN_2NiP$ (395.53): C, 54.66; H, 6.63; N, 7.08. Найдено: C, 54.72; H, 6.70; N, 7.10.

Синтез [Ni(PCN)Br] (14).



К раствору соединения **3** (0.150 г, 0.49 ммоль) в толуоле (50 мл) были добавлены NEt_3 (0.103 мл, 0.74 ммоль) и безводный $NiBr_2$ (0.161 г, 0.74 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения раствор фильтровали для удаления образовавшегося осадка $(NEt_3H)Br$ и упаривали в вакууме, получая желтое твердое вещество, которое промывали пентаном и сушили в вакууме (0.210 г, выход 98 %). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены в виде желтых иголок, медленным испарением раствора комплекса в смеси ТГФ и этанола при 273 К. Кристаллографические данные для комплекса **14** приведены в таблице 1.

ЯМР 1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.52 (д, $^3J_{PH} = 13.4$ Гц, 18H, $P-C(CH_3)_3$), 3.25 (д, $^2J_{PH} = 8.8$ Гц, 2H, Aryl- CH_2-P), 6.41 (м, 1H, CH Pyl), 6.86–6.92 (2H, CH Aryl), 7.05 (м, 1H, CH Aryl), 7.90 (м, 1H, CH Pyl), 8.13 (м, 1H, CH Pyl). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (75 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 29.6 (д, $^2J_{PC} = 2.2$ Гц, $P-C(CH_3)_3$), 35.1 (д, $^1J_{PC} = 32.2$ Гц, Aryl- CH_2-P), 35.3 (д, $^1J_{PC} = 14.6$ Гц, $P-C(CH_3)_3$), 107.8 (CH Aryl), 108.4 (CH Aryl), 122.1 (д, $^3J_{PC} = 16.3$ Гц, CH Aryl), 125.3 (CH Aryl), 125.9 (CH Aryl), 141.1 (CH Aryl), 144.8 (CH Aryl), 147.0 (д, $^2J_{PC} = 29.5$ Гц, C Aryl- CH_2), 151.4 (д, $^3J_{PC} = 16.1$ Гц, C Aryl-Ni). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (121 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 88.7 (с). ЭА, рассчитано (%) для $C_{18}H_{26}BrN_2NiP$ (439.98): C, 49.14; H, 5.96; N, 6.37. Найдено: 49.23; H, 6.03; N, 6.39.



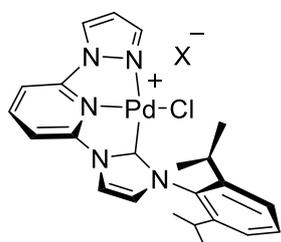
Синтез [Ni(PCN)I] (15).

К раствору соединения **3** (0.150 г, 0,49 ммоль) в толуоле (50 мл) были добавлены NEt_3 (0.104 мл, 0.75 ммоль)

и безводный NiI_2 (0.235 г, 0.75 ммоль). Затем реакционную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 24 часов. После охлаждения раствор фильтровали для удаления образовавшегося осадка $(\text{NEt}_3\text{H})\text{I}$ и упаривали в вакууме, получая желтое твердое вещество, которое промывали пентаном и сушили в вакууме (0.220 г, выход 92 %). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены в виде желтых иголок, медленным испарением раствора комплекса в смеси ТГФ и этанола при 273 К. Кристаллографические данные для комплекса **15** приведены в таблице 1.

ЯМР ^1H (300 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.50 (д, $^3J_{\text{PH}} = 13.4$ Гц, 18H, $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.29 (д, $^2J_{\text{PH}} = 8.8$ Гц, 2H, $\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{P}$), 6.37 (м, 1H, CH Pyr), 6.86 (д, $^2J_{\text{HH}} = 7.6$ Гц, 1H, CH Aryl), 6.93 (д, $^2J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц, 1H, CH Aryl), 7.06 (м, 1H, CH Aryl), 7.92 (м, 1H, CH Pyr), 8.47 (м, 1H, CH Pyr). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 29.9 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц, $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 (д, $^1J_{\text{PC}} = 14.7$ Гц, $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (д, $^1J_{\text{PC}} = 32.1$ Гц, $\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{P}$), 108.2 (CH Aryl), 108.5 (CH Aryl), 122.0 (д, $^3J_{\text{PC}} = 16.1$ Гц, CH Aryl), 125.7 (CH Aryl), 125.9 (CH Aryl), 144.3 (CH Aryl), 144.5 (CH Aryl), 149.7 (д, $^2J_{\text{PC}} = 28.5$ Гц, $\text{C Aryl}-\text{CH}_2$), 150.9 (д, $^3J_{\text{PC}} = 16.1$ Гц, $\text{C Aryl}-\text{Ni}$). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 91.7 (с). ЭА, рассчитано (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{IN}_2\text{NiP}$ (486.98): С, 44.39; Н, 5.38; N, 5.75. Найдено: С, 44.50; Н, 5.42; N, 5.81.

*Синтез $[\text{Pd}(\text{NNC})\text{Cl}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **16a**; $\text{X} = \text{PF}_6$, **16b**; $\text{X} = \text{BF}_4$, **16c**; $\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4$, **16d**).*



Суспензию, содержащую соединение **6** (0.200 г, 0.44 ммоль), Ag_2O (0.512 г, 2.21 ммоль) и активированные молекулярные сита 4 Å (200 мас. %) в дихлорметане (10 мл) перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 18 ч без доступа света. После охлаждения до комнатной температуры суспензию фильтровали через канюлю и раствор сушили в вакууме, получая бледно-коричневый осадок. Остаток повторно растворяли в ацетонитриле (10 мл) и к раствору добавляли $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$

(0.160 г, 0.42 ммоль). Полученную смесь перемешивали при кипячении с обратным холодильником в течение 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры суспензию, содержащую AgCl отфильтровывали и прозрачный раствор подвергали различным способам обработки в зависимости от природы противоиона. Для **16a** раствор концентрировали до 1/3 его начального объема и добавляли большой избыток диэтилового эфира, что приводило к образованию светло-коричневого осадка. Осадок собирали и промывали диэтиловым эфиром, получая аналитически чистый продукт (0.200 г, выход 88 %). Для комплексов **16b-16d** неочищенную смесь **16a** обрабатывали при комнатной температуре эквимольным количеством соли серебра или натрия, содержащей целевой противоион [AgX (X = PF₆, BF₄) или NaX (X = B(C₆H₃Cl₂)₄) (0.42 ммоль)] и перемешивали в течение 5 часов в этих условиях. Затем полученные суспензии отфильтровывали и растворы концентрировали до 1/3 их исходного объема. Добавляли диэтиловый эфир, что приводило к образованию желаемых комплексов **16b-16d** в виде бледно-желтых микрокристаллов. Каждый осадок собирали и промывали диэтиловым эфиром, получая конечный продукт с выходами от 53 до 79 %. Кристаллы **16d**, подходящие для рентгеноструктурного анализа, выращивали путем диффузии слоя диэтилового эфира в концентрированный раствор комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре. Кристаллографические данные для комплекса **16d** приведены в таблице 2.

[Pd(NNC)Cl]Cl (16a).

ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) 1.13 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.25 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.53 (м, 2H, CH(CH₃)₂), 6.99 (м, 1H, CH Pyr), 7.34 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 2H, CH Aryl), 7.53 (т, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 1H, CH Aryl), 7.99 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 8.07 (м, 1H, CH Pyr), 8.23–8.26 (2H, CH Py), 8.72 (м, 1H, CH Py), 8.83 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 9.26 (м, 1H, CH Pyr). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) 23.2 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 28.0 (CH(CH₃)₂), 109.3 (CH Aryl), 109.7 (CH Aryl), 110.9 (CH Aryl), 119.2 (CH Aryl), 123.6 (CH Aryl), 126.4 (CH Aryl),

130.5 (CH Aryl), 133.1 (CH Aryl), 133.2 (CH Aryl), 144.3 (CH Aryl), 144.7 (CH Aryl), 146.2 (CH Aryl), 147.5 (C Aryl), 148.6 (C Aryl), 154.4 (Pd-C). ЭА, рассчитано (%) для $C_{23}H_{25}Cl_2N_5Pd$ (548.80): С, 50.34; Н, 4.59; N, 12.76. Найдено: С, 50.30; Н, 4.57; N 12.80. Выход 88 %.

[Pd(NNC)Cl]PF₆ (16b).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.13 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.25 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.53 (м, 2H, CH(CH₃)₂), 6.99 (м, 1H, CH Pyr), 7.34 (д, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 2H, CH Aryl), 7.53 (т, ³J_{HH} = 7.8 Гц, 1H, CH Aryl), 7.98 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 8.07 (м, 1H, CH Pyr), 8.22–8.25 (2H, CH Py), 8.71 (м, 1H, CH Py), 8.82 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 9.25 (м, 1H, CH Pyr). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) 23.2 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 28.1 (CH(CH₃)₂), 109.3 (CH Aryl), 109.7 (CH Aryl), 110.9 (CH Aryl), 119.2 (CH Aryl), 123.7 (CH Aryl), 126.4 (CH Aryl), 130.5 (CH Aryl), 133.1 (CH Aryl), 133.2 (CH Aryl), 144.3 (CH Aryl), 144.7 (CH Aryl), 146.2 (CH Aryl), 147.6 (C Aryl), 148.6 (C Aryl), 154.4 (Pd-C). ЯМР ³¹P{¹H} (161 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) -144.1 (септ). ЭА, рассчитано (%) для $C_{23}H_{25}ClF_6N_5PPd$ (658.32): С, 41.96; Н, 3.83; N, 10.64. Найдено: С, 42.00; Н, 3.87; N 10.61. Выход 68 %.

[Pd(NNC)Cl]BF₄ (16c).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.10 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.51 (м, 2H, CH(CH₃)₂), 6.97 (м, 1H, CH Pyr), 7.32 (м, 2H, CH Aryl), 7.51 (м, 1H, CH Aryl), 7.97 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 8.06 (м, 1H, CH Pyr), 8.18–8.22 (2H, CH Py), 8.68 (м, 1H, CH Py), 8.79 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 9.22 (м, 1H, CH Pyr). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) 23.3 (CH(CH₃)₂), 24.1 (CH(CH₃)₂), 28.1 (CH(CH₃)₂), 109.3 (CH Aryl), 109.7 (CH Aryl), 110.9 (CH Aryl), 119.2 (CH Aryl), 123.7 (CH Aryl), 126.4 (CH Aryl), 130.5 (CH Aryl), 133.1 (CH Aryl), 133.2 (CH Aryl), 144.3 (CH Aryl), 144.7 (CH Aryl), 146.3 (CH Aryl), 147.6 (C Aryl), 148.6 (C Aryl), 154.4 (Pd-C). ЯМР ¹¹B{¹H} (128 МГц, ДМСО-d₆, 293 К): δ (м.д.) -1.2 (с). ЭА, рассчитано (%) для $C_{23}H_{25}BClF_4N_5Pd$

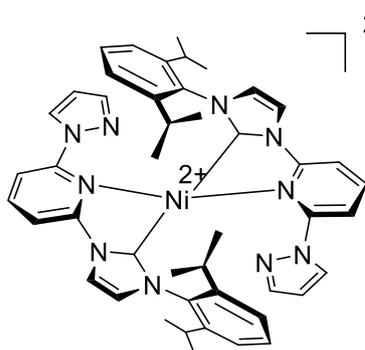
(600.16): С, 46.03; Н, 4.20; N, 11.67. Найдено: С, 46.01; Н, 4.17; N 11.64.

Выход 79 %.



ЯМР 1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) 1.12 (д, $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.25 (д, $^3J_{HH} = 6.8$ Гц, 6H, $CH(CH_3)_2$), 2.52 (м, 2H, $CH(CH_3)_2$), 6.89 (м, 8H, *o*-CH Aryl, $B(C_6H_3Cl_2)_4$), 6.99 (м, 1H, CH Pyr), 7.16 (м, 4H, *p*-CH Aryl, $B(C_6H_3Cl_2)_4$), 7.34 (м, 2H, CH Aryl), 7.53 (м, 1H, CH Aryl), 7.99 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 8.08 (м, 1H, CH Pyr), 8.23–8.26 (2H, CH Py), 8.71 (м, 1H, CH Py), 8.83 (м, 1H, NCHCHN, имидазол), 9.25 (м, 1H, CH Pyr). ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (100 МГц, $DMCO-d_6$, 293 К): δ (м.д.) 23.2 ($CH(CH_3)_2$), 24.1 ($CH(CH_3)_2$), 28.1 ($CH(CH_3)_2$), 109.3 (CH Aryl), 109.7 (CH Aryl), 110.9 (CH Aryl), 119.2 (CH Aryl), 123.1 (CH Aryl), 123.7 (CH Aryl), 126.4 (CH Aryl), 132.5 (CH Aryl и C $B(C_6H_3Cl_2)_4$), 133.1 (CH Aryl), 133.2 (CH Aryl), 144.3 (CH Aryl), 144.7 (CH Aryl), 146.3 (CH Aryl), 147.6 (C Aryl), 148.6 (C Aryl), 154.4 (Pd-C), 165.2 (C, $^1J_{BC} = 49$ Гц, $B(C_6H_3Cl_2)_4$). ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ (128 МГц, $DMCO-d_6$, 293 К): δ (м.д.) -7.2 (с). ЭА, рассчитано (%) для $C_{47}H_{39}BCl_9N_5Pd$ (1110.16): С, 50.85; Н, 3.54; N, 6.31. Найдено: С, 50.87; Н, 3.57; N 6.29. Выход 68 %.

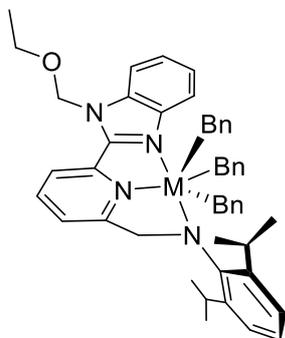
Синтез $[Ni(NNC)_2]^{2+}$ (**17**).



Препаративный электролиз проводили в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств рабочим объемом 40 мл. В качестве катода использовалась платина (площадь рабочей поверхности 50 см^2), анод – никелевый стержень. Раствор для электролиза получали растворением имидазолиевой соли **6** (0.100 г, 0.221 ммоль) в ацетонитриле (30 мл). После этого через электролит пропускали постоянный ток силой 50 мА (плотность тока 1 мА/см^2) в течение 15 мин при комнатной температуре при постоянном перемешивании раствора. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета рабочего раствора от желтого до коричневого. Образование продукта **17** фиксировали с помощью ESI-MS.

Образцы для исследований растворов методом масс-спектрометрии ESI готовились отбором 1 мл рабочего раствора в противотоке азота. ESI-MS: 400.2 (m/z).

Синтез [M(NNN-1)(Bn)₃] (M=Zr, 18a; Hf, 19a).



Раствор **17a** (0.050 г, 0.11 ммоль) в бензоле (2 мл) был добавлен по каплям к раствору M(Bn)₄ (M = Zr, Hf) (0.11 ммоль) в бензоле (2 мл). Полученный темно-красный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, затем растворитель удаляли в вакууме, получая темно-красное твердое вещество. Вещество промывали пентаном (3 × 5 мл) и сушили в вакууме, получая продукт в виде темно-красного твердого вещества (**18a**: 0.080 г, выход 90 %; **19a**: 0.086 г, выход 88 %). Кристаллы **18a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из концентрированного раствора в смеси толуол/пентан при -30 °С. Кристаллографические данные для комплекса **18a** приведены в таблице 2.

[Zr(NNN-1)(Bn)₃] (18a).

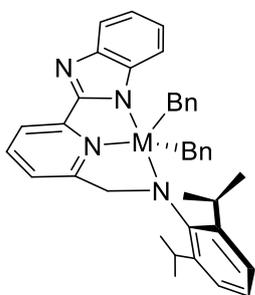
ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.29 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.43 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.56 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.73-1.71 (м, 4H, ZrCHHPh), 2.78 (д, ²J_{HH} = 8.4 Гц, 2H, ZrCHHPh), 3.67 (кв, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 2H, CH₂CH₃), 3.52 (септ, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, CH(CH₃)₂), 5.14 (с, 2H, NCH₂OCH₂CH₃), 5.20 (с, 2H, CH₂N), 5.47 (м, 4H, *o*-Ph), 6.20-6.10 (м, 6H, *m*-Ph, *p*-Ph), 6.56 (м, 1H, CH Aryl), 6.83 (м, 6H, *o*-Ph), 6.93 (м, 1H, *p*-Ph), 7.24-7.19 (3H, CH Aryl, *m*-Ph), 7.38-7.28 (5H, CH Aryl), 7.52-7.51 (2H, CH Aryl), 7.60 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 14.5 (CH₂CH₃), 24.1 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 27.5 (CH(CH₃)₂), 63.5 (CH₂Ph), 65.2 (CH₂CH₃), 68.4 (CH₂N), 73.4 (NCH₂OCH₂CH₃), 73.7 (CH₂Ph), 109.7 (CH Aryl), 117.5 (CH Aryl), 119.3 (CH Aryl), 119.5 (CH Aryl), 119.7 (CH Aryl), 119.9 (CH Aryl), 122.5 (CH Aryl), 124.3 (CH Aryl), 124.6 (CH Aryl), 125.6 (CH Aryl), 125.8 (CH Aryl), 126.1 (CH Aryl), 126.8 (CH Aryl), 128.3 (CH

Aryl), 136.2 (C Aryl), 137.5 (C Aryl), 138.4 (CH Aryl), 143.0 (C Aryl), 145.8 (C Aryl), 146.4 (C Aryl), 147.0 (C Aryl), 147.9 (C Aryl), 152.3 (C Aryl), 163.1 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₄₉H₅₄N₄OZr (806.20): C, 73.00; H, 6.75; N, 6.95. Найдено: C, 73.12; H, 6.80; N 6.93.

[Hf(NNN-1)(Bn)₃] (19a).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.28 (т, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 3H, CH₂CH₃), 1.46-1.40 (10H, CH(CH₃)₂, ZrCHHPh), 1.55 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.39 (д, ²J_{HH} = 9.1 Гц, 2H, ZrCHHPh), 3.66 (кв, ³J_{HH} = 7.0 Гц, 2H, CH₂CH₃), 4.53 (септ, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, CH(CH₃)₂), 5.14 (с, 2H, NCH₂OCH₂CH₃), 5.37 (с, 2H, CH₂N), 5.44 (м, 4H, *o*-Ph), 6.08 (м, 2H, *p*-Ph), 6.20 (м, 4H, *m*-Ph, *p*-Ph), 6.43(м, 1H, CH Aryl), 6.83 (м, 2H, *o*-Ph), 6.89 (м, 1H, *p*-Ph), 7.35-7.19 (8H, CH Aryl, *m*-Ph), 7.52-7.49 (2H, CH Aryl), 7.62 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 14.5 (CH₂CH₃), 24.1 (CH(CH₃)₂), 26.8 (CH(CH₃)₂), 27.3 (CH(CH₃)₂), 65.2 (CH₂CH₃), 68.0 (CH₂Ph), 68.3 (CH₂N), 73.3 (NCH₂OCH₂CH₃), 80.9 (CH₂Ph), 109.7 (CH Aryl), 117.8 (CH Aryl), 119.5 (CH Aryl), 119.7 (CH Aryl), 120.3 (CH Aryl), 123.0 (CH Aryl), 124.2 (CH Aryl), 124.8 (CH Aryl), 125.5 (CH Aryl), 125.8 (CH Aryl), 125.9 (CH Aryl), 127.0 (CH Aryl), 128.1 (CH Aryl), 136.3 (C Aryl), 136.9 (C Aryl), 138.7 (CH Aryl), 142.9 (C Aryl), 146.2 (C Aryl), 147.1 (C Aryl), 147.8 (C Aryl), 148.2 (C Aryl), 152.8 (C Aryl), 163.8 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₄₉H₅₄N₄OHf (893.47): C, 65.87; H, 6.09; N, 6.27. Найдено: C, 66.12; H, 6.20; N 6.20.

Синтез [M(NNN-2)(Bn)₂] (M=Zr, 18b; Hf, 19b).



Раствор **17b** (0.100 г, 0.26 ммоль) в ТГФ (5 мл) был добавлен по каплям к раствору M(Bn)₄ (M = Zr, Hf) (0.27 ммоль) в ТГФ (5 мл). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, затем растворитель удаляли в вакууме, получая желто-оранжевое твердое вещество. Вещество промывали пентаном (3 × 5 мл) и сушили в вакууме, получая продукт в виде желто-оранжевого твердого вещества (**18b**: 0.136 г, выход 80 %; **19b**: 0.170 г, выход 88 %). Кристаллы **18b**, пригодные

для рентгеноструктурного анализа, были получены из концентрированного раствора в смеси ТГФ/пентан при -30 °С. Кристаллографические данные для комплекса **18b** приведены в таблице 2.

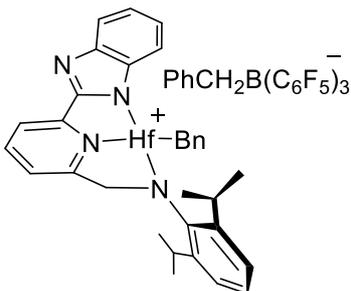
[Zr(NNN-2)(Bn)₂] (18b).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.16 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 1.24 (д, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 6H, CH(CH₃)₂), 2.10 (д, ²J_{HH} = 11.0 Гц, 2H, ZrCHHPh), 2.50 (д, ²J_{HH} = 11.0 Гц, 2H, ZrCHHPh), 3.51 (септ, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, CH(CH₃)₂), 4.77 (с, 2H, CH₂N), 6.39 (м, 4H, *o*-Ph), 6.69 (м, 2H, *p*-Ph), 6.85 (м, 4H, *m*-Ph), 7.34-7.19 (6H, CH Aryl), 7.74 (м, 2H, CH Aryl), 7.85 (м, 1H, CH Aryl), 7.97 (м, 1H, CH Aryl). ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 23.1 (CH(CH₃)₂), 27.5 (CH(CH₃)₂), 28.5 (CH(CH₃)₂), 66.5 (CH₂N), 71.3 (CH₂Ph), 115.9 (CH Aryl), 118.3 (CH Aryl), 119.5 (CH Aryl), 119.8 (CH Aryl), 122.3 (CH Aryl), 123.6 (CH Aryl), 124.9 (CH Aryl), 139.5 (C Aryl), 141.5 (CH Aryl), 143.4 (C Aryl), 146.5 (C Aryl), 146.8 (C Aryl), 147.1 (C Aryl), 151.5 (C Aryl), 160.3 (C Aryl), 163.9 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₃₉H₄₀N₄Zr (655.99): С, 71.41; Н, 6.15; N, 8.54. Найдено: С, 71.45; Н, 6.18; N 8.52.

[Hf(NNN-2)(Bn)₂] (19b).

ЯМР ¹H (400 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 1.24 (м, 12H, CH(CH₃)₂), 1.93 (д, ²J_{HH} = 11.0 Гц, 2H, HfCHHPh), 2.33 (д, ²J_{HH} = 11.0 Гц, 2H, HfCHHPh), 3.75 (септ, ³J_{HH} = 6.8 Гц, 2H, CH(CH₃)₂), 5.10 (с, 2H, CH₂N), 6.22 (м, 4H, *o*-Ph), 6.53 (м, 2H, *p*-Ph), 6.75 (м, 4H, *m*-Ph), 7.37-7.21 (6H, CH Aryl), 7.65 (м, 1H, CH Aryl), 7.81-7.74 (3H, CH Aryl) ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, CD₂Cl₂, 293 К): δ (м.д.) 23.3 (CH(CH₃)₂), 26.9 (CH(CH₃)₂), 27.6 (CH(CH₃)₂), 66.5 (CH₂N), 81.8 (CH₂Ph), 115.0 (CH Aryl), 117.8 (CH Aryl), 119.2 (CH Aryl), 119.4 (CH Aryl), 121.6 (CH Aryl), 123.3 (CH Aryl), 123.4 (CH Aryl), 124.6 (CH Aryl), 126.5 (CH Aryl), 126.7 (CH Aryl), 127.7 (CH Aryl), 141.5 (CH Aryl), 142.5 (C Aryl), 143.3 (C Aryl), 145.7 (C Aryl), 146.7 (C Aryl), 146.9 (C Aryl), 151.0 (C Aryl), 160.3 (C Aryl), 163.3 (C Aryl). ЭА, рассчитано (%) для C₃₉H₄₀N₄Hf (743.25): С, 63.02; Н, 5.42; N, 7.54. Найдено: С, 63.11; Н, 5.45; N 7.52.

Синтез $[Hf(NNN-2)(Bn)][PhCH_2B(C_6F_5)_3]$ (**19b***).



К раствору **19b** (0.020 г, 0,027 ммоль) в CD_2Cl_2 (0.4 мл) добавили ТГФ-d8 (3 мкл, 0.04 ммоль) с последующим добавлением $B(C_6F_5)_3$ (0.014 г, 0.027 ммоль) в CD_2Cl_2 (0.3 мл). Добавление кислоты Льюиса вызывает быстрое изменение цвета раствора от желтоватого до оранжевого. Конечная смесь была незамедлительно охарактеризована с помощью 1H , ^{19}F и ^{11}B ЯМР-спектроскопии ввиду ее быстрого разложения.

ЯМР 1H (400 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К, выборочно): δ (м.д.) 0.59 (д, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 3H, $CH(CH_3)_2$), 0.98 (д, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.36 (д, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.58 (д, $^3J_{HH} = 6.5$ Гц, 3H, $CH(CH_3)_2$), 2.44-2.34 (2H, $HfCHHPh$), 2.65 (д, $^2J_{HH} = 11.8$ Гц, 1H, $HfCHHPh$), 3.92 (уш. с, 2H, $PhCH_2B(C_6F_5)_3$), 4.20 (м, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4.58 (д, $^2J_{HH} = 20.5$ Гц, 1H, $CHHN$), 5.31 (м, 1H, $CHHN$). ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ (376.3 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) -131.1 (д, $^3J_{FF} = 20.7$ Гц, F_o C_6F_5), -164.6 (т, $^3J_{FF} = 20.8$ Гц, F_p C_6F_5), -167.5 (т, $^3J_{FF} = 19.0$ Гц, F_m C_6F_5). ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ (96.2 МГц, CD_2Cl_2 , 293 К): δ (м.д.) -12.5 (уш. с, $[PhCH_2B(C_6F_5)_3]^-$).

Таблица 1 – Кристаллографические данные для комплексов **12-15**.

