

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ С КОМПЛЕКСАМИ МОНОХЛОРИДА МЕДИ И СЕРЕБРА С 1,3-БИС(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИДАЗОЛ- 2-ИЛИДЕНОМ

© 2021 г. Н. А. Щербина, И. В. Казаков, Д. В. Спиридонова, В. В. Суслонов,
О. В. Хорошилова, В. Н. Михайлов, А. Ю. Тимошкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 10 октября 2020 г.
После доработки 10 октября 2020 г.
Принято к печати 20 октября 2020 г.

Взаимодействие $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с $\text{NHCdipp} \cdot \text{CuCl}$ и $\text{NHCdipp} \cdot \text{AgCl}$ в дихлорметане при комнатной температуре приводит к образованию комплекса $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ и сольвата $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}]^+[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [NHC^{dipp} – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден]. Строение соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Увеличение кислотности Льюиса за счет введения электроотрицательных групп C_6F_5 позволяет стабилизировать биядерный анион с мостиковым атомом хлора $[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$.

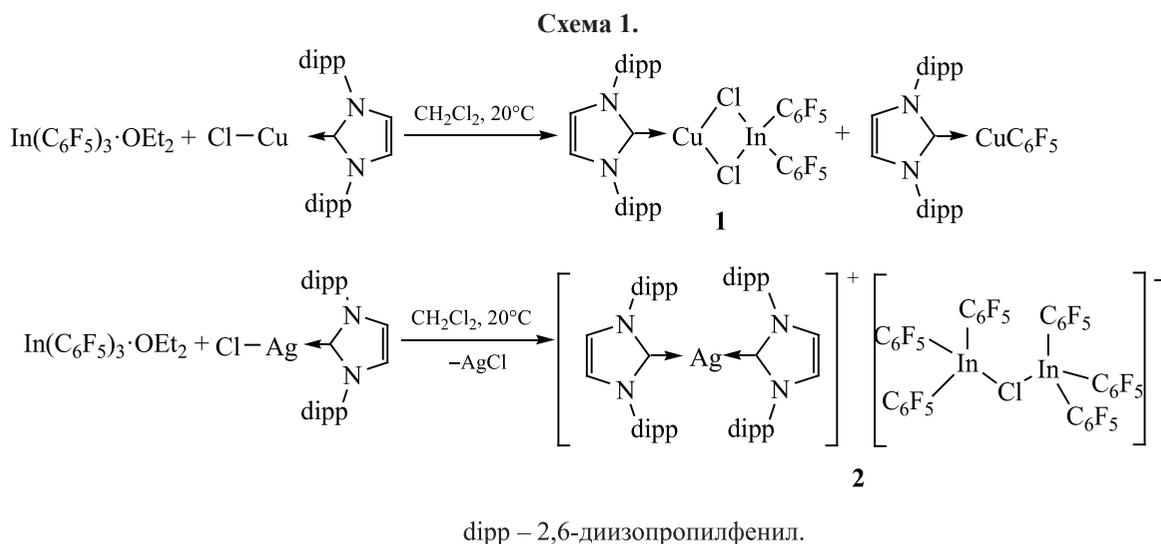
Ключевые слова: трис(пентафторфенил)индий, хлорид меди(I), хлорид серебра(I), N-гетероциклический карбен

DOI: 10.31857/S0044460X21010157

Кислоты Льюиса участвуют во многих каталитических реакциях: полимеризации, изомеризации и крекинга алканов, алкилирования ароматических углеводородов [1–7]. Особенно это свойственно кислотам Льюиса, центральным атомом в которых выступает элемент 13 группы. Увеличить силу кислоты Льюиса можно при введении электронакцепторных заместителей, например, пентафторфенила C_6F_5 . Кислота Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [8] используется в качестве инициатора катионной полимеризации винилового эфира в водных средах [9], сокатализатора в реакции Циглера–Натта [10]. Сочетание пространственной загруженности с сильной электронакцепторностью придает соединению $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ свойства классической кислоты Льюиса для создания разделенных льюисовских пар (FLP, Frustrated Lewis Pairs) [11–16]. С помощью FLP возможна активация малых молекул (H_2 [11], N_2O [17, 18], CO_2 и CO [19–21]), а также связей C-H и $\text{C}\equiv\text{C}$ [19]. Соединения $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) – более сильные кислоты Льюиса, чем $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [22]. Они неустойчивы в свободном состоянии, но могут быть стабилизированы путем комплексообразования [23–25] и применяться в катализе. $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – более эффективный катализатор по сравнению с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в реакциях полимеризации l-лактода и ϵ -капролактона [26], $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ перспективны для создания каталитических циклов на основе FLP [27]. Для создания FLP важен подбор не только кислоты, но и основания Льюиса.