	12·H₂O	13	14	15
CCDC номер	1868355	1868356	1868357	1868358
Формула	C ₁₈ H ₂₈ FN ₂ NiOP	C ₁₈ H ₂₆ ClN ₂ NiP	C ₁₈ H ₂₆ BrN ₂ NiP	C ₁₈ H ₂₆ IN ₂ NiP
Молек. вес	397.10	395.54	440.00	486.99
Температура [K]	100(2)	100(2)	150(2)	100(2)
Крист. система	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	16.001(4)	7.227(5)	7.323(3)	7.503(2)
<i>b</i> [Å]	7.834(18)	11.137(5)	11.064(8)	23.001(6)
<i>c</i> [Å]	16.745(5)	11.461(5)	11.597(9)	11.074(3)
α [°]	90	81.712(5)	82.560(6)	90
β [°]	116.551(3)	83.352(5)	83.246(5)	95.603(3)
γ [°]	90	85.775(5)	85.250(5)	90
<i>V</i> [Å ³]	1877.6(9)	905.2(8)	923.1(11)	1902.0(9)
Z, D _c [г см ⁻³]	4, 1.405	2, 1.451	2, 1.583	4, 1.701
<i>F</i> (000)	840	416	452	976
Размер крист. [мм]	0.01 × 0.01 × 0.02	0.01 × 0.01 × 0.07	0.02 × 0.02 × 0.05	0.02 × 0.03 × 0.05
θ интервал [°]	5.139 ÷ 61.891	4.018 ÷ 72.292	4.319 ÷ 29.476	4.447 ÷ 72.183
Кол-во отражений	8595	9627	8164	10457
Независ. отражений	2866	3472	4188	3599
GOF в <i>F</i> ²	1.029	1.040	1.177	1.108
Данные/ ограничения /параметры	2866 / 0 / 229	3472 / 0 / 214	4188 / 0 / 214	3599 / 0 / 202
Конечные <i>R</i> индексы [I>2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0367 w <i>R</i> ₂ = 0.0841	<i>R</i> ₁ = 0.0597 w <i>R</i> ₂ = 0.1448	<i>R</i> ₁ = 0.0546 w <i>R</i> ₂ = 0.1349	<i>R</i> ₁ = 0.0661 w <i>R</i> ₂ = 0.1723
<i>R</i> индексы (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0506 w <i>R</i> ₂ = 0.0912	<i>R</i> ₁ = 0.0941 w <i>R</i> ₂ = 0.1696	<i>R</i> ₁ = 0.0670 w <i>R</i> ₂ = 0.1410	<i>R</i> ₁ = 0.0975, w <i>R</i> ₂ = 0.2335
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.352, -0.232	0.660, -0.767	1.083, -0.783	2.502, -1.837

Таблица 2 – Кристаллографические данные для комплексов **16d**, **18a**, **18b**.

	16d	18a·C₄H₈O	18b·C₇H₈
CCDC номер	1528509	1815832	1815831
Формула	C ₄₇ H ₃₇ BCl ₉ N ₃ Pd	C ₄₇ H ₅₆ N ₄ O ₂ Zr	C ₅₆ H ₆₁ N ₄ OZr
Молек. вес	1108.07	800.17	897.30
Температура [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Крист. система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.339(17)	12.375(15)	11.066(4)
<i>b</i> [Å]	16.456(2)	17.043(2)	33.830(7)
<i>c</i> [Å]	30.656(5)	19.180(2)	12.968(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	93.858(17)	94.436(11)	100.740(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4701(13)	4033(8)	4770(2)
Z, D _c [г см ⁻³]	4, 1.566	4, 1.318	4, 1.250
<i>F</i> (000)	2232	1688	1892
Размер крист. [мм]	0.01 x 0.01 x 0.015	0.01 × 0.01 × 0.02	0.01 × 0.01 × 0.02
θ интервал [°]	3.946 ÷ 70.906	4.423 ÷ 62.075	4.271 ÷ 55.80
Кол-во отражений	41377	21221	17688
Независ. отражений	8733	6208	5990
GOF в <i>F</i> ²	1.046	1.225	1.030
Данные/ограничения/параметры	8733 / 0 / 572	6208 / 0 / 491	5990 / 0 / 565
Конечные <i>R</i> индексы [I>2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0475 w <i>R</i> ₂ =0.1068	<i>R</i> ₁ =0.0565 w <i>R</i> ₂ = 0.1264	<i>R</i> ₁ =0.0500 w <i>R</i> ₂ = 0.1131
<i>R</i> индексы (по всем параметрам)	<i>R</i> ₁ = 0.0795 w <i>R</i> ₂ = 0.1264	<i>R</i> ₁ =0.0871 w <i>R</i> ₂ = 0.1603	<i>R</i> ₁ =0.0885, w <i>R</i> ₂ = 0.1322
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ [e Å ⁻³]	0.585, -0.751	0.747, -0.636	0.469, -0.646

Таблица 3 – Потенциалы пиков* на ЦВА- кривых соединений, **6, 12-15**.

Соединение	Пики восстановления <i>E</i> , В		Пики окисления <i>E</i> , В	
(PCN)NiF (12)	C ₁	0.52	A ₁	0.46
			A ₂	0.63
			A ₃	0.88
(PCN)NiCl (13)	C ₁	-2.13	A ₁	-1.64
	C ₂	0.63	A ₂	0.76
			A ₃	1.32
(PCN)NiBr (14)	C ₁	-1.98	A ₁	-1.56
	C ₂	0.71	A ₂	0.84
			A ₃	1.28
(PCN)NiI (15)	C ₁	-1.70	A ₁	0.21
	C ₂	0.51	A ₂	0.64
NNC (6)	C ₁	-2.03	A ₁	0.49
	C ₂	0.74	A ₂	0.95

*ЦВА регистрировали без IR-компенсации

Таблица 4 – Данные ЭПР-спектров комплексов никеля **12-15**.

Комплекс	<i>E</i> _{0.5} , В	Ширина линии основного сигнала, G	g-фактор основного сигнала	Ширина линии второго сигнала, G	g-фактор второго сигнала
(PCN)NiF (12)	1.5	62	2.188	н.о.*	н.о.*
(PCN)NiCl (13)	0.8	60	2.177	75	2.24
(PCN)NiBr (14)	0.8	27; 31; 39; 48	2.150	75	2.24
(PCN)NiI (15)	0.5	62	2.188	н.о.*	н.о.*

*Не обнаружено

2.4 Каталитические испытания

Олигомеризация этилена.

Навеску прекатализатора (5 мкмоль комплекса **12**, **13**, **14** или **15**) вакуумировали в реакторе из нержавеющей стали объемом 100 мл. После этого в инертной атмосфере в реактор добавляли 30 мл толуола, и перемешивали смесь в течение 10 минут. К полученному раствору добавляли метилалюмоксан (ММАО-12, 2 ммоль, Al/Ni=400) в толуоле. После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 10 минут, в реакторе создавали давление этилена (14 атм, 3.86 г, 13 ммоль) и оставляли реакционную смесь при перемешивании под давлением в течение 35 мин. После этого охлаждали автоклав до -10°C , сбрасывали давление этилена и добавляли в реакционную смесь 0.5 мл 5%-ного раствора HCl в метаноле. Анализ полученных продуктов олигомеризации в реакционной смеси осуществляли методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией. Конверсию этилена рассчитывали на основании массы этилена, вступившего в реакцию (по приросту массы автоклава в ходе каталитического процесса и на основе газовой хроматографии реакционной смеси с внутренним стандартом), а постоянную Шульца–Флори (α) определяли на основании среднего мольного соотношения C₆, C₈ и C₁₀ фракций полученных олефинов.

Реакция Сузуки-Мияура.

Выбранный катализатор (**16a-d**) добавляли к раствору арилгалогенида (1.0 ммоль), фенилбороновой кислоты (РВА, 1.5 ммоль) и Cs₂CO₃ (2.0 ммоль) в 5 мл растворителя (DMF/H₂O v./v = 10:1). Полученную смесь перемешивали и нагревали до желаемой температуры (таблица 7, раздел 3.2.2), используя предварительно нагретую масляную баню. Ход реакции контролировали путем отбора проб смеси в фиксированное время и анализа ее методом ГХ-МС. Реакцию останавливали быстрым охлаждением смеси до

комнатной температуры путем добавления 15 мл холодной воды. Для количественной оценки производного дифенила, полученного в процессе, неочищенную смесь обрабатывали фиксированным количеством флуорена ($C_{13}H_{10}$) в качестве внутреннего стандарта для анализа ГХ-МС. Затем неочищенную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (3×15 мл) и собранные органические экстракты сушили над Na_2SO_4 . Удаление растворителя при пониженном давлении давало неочищенный продукт, который очищали флэш-хроматографией на силикагеле с получением чистого дифенильного производного. Выходы представлены как средние значения по крайней мере двух отдельных экспериментов.

Тандемное восстановление углекислого газа.

В реактор из нержавеющей стали объемом 20 мл, снабженный тефлоновой камерой и магнитной мешалкой, загружали в инертной атмосфере раствор прекатализатора (**18a**, **18b**, **19b**; 8 мкмоль) в толуоле (1.5 мл). Реактор герметизировали, затем шприцом последовательно добавляли $B(C_6F_5)_3$ (1.1 экв. или 1.5 экв. по отношению к комплексу) в 1 мл толуола и гидросилан (3.40 ммоль для $PhMe_2SiH$, Et_2MeSiH и Et_3SiH или 1.13 ммоль для $PhSiH_3$) без растворителя. Полученную смесь перемешивали в течение 2 минут. Затем система была подвергнута трем последовательным циклам вакуумирования/заполнения углекислым газом (CO_2), после чего система была заполнена углекислым газом (1 атм, ~20 мл, ~0.83 ммоль). Затем конечную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение определенного времени (таблица 8, раздел 3.3.3). После этого реактор открывали и его содержимое переносили в стеклянную колбу. Состав каждой смеси и относительные молярные доли всех соединений исследовали с помощью ГХ-МС анализа. После чего все летучие вещества удаляли в вакууме, остатки в реакциях с гидросиланами $PhMe_2SiH$, Et_2MeSiH и Et_3SiH были подвергнуты дистилляции с использованием системы дистилляции от колбы к колбе (Kugelrohr) с получением $(R_3SiO)_2CH_2$ и/или $(R_3Si)_2O$ в виде

неразделимых бесцветных масел, которые были проанализированы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии в C_6D_6 . Для реакций с PhSiH_3 получали кремнийорганические соединения общей формулы $(\text{PhSiO}_{1,5})_n$ в виде вязкого белого масла, которое тщательно промывали пентаном и сушили в вакууме до постоянного веса. TON и TOF измеряли экспериментально по выделенным побочным продуктам (силоксанам) и выражали условно в виде прореагировавших связей Si-H на ммоль катализатора (TON) в час (TOF).

Глава III. Обсуждение результатов

Разработка новых несимметричных пинцерных лигандных систем для синтеза комплексов переходных металлов, а именно никеля, палладия, циркония и гафния; а также исследование их структурных особенностей и каталитической активности в различных процессах находится в центре внимания современной металлоорганической химии. Такие системы обладают гемилабильностью, что приводит к образованию вакантного координационного места в металлическом центре, обеспечивая эффективную координацию, активацию и трансформацию молекул субстрата в условиях гомогенного катализа. Благодаря способности образовывать прочное связывание с металлом, а также возможности легкой настройки стерических и электронных свойств, хелатные фосфор- и азотсодержащие лиганды, а также лиганды, содержащие ННС-фрагменты дают многообещающие возможности для синтеза и выделения высокорекреационноспособных производных переходным металлов.

Исходя из анализа литературных данных, мы нацелились на синтез трех лигандных систем, содержащих различные донорные группы: PCN, NNC и NNN, где PCN = 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1H-пиразол, NNC = 3-(6-(1H-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1H-имидазол-2-ил, NNN = N-((6-(1-(этоксиметил)бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин и N-((6-(1-H-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин. Подобные системы известны в литературе своей способностью к образованию высокорекреационноспособных производных переходным металлов. Так, модификация литературных аналогов используя различные N-донорные группы (пиразолильную, пиридиновую, бензимидазольную) позволило привести к получению высокоэффективных металлоорганических каталитических систем для различных процессов,

включая олиго- или полимеризацию ненасыщенных углеводородов, реакции кросс-сочетания и некоторые другие.

3.1 Синтез и структура несимметричных пинцерных лигандов

3.1.1 PCN лиганд

Как было отмечено в литературном обзоре, пинцерные фосфор- и азотсодержащие системы типа PCN привлекают большое внимание, так как комплексы переходных металлов, полученные на их основе, способны сочетать в себе одновременно качества нескольких симметричных систем и проявлять свойства, не характерные для их симметричных аналогов (NCN и PCP комплексов). Таким образом, развивая тему PCN пинцерных лигандных систем, было решено модифицировать PCN лиганд с дитретбутилфосфиновым и диметиламинным фрагментами, применяемого для синтеза комплексов никеля **PCN-1** и **PCN-3** (из схемы 11), используя в качестве N-донора пиразолильную группу, являющуюся более слабым сигма-донором.

Схема 15 демонстрирует путь синтеза, используемый для получения пинцерного лиганда **3** с довольно хорошими выходами, согласно литературной методике [160], исходя из коммерчески доступного (3-бромфенил)метанола. Бромидную группу заменили на пиразолильную под действием йодида меди, карбоната калия и микроволнового облучения (250 Вт) в *N*-метилпирролидиноне (реакция i). Фосфиновую группу вводили путем превращения гидроксильной группы в более хорошо уходящую группу (реакция ii, бромирование) с последующим нуклеофильным замещением вводя фосфиновую группу (реакция iii) в качестве конечной стадии синтеза. Пинцерный лиганд **3** был выделен в виде аналитически чистого и чувствительного к воздуху белого твердого вещества с суммарным выходом 48%. Все физико-химические параметры соединения **3**, включая ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектры, находятся в соответствии с литературными данными [160].

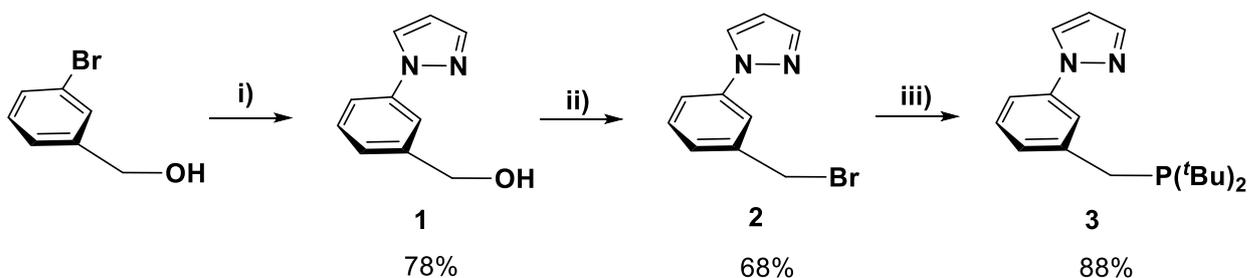


Схема 15 – Синтез пинцера PCN лиганда **3**. Условия реакций:

- (i) пиразол, CuI, K₂CO₃, микроволновое облучение, NMP, 210 °С, 5 ч, 250 Вт;
 (ii) Br₃CCO₂Et, PPh₃, CH₂Cl₂, к.т., 0.5 ч; (iii) (tBu)₂PH, ацетон, 56 °С, 12 ч.

3.1.2 NNC лиганд

Уникальные свойства *N*-гетероциклических карбенов (NHC): их изолобальное сходство с фосфинами, низкая токсичность, сильно выраженные σ-донорные свойства и легко настраиваемые, варьируя заместители при азоте, электронные и стерические эффекты делают их незаменимыми лигандами в координационной химии. Комплексы переходных металлов, содержащие NHC играют все более важную роль в области материалов, медицины, и особенно в области катализа [17–19]. Также, проведенный литературный анализ позволил заключить, что введение NHC группы в структуру пинцера комплексов переходных металлов (в частности палладия) приводит к образованию высокоэффективных катализаторов процесса кросс-сочетания Сузуки-Мияура [148].

Исходя из этого нами был получен несимметричный пинцера пиразолил пиридинный NNC лиганд (**6**), содержащий имидазолиевый фрагмент в качестве прекурсора *N*-гетероциклического карбена (Схема 16). На первой стадии синтеза (i) было проведено монозамещение 2,6-дибромпиридина пиразолом под действием основания (tBuOK) в 1,4-диоксане с получением производного **4** [200]. Замещенный 2,6-диизопропилфенильной группой имидазол **5** был получен обработкой диизопропиланилина аммиаком и глиоксалем в метаноле [201].

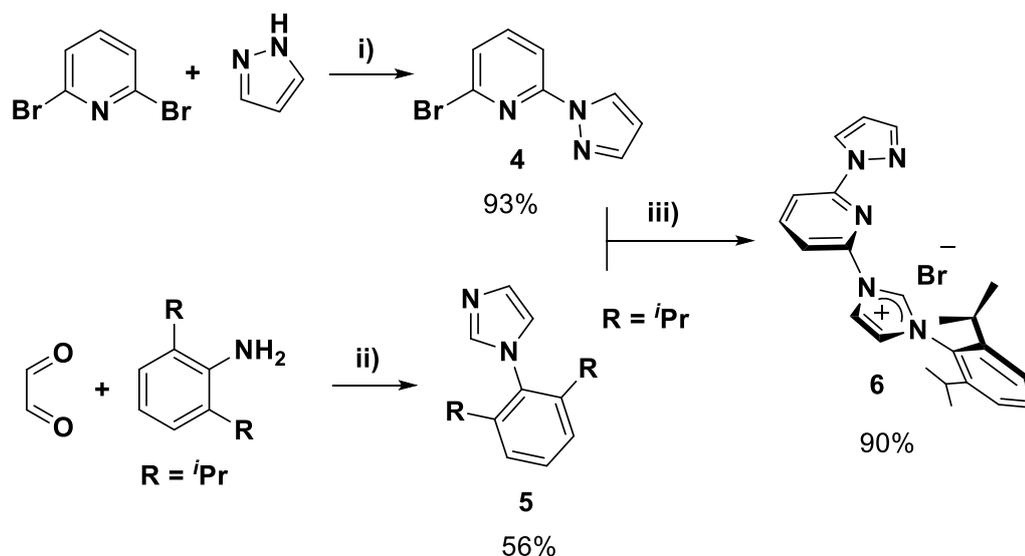


Схема 16 – Синтез пинцера NNC лиганда **6**. Условия реакций:

- i) t BuOK, 1,4-диоксан, reflux, 48 ч; ii) H_2CO 35% в H_2O , NH_3 25% в H_2O , MeOH, 70 °C; iii) 190 °C, без растворителя, 7 дней.

Соединений **4** и **5** были выделены в виде белых кристаллических твердых веществ после хроматографической очистки с довольно хорошими выходами. Соединения **4** и **5** являются ключевыми строительными блоками для получения NNC лиганда **6**. Кватернизацию N-замещенного имидазола **5** проводили путем его плавления с бромпиридином **4** при 190 °C в запаянной ампуле в инертной атмосфере азота [202] и выдерживания системы без перемешивания в этих условиях в течение нескольких дней. Затем реакционную смесь растворяли в дихлорметане, из которого при добавлении большого избытка диэтилового эфира соль имидазолия **6** осаждается в виде светло-коричневых микрокристаллов с хорошим выходом (90%).

На спектре ЯМР ^1H соединения **6** наблюдается типичный сигнал имидазолиевого протона (δ_{H} более 11 м.д.), а соответствующий ему типичный сигнал для углерода (δ_{C} около 151 м.д.) также наблюдается на спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Также наблюдается появление двух хорошо разделенных сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, приписываемых парам диастереотопных метильных групп изопротильного фрагмента.

Структура имидазолиевой соли **6** в кристалле представлена на рисунке 22. Соединение **6** кристаллизуется в пространственной группе P-1 с двумя молекулами на элементарную ячейку. Стоит отметить короткие контакты C–H···Br с участием пиразольного фрагмента и атома брома [$d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3.81 \text{ \AA}$] и имидазолиевого фрагмента с бромом [$d(\text{C}\cdots\text{Br}) = 3.50 \text{ \AA}$].

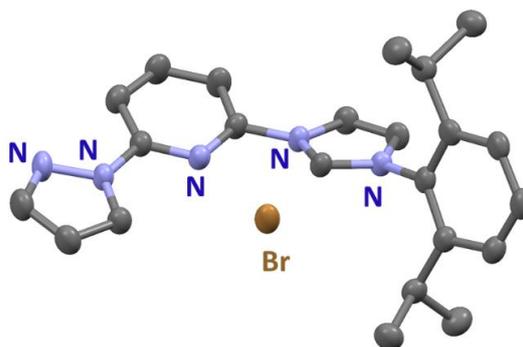


Рисунок 22 – Структура соединения **6** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены.

3.1.3 NNN лиганды

Исходя из анализа литературных данных, можно заключить, что несимметричные пинцрные системы, содержащие N-донорные группы приводят к получению высокореакционноспособных производных переходных металлов. Исходя из этого, нашей целью стало модифицировать литературный NNC лиганд (из рисунка 21) бензимидазольной группой для получения тридентатного бензимидазол-аминопиридильного NNN лиганда (**11b**).

Схема 17 демонстрирует путь синтеза, используемый для получения пинцрных бензоимидазольного и N-этоксиметилбензоимидазолзамещенного аминопиридиновых лигандов **11a** и **11b** с довольно хорошими выходами. Исходные 1-(этоксиметил)бензимидазол (**7**) и 2-бром-6-(1,3-диоксолан-2-ил)пиридин были получены в граммовых количествах по литературным методикам [199,203] и выделены в виде аналитически чистых соединений после хроматографической очистки. Из них получено соединение **8**

посредством катализируемой комплексом палладия реакции кросс-сочетания в присутствии безводного $ZnCl_2$ в качестве транс-металлирующего агента (реакция i, выход 93%). Для селективного снятия кислотолабильных ацетальной и N-этоксиметильной защитных групп применяли две различные методики. Снятие защитной группы с формильной группы достигается обработкой соединения **8** избытком трифторуксусной кислоты с получением соединения **9a** (реакция ii). Напротив, обработка более сильной соляной кислотой привела к полному удалению обеих защитных групп (**9b**) (реакция iii). После нейтрализации реакционных смесей соединения **9a** и **9b** выделяли в виде микрокристаллических белых веществ и использовали для последующих стадий реакции.

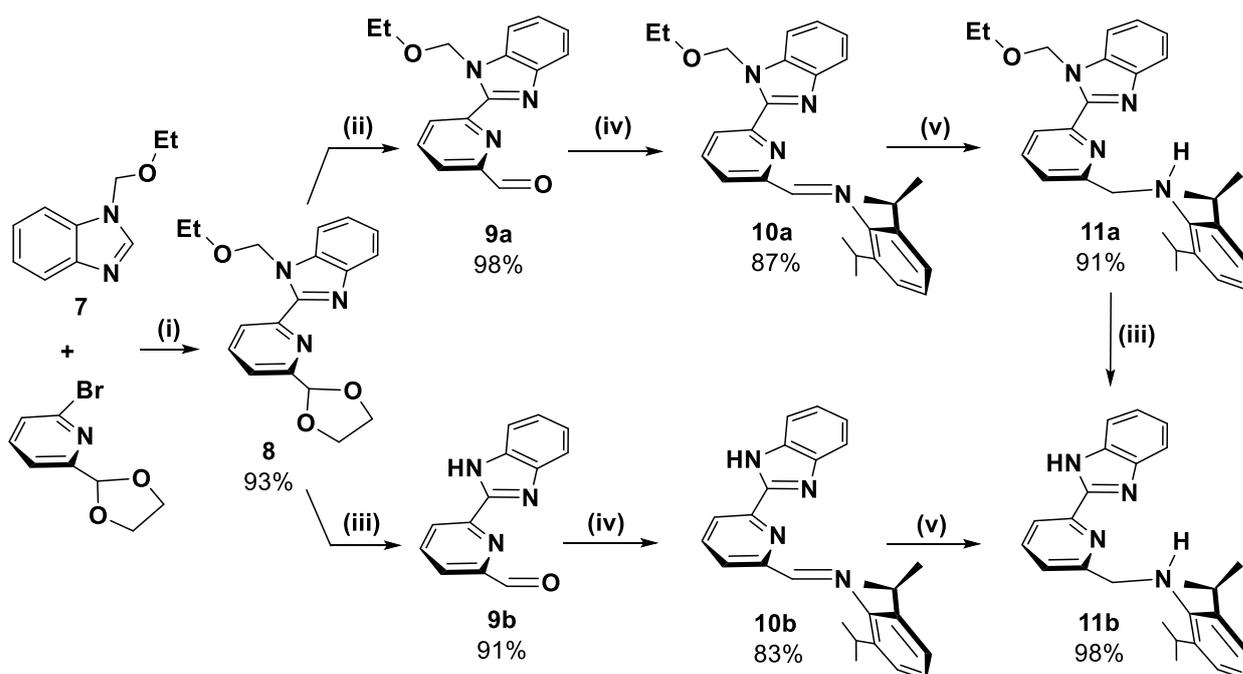


Схема 17 – Синтез пинчерных NNN лигандов **11a** и **11b**. Условия реакций:
 (i) $nBuLi$, $ZnCl_2$, кат. $Pd(dba)_2/PPh_3$, ТГФ, 85 °С 4 дня; (ii) CF_3COOH , 3ч, 70°С;
 (iii) HCl 2.5 М, 12ч, 85°С; (iv) 2,6- $iPr(C_6H_3)-NH_2$, $HCOOH$, $MeOH$, 12 ч, к.т.;
 (v) $NaCNBH_3$, CH_3COOH , $MeOH/ТГФ$, 3ч, 50°С.

Дальнейшая кислотнo-катализируемая конденсация соединений **9a** и **9b** с 2,6-диизопропиланилином (получение соединений **10a** и **10b**) с последующей обработкой $\text{NaCNBH}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ привела к получению NNN лигандов **11a** и **11b** (реакции iv и v) с 79 и 81% выходами соответственно (раздел 2.3). Оба лиганда были получены в виде белых микрокристаллов после перекристаллизации из холодного метанола (**11a**) или хроматографической очистки (**11b**) и хранились в инертной атмосфере (азот) перед использованием на последующих стадиях.

Соединение **11a** показывает хорошую растворимость в относительно широком диапазоне полярных и неполярных ароматических углеводородов. Наоборот, **11b** лишь только умеренно растворим в толуоле и бензоле, тогда как он достаточно растворим в ТГФ и в галогенированных углеводородах (бромбензол, CH_2Cl_2). Обе лигандные системы практически нерастворимы в неполярных алифатических углеводородах (н-пентан или гексан).

На спектре ЯМР ^1H соединения **11a** сигнал атома водорода аминной NH-группы наблюдается при 3.86 м.д., тогда как для лиганда **11b** наблюдается смещение сигнала данного протона к 3.97 м.д. Сигнал атома водорода бензимидазольной NH-группы наблюдается при 10.48 м.д. (соединение **11b**).

Таким образом, нами был получен ряд несимметричных пинцерных лигандов, обладающих различным набором жестких (азотсодержащие) и мягких (ди-трет-бутилфосфиновая и N-гетероциклическая карбеновая) донорных групп. PCN и NNC лиганды **3** и **6**, содержащие мягкие основания, согласно теории мягких и жестких кислот и оснований Пирсона [204], будут предпочтительно образовывать комплексы с мягкими кислотами, которыми являются ионы поздних переходных металлов, такие как ионы никеля (II) и палладия (II). Тогда как для NNN лигандов **11a** и **11b**, содержащих жесткие основания, предпочтительней комплексобразование с ионами ранних переходных металлов, например, циркония (IV) и гафния (IV) [205–207].

3.2 Синтез и структура несимметричных пинцерных комплексов переходных металлов

3.2.1 Комплексы никеля и палладия

На основе PCN лиганда **3** были получены несимметричные пинцерные комплексы никеля (II) с различными атомами галогена в координационной сфере [Ni(PCN)X] (X = F (**12**), Cl (**13**), Br (**14**), I (**15**)). Причем комплексы **12-15** были получены циклометаллированием лиганда **3** с соответствующими солями никеля (II) – безводными дигалогенидами никеля NiX₂ (Схема 18) в толуоле. Триэтиламин был использован для нейтрализации образующегося в ходе реакции побочного продукта HX с образованием (NEt₃H)X аммониевой соли, которая выпадала в осадок. А фторидный комплекс **12** был получен из хлоридного комплекса **13** взаимодействием с фторидом таллия в метаноле (Схема 18). В результате данного взаимодействия наблюдается образование нерастворимого TlCl.

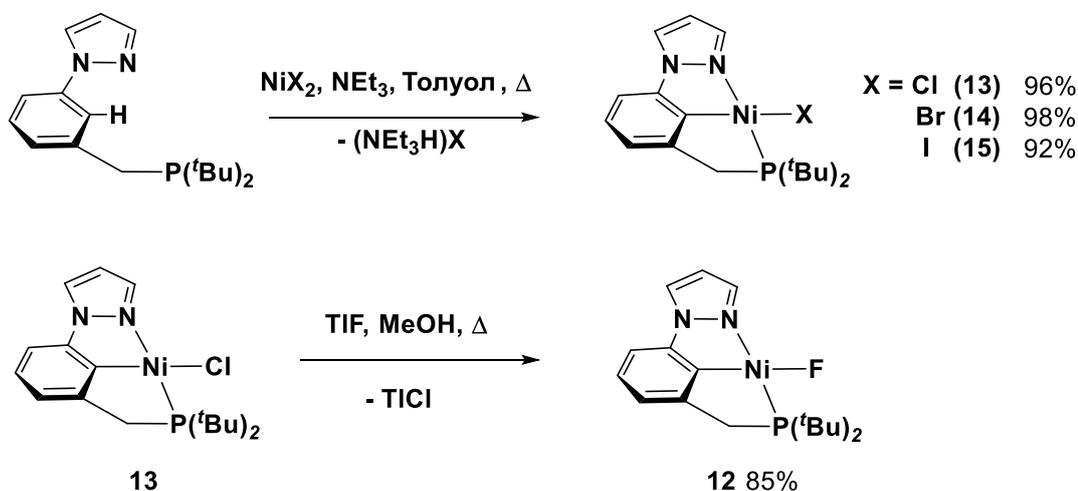


Схема 18 – Синтез несимметричных пинцерных PCN комплексов никеля **12-15**.

Комплексы **12-15** были выделены в виде стабильных на воздухе желтых порошков; они были охарактеризованы как в растворе (ЯМР-спектроскопия), так и в твердом состоянии (рентгеноструктурный анализ

монокристаллов). В CD_2Cl_2 ^1H химический сдвиг кислого протона пиразола следует возрастающей тенденции при переходе от **12** ($\delta_{\text{H}} = 7.58$ м.д.) к **13** ($\delta_{\text{H}} = 7.86$ м.д.), **14** ($\delta_{\text{H}} = 8.13$ м.д.) и **15** ($\delta_{\text{H}} = 8.47$ м.д.) в соответствии с уменьшенным мезомерным эффектом в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Такая же тенденция наблюдается в химических сдвигах ЯМР ^{31}P координированного атома фосфора ($\delta_{\text{P}} = 86.1, 87.3, 88.7$ и 91.7 м.д. для **12**, **13**, **14** и **15** соответственно). Комплексы **12** и **15** кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$ с четырьмя молекулами на элементарную ячейку, тогда как **13** и **14** изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$, с двумя молекулами на элементарную ячейку. Во всех случаях металлический центр имеет плоско-квадратную координационную геометрию (Рисунок 23), причем галогенидный лиганд занимает транс-положение относительно ипсо углерода пинцера. Атом фосфора и один атом азота из пиразольного кольца (транс-положение относительно друг друга) завершают координационную сферу металла.

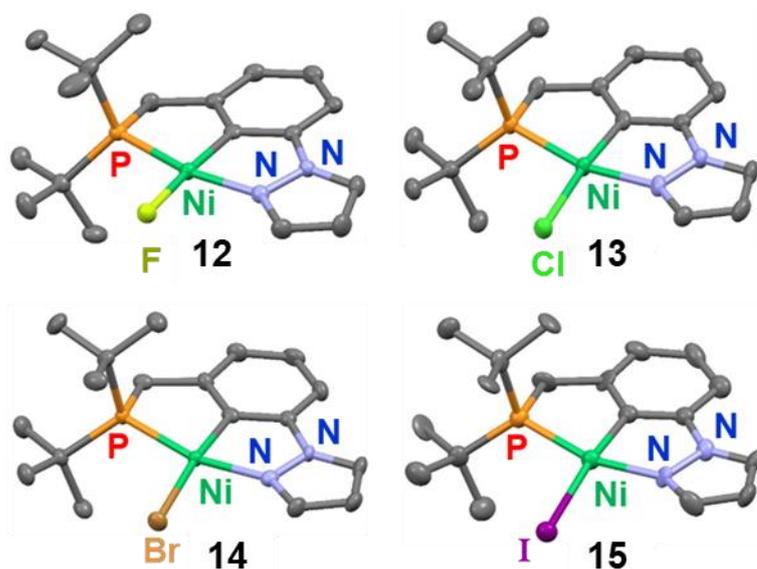


Рисунок 23 – Структуры комплексов **12-15** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены.

Длины основных связей атомов в кристалле находятся в том же диапазоне, что и для аналогичных пинцерных галогенидов Ni^{II} в

Кембриджской структурной базе данных [$d(\text{Ni-F}) = 1.888 \text{ \AA}$; $d(\text{Ni-Cl}) = 2.206 \text{ \AA}$; $d(\text{Ni-Br}) = 2.359 \text{ \AA}$; $d(\text{Ni-I}) = 2.514 \text{ \AA}$; среднее значение $d(\text{Ni-C}_{\text{ипсо}}) = 1.890 \text{ \AA}$] [208]. Также стоит отметить, что межмолекулярные короткие контакты C–H \cdots X с участием метиленового фрагмента и *трет*-бутильных групп лиганда присутствуют в кристалле. Таблица 5 содержит избранные длины связей и валентные углы для комплексов **12-15**.

Таблица 5 – Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) для комплексов **12-15**.

	12	13	14	15
Ni-X	1.8724(16)	2.2322(16)	2.3627(13)	2.559(2)
Ni-P	2.1436(10)	2.1677(15)	2.1658(17)	2.175(3)
Ni-N	1.903(2)	1.919(4)	1.924(5)	1.923(9)
Ni-C	1.856(3)	1.885(5)	1.880(6)	1.877(10)
N-N	1.372(3)	1.361(5)	1.358(7)	1.390(12)
X-Ni-N	92.44(8)	92.94(13)	92.86(15)	93.2(2)
X-Ni-P	100.33(6)	101.45(6)	101.45(6)	101.62(10)
C-Ni-N	83.60(11)	82.76(19)	82.6(2)	83.2(4)
C-Ni-P	83.63(9)	83.24(15)	83.62(19)	82.8(3)
N-Ni-P	166.98(7)	164.62(13)	164.41(16)	163.6(3)
C-Ni-X	176.05(10)	174.18(15) 1	173.48(18)	172.7(3)

Кристаллографические параметры комплексов **12-15** представлены в таблице 1. Интересной особенностью монокристалла соединения **12** является присутствие одной сокристаллизованной молекулы воды, которая вступает в межмолекулярные взаимодействия с тремя соседними молекулами комплекса, создавая тримерный аддукт (Рисунок 24).

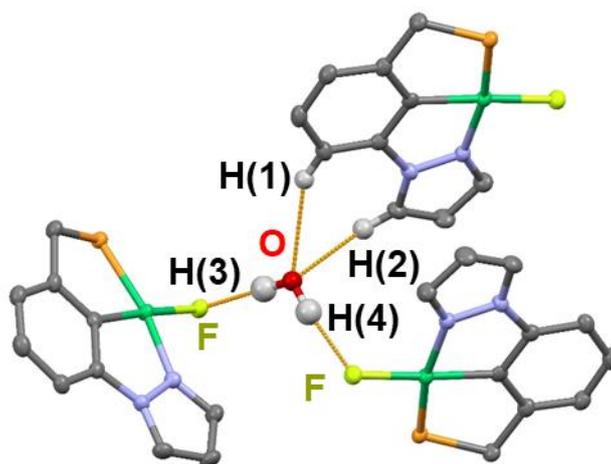


Рисунок 24 – Структура аддукта $[(\mathbf{12})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода лиганда (за исключением тех, которые участвуют в образовании водородной связи) и *tert*-бутильные группы на фосфоре не приведены. Длины избранных связей [Å] и углы [град]: $d[\text{H}(2) \cdots \text{O}] = 2.28$; $d[\text{H}(1) \cdots \text{O}] = 2.71$; $d[\text{H}(3) \cdots \text{F}] = d[\text{H}(4) \cdots \text{F}] = 1.92$; $\alpha[\text{H}(1) - \text{O} - \text{H}(2)] = 62.1$; $\alpha[\text{F} - \text{O} - \text{F}\#] = 110.2$.

В комплексе **12** атомы водорода лиганда H(1) и H(2), взаимодействующие с атомом кислорода воды, играют фундаментальную роль в образовании тримера. Действительно, расчеты молекулярного электростатического потенциала комплекса **12** (Рисунок 25) выделяют электрофильную область (область синего цвета), соответствующую этим атомам водорода.

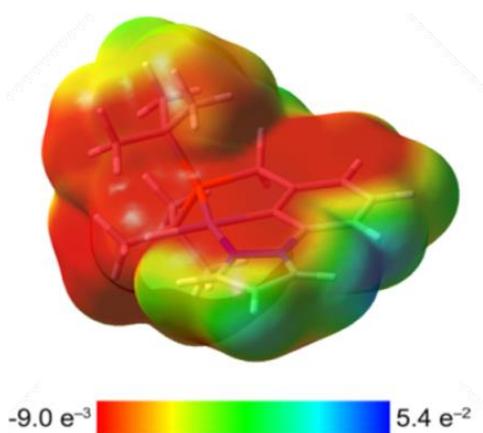


Рисунок 25 – Молекулярный электростатический потенциал, нанесенный на поверхность электронной плотности 0.001 ат. ед. для комплекса **12**.

Стоит отметить, что комплекс палладия (II) на основе PCN лиганда [Pd(PCN)Cl] был ранее получен в нашей лаборатории [160,209]. Интересно отметить, что в сравнении с комплексом [Ni(PCN)Cl] (**13**), который имеет угол P-Ni-N = 164.62°, аналогичный ему комплекс палладия в кристалле имеет угол P-Pd-N = 162.26°; связи Pd-N (2.09(1) Å), Pd-C (2.388(4) Å) и Pd-P (2.227(5) Å) также оказались длиннее, чем соответствующие длины связей Ni-N (1.919(4) Å), Ni-C (1.885(5) Å) и Ni-P (2.1677(15) Å).

Синтез *N*-гетероциклических комплексов палладия (II) с NNC лигандом **6** и различными противоионами представлен на схеме 19. Обработка соединения **6** оксидом серебра (Ag₂O) используется для активации соли имидазолия с получением соответствующего соединения Ag^I-NHC [54,210]. Дальнейшее трансметаллирование с использованием PdCl₂(PhCN)₂ в качестве прекурсора палладия приводит к получению *N*-гетероциклического карбенового комплекса **16a** в виде аналитически чистых светло-коричневых микрокристаллов с выходом 88%.

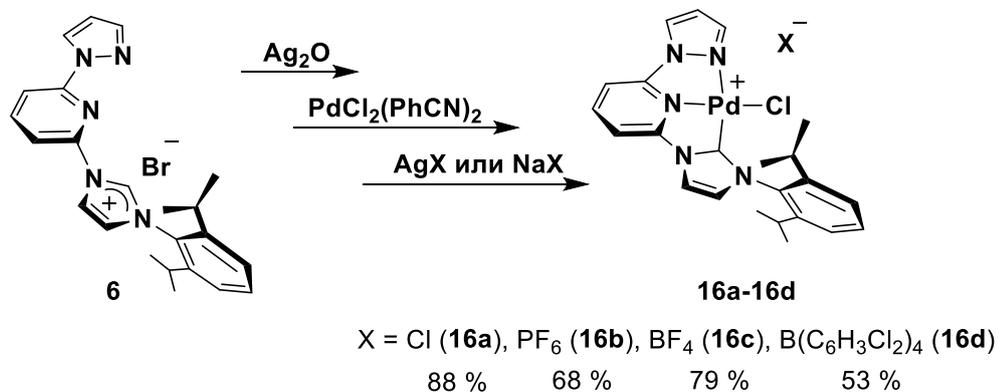


Схема 19 – Синтез несимметричных пинцерных NNC комплексов палладия **16a-16d**.

Природа противоиона (Cl) в комплексе **16a** была определена на основе ESI-MS анализа (Рисунок 26). Экспериментальное изотопное распределения для аддукта [**16a**]Cl⁻ по значениям массы и изотопному профилю полностью

совпадает с теоретическим, подтверждая тем самым нахождение хлорид-аниона в качестве противоиона.

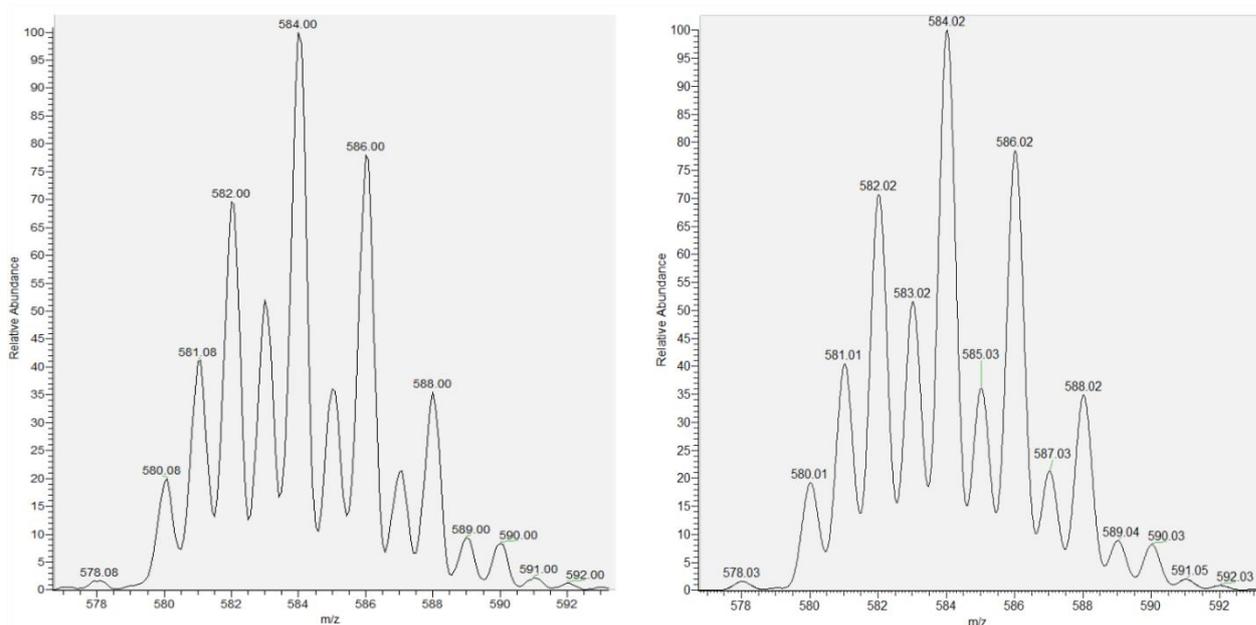


Рисунок 26 – Экспериментальное (слева) и теоретическое (справа) (ESI-MS) изотопные распределения для аддукта [16a]Cl⁻.

Дальнейший противоионный обмен осуществлялся обработкой раствора **16a** в ацетонитриле солью серебра или натрия с необходимым анионом. Обработка AgX (X = PF₆, BF₄) приводит к получению комплексов **16b** и **16c** с 68 и 79 % выходом соответственно. Комплексы **16a-16c** оказались непригодными для рентгеноструктурного анализа, они были охарактеризованы в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹³C {¹H} ЯМР для **16a-16c**; ³¹P {¹H} ЯМР для **16b** и ¹¹B {¹H} ЯМР для **16c**). Комплекс **16d**, содержащий более объемный и слабо координирующийся анион B(C₆H₃Cl₂)₄, был получен с 53% выходом по реакции **16a** с NaB(C₆H₃Cl₂)₄. **16d** выделили в виде игл, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Все полученные комплексы (**16a-16d**, как и лиганд **6**) являются стабильными на воздухе. Свидетельством генерации *N*-гетероциклических карбеновых комплексов (Pd-NHC) является исчезновение типичного сигнала имидазольного протона (δ_H более 11 м.д.) в спектре ЯМР ¹H соединения **6**

вместе с появлением типичного углеродного пика (δ_C около 154 м.д.) в спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплексов **16a-16d** приписанных к *ipso*-атому углерода. Для комплексов **16a-16d** также наблюдается появление двух хорошо разделенных сигналов в спектрах ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, приписываемых парам диастереотопных метильных групп изопропильного фрагмента.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **16d** представлен на рисунке 27. Комплекс **16d** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с 4 молекулами на элементарную ячейку. Металлический центр имеет искаженную плоско-квадратную координационную геометрию. Также стоит отметить межмолекулярные короткие контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ с участием пиразольного фрагмента и атомов хлора соседних молекул кристаллической решетки [среднее $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 3.59 \text{ \AA}$]. Кристаллографические параметры комплекса **16d** представлены в таблице 2 (раздел 2.3). Таблица 6 содержит избранные длины связей и валентные углы для комплекса **16d**.

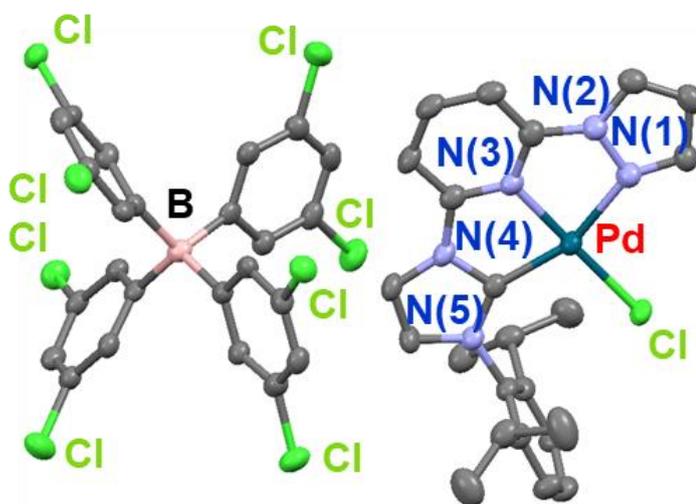


Рисунок 27 – Структура соединения **16d** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не приведены.

Таблица 6 – Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) для соединения **16d**.

Длины связей, Å		Валентные углы, °	
C-Pd	1.963(5)	N(5)-C-Pd	143.3(3)
N(1)-Pd	2.097(4)	N(4)-C-Pd	112.3(3)
N(3)-Pd	1.968(4)	N(2)-N(1)-Pd	110.3(3)
Cl-Pd	2.2775(12)	C-Pd-N(3)	80.01(17)
N(1)-N(2)	1.381(5)	C-Pd-N(1)	158.63(16)
		N(3)-Pd-N(1)	78.63(15)
		N(3)-Pd-Cl	178.06(11)
		N(1)-Pd-Cl	100.36(11)
		C-Pd-Cl	100.98(13)

Стоит отметить, что получить комплекс никеля (II) с NNC лигандом **6** по методике, используемой для синтеза палладиевых NNC комплексов не удалось (Схема 20). Исходя из этого нами была предпринята попытка электрохимического синтеза данного комплекса согласно литературной методике [61].

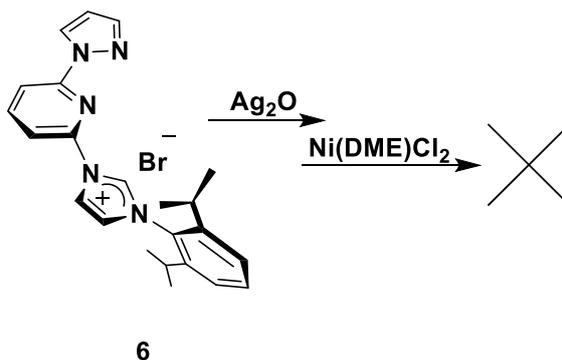


Схема 20 – Попытка синтеза несимметричного пинцетного NNC комплексов никеля. Продукт получить не удалось.

Исследование электрохимических свойств и механизма образования *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля проводилось при использовании метода ЦВА, препаративного электролиза и масс-

спектрометрии (ESI-MS). На ЦВА-кривой имидазолиевой соли **6** (NNC лиганда) (Рисунок 28) при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений наблюдается один необратимый пик восстановления C_1 , который соответствует образованию карбеновой частицы NNC_c и молекулярного водорода (Схема 21а). В то же время, на ЦВА-кривой наблюдаются два анодных пика окисления A_1 и A_2 , имеющие пик ревосстановления C_2 , соответствующие окислению бромид-анионов (Схема 21б) [211,212]. Потенциалы пиков окисления и восстановления на ЦВА-кривых приведены в таблице 3.

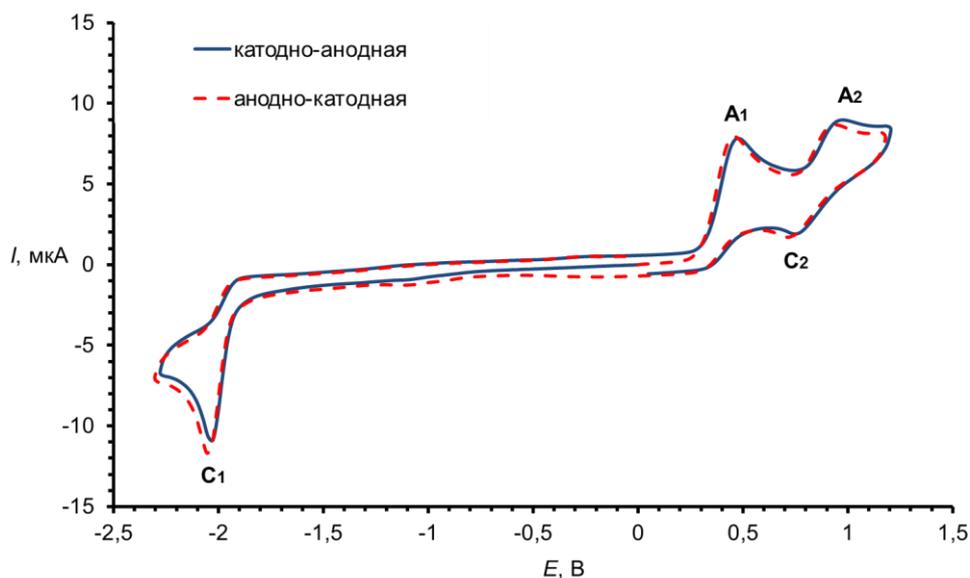


Рисунок 28 – ЦВА-кривая имидазолиевой соли **6** в ацетонитриле в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 M) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки = 50 мВ/с). Развертка потенциала от 0.00 В до -2.20 В, обратно до +1.40 В и далее до 0.00 В.

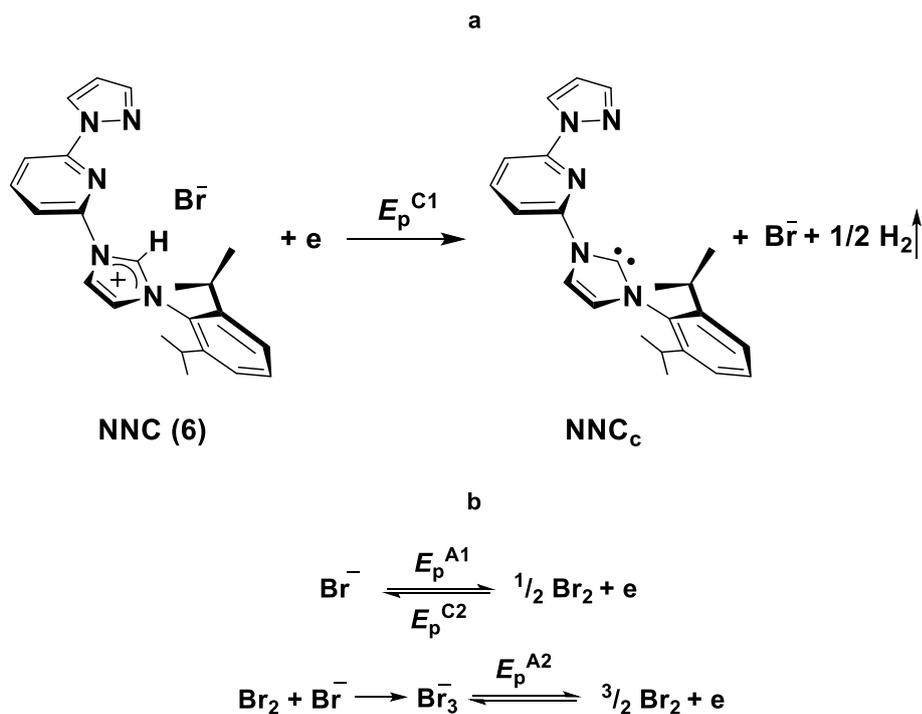


Схема 21 – Восстановление имидазолиевой соли при потенциале C_1 (а), процессы, протекающие при потенциалах пиков A_1 , A_2 , C_2 (б).

Генерирование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля (NNC-Ni) на основе полученной имидазолиевой соли **6** и изучение динамики данного процесса было проведено при использовании ЦВА-мониторинга препаративного электролиза раствора **6** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной растворимым никелевым анодом.

Так, на рисунке 29 представлены ЦВА-кривые, соответствующие раствору **6** в ацетонитриле (0 мин), рабочему раствору после 5 и 10 минут от начала электролиза (5 мин и 10 мин соответственно) и конечной реакционной смеси после окончания электролиза (15 мин). Таким образом было обнаружено, что при пропускании электричества через раствор электролита на ЦВА-кривой наблюдается уменьшение тока при потенциале C_1 , что говорит об уменьшении концентрации **6** в растворе; также, через 5 минут от начала электролиза на ЦВА-кривой наблюдается образование нового необратимого катодного пика восстановления C_3 , который продолжает расти

при дальнейшем пропускании электричества через раствор. Условия проведения электролиза приведены в разделе 2.3.

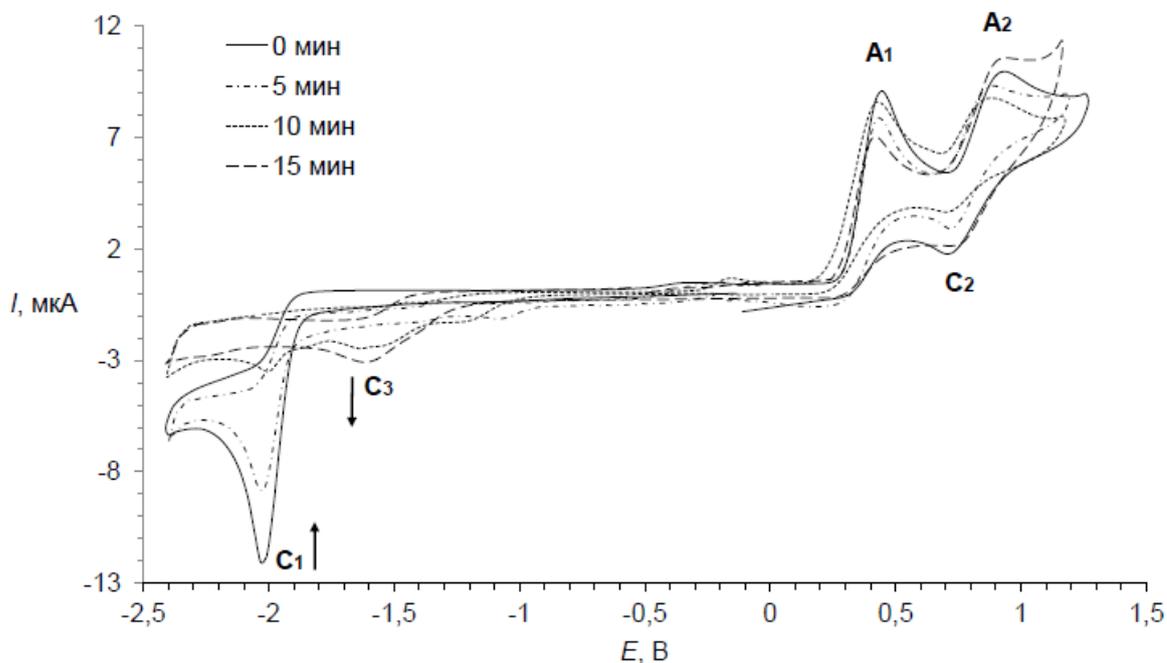


Рисунок 29 – Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли (6) в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, снабженной растворимым никелевым анодом, методом ЦВА (рабочий электрод – СУ, скорость развертки – 50 мВ/с). Представлены ЦВА до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно. Развертка потенциала от 0.00 В до –2.40 В, до +1.30 В и далее до 0.00 В.