Благодаря сильным донорным свойствам и стерической загруженности N-гетероциклические карбены (NHC) являются подходящими основаниями для создания FLP, например, с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ N-гетероциклические карбены образуют FLP [28], а с $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – классический донорно-акцепторный комплекс [29]. Один из перспективных методов синтеза комплекса $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с NHC: основан



на использовании реакции переметаллирования, которая позволяет синтезировать комплексы без стадии выделения весьма реакционноспособных свободных карбенов [30]. Для реакции переметаллирования широко используются комплексы монохлоридов меди и серебра с карбенами NHC [31–34].

Нами изучено взаимодействие $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с $\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{CuCl}$ и $\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{AgCl}$ [NHC^{dipp} – 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илиден] в эквимольных соотношениях при комнатной температуре в дихлорметане (схема 1).

При $M = \text{Cu}$ образуется комплекс $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **1**, структура которого установлена нами методом РСА монокристаллов (рис. 1, табл. 1, 2). В элементарной ячейке в структуре комплекса **1** находятся две кристаллографически независимые молекулы, в каждой из которых при-

сутствует фрагмент $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}$. На настоящий момент структурно охарактеризовано только одно соединение, обладающее подобным фрагментом – комплекс $(\text{PCy}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{InClCu}(\mu\text{-Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$ **3** (PCy_3 – трициклогексилфосфин) [35]. Некоторые структурные характеристики комплексов **1** и **3** приведены в табл. 1.

В структуре комплекса **1** координационное число атома In равно 4, а не 5, как в комплексе **3**. Кроме того, в структуре **3** присутствуют два фрагмента $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}$, в одном из которых длина связи In–Cl на 0.1 Å больше, чем в другом, а длина связи Cu–Cl меньше на 0.14–0.28 Å. Длины мостиковых связей In–Cl в каждом фрагменте $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}$ в комплексе **3** различаются незначительно (менее чем на 0.01 Å). Напротив, в комплексе **1** длины мостиковых связей In–Cl во фрагменте $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}$ различаются на 0.014–0.020 Å. Гетерометаллические четырехчленные циклы InCl_2Cu в обоих сое-

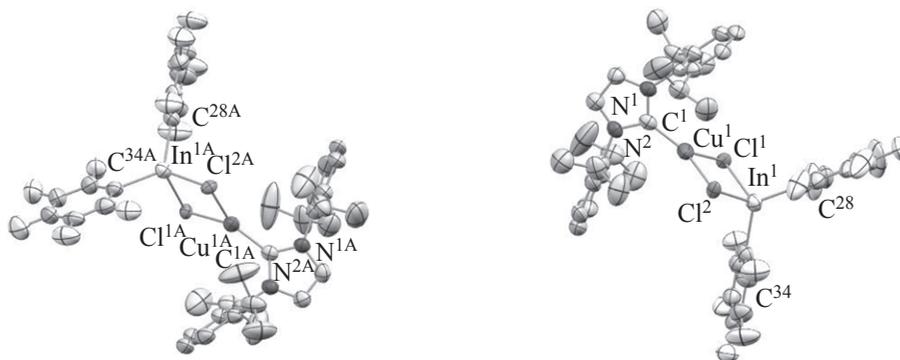


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса **1** в кристалле. Эллипсоиды атомных смещений приведены с вероятностью 50%.

Таблица 1. Длины некоторых связей (Å) и значения валентных углов (град) в комплексах **1** и **3**

Параметр	1	3 [35]
In–Cl	2.525(2)	2.5228(7)
	2.530(1)	2.4311(7)
	2.539(1)	2.5361(7)
	2.510(2)	2.4208(7)
Cu–Cl	2.453(2)	2.5692(7)
	2.431(3)	2.3849(7)
	2.413(3)	2.4293(9)
	2.458(2)	2.6642(8)
InClCu	88.16(5)	96.70(3)
	87.18(5)	95.44(3)
	87.76(5)	97.60(2)
	88.00(5)	93.38(3)
ClInCl	90.04(4)	84.40(2)
	90.07(5)	85.48(2)
ClCuCl	94.96(6)	83.40(2)
	93.63(6)	83.45(2)

динениях плоские, сумма внутренних углов 359.8 (**1**) и 359.9° (**3**), что характерно для циклов MCl_2M' ($M = Li, Cu; M' = Li$) [36, 37].

Аналогичные комплексы $(Ph_3P)_2M(\mu-Cl)_2ECl_2$ с мостиковыми атомами хлора образуются при взаимодействии $(Ph_3P)_2MCl$ ($M = Cu, Ag$) с ECl_3 ($E = Al, Ga, In$) [38]. В комплексе $(Ph_3P)_2M(\mu-Cl)_2ECl_2$ все атомы хлора можно заменить на SEt в реакции с $NaSEt$ и получить комплексы $(Ph_3P)_2M(\mu-SEt)_2E(SEt)_2$ – прекурсоры для получения полупроводниковых материалов [38].