Для установления природы продуктов, образующихся в ходе электрохимического процесса, был использован метод масс-спектрометрии (ESI-MS). Так, на рисунке 30 представлен мониторинг электрохимического генерирования NNC комплекса никеля. На представленных масс-спектрах реакционной смеси наблюдается уменьшающийся в интенсивности пик молекулярного иона m/z 372.2, который соответствует иону исходной имидазолиевой соли **6** $[\text{NNC}]^+$. Также, в масс-спектрах зарегистрирован

увеличивающийся в интенсивности пик молекулярного иона m/z 400.2 отвечающий комплексу $[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$.

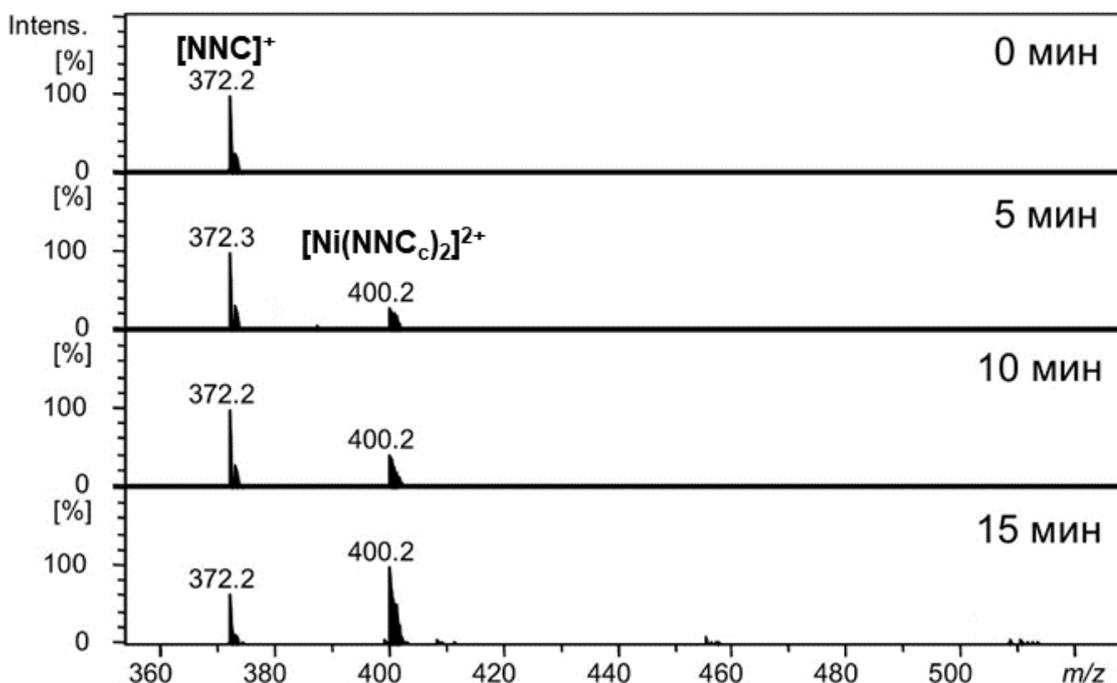


Рисунок 30 – Мониторинг препаративного электролиза имидазолиевой соли (**6**) в ацетонитриле методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI). Представлены масс-спектры до начала электролиза (0 мин), 5, 10 и 15 мин от начала электролиза соответственно.

Таким образом, было обнаружено, что электролиз раствора соединения **6** в ацетонитриле в ячейке без разделения электродных пространств, с использованием растворимого никелевого анода в качестве источника ионов никеля (II) приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля **17**, содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда ($[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$) по реакции, представленной на схеме 22. На рисунке 31 представлены теоретическое и экспериментально полученное изотопные распределения для данного соединения. Установлено, что образующиеся в реакционной смеси комплексы никеля являются нестабильными и разлагаются со временем, и, как следствие, их выделение из рабочего раствора не представляется возможным.

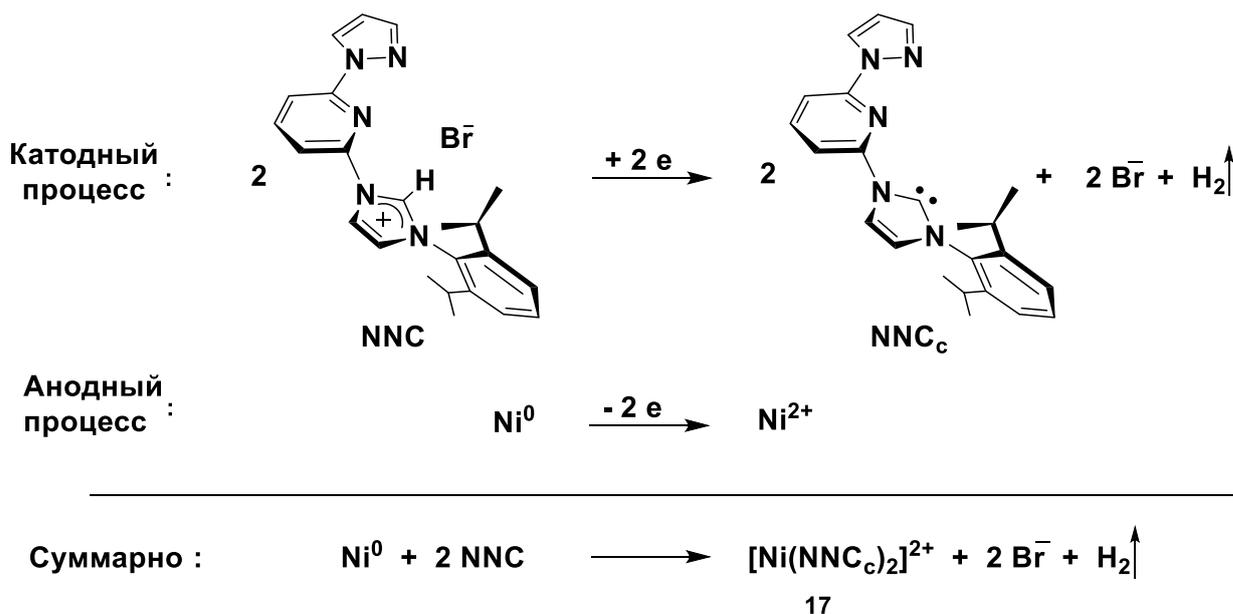


Схема 22 – Электрохимическое генерирование NNC комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{NNC}_c)_2]^{2+}$ (17).

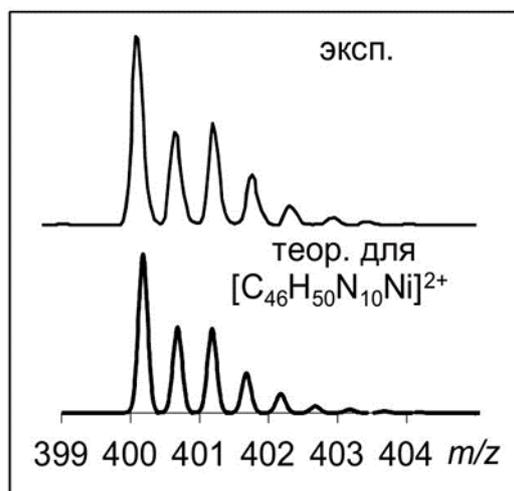


Рисунок 31 – Теоретическое и экспериментальное (ESI-MS) изотопные распределения для комплекса 17.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что электрохимическое восстановление пиразолил-пиридильной имидазолиевой соли **6**, на платиновом электроде приводит к образованию соответствующих *N*-гетероциклических карбеновых частиц с

выделением молекулярного водорода. Препаративный электролиз данной соли в ячейке без разделения анодного и катодного пространств с использованием растворимого никелевого анода приводит к образованию *N*-гетероциклического карбенового комплекса никеля (**17**), содержащего два *N*-гетероциклических карбеновых лиганда. Однако сгенерированный комплекс никеля является нестабильными – его выделение из реакционной смеси не представляется возможным. По-видимому, именно из-за низкой стабильности комплексов никеля с данным NNC лигандом получить NNC комплекс никеля по методике, используемой для синтеза палладиевых NNC комплексов не удалось (Схема 19) [213].

Комплексы никеля и палладия на основе NNN лигандов **11a** и **11b** не получали, так как, согласно литературным данным, подобные лиганды являются лигандами слабого поля, что приводит к тетраэдрической координации непригодной для циклометаллирования [22].

3.2.2 Комплексы циркония и гафния

Для металлов IVb группы, которые являются гораздо более жесткими кислотами Льюиса [204,205], чем поздние переходные металлы (например, Ni и Pd), сочетание с мягкими основаниями, такими как карбены и фосфины, в литературе представлено очень редко [214]. Именно поэтому, комплексы циркония и гафния на основе PCN лиганда **3** и NNC лиганда **6**, содержащих мягкие донорные группы, не получали.

NNN лиганды **11a** и **11b**, содержащие жесткие донорные группы, подходят для образования комплексов с цирконием (IV) и гафнием (IV). Тридентатные дианионные комплексы Zr^{IV} и Hf^{IV} **18b** и **19b** были получены путем циклометаллированием лиганда **11b** с эквимольным количеством прекурсора четырехвалентного металла [Zr(Bn)₄ или Hf(Bn)₄]. Обе реакции протекают в ТГФ при комнатной температуре, приводя к образованию красноватых растворов соединений **18b** и **19b** (Схема 23). Ход реакции контролировали с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии, которая показала, что

полное исчезновение сигналов лиганда достигается за 1 час. Желто-оранжевые, чувствительные к воздуху и влаге кристаллы **18b** и **19b** были выделены с выходами 80 и 88% соответственно.

Спектры ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР комплексов **18b** и **19b** демонстрируют четко различимые сигналы пар диастереотопных метиленовых групп бензильных лигандов [система АВ при $\delta_{\text{H}} = 2.10/2.50$ м.д. (**18b**) и $\delta_{\text{H}} = 1.93/2.33$ м.д. (**19b**)] и узкий синглет для мостикового RuCH_2N -фрагмента (**18b**: $\delta_{\text{H}} = 4.77$ м.д.; **19b**: $\delta_{\text{H}} = 5.10$ м.д.). Бензильные метиленовые атомы углерода являются изохронными и дают синглет при $\delta_{\text{C}} = 71.3$ (**18b**) и $\delta_{\text{C}} = 81.8$ м.д. (**19b**). Аналогично, мостиковые метиленовые группы между пиридиновыми кольцами и амидными фрагментами выглядят как узкие синглеты при $\delta_{\text{C}} = 66.5$ м.д. как для **18b**, так и для **19b**.

Интересно отметить, что при взаимодействии NNN лиганда, содержащего N-этоксиметильную защитную группу в бензимидазольном фрагменте (**11a**), с эквимольным количеством прекурсора четырехвалентного металла [$\text{Zr}(\text{Bn})_4$ или $\text{Hf}(\text{Bn})_4$] происходит образование тридентатных моноанионных комплексов **18a** и **19a** (Схема 23a). Спектр ^1H ЯМР соединения **18a** демонстрирует мультиплет при 1.72 м.д. (4H), приписываемый одной метиленовой группе из трех бензильных фрагментов вместе с одним протоном из каждого из других диастереотопных фрагментов $-\text{CH}_2\text{Ph}$ (системы АВ). Дублет при $\delta_{\text{H}} = 2.78$ м.д. (2H) завершает системы АВ. Для **19a** представлена идентичная картина [$\delta_{\text{H}} = 1.40$ м.д. (4H) и 2.39 м.д. (2H)]. Все другие сигналы четко идентифицированы, и они хорошо изолированы друг от друга в спектрах ^1H ЯМР.

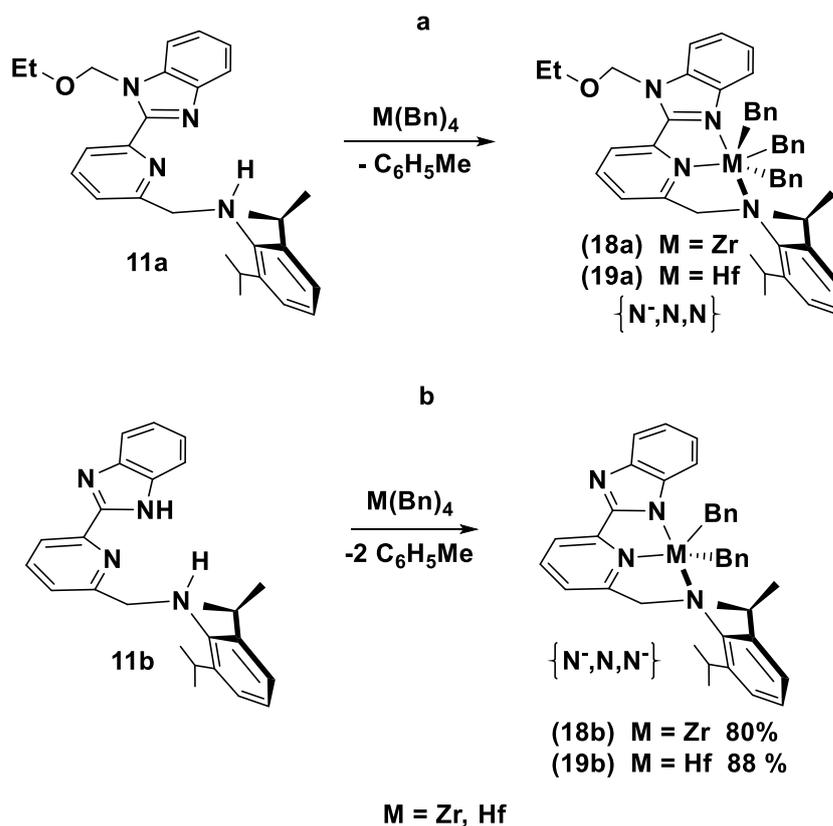


Схема 23 – Синтез несимметричных пинцерных NNN комплексов циркония и гафния **18a**, **18b**, **19a**, **19b**.

Кристаллы комплексов **18a** и **18b**, подходящие для рентгеноструктурного анализа были получены из соответствующих концентрированных растворов (толуол/пентан для **18a**; ТГФ/пентан для **18b**), охлажденных до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. **18a** и **18b** кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/c$, причем ион циркония находится в центре искаженной октаэдрической координационной геометрии (координационное число 6) (Рисунок 32). В комплексах три атома азота лиганда и одна из метиленовых групп бензильных фрагментов лежат на экваториальной плоскости, в то время как апикальные позиции заняты остальными метиленовыми фрагментами бензильных группы, в случае **18b** – вторая апикальная позиция занята атомом кислорода координированной молекулы ТГФ. Кристаллографические параметры комплексов **18a** и **18b** представлены в таблице 2. Таблица 7 содержит избранные длины связей и валентные углы для комплексов **18a** и **18b**.

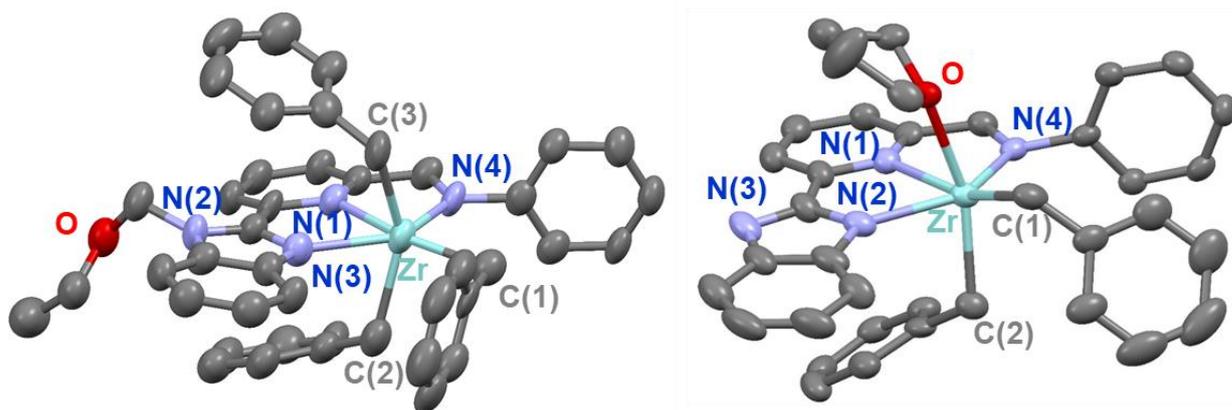


Рисунок 32 – Структуры комплексов **18a** (слева) и **18b** (справа) в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода и изопропильные группы на лиганде не приведены.

Таблица 7 – Избранные длины связей (Å) и валентные углы (°) для комплексов **18a** и **18b**.

	18a	18b
Zr-N(1)	2.355(4)	2.340(4)
Zr-N(2)	-	2.254(5)
Zr-N(3)	2.318(4)	-
Zr-N(4)	2.086(4)	2.254(5)
Zr-C(1)	2.333(5)	2.294(5)
Zr-C(2)	2.306(5)	2.276(5)
Zr-C(3)	2.357(6)	-
N(1)-Zr-N(2)	-	68.95(16)
N(1)-Zr-N(3)	67.78(14)	-
N(1)-Zr-N(4)	70.38(15)	70.50(16)
N(2)-Zr-N(4)	-	139.43(16)
N(3)-Zr-N(4)	138.13(15)	-
N(1)-Zr-C(1)	164.64(17)	161.13(17)
N(1)-Zr-C(2)	90.44(17)	98.97(17)
N(1)-Zr-C(3)	86.87(16)	-

Таким образом, на основе полученных несимметричных пинцерных PCN, NNC и NNN лигандов были синтезированы соответствующие комплексы переходным металлов: никеля (**12-15**), палладия (**16a-16d**), циркония (**18a** и **18b**) и гафния (**19a** и **19b**). Дальнейшей задачей явилось проведение тестов каталитической активности полученных комплексов в различных процессах.

3.3 Каталитическая активность несимметричных пинцерных комплексов

3.3.1 Пинцерные комплексы никеля на основе PCN лиганда

Проведенный анализ литературных данных позволил заключить, что несимметричные пинцерные комплексы никеля на основе лигандов, содержащих одновременно фосфиновые и N-донорные группы, успешно применяются в качестве прекурсоров каталитических систем для процессов олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов [183]. А каталитическая олигомеризация этилена является одним из наиболее важных промышленных процессов, приводящих к образованию практически востребованных олефинов [11]. Поиск новых каталитических систем, отличающихся высокими показателями активности и селективностью в данном процессе, представляет собой важную задачу.

Так, полученные комплексы **12**, **13**, **14** и **15** были протестированы в данном процессе. Было обнаружено, что комплексы **12-15** при активации метилалюмоксаном (Схема 24, постулированный механизм [183]) проявляют хорошую каталитическую активность (с числом TOF = $14 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, таблица 8) в процессе олигомеризации этилена. Конверсию этилена рассчитывали на основании массы этилена, вступившего в реакцию (по приросту массы автоклава в ходе каталитического процесса и на основании данных анализа газовой хроматографии реакционной смеси с внутренним стандартом), а

постоянную Шульца-Флори (α) определяли на основании среднего мольного соотношения $C_6 - C_{16}$ -фракций полученных олефинов.

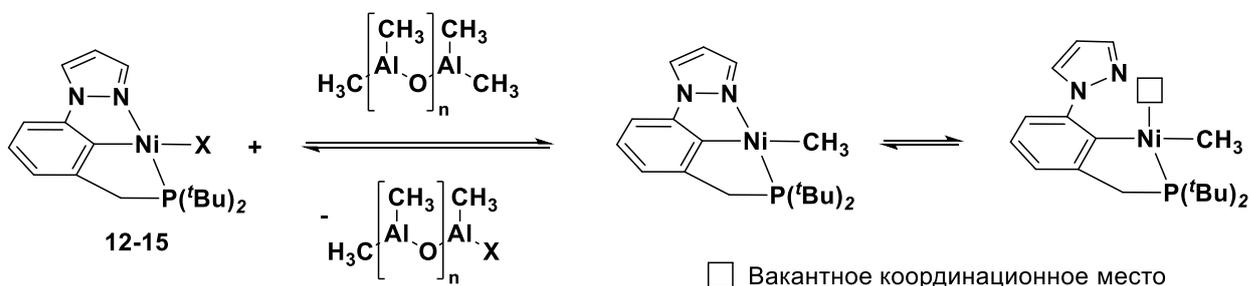


Схема 24 – Предполагаемый механизм активации комплексов **12-15** метилалюмоксаном.

Таблица 8 – Каталитическая активность активированных комплексов **12-15** в процессе олигомеризации этилена¹

№	Комплекс	TOF ² × 10 ⁻³	α^3	Содержание олигомеров, ⁴ % масс.			Селективность по альфа- олефинам, ⁵ %
				C ₄ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₂₀	C ₂₂₊	
1	12	13.9	0.43	88.8	10.8	0.4	59
2	13	13.9	0.47	91.4	8.4	0.2	55
3	14	14.6	0.40	93.6	6.3	0.1	36
4	15	13.9	0.56	77.8	20.1	2.1	34

Примечания:

¹Условия каталитических испытаний приведены в разделе 2.4.

²Выражается как отношение количества (ммоль) прореагировавшего этилена (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч).

³ α – показатель Шульца-Флори, вычисленный как среднее между мольными соотношениями $(C_{n+2})/(C_n)$.

⁴ Рассчитано по данным ГХ-МС.

⁵Рассчитан по данным ГХ-МС как среднее значение для фракций $C_6 - C_{16}$.

По результатам исследований установлено, что активированные комплексы **12-15** проявляют низкую селективность, с образованием олефинов фракций C₄-C₁₀ в качестве основных продуктов с преобладанием C₄ (~ 50 %). Селективность по альфа-олефинам также оказалась низкой (34-59 %), что является типичным для никелевых катализаторов. Стоит отметить, что данные результаты являются первым примером применения PCN комплексов никеля в процессе олигомеризации этилена. Предполагаемый механизм данного процесса представлен на схеме 25.

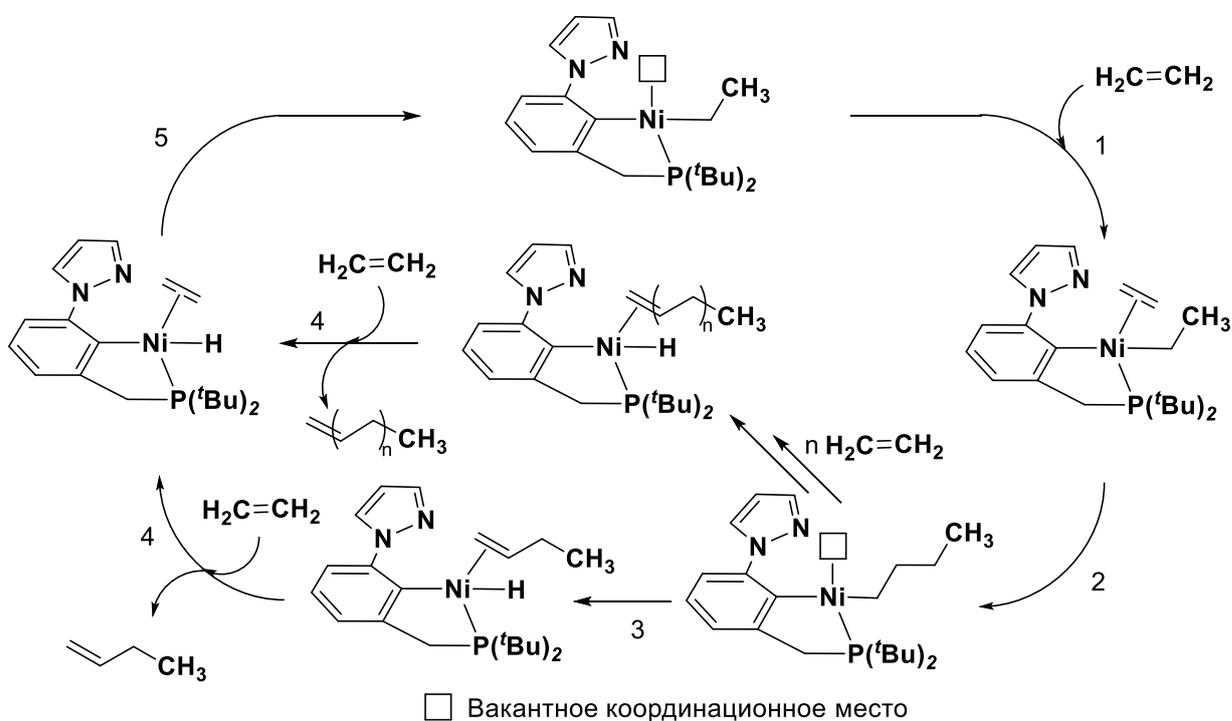


Схема 25 – Предполагаемый механизм олигомеризации этилена, катализируемой активированными комплексами **12-15**.

Согласно этому постулированному механизму [215], алкильная цепь растет путем координации этилена к вакантному координационному месту никелевого комплекса (1) и последующим ее внедрением в ранее существующую связь металл-углерод с освобождением координационного места (2). Пункты 1 и 2 могут повториться несколько раз с образованием определенного олигомера. Затем декоординация продукта (α -олефина) может

происходить посредством β -элиминирования (3), с последующей координацией новой молекулы этилена (лигандный обмен, 4) и ее внедрением по связи Ni-H с образованием связи металл-углерод и вакантного координационного центра (5).

Электрохимические свойства комплексов 12-15.

Стоит отметить, что проведение тестов каталитической активности никельорганических сигма-комплексов в процесс олигомеризации этилена является традиционным для нашей лаборатории. В настоящее время в лаборатории активно ведутся исследования, направленные на поиск альтернативных путей активации комплексов никеля взамен использованию дорогостоящего и низкостабильного метилалюмоксана, который используется для декоординации галогена. Ранее, нами была показана возможность электрохимической активации комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, где Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил; приводящая к образованию координационно ненасыщенных катионных частиц никеля $[\text{Ni}(\text{Mes})(\text{bpy})]^+$, потенциально активных в процессе олигомеризации этилена [80]. Исходя из этого, нам было интересно изучить электрохимические свойства полученных пинцерных комплексов никеля **12-15** для выяснения возможности декоординации галогена с образованием вакантного места в металлическом центре.

Электрохимические свойства полученных комплексов **12-15** были исследованы с использованием методов циклической вольтамперометрии и *in-situ* ЭПР-спектроскопии. Потенциалы пиков окисления и восстановления на ЦВА-кривых приведены в таблице 3, а сигналы ЭПР-спектров описаны в таблице 4 (экспериментальная часть).

Так, в катодной области потенциалов на ЦВА-кривых комплексов **13-15** наблюдается один единственный пик необратимого восстановления C_1 , который не приводит к образованию парамагнитных частиц (по данным ЭПР-спектроскопии). Как видно из полученных данных (Рисунок 33),

потенциал восстановления изменяется в зависимости от природы галогена в структуре комплекса. Таким образом, наименее отрицательный потенциал восстановления наблюдаются для комплекса с йодидом (7), тогда как комплекс 12 не поддается электровосстановлению при сканировании потенциалов рабочего электрода до -2.3 В.

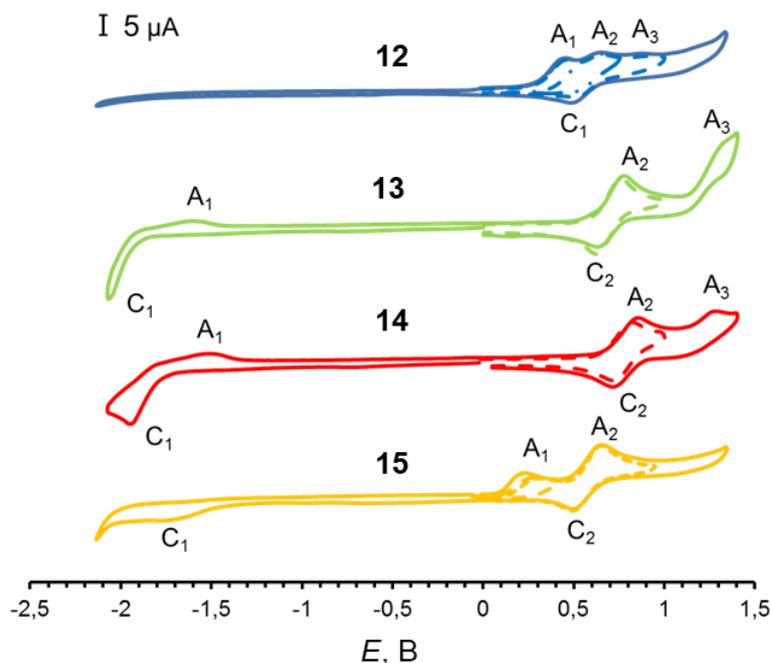


Рисунок 33 – ЦВА-кривые комплексов никеля **12-15** в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) (концентрация комплекса 5×10^{-4} М, рабочий электрод – СУ, скорость развертки = 50 мВ/с).

Однако все исследованные комплексы имеют различную морфологию анодной части ЦВА-кривых, полученных при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону анодных значений. Таким образом, для комплексов **13** и **14** наблюдаются квазиобратимые пики окисления A_2 и A_3 (Рисунок 30), что соответствует образованию стабильных производных в электрохимическом процессе, вероятно, частиц никеля (III) и (IV). В случае комплекса **15** наблюдается необратимый пик окисления A_1 при меньшем положительном потенциале. Было установлено, что этот пик A_1

соответствует окислению свободных иодид анионов, поскольку было обнаружено, что добавление некоторого количества $(\text{NBu}_4)\text{I}$ к рабочему раствору приводит к увеличению тока при потенциалах A_1 и A_2 . В случае комплекса **12** наблюдается необратимые пик окисления A_1 и A_3 , и квазиобратимый пик A_2 . Необратимость первого анодного пика окисления A_1 в случае комплекса **12** может быть объяснена последующим химическим процессом, приводящим к образованию различных форм комплексов никеля в растворе (димеров, тримеров и т. д.).

Для того, чтобы исследовать природу образующихся в результате электрохимического процесса окисления частиц, было выполнено *in-situ* спектроскопическое исследование этих систем методом электронного парамагнитного резонанса (Рисунок 34).

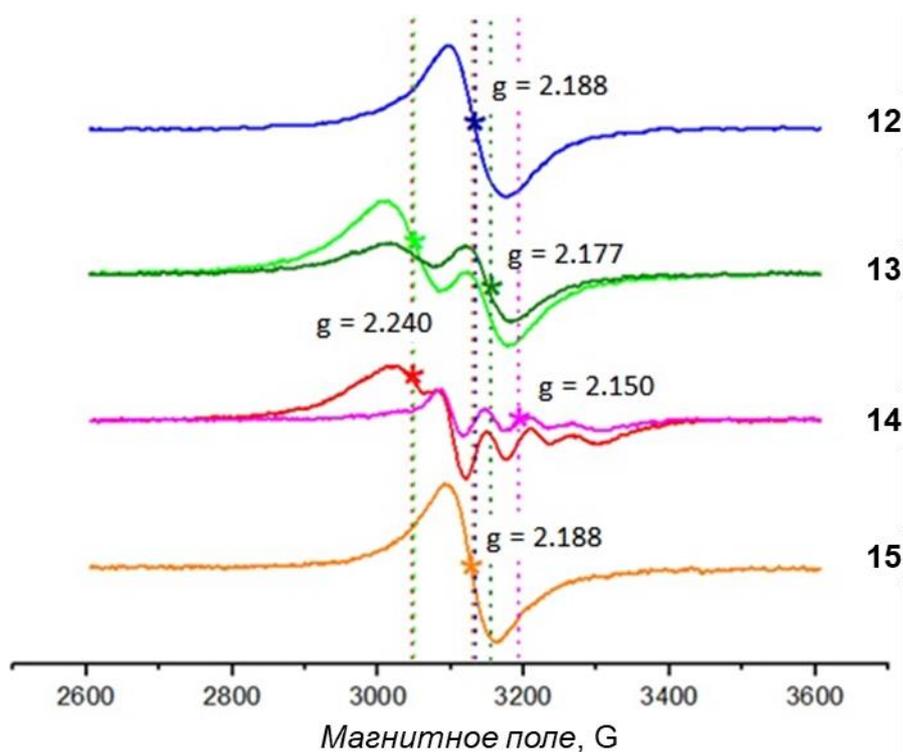


Рисунок 34 – ЭПР-спектры для комплексов никеля **12-15** в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 М) (концентрация комплекса 5×10^{-4} М) при окислении (1.5 В для **12**, 0.8 В для **13**, 0.8 В для **14**, 0.5 В для **15**) при 300 К.

Так, при проведения электрохимического окисления комплексов **13** и **14** в электрохимической ячейке ЭПР при потенциалах пика окисления A_2 было обнаружено образование в растворе частиц никеля (III) (g -фактор равен 2.177 для **13** и 2.150 для **14**). Установлено, что эти сигналы появляются сразу после применения потенциала и соответствуют электрохимически сгенерированным комплексам никеля (III) с атомом галогена в структуре. Наличие галогена в координационной сфере полученного комплекса никеля (III) хорошо видно в случае комплекса **13**, где в спектрах ЭПР наблюдаются сверхтонкие взаимодействия (СТВ) и расщепление сигнала от изотопов ^{79}Br и ^{81}Br имеющих ядерный спин $3/2$. Таким образом, на приведенных спектрах присутствуют четыре линии со сверхтонким расщеплением 58 G. Однако при превращении комплекса **5** сверхтонкой структуры не наблюдалось. Это можно объяснить известной очень малой константой расщепления изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl (параллельно = 29 G, перпендикулярно = 8 ± 2 G) [216].

Кроме того, было установлено, что после первого процесса переноса электронов продолжается последующая внутримолекулярная изомеризация (Схема 26а) [217]. Этот факт показывает соответствие с результатами измерений циклической вольтамперометрии, где экспериментально наблюдаемая разница между пиками окисления (A_2) и ревосстановления (C_2) составляет 110-160 мВ, что слишком велико для обратимого одноэлектронного переноса. Это означает, что происходит некоторый последующий процесс. Было установлено, что сгенерированные после первого процесса переноса электронов комплексы никеля (III), могут изменить плоско-квадратную геометрию на искаженный тетраэдр, а атом галогена может изменить положение от экваториального до апикального, что приводит к образованию нового сорта парамагнитных частиц никеля (III) с большим g -фактором ($g = 2.240$ для **13** и **14**). Было показано, что никель (III), имеющий электронную конфигурацию d^7 и являющийся жесткой кислотой Льюиса, обычно находится в виде молекул с низким спином (спин $1/2$), потому что ион металла имеет «предпочтение» тетрагональной геометрии за

счет увеличения заряда и промежуточного положения между октаэдрической и плоско-квадратной геометриями [218]. В то же время влияние ядерного спина атома галогена на СТВ с никелем (III) в осевом положении становится более низким, что приводит к одинаковым сигналам на спектрах ЭПР комплексов **13** и **14** [218], образованных путем последующего химического процесса. Интересно отметить, что эта изомеризация протекает также после выключения электрического тока, свидетельствующего о наличии последующего химического процесса.

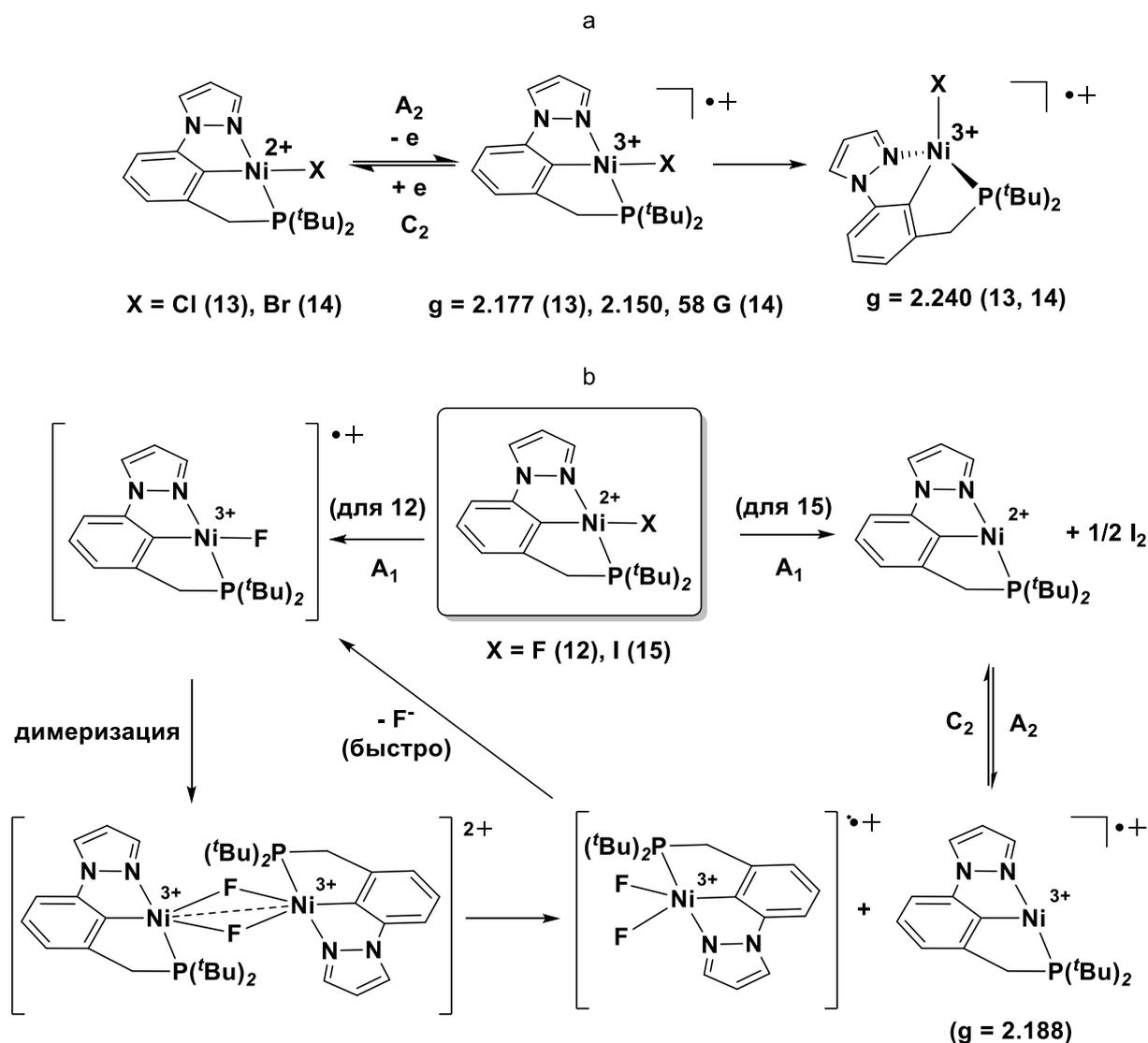


Схема 26 – Предполагаемые механизмы электрохимического окисления комплексов никеля **12-15**.

Сравнительное *in-situ* ЭПР исследования электрохимического окисления комплексов **12** и **15** (Схема 26б) позволяет заключить, что в ходе этого процесса образуются одинаковые радикальные комплексы ($g = 2.188$). Однако потенциалы генерации этих частиц различны. В случае комплекса **15** образование радикального комплекса никеля (III) происходит уже при потенциале рабочего электрода 0.5 В и соответствует окислению безгаллоидных частиц никеля (II).

В случае комплекса **12** образование радикала с $g = 2.188$ происходит при более анодных потенциалах ($E = 1.5$ В). Более того, образование радикальных частиц не наблюдалось на анодных пиках A_1 , A_2 и A_3 . Образование радикального комплекса никеля (III) протекает в растворе со временем и, вероятно, это также не простой фарадеевский процесс, а последующая химическая реакция. Установлено, что образование безгаллоидного комплекса никеля (III) протекает в растворе путем диспропорционирования электрохимически образованных биядерных комплексов никеля (III) с мостиковыми фрагментами $Ni^{III}(\mu-F)_2Ni^{III}$, образующихся в процессе электрохимического окисления проходящих через A_1 , A_2 и A_3 . Образование катионных комплексов никеля (III) может быть связано с гетеролитическим расщеплением связи в биядерных комплексах никеля (III) и образованием безгаллоидных частиц Ni^{III} и $Ni^{III}F_2$ производных [219]. Последние являются нестабильными и быстро теряют один галоген, образуя частицы $Ni^{III}F$ (Схема 26б) [208,220,221].

Таким образом, проведенные электрохимические исследования комплексов **12-15** позволяют заключить, что электроокисление фторидного комплекса **12** и его йодидного аналога **15** приводит к образованию координационно ненасыщенных безгаллоидных частиц Ni^{III} . Проведение электрохимического окисления комплексов **12** и **15** при потенциалах, соответствующих образованию данных частиц, непосредственно в реакторе, снабженным платиновым катодом, анодом из стеклоуглерода и электродом

сравнения (Ag/Ag⁺) при постоянном давлении этилена (14 атм), не привело к образованию продуктов олиго- или полимеризации этилена.

3.3.2 Пинцерные комплексы палладия на основе NNC лиганда

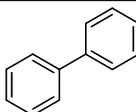
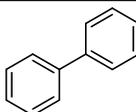
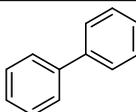
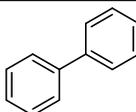
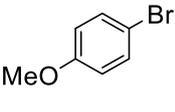
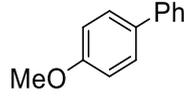
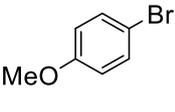
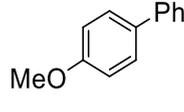
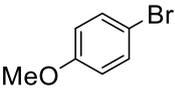
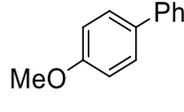
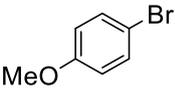
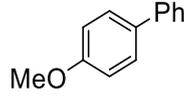
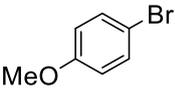
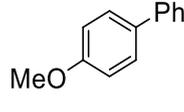
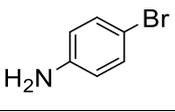
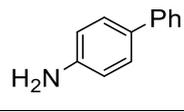
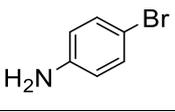
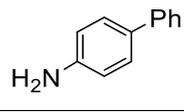
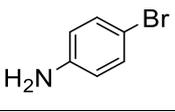
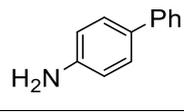
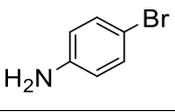
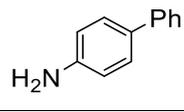
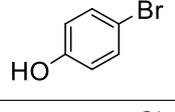
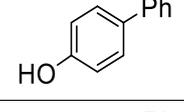
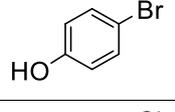
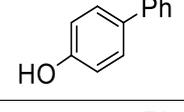
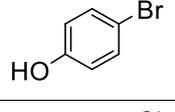
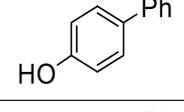
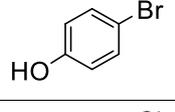
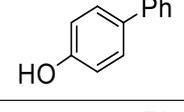
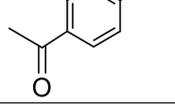
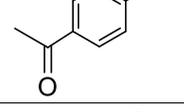
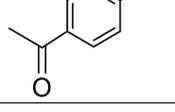
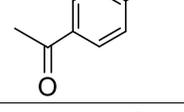
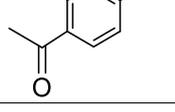
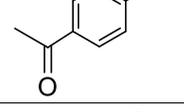
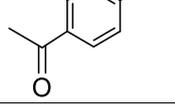
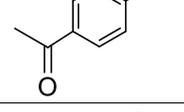
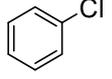
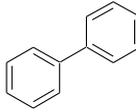
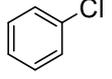
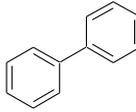
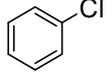
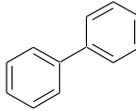
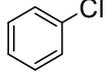
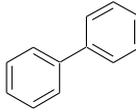
Катализируемая палладиевыми комплексами реакция Сузуки-Мияура (кросс-сочетание арилбороновых кислот с арилгалогенидами в присутствии основания), безусловно, является одной из наиболее важных процессов образования связи углерод-углерод. Современная литература в этой области продемонстрировала, что использование комплексов палладия, стабилизированных стерически загруженными моно- или бис-NNC-лигандами, приводит к выдающимся каталитическим свойствам при умеренно высоких температурах реакции и при низких загрузках. Кроме того, высокая каталитическая активность в данной реакции близких по структуре к комплексам **16a-16d** пиразолил пиридинных комплексов палладия (II), содержащих менее стерически загруженные NNC-фрагменты [193], подвигла нас протестировать комплексы **16a-16d** в этом процессе.

В таблице 9 приведены результаты реакций кросс-сочетания выбранных арилгалогенидов с фенилбороновой кислотой, катализируемые комплексами **16a-16d**. Все реакции проводились в смеси растворителей ДМФА и H₂O (10:1 по объёму) с использованием Cs₂CO₃ в качестве основания в интервале температур 80–120 °С в зависимости от используемых реагентов. Для всех случаев загрузка катализатора составляла от 0.5 до 5.0 мол.%, ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) путем отбора проб реакционных смесей в разные моменты времени. Выбор реагентов был выполнен с целью сравнения каталитических характеристик комплексов **16a-16d** в модельном процессе кросс-сочетания с аналогичными, но менее стерически загруженными комплексами NNC-Pd из литературы [193]. При оптимизированных условиях эксперимента (загрузка катализатора и температура реакции) все комплексы **16a-16d** показали хорошие и превосходные характеристики в реакции

Сузуки-Мияура с фенолбороновой кислотой. Конверсия была оценена с помощью ГХ-МС анализа, а затем подтверждена выделением продуктов колоночной хроматографией (приведено в скобках).

Таблица 9 – Реакции Сузуки-Мияура, катализируемые комплексами **16a-16d**.¹

$$\text{Aryl-X} + \text{PhB(OH)}_2 \xrightarrow[\text{DMF/H}_2\text{O}, \Delta]{\text{16a-16d cat.}, \text{Cs}_2\text{CO}_3} \text{Aryl-Ph}$$

№	Aryl-X	Кат., моль%	Время, ч	Продукт	Выход ² , %	ТОФ ³ , ч ⁻¹
1		16a (0.5)	0.2		>99 (93)	-
2		16b (0.5)	0.2		96 (92)	964
3		16c (0.5)	0.2		97 (93)	969
4		16d (0.5)	0.2		52 (48)	518
5		16a (0.5)	2		98 (93)	98.0
6		16b (0.5)	2		>99 (94)	-
7		16c (0.5)	2		98 (96)	98.2
8 ⁴		Cat. ⁴ (3)	2		(95)	15.8
9		16d (0.5)	2		93 (90)	93.2
10		16a (3)	5		>99 (93)	-
11		16b (3)	5		98 (92)	6.58
12		16c (3)	5		93 (90)	6.23
13		16d (3)	5		81 (80)	5.41
14		16a (3)	5		89 (86)	5.93
15		16b (3)	5		92 (88)	6.14
16		16c (3)	5		89 (87)	5.95
17		16d (3)	5		73 (72)	4.89
18 ⁵		16a (5)	5		84 (84)	3.38
19 ⁵		16b (5)	5		89 (88)	3.55
20 ⁵		16c (5)	5		82 (80)	3.28
21 ⁵		16d (5)	5		65 (64)	2.61
22 ⁵		16a (5)	5		23 (20)	0.91
23 ⁵		16b (5)	5		19 (-)	0.75
24 ⁵		16c (5)	5		21 (20)	0.85
25 ⁵		16d (5)	5		18 (-)	0.71

Примечания:

¹Условия каталитических испытаний приведены в разделе 2.4.

²По данным ГХ-МС (в скобках – выход выделенного продукта).

³Выражается как отношение количества (ммоль) прореагировавшего арилгалогенида (по данным ГХ-МС) на количество (ммоль) катализатора и время (ч).

⁴3 моль% катализатора: $[\{k^3\text{-N,N,C}^{\text{NHC}(n\text{Bu})}\}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}]^+\text{BF}_4^-$ из литературы (Рисунок 20) [193].

⁵Температура 120 °С.

Как видно из таблицы 9, однозначно проследить тенденцию между выходом (или частотой оборота катализатора TOF) и природой анионного противоиона, довольно сложно. В данных условиях Cl^- , PF_6^- и BF_4^- в качестве противоионов комплекса палладия показали лишь незначительное влияние на TOF и эти небольшие различия находятся в пределах статистической ошибки эксперимента. Напротив, более сильное отклонение было замечено почти для всех каталитических испытаний с комплексом **16d**. Было обнаружено, что более объемный и слабо координирующийся анион $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4^-$ оказывает сильное влияние на TOF катализатора (понижает его значение) при идентичных условиях (например, таблица 9, эксперимент 4 по сравнению с 1-3). Такое поведение комплекса **16d** можно объяснить снижением концентрации каталитически активных частиц $[\text{Pd}(0)]$ в растворе. Такое уменьшение может быть связано с инертностью **16d** (или одного из его аддуктов) к восстановлению. Действительно, свободная ионная пара, образованная в **16d** в сочетании с легкой декоординацией пиразольного фрагмента, может индуцировать образование димерных форм $\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}$ (**16d-dim**) [222,223], потенциально не склонных к восстановлению до частиц $\text{Pd}(0)$ при данных условиях эксперимента (Схема 27) [224].

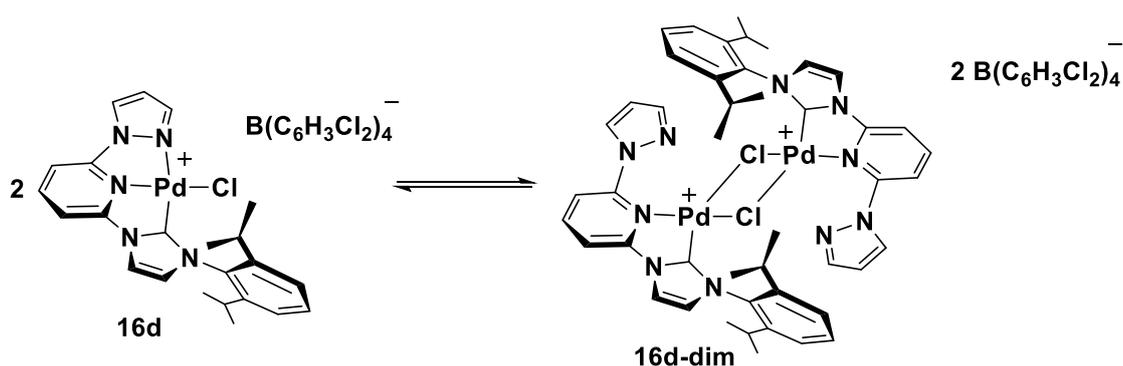


Схема 27 – Предполагаемая реакция димеризации комплекса **16d**.

Повышенная концентрация катализатора, по-видимому, имеет решающее значение также в случае менее реакционноспособных арилбромидов, таких как арилбромиды, содержащие функциональные амино

(таблица 9, эксперименты 10–13) или гидроксильные (таблица 9, эксперименты 14–17) группы. 3 мол.% прекатализатора и длительное время реакции (5 ч) необходимы для количественного превращения арилбромидов в соответствующие дифенильные производные.

Отдельно стоит отметить реакцию кросс-сочетания фенилбороновой кислоты с дезактивированным 4-метоксибромбензолом. При 0.5 мол.% загрузке катализаторов **16a-16c** достигается почти полная конверсия субстрата после выдерживания системы в течение двух часов при перемешивании при 80 °С (таблица 9, эксперименты 5–7 и 9). Зенг и его коллеги использовали близкий по структуре к комплексам **16a-16d** пиразолил пиридинильный комплекс палладия, содержащий менее стерически загруженный NHC-фрагмент (Рисунок 20) [193] (таблица 9, эксперимент 8). В данном случае выход дифенильного продукта составил 95% при использовали 3 мол.% катализатора.

В случае комплекса **16c** стерическое затруднение, создаваемое 2,6-диизопропильным фрагментом, повышает эффективность катализатора, обеспечивая полное превращение субстрата до дифенильного производного уже при загрузке катализатора 0.5 мол.% (таблица 9, эксперимент 8 по сравнению с 7).

Реакция кросс-сочетания фенилбороновой кислоты с активированным 4-ацетилхлорбензолом (таблица 9, эксперименты 18–21) привела к хорошей конверсии субстрата только с 5 мол.% загрузке катализаторов **16a-16d** и при более высокой температуре реакции (120 °С). Производные хлоридов как правило проявляют более низкую реакционную способность, чем их йодидные и бромидные аналоги. Это было также подтверждено низкими конверсиями, полученными в реакции кросс-сочетания относительно нереакционноспособного фенилхлорида (таблица 9, эксперименты 22–25 по сравнению с 1–4).

На схеме 28 представлен постулированный предполагаемый механизм реакции Сузуки-Мияура – кросс-сочетания арилгалогенидов (RX) с

арилбороновыми кислотами ($R'B(OH)_2$), катализируемой комплексами **16a-16d**. На первом этапе происходит окислительное присоединение арилгалогенида (RX) к координационно ненасыщенным частицам $Pd(0)$ с образованием комплекса палладия(II). Второй этап – гидролиз комплексов $Pd(II)$ гидроксильными частицами, образованными взаимодействием основания (CS_2CO_3) с водой (Схема 28). Третий этап включает трансметаллирование – перенос арильной группы (R') бороновой кислоты на палладий с образованием интермедиата, содержащего R , R' , $B(OH)_2$ и OH . Последним этапом является восстановительное элиминирование, приводящее к продукту кросс-сочетания ($R-R'$) и регенерации катализатора.

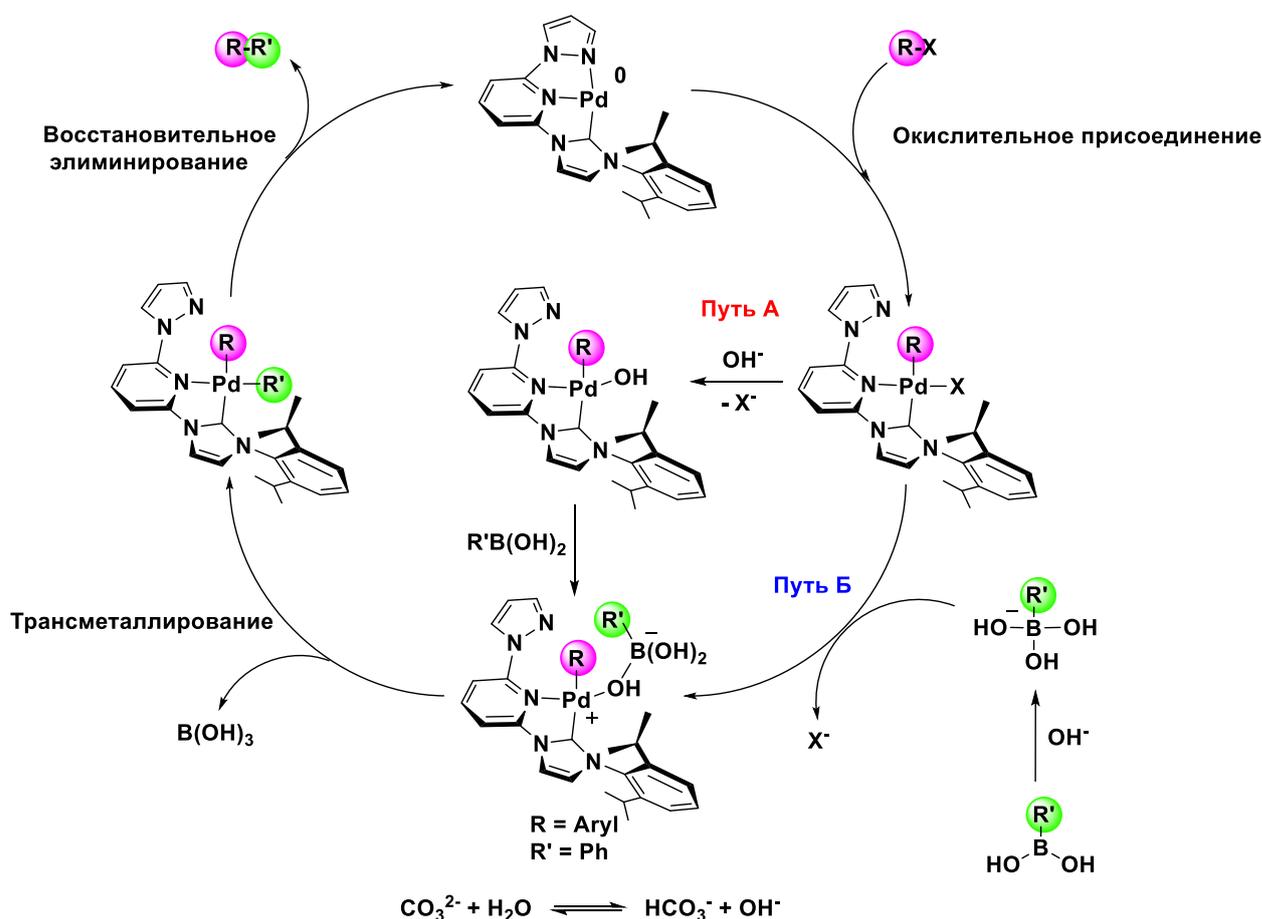


Схема 28 – Предполагаемый механизм реакции Сузуки-Мияура – кросс-сочетания арилгалогенидов (RX) с арилбороновыми кислотами ($R'B(OH)_2$), катализируемой комплексами **16a-16d**.

Среди всех этапов механизма трансметаллирование является наиболее обсуждаемым. Понимание механизма этапа трансметаллирования чрезвычайно важно, так как этот этап часто является лимитирующим. Было предложено два пути протекания данного процесса: Путь А и Путь В (Схема 28). Путь А: согласно данному механизму, сначала происходит гидролиз комплекса палладия (II) с образованием так называемых «гидроксопалладиевых» частиц с последующим их взаимодействием с арилбороновой кислотой ($R'B(OH)_2$). Путь Б: согласно данному механизму, сначала происходит образование тетракоординированного бороната ($R'B(OH)_3^-$), образованного в результате реакции трехкоординированных частиц арилбороновой кислоты и основания (OH^-). Далее этот нуклеофильный тетракоординированный боронат атакует комплекс палладия (II) с образованием биметаллического интермедиата [225]. Согласно теоретическим расчетам и экспериментам, проведенным в литературе [226,227] более предпочтительным является путь А. Однако, протекание реакции по пути Б не может быть окончательно исключено.

3.3.3 Пинцерные комплексы циркония и гафния на основе NNN лигандов

Из анализа литературных данных видно, что пинцерные комплексы ранних переходных металлов являются активными каталитическими системами для процессов гидроаминирования/циклизации первичных и вторичных аминоалкенов, а также для высокотемпературной сополимеризации этилена и октена-1 [143–146,194]. Также, в качестве примера применения высокоэлектрофильных координационных соединений на основе циркония в гомогенном катализе Мацуо и Кавагути впервые описали использование феноксидного комплекса $k^3\{-O^-,O,O^-\}Zr^{IV}(Bn)_2$ в сочетании с сильной кислотой Льюиса трис-(пентафторфенил)бораном $B(C_6F_5)_3$ для процесса тандемного восстановления CO_2 до CH_4 [228], в котором мы и решили протестировать полученные нами комплексы **18a**, **18b**, **19b**. Однако авторами было обнаружено, что сами комплексы, равно как и

сам $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ не проявляют каталитической активности в данном процессе. А их совместное присутствие в реакционной смеси приводит к успешному восстановлению углекислого газа до метана.

Таким образом, активация соединений **18a**, **18b**, **19b** является необходимым условием для получения каталитически активных в реакции восстановления углекислого газа форм комплексов. Однако механизм активации и природа образующихся в результате данного процесса форм комплексов остается неясной.

Для изучения процесса активации данных комплексов были проведены взаимодействия соединений **18b** и **19b** с эквимольным количеством борана $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в ЯМР ампуле, используя бензол- d_6 в качестве растворителя. Однако добавление борана привело к моментальному образованию темно-оранжевых осадков, что препятствовало полной характеристизации образующихся соединений методом ЯМР-спектроскопии. При замене растворителя на CD_2Cl_2 взаимодействие комплекса **19b** с бораном $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ привело к образованию гомогенного раствора, который был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии. Спектр ^1H ЯМР однозначно указывает на образование моноалкил-катионных форм комплекса (**19b***) (Схема 29), в то время как спектр $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР подтвердил присутствие бензил-бората в качестве противоиона ($\delta_{\text{B}} = -12.5$ м.д.) [229].

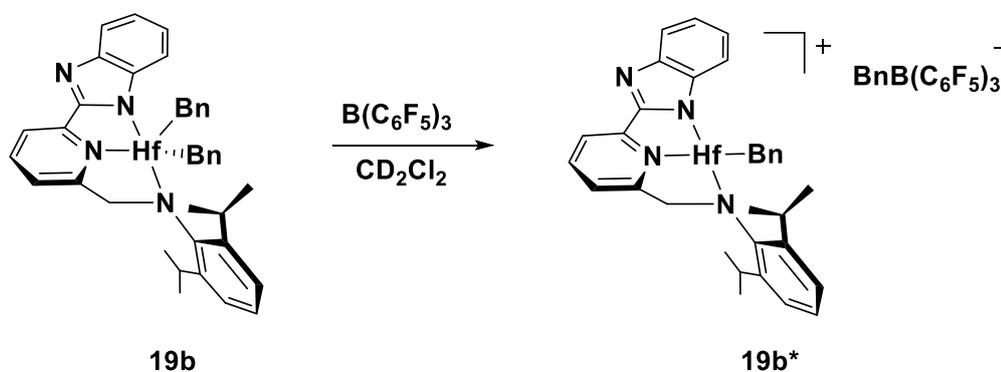


Схема 29 – Активация комплекса **19b** бораном $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Однако осадок, образующийся через несколько минут после добавления борана, препятствовал полной спектроскопической характеристике активированной формы. Такая плохая растворимость активированных частиц позволяет предположить, что образуются ионные пары внешней сферы [230,231]. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр катионного гафниевого комплекса **19b***, имеющего $[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ в качестве противоиона, подтверждает эту гипотезу, относительно небольшим значением $\Delta\delta[(\textit{para}\text{-F})\text{-}(\textit{meta}\text{-F})]$ рассчитанное для противоиона $[\text{PhCH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ соединения **19b*** ($\Delta_{\text{mF,pF}} = 2.90$ м.д.); принято, что разница в химических сдвигах мета (*m*) и пара (*p*) резонансов атомов фтора [$\Delta_{\text{mF,pF}}$], превышающая 3.5 м.д., связано с координацией, тогда как значение, меньшее 3.0 м.д. доказывает отсутствие координации [232]. Полностью охарактеризовать соединение **19b*** как и активированный комплекс **18b*** не удалось ввиду присутствия уширенных сигналов в спектрах ЯМР, однако для **18b*** мы предполагаем аналогичный механизм активации с образованием катионного комплекса, также как и для комплекса **18a**. Таким образом, активированная форма NNN комплексов циркония и гафния представляет собой катионное производное данных комплексов.

В связи с этим несимметричные пинцерные NNN комплексы циркония и гафния **18a**, **18b**, **19b** в сочетании с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ были использованы в качестве прекатализаторов для процесса восстановления CO_2 в присутствии различных органических силанов. Предварительные каталитические испытания были проведены в ЯМР ампуле с **18b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в качестве модельной каталитической системы с использованием изотопно обогащенного $^{13}\text{CO}_2$ в бензоле-*d*₆ с PhMe_2SiH в качестве восстановителя. На рисунке 35 представлен мониторинг протекания данного процесса методом ЯМР-спектроскопии ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ^{13}C). В процессе протекания данного взаимодействия наблюдается исчезновение сигналов, соответствующих CO_2 и силану (PhMe_2SiH) и одновременное образование конечного побочного

продукта силоксана $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. В то же время, наблюдается появление сигнала, соответствующего $^{13}\text{CH}_4$ [$\delta_{\text{H}} = 0.16$ м.д. (д, 4H , $^1J_{\text{HC}} = 125.0$ Гц, $^{13}\text{CH}_4$); $\delta_{\text{C}\{\text{H}\}} = \delta_{\text{C}} = -4.22$ м.д. (квинт., $^1J_{\text{CH}} = 125.0$ Гц, $^{13}\text{CH}_4$)]. Полученные ЯМР спектры также были использованы для выявления образования промежуточных продуктов реакции (интермедиатов). В частности, два сигнала при $\delta_{\text{C}} = 84.9$ (т, $^1J_{\text{CH}} = 162.3$ Гц, $^{13}\text{CH}_2$) и 171.2 м.д. (д, $^1J_{\text{CH}} = 210.3$ Гц, H^{13}CO_2) были отнесены к бис(силил)ацеталю (**b**) и его прекурсору силилформиату (**a**) [$\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$] (Рисунок 35). Карбоксильный резонанс последнего смещен более чем на 10 м.д. по сравнению с его ожидаемым значением δ_{C} [233]. Такой сдвиг предполагает образование металлокомплекса силилформиата $[\text{Zr}^{\text{IV}}]\cdots\text{O}=\text{COHSiMe}_2\text{Ph}$ [234–236]. Однако образование производного **c** не было обнаружено, возможно, оно генерируется в каталитическом количестве.

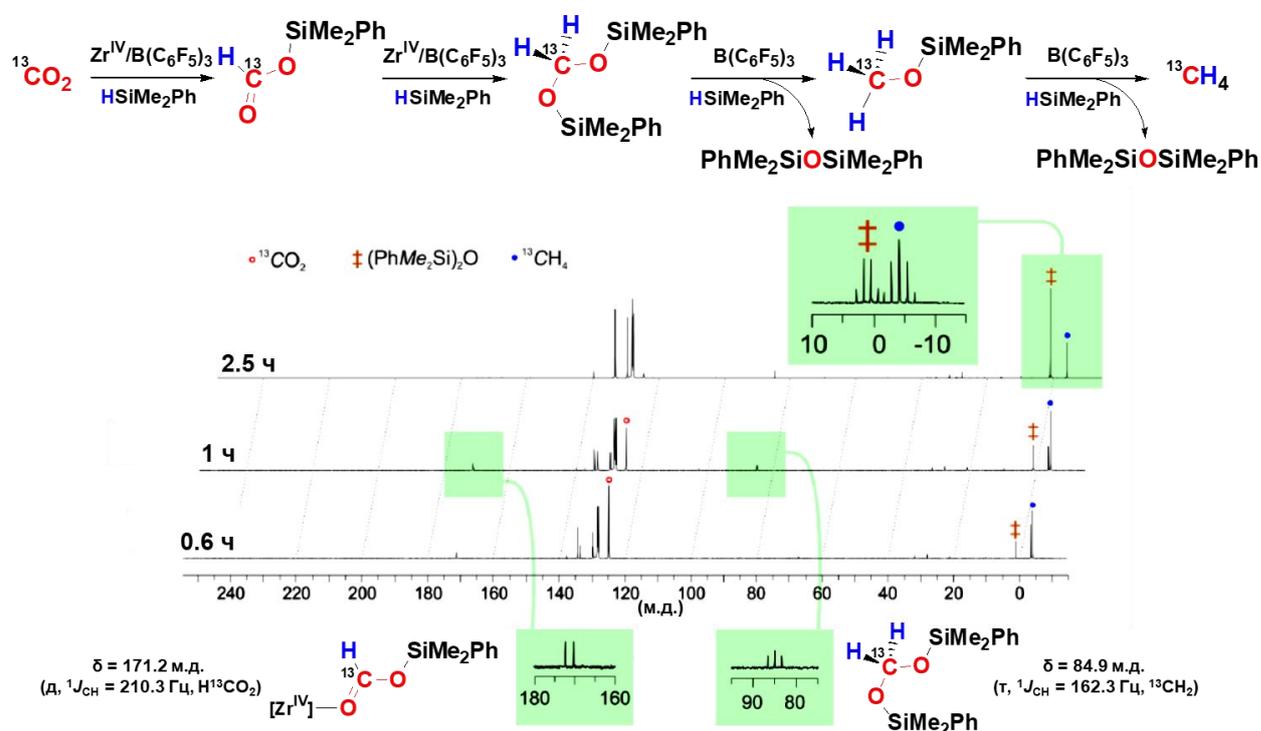


Рисунок 35 – Мониторинг процесса восстановления углекислого газа каталитической системой **18b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с использованием PhMe_2SiH в качестве восстановителя методом $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и ^{13}C ЯМР спектроскопии (100 МГц, C_6D_6 , 298К).

Предполагаемый механизм восстановления углекислого газа с **18b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в качестве модельной каталитической системы представлен на схеме 30. На первом этапе CO_2 активируется электрофильным катионным комплексом **18b*** и реагирует с двумя эквивалентами силана ($\text{H-SiMe}_2\text{Ph}$) с образованием одного эквивалент продукта частичного восстановления $\text{PhMe}_2\text{SiOCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ (Кат. цикл 1, схема 30) и регенерацией катализатора. Кислота Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ обеспечивает каталитическую активацию силанов с образованием соединения $\text{PhMe}_2\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [232,237,238], которое завершает восстановление бис(силлил)ацетала до CH_4 (Кат. цикл 2, схема 30) с образованием силоксана $\text{PhMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Ph}$ в качестве побочного продукта.

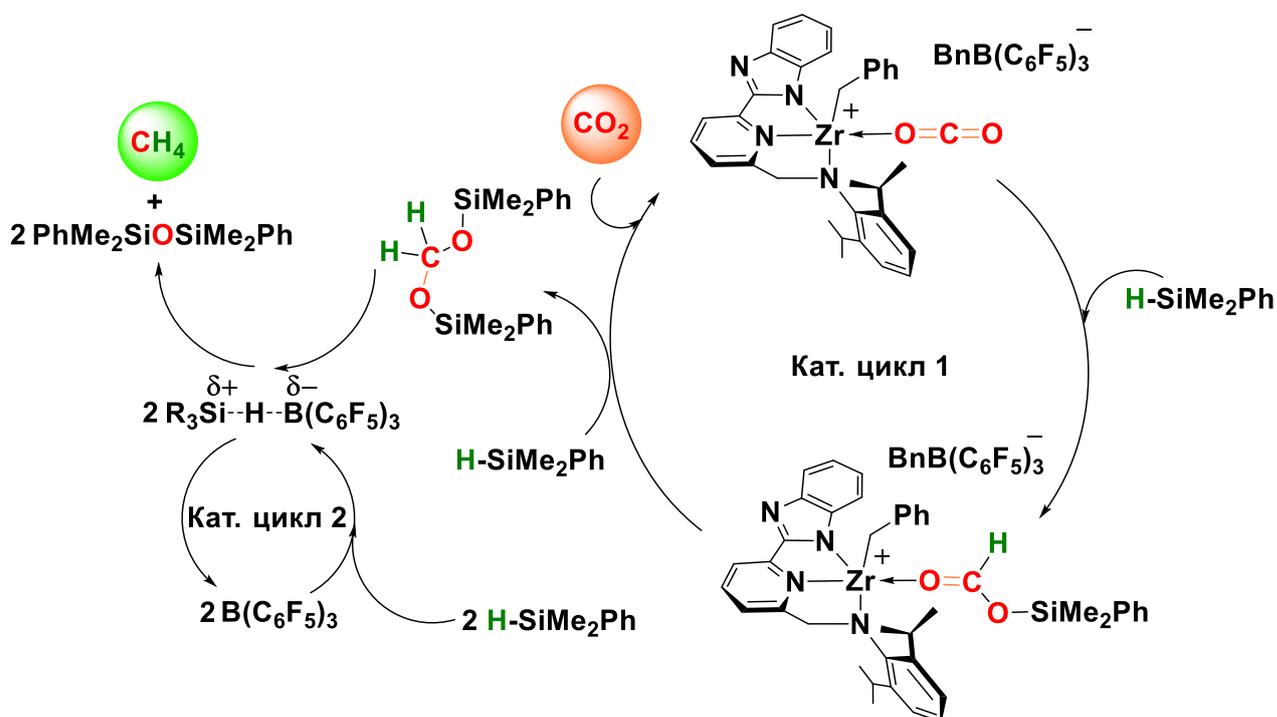


Схема 30 – Предполагаемый механизм восстановления углекислого газа каталитической системой **18b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с использованием PhMe_2SiH в качестве восстановителя.

Чтобы получить количественную оценку эффективности катионных производных **18a***, **18b***, **19b*** в реакции восстановления CO_2 , было проведено систематическое исследование с каждым катализатором с различными силанами с использованием 20 мл реактора из нержавеющей

стали с тефлоновой камерой. Результаты каталитических испытаний приведены в таблице 10. Ни один из прекатализаторов без предварительной активации в присутствии PhMe_2SiH в качестве восстановителя не показал активности в данном процессе (таблица 10, эксперимент 1). Так же система $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PhMe}_2\text{SiH}$ не проявляет какой-либо обнаруживаемой каталитической активности в восстановлении CO_2 (эксперимент 2). Тогда как в случае активированного **18b*** под статическим давлением CO_2 (1 атм, при 295 К) в присутствии 4.1 эквивалента PhMe_2SiH (**A**) по отношению к CO_2 имеет место быстрое и полное восстановление CO_2 в CH_4 (таблица 10, эксперименты 3 и 4). Интересно отметить, что при использовании **19b*** в качестве катализатора наблюдается резкое снижение каталитической активности системы (таблица 10, эксперимент 5), а **18a*** вовсе оказался не активен в данном процессе (таблица 10, эксперимент 6). Это может быть объяснено тем, что скорость данной реакции, по-видимому, в значительной степени лимитируется способностью иона металла активировать CO_2 на первом этапе восстановления.

Чувствительность каталитической системы к стерической загруженности силана также отражается на скорости каталитических циклов (Кат. цикл 1 и 2 на схеме 30). Так, взаимодействие **18b*** с силаном Et_2MeSiH (**C**) приводят к образованию смеси силоксанов $(\text{Et}_2\text{MeSi})_2\text{O}$ и $(\text{Et}_2\text{MeSiO})_2\text{CH}_2$ в соотношении 72:27 через 48 часов (таблица 10, эксперимент 10). Других промежуточных соединений согласно данным ГХ-МС анализа не обнаружено. Тогда как в присутствии большего избытка борана $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Zr}/\text{V} = 1/1.5$ вместо 1/1.1), $(\text{Et}_2\text{MeSi})_2\text{O}$ является единственным обнаруживаемым побочным продуктом (таблица 10, эксперимент 10 по сравнению с 11). Для системы **19b*** в оптимизированных условиях значение ТОФ снова оказалось немного ниже, чем для соответствующего циркониевого аналога **18b*** (таблица 10, эксперимент 12 по сравнению с 11).

Таблица 10 – Восстановление CO₂, катализируемое комплексами **18a***, **18b***, **19b***.¹

№	Катализатор	Силан ²	Время (ч)	Si-продукт	% ³	TON ⁴	TOF ⁵	CH ₄ ⁶ Выход (%)
1	18a, 18b, или 19b	A	24	-	-	-	-	-
2	B(C₆F₅)₃	A	24	-	-	-	-	-
3	18b*	A	0.5	(PhMe ₂ Si) ₂ O	51	217	434	52
4	18b*	A	1.5	(PhMe ₂ Si) ₂ O	96	408	272	98
5	19b*	A	4	(PhMe ₂ Si) ₂ O	52	221	55	53
6	18a*	A	48	(PhMe ₂ Si) ₂ O	< 5	-	-	-
7	18b*	B	1.5	(PhSiO _{1.5}) _n	14	60	40	-
8	18b*	B	48	(PhSiO _{1.5}) _n	84	357	7.4	-
9	19b*	B	48	(PhSiO _{1.5}) _n	69	293	6.1	-
10	18b*	C	48	(Et ₂ MeSi) ₂ O (Et ₂ MeSiO) ₂ CH ₂	$\frac{72}{27}$	421	8.8	$\frac{74}{-}$
11 ⁷	18b*	C	48	(Et ₂ MeSi) ₂ O	97	412	8.6	99
12 ⁷	19b*	C	48	(Et ₂ MeSi) ₂ O	80	340	7.1	82
13	18b*	D	36	(Et ₃ Si) ₂ O (Et ₃ SiO) ₂ CH ₂	$\frac{6}{45}$	217	6.0	$\frac{6}{-}$
14	18b*	D	60	(Et ₃ Si) ₂ O (Et ₃ SiO) ₂ CH ₂	$\frac{17}{76}$	395	6.6	$\frac{17}{-}$
15 ⁷	18b*	D	60	(Et ₃ Si) ₂ O (Et ₃ SiO) ₂ CH ₂	$\frac{63}{28}$	387	6.4	$\frac{65}{-}$
16	19b*	D	48	(Et ₃ Si) ₂ O (Et ₃ SiO) ₂ CH ₂	$\frac{12}{55}$	285	5.9	$\frac{12}{-}$
17 ⁷	19b*	D	72	(Et ₃ Si) ₂ O (Et ₃ SiO) ₂ CH ₂	$\frac{80}{13}$	395	5.5	$\frac{82}{-}$

Примечания:

¹Условия каталитических испытаний приведены в разделе 2.4.

²Силаны: PhMe₂SiH (**A**); PhSiH₃ (**B**); Et₂MeSiH (**C**); Et₃SiH (**D**).

³Выход выделенного силоксана, в случае смесей относительные молярные фракции определяли по ГХ-МС.

⁴TON рассчитан как отношение количества прореагировавших связей Si H (ммоль) на количество катализатора (ммоль).

⁵TOF рассчитан как отношение TON на время (ч).

⁶Рассчитан как: [количество прореагировавшего силана (ммоль)/4] / (количество CO₂ (ммоль))] * 100.

⁷12 мкмоль B(C₆F₅)₃, M/B = 1/1.5, 0.35 мол.% на связь Si-H.

При использовании более стерически загруженного Et_3SiH (**D**) в качестве восстановителя значения TOF ниже, чем при использовании Et_2MeSiH (**C**) в идентичных условиях (таблица 8, эксперимент 10 по сравнению с 13-14). С силанами **C** и **D**, уменьшение соотношения M/B (Таблица 10, эксперимент 10 по сравнению с 11; 14 по сравнению с 15; 16 по сравнению с 17) также, как и увеличение времени реакции (эксперимент 13 по сравнению с 14; 16 по сравнению с 17) положительно влияют на активность процесса и выход CH_4 .

Интересно отметить, что при использовании силана PhSiH_3 (**B**) происходит восстановление CO_2 в CH_4 с образованием силсеквиоксанового полимера $(\text{PhSiO}_{1.5})_n$ в качестве побочного продукта (Таблица 8, эксперименты 7-9) [228]. Значения TON и TOF были рассчитаны на основе массы выделенного силсеквиоксанового полимера, свойства которого были определены с помощью ГПХ анализа.

В целом, система **18b***/ PhMe_2SiH показала наилучшую каталитическую эффективность, при этом значение TOF (272 ч^{-1}) в три раза выше, чем заявленное для литературного аналога $\text{k}^3\{\text{O}^-, \text{O}, \text{O}^-\}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{Bn})_2$, стабилизированного тридентатным дианионным феноксидным лигандом, в аналогичных условиях эксперимента [228]. Присутствие N-донорных атомов тридентатного дианионного лиганда **17b** в **18b*** демонстрирует очевидное положительное влияние на начальные стадии активации/восстановления CO_2 по сравнению с эталонным O-содержащим комплексом. Сравнение каталитической эффективности с другими системами M/B (M = переходный металл) является некорректным из-за различных условий эксперимента: температура и время реакции, природа силана и металла. Так, к примеру, в литературе известны комплексы палладия и платины на основе пинцерного бис(фосфино)силильного (PSiP) лиганда, обладающие высокой каталитической активностью в данном процессе с числом TOF = 117 и 956 ч^{-1} соответственно (при температуре процесса 65-85 °C, время реакции 48-145 ч) [239].

Тем не менее, можно сделать вывод, что значения TOF, полученные для **18b*** в сочетании с различными силанами, являются одними из самых высоких из известных в литературе [240].

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы новые несимметричные пинцерные комплексы никеля (II), палладия (II), циркония (IV) и гафния (IV) состава $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$, где $\text{PCN} = 1\text{-}(3\text{-}((\text{ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)\text{-}1\text{H-пиразол}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]\text{X}$, где $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-}1\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)\text{-}1\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил)\text{-}1\text{H-имидазол-}2\text{-ил}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4$; $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{-H-бензимидазол-}2\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$.
Строение полученных соединений установлено различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа.
2. Установлено, что полученные несимметричные пинцерные комплексы никеля (II) $[\text{Ni}(k^3\text{-PCN})\text{X}]$, где $\text{PCN} = 1\text{-}(3\text{-}((\text{ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)\text{-}1\text{H-пиразол}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; являются прекурсорами эффективных каталитических систем в процессе олигомеризации этилена, основными продуктами которой являются линейные олефины фракций $\text{C}_4\text{-C}_{10}$.
3. Установлено, что введение стерически загруженных заместителей в структуру лиганда пинцерных *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (II) $[\text{Pd}(k^3\text{-NNC}_c)\text{Cl}]^+\bar{\text{X}}$, где $\text{NNC}_c = 3\text{-}(6\text{-}(1\text{H-пиразол-}1\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)\text{-}1\text{-}(2,6\text{-диизопропилфенил)\text{-}1\text{H-имидазол-}2\text{-ил}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4$; значительно повышает их каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура по сравнению с известными аналогами.
4. Впервые показано, что полученные несимметричные пинцерные комплексы циркония (IV) и гафния (IV) $[\text{M}(k^3\text{-NNN})\text{Bn}_2]$, где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{NNN} = \text{N-}((6\text{-}(1\text{-H-бензимидазол-}2\text{-ил)пиридин-}2\text{-ил)метил)\text{-}2,6\text{-диизопропиланилин}$; являются эффективными прекурсорами гомогенных катализаторов восстановления углекислого газа до метана.

Процесс протекает в присутствии трис-(пентафторфенил)борана в качестве сокатализатора, и различных органических силанов, используемых в качестве восстановителей.

5. Впервые на примере комплексов гафния обнаружена и охарактеризована активная форма металлоорганического катализатора процесса восстановления углекислого газа до метана, представляющая собой катионное производное $[\text{Hf}(k^3\text{-NNN})(\text{Bn})]^+$, где NNN = N-((6-(1-Н-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин.

Список сокращений

- ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия;
- ДМСО – диметилсульфоксид;
- ДМФА – диметилформамид;
- МАО – метилалюмоксан;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- СТВ – сверхтонкие взаимодействия;
- СУ – стеклоглерод;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ТСХ – тонкослойная хроматография;
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия;
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
- ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;
- асас – ацетилацетон;
- ESI-MS – ионизация распылением в электрическом поле с масс-спектрометрией;
- ННС – *N*-гетероциклический карбен;
- NNC – 3-(6-(1Н-пиразол-1-ил)пиридин-2-ил)-1-(2,6-диизопропилфенил)-1Н-имидазол-2-ил;
- NNN-1 – N-((6-(1-(этоксиметил)бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин;
- NNN-2 – *N*-((6-(1-Н-бензимидазол-2-ил)пиридин-2-ил)метил)-2,6-диизопропиланилин;
- PCN – 1-(3-((ди-трет-бутилфосфино)метил)фенил)-1Н-пиразол;
- Ру – пиридин;
- Руг – пиразол;
- ТОF – частота каталитических циклов;
- TON – число каталитических циклов.

Литература

1. Parshall G.W. Intramolecular Aromatic Substitution in Transition Metal Complexes // *Accounts of Chemical Research*. – 1970. – Vol. 3 (4). – P. 139–144.
2. Dehand J., Pfeffer M. Cyclometallated compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1976. – Vol. 18 (3). – P. 327–352.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C-H bonds by metal complexes // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97 (8). – P. 2879–2932.
4. Peris E., Crabtree R.H. Key factors in pincer ligand design // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47 (6). – P. 1959–1968.
5. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by palladium pincer complexes // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111 (3). – P. 2048–2076.
6. González-Sebastián L., Morales-Morales D. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 893. – P. 39–51.
7. Kumar L. M., Bhat B. R. Cobalt pincer complex catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling—A green approach // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 827. – P. 41–48.
8. Albrecht M., Van Koten G. Platinum group organometallics based on “pincer” complexes: Sensors, switches, and catalysts // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2001. – Vol. 40 (20). – P. 3750–3781.
9. Motolko K. S., Price J. S., Emslie D. J., Jenkins H. A., Britten, J. F. Zirconium complexes of a rigid, dianionic pincer ligand: Alkyl cations, arene coordination, and ethylene polymerization // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36 (16). – P. 3084–3093.
10. Obligacion J. V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration // *Nature Reviews Chemistry*. – 2018. – Vol. 2 (5). – P. 15–34.
11. Agapie T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium

- catalysis and mechanistic investigations // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Vol. 255 (7–8). – P. 861–880.
12. Nolan S.P., Navarro O. C-C bond formation by cross-coupling // *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Elsevier, – 2007. – Vol. 11. – P. 1–37.
 13. Al-Rowaili F.N., Jamal A., Ba Shammakh M.S., Rana A. A Review on Recent Advances for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol Using Metal-Organic Framework (MOF) and Non-MOF Catalysts: Challenges and Future Prospects // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – Vol. 6 (12). – P. 15895–15914.
 14. González-Sebastián L., Flores-Alamo M., García J.J. Nickel-catalyzed hydrosilylation of CO₂ in the Presence of Et₃B for the synthesis of formic acid and related formates // *Organometallics*. – 2013. – Vol. 32 (23). – P. 7186–7194.
 15. Koten G. van. Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment // *Pure and Applied Chemistry*. – 1989. – Vol. 61 (10). – P. 1681–1694.
 16. Gandelman M., Vigalok A., Shimon L.J.W., Milstein D. A PCN ligand system. Exclusive C-C activation with rhodium(I) and C-H activation with platinum(II) // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16 (18). 3981–3986 p.
 17. Mercs L., Albrecht M. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39 (6). – P. 1903–1912.
 18. Díez-González S., Marion N., Nolan S.P. N-heterocyclic carbenes in late transition metal catalysis // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109 (8). – P. 3612–3676.
 19. Poyatos M., Mata J.A., Peris E. Complexes with poly(N-heterocyclic carbene) ligands: Structural features and catalytic applications // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109 (8). – P. 3677–3707.

20. Steenwinkel P., Gossage R.A., Van Koten G. Recent findings in cyclometallation of meta-substituted aryl ligands by platinum group metal complexes by C(aryl)-R bond activation (R = H, CR₃, SiR₃) // *Chemistry - A European Journal*. – 1998. – Vol. 4 (5). – P. 759–762.
21. Ryabov A.D. Mechanisms of Intramolecular Activation of C-H Bonds in Transition-Metal Complexes // *Chemical Reviews*. – 1990. – Vol. 90 (2). – P. 403–424.
22. Zargarian D., Castonguay A., Spasyuk D.M. ECE-Type Pincer Complexes of Nickel BT - *Organometallic Pincer Chemistry* / ed. van Koten G., Milstein D. Springer Berlin Heidelberg, – 2013. – P. 131–173.
23. Moulton C.J., Shaw B.L. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-t-butylphosphino)methyl]phenyl // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1976. (11). – P. 1020–1024.
24. Castonguay A., Sui-Seng C., Zargarian D., Beauchamp A.L. Syntheses and reactivities of new PCsp³P pincer complexes of nickel // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25 (3). – P. 602–608.
25. Rimml H., Venanzi L.M. The facile cyclometallation reaction of 1,3-BIS[(diphenyl-phosphino)methyl]benzene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1983. – Vol. 259 (1). – P. C6.
26. Van Der Boom M.E., Liou S.Y., Shimon L.J.W., Ben-David Y., Milstein D. Nickel promoted C-H, C-C and C-O bond activation in solution // *Inorganica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 357 (13). – P. 4015–4023.
27. Pandarus V., Zargarian D. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of nickel // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (17). – P. 4321–4334.
28. Gwynne E.A., Stephan D.W. Nickel(II) and palladium(II) bis-aminophosphine pincer complexes // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (15). – P. 4128–4135.
29. Cloutier J.P., Vabre B., Mounang-Soumé B., Zargarian D. Synthesis and

- reactivities of new NCN-type pincer complexes of nickel // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34 (1). – P. 133–145.
30. Shao D.D., Niu J.L., Hao X.Q., Gong J.F., Song M.P. Neutral and cationic chiral NCN pincer nickel(II) complexes with 1,3-bis(2'-imidazolynyl)benzenes: Synthesis and characterization // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40 (35). – P. 9012–9019.
 31. Grove D.M., van Koten G., Zoet R., Murrall N.W., Welch A.J. Unique Stable Organometallic Nickel(III) Complexes: Syntheses and the Molecular Structure of Ni[C₆H₃(CH₂NMe₂)_{2-o,o}]₂ // *Journal of the American Chemical Society*. – 1983. – Vol. 105 (5). – P. 1379–1380.
 32. Bugarin A., Connell B.T. Chiral nickel(II) and palladium(II) NCN-pincer complexes based on substituted benzene: Synthesis, structure, and Lewis acidity // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (17). – P. 4357–4369.
 33. Dong H.L., Hong S.J., Park S. Bis(imino)aryl complex of nickel(II): N,C,N-pincer type complex, (2,6-(2,6-Et₂PhN=CH)₂C₆H₃)NiBr // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2008. – Vol. 29 (1). – P. 187–190.
 34. Contel M., Stol M., Casado M.A., Van Klink G.P.M., Ellis D.D., Spek A.L., Van Koten G. A bis(ortho-amine)aryl-gold(I) compound as an efficient, nontoxic, arylating reagent // *Organometallics*. – 2002. – Vol. 21 (21). – P. 4556–4559.
 35. Stol M., Snelders D.J.M., Godbole M.D., Havenith R.W.A., Haddleton D., Clarkson G., Lutz M., Spek A.L., Van Klink G.P.M., Van Koten G. 2,6-Bis(oxazolynyl)phenylnickel(II) bromide and 2,6-bis(ketimine)phenylnickel(II) bromide: Synthesis, structural features, and redox properties // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (16). – P. 3985–3994.
 36. Yang M.J., Liu Y.J., Gong J.F., Song M.P. Unsymmetrical chiral PCN pincer palladium(II) and nickel(II) complexes with aryl-based aminophosphine-imidazoline ligands: Synthesis via aryl C-H activation and asymmetric addition of diarylphosphines to enones // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (14). – P. 3793–3803.

37. Vabre B., Lindeperg F., Zargarian D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15 (11). – P. 3188–3194.
38. Hasche P., Joksch M., Vlachopoulou G., Agarwala H., Spannenberg A., Beweries T. Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni II Thiophosphinito PECSP (E = S, O) Pincer Complexes and Their Applications in Kumada Coupling under Mild Conditions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018 (5). – P. 676–680.
39. Niu J.L., Chen Q.T., Hao X.Q., Zhao Q.X., Gong J.F., Song M.P. Diphenylprolinol-derived symmetrical and unsymmetrical chiral pincer palladium(II) and nickel(II) complexes: Synthesis via one-pot phosphorylation/metalation reaction and C-H activation // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29 (9). – P. 2148–2156.
40. Dupont J., Beydoun N., Pfeffer M. Reactions of cyclopalladated compounds. Part 21. Various examples of sulphur-assisted intramolecular palladation of aryl and alkyl groups // *Dalton Transactions*. – 1989. (9). – P. 1715–1720.
41. Dani P., Karlen T., Gossage R.A., Smeets W.J.J., Spek A.L., Van Koten G. Replacement of a cyclometalated terdentate diamino ligand by a phosphorus analogue. Isolation and crystallographic characterization of an intermediate in aryl C-H bond activation in models of dendrimer-bound organometallic catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119 (46). – P. 11317–11318.
42. Dijkstra H.P., Albrecht M., Medici S., Van Klink G.P.M., Van Koten G. Hexakis(PCP-Platinum and -Ruthenium) Complexes by the Transcyclometalation Reaction and Their Use in Catalysis // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2002. – Vol. 344 (10). – P. 1135–1141.
43. Albrecht M., Dani P., Lutz M., Spek A.L., Van Koten G. Transcyclometalation processes with late transition metals: C(aryl)-H bond activation via noncovalent C-H \cdots interactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122 (48). – P. 11822–11833.

44. Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114 (14). – P. 5530–5534.
45. Zhang C., Wang Z.X. N-heterocyclic carbene-based nickel complexes: synthesis and catalysis in cross-couplings of aryl chlorides with ArMX (M = Mg or Zn) // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (22). – P. 6507–6514.
46. Kong Y., Cheng M., Ren H., Xu S., Song H., Yang M., Liu B., Wang B. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of bis(aryloxide-N-heterocyclic carbene) nickel complexes // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (6). – P. 1677–1681.
47. Laskowski C.A., Miller A.J.M., Hillhouse G.L., Cundari T.R. A two-coordinate nickel imido complex that effects C–H amination. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133 (4). – P. 771–773.
48. Liao C.Y., Chan K.T., Zeng J.Y., Hu C.H., Tu C.Y., Lee H.M. Nonchelate and chelate complexes of palladium(II) with N-heterocyclic carbene ligands of amido functionality // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (7). – P. 1692–1702.
49. Dominique F.J.B.D., Gornitzka H., Hemmert C. Chiral variation of a hybrid bis(carbene-amido) ligand system // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29 (13). – P. 2868–2873.
50. Liu Z., Zhang T., Shi M. Cyclometalated cis-chelated bidentate Nn-heterocyclic carbene palladium complexes: Synthetic, structural, and catalytic studies // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (11). – P. 2668–2671.
51. Steinke T., Shaw B.K., Jong H., Patrick B.O., Fryzuk M.D. Synthesis and coordination chemistry of a tridentate o-Phenylene-Bridged diphosphine-NHC system // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (9). – P. 2830–2836.
52. Fürstner A., Seidel G., Kremzow D., Lehmann C.W. Preparation of metal-imidazolidin-2-ylidene complexes by oxidative addition // *Organometallics*. – 2003. – Vol. 22 (5). – P. 907–909.
53. Kremzow D., Seidel G., Lehmann C.W., Fürstner A. Diaminocarbene- and

- Fischer-carbene complexes of palladium and nickel by oxidative insertion: Preparation, structure, and catalytic activity // *Chemistry - A European Journal*. – 2005. – Vol. 11 (6). – P. 1833–1853.
54. Wang H.M.J., Lin I.J.B. Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17 (5). – P. 972–975.
55. Chang Y.H., Liu Z.Y., Liu Y.H., Peng S.M., Chen J.T., Liu S.T. Palladium(II) complexes based on 1,8-naphthyridine functionalized N-heterocyclic carbenes (NHC) and their catalytic activity // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40 (2). – P. 489–494.
56. Simpson P. V., Skelton B.W., Brown D.H., Baker M. V. Synthesis and characterisation of mono- and bidentate alkoxybenzimidazolin-2-ylidene palladium complexes: Interesting solution behaviour and application in catalysis // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. (12). – P. 1937–1952.
57. Zhou Y., Xi Z., Chen W., Wang D. Dinickel(II) complexes of bis(N-heterocyclic carbene) ligands containing $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})]$ cores as highly efficient catalysts for the coupling of aryl chlorides // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (22). – P. 5911–5920.
58. Wang S., Ren F., Qiu Y., Luo M. Synthesis and catalytic activity of nickel(II) complexes of CNC pincer-type N-heterocyclic carbene ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – Vol. 788. – P. 27–32.
59. Baskakov D., Herrmann W.A., Herdtweck E., Hoffmann S.D. Chiral N-heterocyclic carbenes with restricted flexibility in asymmetric catalysis // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (3). – P. 626–632.
60. Liu B., Liu X., Chen C., Chen C., Chen W. Carbene transfer reactivities of nickel(II)-N-heterocyclic carbene complexes and their applications in the synthesis of metal-NHC complexes // *Organometallics*. – 2012. – Vol. 31 (1). – P. 282–288.
61. Liu B., Zhang Y., Xu D., Chen W. Facile synthesis of metal N-heterocyclic

- carbene complexes // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47 (10). – P. 2883–2885.
62. Benito-Garagorri D., Kirchner K. Modularly designed transition metal PNP and PCP pincer complexes based on aminophosphines: Synthesis and catalytic applications // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41 (2). – P. 201–213.
63. Nishiyama H., Ito J.I. Bis(oxazolinyl)phenyl transition-metal complexes: Asymmetric catalysis and some reactions of the metals // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46 (2). – P. 203–212.
64. Choi J., MacArthur A.H.R., Brookhart M., Goldman A.S. Dehydrogenation and related reactions catalyzed by iridium pincer complexes // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111 (3). – P. 1761–1779.
65. Nishiyama H. Synthesis and use of bisoxazolinyl-phenyl pinners // *Chemical Society Reviews*. – 2007. – Vol. 36 (7). – P. 1133–1141.
66. Szabó K.J., Wendt O.F. Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis // *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*. – 2014.
67. Kirchner K. Pincer and Pincer-Type Complexes Applications in Organic Synthesis and Catalysis. Edited by Kálmán J. Szabó and Ola F. Wendt // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54 (16). – P. 4706–4707.
68. Morales-Morales D. Pincer Complexes: Applications in Catalysis // *ChemInform*. – 2005. – Vol. 36 (25). – P. 338–346.
69. Gossage R.A., Van De Kuil L.A., Van Koten G. Diaminoarylnickel(II) “Pincer” Complexes: Mechanistic Considerations in the Kharasch Addition Reaction, Controlled Polymerization, and Dendrimeric Transition Metal Catalysts // *Accounts of Chemical Research*. – 1998. – Vol. 31 (7). – P. 423–431.
70. Van Der Boom M.E., Milstein D. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: Mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond

- activation // *Chemical Reviews*. – 2003. – Vol. 103 (5). – P. 1759–1792.
71. Singleton J.T. The uses of pincer complexes in organic synthesis // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59 (11). – P. 1837–1857.
 72. Peris E., Crabtree R.H. Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2004. – Vol. 248 (21–24). – P. 2239–2246.
 73. Liang L.C. Metal complexes of chelating diarylamido phosphine ligands // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2006. – Vol. 250 (9–10). – P. 1152–1177.
 74. Pugh D., Danopoulos A.A. Metal complexes with 'pincer'-type ligands incorporating N-heterocyclic carbene functionalities // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2007. – Vol. 251 (5–6). – P. 610–641.
 75. Morales-Morales D. Recent Applications of Phosphinite POCOP Pincer Complexes Towards Organic Transformations // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 5 (2). – P. 141–152.
 76. Leis W., Mayer H.A., Kaska W.C. Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2008. – Vol. 252 (15–17). – P. 1787–1797.
 77. Tamaru Y. Preface // *Modern Organonickel Chemistry*. John Wiley and Sons, – 2005.
 78. Mingos D.M.P., Crabtree R.H., Theopold K.H. *Comprehensive organometallic chemistry III: Compounds of groups 5 to 7, Volume 5*. Elsevier, – 2007. 981 p.
 79. Sakhapov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.K., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Khayarov K.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded aromatic ring: Bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel] // *Mendeleev Communications*. Elsevier Ltd, – 2016. – Vol. 26 (2). – P. 131–133.

80. Сахапов И.Ф., Гафуров З.Н., Бабаев В.М., Курмаз В.А., Мухаметбареев Р.Р., Ризванов И.Х., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{Bpy})]$ ($\text{Mes} = 2,4,6$ -триметилфенил, $\text{Bpy} = 2,2$ -бипиридил) // Электрохимия. – 2015. – Т. 51. – С. 1197–1214.
81. Gafurov Z.N., Musin L.I., Sakharov I.F., Babaev V.M., Musina E.I., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, where $\text{Mes} = 2,4,6$ -trimethylphenyl, $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine, with phenylphosphine // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2016. – Vol. 191 (11–12). – P. 1475–1477.
82. Gafurov Z.N., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials // Pure and Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 89 (8). – P. 1089–1103.
83. Гафуров З.Н., Сахапов И.Ф., Бабаев В.М., Добрынин А.Б., Курмаз В.А., Метлушка К.Е., Ризванов И.Х., Шайхутдинова Г.Р., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – Т. 66 (2). – С. 254–259.
84. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. N-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – Т. 66 (9). – С. 1529–1535.
85. Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Кантюков А.О., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Классификация и методы получения пинцерных комплексов никеля // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – Т. 67 (3). – С. 385–394.
86. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. EPR study

- of spin-labeled nickel NCN-pincer complexes // *Doklady Chemistry*. – 2006. – Vol. 407 (1). – P. 35–38.
87. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Vavilina N.N., Efremova L.Y., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. Novel structurally characterized o-semiquinonato PCP-pincer nickel complexes // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28 (13). – P. 2555–2558.
88. Jonasson K.J., Wendt O.F. Synthesis and characterisation of new PCsp3P-supported nickel complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Vol. 759. – P. 15–18.
89. Jonasson K.J., Wendt O.F. Synthesis and characterization of a family of pocop pincer complexes with nickel: Reactivity towards CO₂ and Phenylacetylene // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20 (37). – P. 11894–11902.
90. Borau-Garcia J., Gutsulyak D. V., Burford R.J., Piers W.E. Selective hydration of nitriles to amides catalysed by PCP pincer supported nickel(ii) complexes // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44 (27). – P. 12082–12085.
91. Murugesan S., Stöger B., Carvalho M.D., Ferreira L.P., Pittenauer E., Allmaier G., Veiros L.F., Kirchner K. Synthesis and reactivity of four- and five-coordinate low-spin cobalt(II) PCP pincer complexes and some nickel(II) analogues // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33 (21). – P. 6132–6140.
92. Murugesan S., Stöger B., Weil M., Veiros L.F., Kirchner K. Synthesis, Structure, and Reactivity of Co(II) and Ni(II) PCP Pincer Borohydride Complexes // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34 (7). – P. 1364–1372.
93. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Vavilina N.N., Efremova L.Y., Artyushin O.I., Odinets I.L., Abakumov G.A. O-Semiquinonic PCP-pincer nickel complexes with alkyl substituents: Versatile coordination sphere dynamics // *Dalton Transactions*. – 2008. (21). – P. 2849–2853.
94. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Abakumov G.A. An EPR study of the intramolecular dynamics in o-semiquinonic nickel

- complexes with a diphosphorous pincer ligand // *Chemical Communications*. – 2003. – Vol. 9 (20). – P. 2610–2611.
95. Cámpora J., Palma P., Del Río D., Álvarez E. CO Insertion Reactions into the M-OH Bonds of Monomeric Nickel and Palladium Hydroxides. Reversible Decarbonylation of a Hydroxycarbonyl Palladium Complex // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23 (8). – P. 1652–1655.
 96. Cámpora J., Palma P., Del Río D., Conejo M.M., Alvarez E. Synthesis and reactivity of a mononuclear parent amido nickel complex. Structures of Ni[C₆H₃-2,6-(CH₂P*i*Pr₂)₂](NH₂) and Ni[C₆H₃-2,6-(CH₂P*i*Pr₂)₂](OMe) // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23 (24). – P. 5653–5655.
 97. Boro B.J., Duesler E.N., Goldberg K.I., Kemp R.A. Synthesis, characterization, and reactivity of nickel hydride complexes containing 2,6-C₆H₃(CH₂PR₂)₂ (R = *t*Bu, *c*Hex, and *t*Pr) pincer ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48 (12). – P. 5081–5087.
 98. Boro B.J., Dickie D.A., Goldberg K.I., Kemp R.A. {2,6-Bis[(di-*tert*-butylphosphino)-methyl]-phenyl}chloridonickel(II) // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2008. – Vol. 64 (10).
 99. Boro B.J., Dickie D.A., Duesler E.N., Goldberg K.I., Kemp R.A. [2,6-Bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)-phenyl-κκ³P, C1,P'](nitrate-κO)nickel(II) // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2008. – Vol. 64 (11).
 100. Vabre B., Lindeperg F., Zargarian D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15 (11). – P. 3188–3194.
 101. Gusev D.G., Lough A.J. Experimental and computational study of pincer complexes of ruthenium with Py, CO, and N₂ ligands // *Organometallics*. – 2002. – Vol. 21 (23). – P. 5091–5099.
 102. Johnson M.T., Wendt O.F. Synthesis, characterisation and crystal structure of a novel nickel(II) phosphine complex, trans-[Ni₂Cl₄{cis-(Cy₂PCH₂)₂C₆H₄}₂] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 367 (1). – P.

- 222–224.
103. Rimml H., Venanzi L.M. A stable binuclear complex containing PdHPd bonds // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1984. – Vol. 260 (2).
 104. Roth G., Adelman P. Preparation and crystal structure of C₆₀S₁₆ // *Applied Physics A Solids and Surfaces*. – 1993. – Vol. 56 (3). – P. 169–174.
 105. Groux L.F., Bélanger-Gariépy F., Zargarian D. Phosphino-indenyl complexes of nickel(II) // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2005. – Vol. 83 (6–7). – P. 634–639.
 106. Liu C.C., Liu Q.L., Wu Z.Y., Chen Y.C., Xie H.J., Lei Q.F., Fang W.J. Mechanistic insights into small molecule activation induced by ligand cooperativity in PCcarbeneP nickel pincer complexes: a quantum chemistry study // *Journal of Molecular Modeling*. – 2015. – Vol. 21 (9). – P. 242.
 107. Castonguay A., Beauchamp A.L., Zargarian D. Preparation and reactivities of PCP-type pincer complexes of nickel. Impact of different ligand skeletons and phosphine substituents // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (21). – P. 5723–5732.
 108. Castonguay A., Beauchamp A.L., Zargarian D. New derivatives of PCP-type pincer complexes of nickel // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48 (7). – P. 3177–3184.
 109. Salah A.B., Offenstein C., Zargarian D. Hydroamination and alcoholysis of acrylonitrile promoted by the pincer complex {κP,κC,κP-2,6-(Ph₂PO)₂C₆H₃}Ni(OSO₂CF₃) // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (20). – P. 5352–5364.
 110. Chakraborty S., Zhang J., Krause J.A., Guan H. An efficient nickel catalyst for the reduction of carbon dioxide with a borane // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132 (26). – P. 8872–8873.
 111. Salah A., Corpet M., Ul-Hassan Khan N., Zargarian D., Spasyuk D.M. Synthesis of unsymmetrical 5,6-POCOP'-type pincer complexes of nickel(II): Impact of nickelacycle size on structures and spectroscopic properties // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39 (8). – P. 6649–6658.

112. Pandarus V., Zargarian D. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of NiII and NiIII // *Chemical Communications*. – 2007. (9). – P. 978–980.
113. Salah A.B., Zargarian D. The impact of P-substituents on the structures, spectroscopic properties, and reactivities of POCOP-type pincer complexes of nickel(II) // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40 (35). – P. 8977–8985.
114. Chakraborty S., Krause J.A., Guan H. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by Nickel PCP-Pincer hydride complexes // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (2). – P. 582–586.
115. Zhang J., Medley C.M., Krause J.A., Guan H. Mechanistic insights into C-S cross-coupling reactions catalyzed by nickel bis(phosphinite) pincer complexes // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29 (23). – P. 6393–6401.
116. Chakraborty S., Patel Y.J., Krause J.A., Guan H. Catalytic properties of nickel bis(phosphinite) pincer complexes in the reduction of CO₂ to methanol derivatives // *Polyhedron*. – 2012. – Vol. 32 (1). – P. 30–34.
117. Lefèvre X., Spasyuk D.M., Zargarian D. New POCOP-type pincer complexes of Nickel(II) // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – Vol. 696 (4). – P. 864–870.
118. Castonguay A., Spasyuk D.M., Madern N., Beauchamp A.L., Zargarian D. Regioselective hydroamination of acrylonitrile catalyzed by cationic pincer complexes of nickel(II) // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (7). – P. 2134–2141.
119. Murugesan S., Kirchner K. Non-precious metal complexes with an anionic PCP pincer architecture // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45 (2). – P. 416–439.
120. Grove D.M., van Koten G., Mul P., Zoet R., van der Linden J.G.M., Legters J., Schmitz J.E.J., Murrall N.W., Welch A.J. Syntheses and Characterization of Unique Organometallic Nickel(III) Aryl Species. ESR and Electrochemical Studies and the X-ray Molecular Study of Square-Pyramidal [Ni{C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-o,o'}I₂] // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – Vol. 27

- (14). – P. 2466–2473.
121. Grove D.M., van Koten G., Mul W.P., van der Zeijden A.A.H., Terheijden J., Zoutberg M.C., Stam C.H. Arylnickel(III) Species Containing NO₃, NO₂, and NCS Ligands. ESR Data and the X-ray Crystal Structure of Hexacoordinate (Pyridine)bis(isothiocyanato)-[o,o'-bis((dimethylamino)methyl)phenyl]nickel(III) // *Organometallics*. – 1986. – Vol. 5 (2). – P. 322–326.
122. Kozhanov K.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Fukin G.K., Vavilina N.N., Efremova L.Y., Abakumov G.A. First structurally characterized mixed-halogen nickel(III) NCN-pincer complex // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2009. – Vol. 197 (1). – P. 36–39.
123. Pandarus V., Castonguay A., Zargarian D. Ni(ii) complexes featuring non-metallated pincer-type ligands // *Dalton Transactions*. – 2008. (35). – P. 4756–4761.
124. Fossey J.S., Richards C.J. Synthesis and X-ray crystal structure analysis of the first nickel bisoxazoline pincer complex // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – Vol. 689 (19). – P. 3056–3059.
125. Mitsudo K., Imura T., Yamaguchi T., Tanaka H. Preparation of a cationic bisoxazolinic nickel pincer catalyst and its applications to Michael addition and Mizoroki-Heck reaction // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49 (51). – P. 7287–7289.
126. Hurtado J., Ibañez A., Rojas R., Valderrama M., Fröhlich R. Organonickel(II) Complexes with Anionic Tridentate 1,3-Bis(azolylmethyl)phenyl Ligands. Synthesis, Structural Characterization and Catalytic Behavior // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2011. – Vol. 22 (9). – P. 1750–1757.
127. Nair A.G., McBurney R.T., Gatus M.R.D., Walker D.B., Bhadbhade M., Messerle B.A. Synthesis and catalytic activity of nickel(II) complexes containing NCN pincer ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 845. – P. 63–70.

128. Gu S., Du J., Huang J., Guo Y., Yang L., Xu W., Chen W. Unsymmetrical NCN-pincer mononuclear and dinuclear nickel(ii) complexes of N-heterocyclic carbene (NHC): synthesis, structure and catalysis for Suzuki-Miyaura cross-coupling // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46 (2). – P. 586–594.
129. Kruithof C.A., Dijkstra H.P., Lutz M., Spek A.L., Gebbink R.J.M.K., Van Koten G. X-Ray and NMR study of the structural features of SCS-pincer metal complexes of the group 10 triad // Organometallics. – 2008. – Vol. 27 (19). – P. 4928–4937.
130. Koizumi T.A., Teratani T., Okamoto K., Yamamoto T., Shimoi Y., Kanbara T. Nickel(II) complexes bearing a pincer ligand containing thioamide units: Comparison between SNS- And SCS-pincer ligands // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – Vol. 363 (11). – P. 2474–2480.
131. Peterson S.M., Helm M.L., Appel A.M. Nickel complexes of a binucleating ligand derived from an SCS pincer // Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44 (2). – P. 747–752.
132. Xu T., Wodrich M.D., Scopelliti R., Corminboeuf C., Hu X. Nickel pincer model of the active site of lactate racemase involves ligand participation in hydride transfer // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2017. – Vol. 114 (6). – P. 1242–1245.
133. Liu A., Zhang X., Chen W. New pincer CC'C complexes of nickel(II) via chloronickelation of alkyne-bearing n-heterocyclic carbenes // Organometallics. – 2009. – Vol. 28 (16). – P. 4868–4871.
134. Ebeling G., Meneghetti M.R., Rominger F., Dupont J. The trans-chlorometalation of hetero-substituted alkynes: A facile entry to unsymmetrical palladium YCY' (Y, Y' = NR₂, PPh₂, OPh₂, and SR) “pincer” complexes // Organometallics. – 2002. – Vol. 21 (15). – P. 3221–3227.
135. Consorti C.S., Ebeling G., Flores F.R., Rominger F., Dupont J. On the use of non-symmetrical mixed PCN and SCN pincer palladacycles as catalyst

- precursors for the heck reaction // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2004. – Vol. 346 (6). – P. 617–624.
136. Chianese A.R., Mo A., Lampland N.L., Swartz R.L., Bremer P.T. Iridium complexes of CCC-pincer N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis and catalytic C-H functionalization // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29 (13). – P. 3019–3026.
137. Patel U.N., Pandey D.K., Gonnade R.G., Punji B. Synthesis of Quinoline-Based NNN-Pincer Nickel(II) Complexes: A Robust and Improved Catalyst System for C-H Bond Alkylation of Azoles with Alkyl Halides // *Organometallics*. – 2016. – Vol. 35 (11). – P. 1785–1793.
138. Di Franco T., Stojanovic M., Keller S.C., Scopelliti R., Hu X. A Structure–Activity Study of Nickel NNN Pincer Complexes for Alkyl-Alkyl Kumada and Suzuki–Miyaura Coupling Reactions // *Helvetica Chimica Acta*. – 2016. – Vol. 99 (11). – P. 830–847.
139. Heidebrecht J., Gendy C., Gelfand B.S., Roesler R. Water-soluble NNN-pincer complexes of cobalt, nickel and palladium: Solid-state structures and catalytic activity // *Polyhedron*. – 2018. – Vol. 143. – P. 138–143.
140. Evers-McGregor D.A., Bezpalko M.W., Foxman B.M., Thomas C.M. N-heterocyclic phosphonium and phosphido nickel complexes supported by a pincer ligand framework // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45 (5). – P. 1918–1929.
141. Valdés H., González-Sebastián L., Morales-Morales D. Aromatic para-functionalized NCN pincer compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 845. – P. 229–257.
142. Klosin J., Fontaine P.P., Figueroa R. Development of group IV molecular catalysts for high temperature ethylene- α -olefin copolymerization reactions // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – Vol. 48 (7). – P. 2004–2016.
143. Luconi L., Klosin J., Smith A.J., Germain S., Schulz E., Hannedouche J., Giambastiani G. Cationic Group-IV pincer-type complexes for polymerization and hydroamination catalysis // *Dalton Transactions*. – 2013.

- Vol. 42 (45). – P. 16056–16065.
144. Luconi L., Rossin A., Motta A., Tuci G., Giambastiani G. Group IV organometallic compounds based on dianionic “pincer” ligands: Synthesis, characterization, and catalytic activity in intramolecular hydroamination reactions // *Chemistry - A European Journal*. – 2013. – Vol. 19 (15). – P. 4906–4921.
 145. Luconi L., Rossin A., Tuci G., Germain S., Schulz E., Hannedouche J., Giambastiani G. Intramolecular Hydroamination Reactions Catalyzed by Neutral and Cationic Group IV Pyridylamido Complexes // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5 (5). – P. 1142–1151.
 146. Luconi L., Rossin A., Tuci G., Tritto I., Boggioni L., Klosin J.J., Theriault C.N., Giambastiani G. Facing unexpected reactivity paths with ZrIV-pyridylamido polymerization catalysts // *Chemistry - A European Journal*. – 2012. – Vol. 18 (2). – P. 671–687.
 147. Zhao N., Hou G., Deng X., Zi G., Walter M.D. Group 4 metal complexes with new chiral pincer NHC-ligands: Synthesis, structure and catalytic activity // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43 (22). – P. 8261–8272.
 148. Bröring M., Kleeberg C., Köhler S. Palladium(II) complexes of unsymmetrical CNN pincer ligands // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47 (14). – P. 6404–6412.
 149. Balaraman E., Gunanathan C., Zhang J., Shimon L.J.W., Milstein D. Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO₂ and CO // *Nature Chemistry*. – 2011. – Vol. 3 (8). – P. 609–614.
 150. Gnanaprakasam B., Milstein D. Synthesis of amides from esters and amines with liberation of H₂ under neutral conditions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133 (6). – P. 1682–1685.
 151. Zhang J., Balaraman E., Leitus G., Milstein D. Electron-rich PNP- and PNN-type ruthenium(II) hydrido borohydride pincer complexes. synthesis, structure, and catalytic dehydrogenation of alcohols and hydrogenation of

- esters // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (21). – P. 5716–5724.
152. Balaraman E., Gnanaprakasam B., Shimon L.J.W., Milstein D. Direct hydrogenation of amides to alcohols and amines under mild conditions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132 (47). – P. 16756–16758.
153. Fulmer G.R., Kaminsky W., Kemp R.A., Goldberg K.I. Syntheses and characterization of palladium complexes with a hemilabile “pCO” pincer ligand // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (6). – P. 1627–1636.
154. Li J., Siegler M., Lutz M., Spek A.L., Klein Gebbink R.J.M., Van Koten G. PCN- and PCS-pincer palladium complexes as tandem catalysts in homoallylation reactions // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2010. – Vol. 352 (14–15). – P. 2474–2488.
155. Gagliardo M., Selander N., Mehendale N.C., Van Koten G., Klein Gebbink R.J.M., Szabó K.J. Catalytic performance of symmetrical and unsymmetrical sulfur-containing pincer complexes: Synthesis and tandem catalytic activity of the first PCS-pincer palladium complex // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – Vol. 14 (16). – P. 4800–4809.
156. Hao X.Q., Huang J.J., Wang T., Lv J., Gong J.F., Song M.P. PCN pincer palladium(II) complex catalyzed enantioselective hydrophosphination of enones: Synthesis of pyridine-functionalized chiral phosphine oxides as NCsp³O pincer preligands // *Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 79 (20). – P. 9512–9530.
157. Khake S.M., Soni V., Gonnade R.G., Punji B. Design and development of POCN-pincer palladium catalysts for C-H bond arylation of azoles with aryl iodides // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43 (42). – P. 16084–16096.
158. I M., R S., B I., MT H., E D. Recent Advances in the Use of Unsymmetrical Palladium Pincer Complexes // *Current Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 13 (9). – P. 878–895.
159. Poverenov E., Leitus G., Shimon L.J.W., Milstein D. C-metalated diazoalkane complexes of platinum based on PCP- And PCN-type ligands //

- Organometallics. – 2005. – Vol. 24 (24). – P. 5937–5944.
160. Bailey W.D., Luconi L., Rossin A., Yakhvarov D., Flowers S.E., Kaminsky W., Kemp R.A., Giambastiani G., Goldberg K.I. Pyrazole-Based PCN Pincer Complexes of Palladium(II): Mono- and Dinuclear Hydroxide Complexes and Ligand Rollover C-H Activation // *Organometallics*. American Chemical Society, – 2015. – Vol. 34 (16). – P. 3998–4010.
161. Mehendale N.C., Sietsma J.R.A., De Jong K.P., Van Walree C.A., Gebbink R.J.M.K., Van Koten G. PCP- and SCS-pincer palladium complexes immobilized on mesoporous silica: Application in C-C bond formation reactions // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2007. – Vol. 349 (17–18). – P. 2619–2630.
162. Zhang X., Suzuki S., Kozaki M., Okada K. NCN Pincer-Pt Complexes Coordinated by (Nitronyl Nitroxide)-2-ide Radical Anion // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134 (43). – P. 17866–17868.
163. Inés B., SanMartin R., Churruca F., Domínguez E., Urriaga M.K., Arriortua M.I. A nonsymmetric pincer-type palladium catalyst in Suzuki, Sonogashira, and Hiyama couplings in neat water // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (12). – P. 2833–2839.
164. Gong J.F., Zhang Y.H., Song M.P., Xu C. New PCN and PCP pincer palladium(II) complexes: convenient synthesis via facile one-pot phosphorylation/palladation reaction and structural characterization // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (25). – P. 6487–6492.
165. Zhang J., Leitus G., Ben-David Y., Milstein D. Facile conversion of alcohols into esters and dihydrogen catalyzed by new ruthenium complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127 (31). – P. 10840–10841.
166. Zhang J., Leitus G., Ben-David Y., Milstein D. Efficient homogeneous catalytic hydrogenation of esters to alcohols // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2006. – Vol. 45 (7). – P. 1113–1115.
167. Wang Y., Huang Z., Leng X., Zhu H., Liu G., Huang Z. Transfer

- Hydrogenation of Alkenes Using Ethanol Catalyzed by a NCP Pincer Iridium Complex: Scope and Mechanism // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140 (12). – P. 4417–4429.
168. Luconi L., Osipova E.S., Giambastiani G., Peruzzini M., Rossin A., Belkova N. V., Filippov O.A., Titova E.M., Pavlov A.A., Shubina E.S. Amine Boranes Dehydrogenation Mediated by an Unsymmetrical Iridium Pincer Hydride: (PCN) vs (PCP) Improved Catalytic Performance // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37 (18). – P. 3142–3153.
169. Spasyuk D.M., Zargarian D., Van Der Est A. New POCN-type pincer complexes of nickel(II) and nickel(III) // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (22). – P. 6531–6540.
170. Spasyuk D.M., Zargarian D. Monomeric and dimeric nickel complexes derived from a pincer ligand featuring a secondary amine donor moiety // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49 (13). – P. 6203–6213.
171. Smith J.B., Miller A.J.M. Connecting Neutral and Cationic Pathways in Nickel-Catalyzed Insertion of Benzaldehyde into a C-H Bond of Acetonitrile // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34 (19). – P. 4669–4677.
172. Smith J.B., Kerr S.H., White P.S., Miller A.J.M. Thermodynamic Studies of Cation-Macrocycle Interactions in Nickel Pincer-Crown Ether Complexes Enable Switchable Ligation // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36 (16). – P. 3094–3103.
173. Spasyuk D.M., Gorelsky S.I., Van Der Est A., Zargarian D. Characterization of divalent and trivalent species generated in the chemical and electrochemical oxidation of a dimeric pincer complex of nickel // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 (6). – P. 2661–2674.
174. Zhang B.S., Wang W., Shao D.D., Hao X.Q., Gong J.F., Song M.P. Unsymmetrical chiral PCN pincer palladium(II) and nickel(II) complexes of (imidazoliny)aryl phosphinite ligands: Synthesis via ligand C-H activation, crystal structures, and catalytic studies // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29 (11). – P. 2579–2587.

175. Mougang-Soumé B., Belanger-Gariépy F., Zargarian D. Synthesis, characterization, and oxidation of new POCNimine-type pincer complexes of nickel // *Organometallics*. – 2014. – Vol. 33 (21). – P. 5990–6002.
176. Mousa A.H., Bendix J., Wendt O.F. Synthesis, Characterization, and Reactivity of PCN Pincer Nickel Complexes // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37 (15). – P. 2581–2593.
177. Fleckhaus A., Mousa A.H., Lawal N.S., Kazemifar N.K., Wendt O.F. Aromatic PCN Palladium Pincer Complexes. Probing the Hemilability through Reactions with Nucleophiles // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34 (9). – P. 1627–1634.
178. Liang L.C., Chien P.S., Lin J.M., Huang M.H., Huang Y.L., Liao J.H. Amido pincer complexes of Nickel(II): Synthesis, structure, and reactivity // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25 (6). – P. 1399–1411.
179. Mastalir M., Kirchner K. A triazine-based Ni(II) PNP pincer complex as catalyst for Kumada–Corriu and Negishi cross-coupling reactions // *Monatshefte für Chemie*. – 2017. – Vol. 148 (1). – P. 105–109.
180. Guo W.J., Wang Z.X. Cross-coupling of ArX with ArMgBr catalyzed by N-heterocyclic carbene-based nickel complexes // *Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 78 (3). – P. 1054–1061.
181. Wu D., Wang Z.X. P,N,N-Pincer nickel-catalyzed cross-coupling of aryl fluorides and chlorides // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2014. – Vol. 12 (33). – P. 6414–6424.
182. Mehring M., Schürmann M., Jurkschat K. The first rigid O,C,O-pincer ligand and its application for the synthesis of penta- and hexacoordinate organotin(IV) compounds // *Organometallics*. – 1998. – Vol. 17 (6). – P. 1227–1236.
183. Das S., Subramaniyan V., Mani G. Nickel(II) and Palladium(II) Complexes Bearing an Unsymmetrical Pyrrole-Based PNN Pincer and Their Norbornene Polymerization Behaviors versus the Symmetrical NNN and PNP Pincers // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58 (5). – P. 3444–3456.

184. Kumar S., Mani G., Mondal S., Chattaraj P.K. Pyrrole-based new diphosphines: Pd and Ni complexes bearing the pnp pincer ligand // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51 (22). – P. 12527–12539.
185. Liu H., Yuan H., Shi X. Synthesis of nickel and palladium complexes with diarylamido-based unsymmetrical pincer ligands and application for norbornene polymerization // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48 (2). – P. 609–617.
186. Zhang L., Suzuki T., Luo Y., Nishiura M., Hou Z. Cationic alkyl rare-earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl)amido ligand: A catalytic system for living cis-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2007. – Vol. 46 (11). – P. 1909–1913.
187. Wang L., Cui D., Hou Z., Li W., Li Y. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 1,3-conjugated dienes and copolymerization with ϵ -caprolactone by bis(phosphino)carbazolide rare-earth-metal complexes // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30 (4). – P. 760–767.
188. Lansing R.B., Goldberg K.I., Kemp R.A. Unsymmetrical RPNPR' pincer ligands and their group 10 complexes // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40 (35). – P. 8950–8958.
189. Liang L.C., Chien P.S., Lee P.Y. Phosphorus and olefin substituent effects on the insertion chemistry of nickel(II) hydride complexes containing amido diphosphine ligands // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27 (13). – P. 3082–3093.
190. Liang L.C., Li C.W., Lee P.Y., Chang C.H., Man Lee H. A terminal nickel(II) anilide complex featuring an unsymmetrically substituted amido pincer ligand: Synthesis and reactivity // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40 (35). – P. 9004–9011.
191. Liang L.C., Hung Y.T., Huang Y.L., Chien P.S., Lee P.Y., Chen W.C. Divergent carbonylation reactivity preferences of nickel complexes containing amido pincer ligands: Migratory insertion versus reductive

- elimination // *Organometallics*. – 2012. – Vol. 31 (2). – P. 700–708.
192. Ren X., Wesolek M., Braunstein P. Cu(i), Ag(i), Ni(ii), Cr(iii) and Ir(i) complexes with tritopic N imine C NHC N amine pincer ligands and catalytic ethylene oligomerization // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48 (34). – P. 12895–12909.
193. Zeng F., Yu Z. Pyridyl-supported pyrazolyl-N-heterocyclic carbene ligands and the catalytic activity of their palladium complexes in Suzuki-Miyaura reactions // *Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – Vol. 71 (14). – P. 5274–5281.
194. Luconi L., Giambastiani G., Rossin A., Bianchini C., Lledós A. Intramolecular σ -bond metathesis/protonolysis on zirconium(IV) and hafnium(IV) pyridylamido olefin polymerization catalyst precursors: Exploring unexpected reactivity paths // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49 (15). – P. 6811–6813.
195. Casida M.E., Jamorski C., Casida K.C., Salahub D.R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 108 (11). – P. 4439–4449.
196. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77 (18). – P. 3865–3868.
197. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – Vol. 82 (1). – P. 270–283.
198. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18 // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – Vol. 72 (10). – P. 5639–5648.
199. Lyubov D.M., Fukin G.K., Cherkasov A. V., Shavyrin A.S., Trifonov A.A., Luconi L., Bianchini C., Meli A., Giambastiani G. Selective σ -bond

- metathesis in alkyl - aryl and alkyl - benzyl yttrium complexes. new aryl - and benzyl - hydrido yttrium derivatives supported by amidopyridinate ligands // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28 (4). – P. 1227–1232.
200. Gong D., Liu W., Chen T., Chen Z.R., Huang K.W. Ethylene polymerization by PN₃-type pincer chromium(III) complexes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 395. – P. 100–107.
201. Liu J., Chen J., Zhao J., Zhao Y., Li L., Zhang H. A Modified Procedure for the Synthesis of 1-Arylimidazoles // *Synthesis*. Georg Thieme Verlag, – 2003. (17). – P. 2661–2666.
202. Wright J.A., Danopoulos A.A., Motherwell W.B., Carroll R.J., Ellwood S. “Pincer” pyridyl- and bipyridyl-N-heterocyclic carbene analogues of the Grubbs’ metathesis catalyst // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2006. – Vol. 691 (24–25). – P. 5204–5210.
203. Albertshofer K., Mani N.S. Regioselective electrophilic fluorination of rationally designed imidazole derivatives // *Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81 (3). – P. 1269–1276.
204. Pearson R.G. Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – Vol. 107 (24). – P. 6801–6806.
205. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 85 (22). – P. 3533–3539.
206. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories // *Journal of Chemical Education*. – 1968. – Vol. 45 (10). – P. 643.
207. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles // *Journal of Chemical Education*. – 1968. – Vol. 45 (9). – P. 581.
208. Luconi L., Garino C., Cerreia Vioglio P., Gobetto R., Chierotti M.R., Yakhvarov D., Gafurov Z.N., Morozov V., Sakhapov I., Rossin A., Giambastiani G. Halogen-Bonding Interactions and Electrochemical Properties of Unsymmetrical Pyrazole Pincer Ni^{II} Halides: A Peculiar Behavior of the Fluoride Complex (PCN)NiF // *ACS Omega*. – 2019. – Vol.

- 4 (1). – P. 1118–1129.
209. Bailey W.D., Phearman A.S., Luconi L., Rossin A., Yakhvarov D.G., D'Accolti L., Flowers S.E., Kaminsky W., Kemp R.A., Giambastiani G., Goldberg K.I. Hydrogenolysis of Dinuclear PCN^R Ligated Pd^{II} μ -Hydroxides and Their Mononuclear Pd^{II} Hydroxide Analogues // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – Vol. 25 (42). – P. 9920–9929.
210. Hayes J.M., Viciano M., Peris E., Ujaque G., Lledós A. Mechanism of formation of silver N-heterocyclic carbenes using silver oxide: A theoretical study // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26 (25). – P. 6170–6183.
211. Khusnuriyalova A.F., Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A. V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 260. – P. 324–329.
212. Iwasita T., Giordano M.C. Kinetics of the bromine-tribromide-bromide redox processes on platinum electrodes in acetonitrile solutions // *Electrochimica Acta*. – 1969. – Vol. 14 (10). – P. 1045–1059.
213. Luconi L., Gafurov Z., Rossin A., Tuci G., Sinyashin O., Yakhvarov D., Giambastiani G. Palladium(II) pyrazolyl–pyridyl complexes containing a sterically hindered N-heterocyclic carbene moiety for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Vol. 470. – P. 100–105.
214. Arnold P.L., Cadenbach T., Marr I.H., Fyfe A.A., Bell N.L., Bellabarba R., Tooze R.P., Love J.B. Homo- and heteroleptic alkoxy carbene f-element complexes and their reactivity towards acidic N-H and C-H bonds // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43 (38). – P. 14346–14358.
215. Gafurov Z.N., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Khayarov K.R., Zaripov R.B., Islamov D.R., Usachev K.S., Luconi L., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D.G. Unsymmetrical pyrazole-based PCN pincer NiII halides: Reactivity and

- catalytic activity in ethylene oligomerization // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 912. – P. 121163.
216. Liu H., Shen W., Quayle W.H., Lunsford J.H. Study of trans-dichlorobis(ethylenediamine)nickel(III) in zeolite Y // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – Vol. 23 (26). – P. 4553–4556.
217. Kuwamura N., Kitano K., Hirotsu M., Nishioka T., Teki Y., Santo R., Ichimura A., Hashimoto H., Wright L.J., Kinoshita I. Redox-controlled, reversible rearrangement of a tris(2-pyridylthio)methyl ligand on nickel to an isomer with an “n,S-confused” 2-pyridylthiolate arm // *Chemistry - A European Journal*. – 2011. – Vol. 17 (38). – P. 10708–10715.
218. Lappin A.G., McAuley A. The Redox Chemistry of Nickel // *Advances in Inorganic Chemistry*. – 1988. – Vol. 32 (C). – P. 241–295.
219. Xu H., Diccianni J.B., Katigbak J., Hu C., Zhang Y., Diao T. Bimetallic C-C Bond-Forming Reductive Elimination from Nickel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138 (14). – P. 4779–4786.
220. Zhou W., Watson M.B., Zheng S., Rath N.P., Mirica L.M. Ligand effects on the properties of Ni(III) complexes: Aerobically-induced aromatic cyanation at room temperature // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45 (40). – P. 15886–15893.
221. Zhou W., Zheng S., Schultz J.W., Rath N.P., Mirica L.M. Aromatic cyanoalkylation through double c-h activation mediated by Ni(III) // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138 (18). – P. 5777–5780.
222. Barrios-Landeros F., Carrow B.P., Hartwig J.F. Effect of ligand steric properties and halide identity on the mechanism for oxidative addition of haloarenes to trialkylphosphine Pd(0) complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131 (23). – P. 8141–8154.
223. Barrios-Landeros F., Hartwig J.F. Distinct mechanisms for the oxidative addition of chloro-, bromo-, and iodoarenes to a bisphosphine palladium(0) complex with hindered ligands // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127 (19). – P. 6944–6945.

224. Lennox A.J.J., Lloyd-Jones G.C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43 (1). – P. 412–443.
225. Biswas B., Kuls G. Solving the Riddle- the Mechanism of Suzuki Cross Coupling: A Review // *Asian J. Adv. Basic Sci.* – 2016. – Vol. 4 (2). – P. 131–140.
226. ШМИДТ А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. Роль основания в реакции Сузуки-Мияуры // *Журнал общей химии*. – 2011. – Т. 81 (7). – С. 65–66.
227. Carrow B.P., Hartwig J.F. Distinguishing between pathways for transmetalation in Suzuki-Miyaura reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133 (7). – P. 2116–2119.
228. Matsuo T., Kawaguchi H. From carbon dioxide to methane: Homogeneous reduction of carbon dioxide with hydrosilanes catalyzed by zirconium-borane complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128 (38). – P. 12362–12363.
229. Lian B., Beckerle K., Spaniol T.P., Okuda J. Group 4 metal complexes that contain a thioether-functionalized phenolato ligand: Synthesis, structure, and 1-hexene polymerization // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. (2). – P. 311–316.
230. Macchioni A. Ion pairing in transition-metal organometallic chemistry // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105 (6). – P. 2039–2073.
231. Li G., Zuccaccia C., Tedesco C., D'Auria I., MacChioni A., Pellecchia C. NMR spectroscopy and X-ray characterisation of cationic N-heteroarylpyridylamido ZrIV complexes: A further level of complexity for the elusive active species of pyridylamido olefin polymerisation catalysts // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20 (1). – P. 232–244.
232. Horton A.D., De With J. Controlled alkene and alkyne insertion reactivity of a cationic zirconium complex stabilized by an open diamide ligand // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16 (25). – P. 5424–5436.
233. Mazzotta M.G., Xiong M., Abu-Omar M.M. Carbon Dioxide Reduction to

- Silyl-Protected Methanol Catalyzed by an Oxorhenium Pincer PNN Complex // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36 (9). – P. 1688–1691.
234. Bontemps S. Boron-mediated activation of carbon dioxide // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 308. – P. 117–130.
235. Chen J., Falivene L., Caporaso L., Cavallo L., Chen E.Y.X. Selective Reduction of CO₂ to CH₄ by Tandem Hydrosilylation with Mixed Al/B Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138 (16). – P. 5321–5333.
236. Berkefeld A., Piers W.E., Parvez M., Castro L., Maron L., Eisenstein O. Decamethylscandocinium-hydrido-(perfluorophenyl)borate: Fixation and tandem tris(perfluorophenyl)borane catalysed deoxygenative hydrosilation of carbon dioxide // *Chemical Science*. – 2013. – Vol. 4 (5). – P. 2152–2162.
237. Berkefeld A., Piers W.E., Parvez M. Tandem frustrated lewis pair/tris(pentafluorophenyl)borane-catalyzed deoxygenative hydrosilylation of carbon dioxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132 (31). – P. 10660–10661.
238. Houghton A.Y., Hurmalainen J., Mansikkamäki A., Piers W.E., Tuononen H.M. Direct observation of a borane-silane complex involved in frustrated Lewis-pair-mediated hydrosilylations // *Nature Chemistry*. – 2014. – Vol. 6 (11).
239. Mitton S.J., Turculet L. Mild Reduction of Carbon Dioxide to Methane with Tertiary Silanes Catalyzed by Platinum and Palladium Silyl Pincer Complexes // *Chemistry - A European Journal*. – 2012. – Vol. 18 (48). – P. 15258–15262.
240. Luconi L., Rossin A., Tuci G., Gafurov Z., Lyubov D.M., Trifonov A.A., Cicchi S., Ba H., Pham-Huu C., Yakhvarov D., Giambastiani G. Benzoimidazole-Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Homogeneous Catalysts for Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane // *ChemCatChem*. – 2019. – Vol. 11 (1). – P. 495–510.