Структура полученного нами комплекса **1** имеет сходство со структурой, предложенной для предполагаемого переходного состояния обмена заместителей при взаимодействии $Al(C_6F_5)_3 \cdot C_6H_5CH_3$ с карбеновым комплексом бромида меди(I) [биметаллический четырехчленный цикл $Cu(\mu-C_6F_5) \cdot (\mu-Br)Al$] [39]. Установленные нами структурные

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов соединений **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$C_{39}H_{36}Cl_4CuF_{10}InN_2$	$C_{91}H_{74}AgCl_3F_{30}In_2N_4$
<i>M</i>	971.96	2237.40
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.0555(2)	13.39661(9)
<i>b</i> , Å	18.0180(2)	15.77365(9)
<i>c</i> , Å	18.05880(10)	21.90779(11)
α , град	91.0760(10)	81.2072(4)
β , град	108.5200(10)	88.3769(5)
γ , град	108.5200(10)	83.6799(5)
<i>V</i> , Å ³	4005.40(8)	4546.89(5)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.612	1.634
<i>T</i> , К	100.00(16)	100(3)
Размер кристалла, мм ³	0.12 × 0.08 × 0.06	0.32 × 0.21 × 0.19
λ , Å	1.54184	1.54184
μ , мм ⁻¹	7.171	7.512
Интервал углов, град	5.22–143.12	4.082–140.984
Число отражений	107165	119108
Уникальных отражений	15141	17358
<i>R</i> _{int}	0.1181	0.0640
<i>R</i> (<i> F</i>) для $F^0 \geq 2\sigma(F^0)$	0.0958	0.0310
<i>R</i> (<i> F</i>) для всех отражений	0.1011	0.0321
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) для всех отражений	0.2938	0.0805
GOOF	1.040	1.022
$\rho_{max/min}$, e/Å ³	3.68/–2.08	1.27/–1.58

особенности комплекса **1** подкрепляют предположение [39] о возможности реализации такого переходного состояния.

При взаимодействии $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с $\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{AgCl}$ образуется ионный комплекс $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}]^+[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **2** (рис. 2), в структуре которого катион серебра стабилизирован двумя молекулами NHC^{dipp} , а хлорид-анион – двумя молекулами $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Структура катиона $[\text{Ag}(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]^+$ близка к найденной в работах [40–46].

Своеобразие структуры аниона $[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ в комплексе **2** состоит в присутствии одного мостикового атома хлора. Эту структуру можно рассматривать как производное иона In_2Cl_7^- , в котором терминальные атомы хлора замещены группами C_6F_5 . Анионные комплексы трихлорида индия могут быть компонентами ионных жидкостей. В таких ионных жидкостях димерные анионы In_2Cl_7^- отсутствуют [47], что связано с термодинамической невыгодностью их образования [48]. Структурный фрагмент $\text{In}-\text{Cl}-\text{In}$ с одним мостиковым атомом Cl , согласно данным базы CCDC [49], находится только в структурах двух соединений: в димере $[\text{Me}_2\text{InCl} \cdot \text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]_2$ **4** [50] и в комплексе $[\text{S}=\text{P}(i\text{-Pr}_2)\text{NP}(i\text{-Pr}_2)]_2\text{InCl}_2(\mu\text{-Cl})[\mu\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{P})_2\text{N}]$ **5** [51], – в которых координационное число атома индия равно пяти, в то время как в анионе $[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ оно равно четырем. Величина угла $\text{In}-\text{Cl}-\text{In}$ в комплексе **2** $126.26(2)^\circ$ заметно меньше, чем в стерически загруженных комплексах **4** и **5** [$144.0(1)$ и $135.02(8)^\circ$ соответственно]. Длины связи $\text{In}-\text{Cl}$ в комплексе **2** [$2.5233(7)$ и $2.5436(8)$ Å] также меньше, чем в комплексах **4** [$2.5392(9)$ и $2.960(1)$ Å] и **5** [$2.7168(19)$ и $2.768(2)$ Å].

Таким образом, при взаимодействии $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с комплексами гетероциклического карбена NHC^{dipp} с хлоридами меди(I) и серебра(I) реакция переметаллирования не протекает, а образуются новые соединения **1** и **2**, структуры которых установлены методом РСА. Введение электронакцепторных групп C_6F_5 позволяет стабилизировать неустойчивый ион In_2Cl_7^- и увеличить кислотность Льюиса биядерного аниона с хлоридным мостиком $[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$, который может быть перспективным компонентом для создания ионных жидкостей.

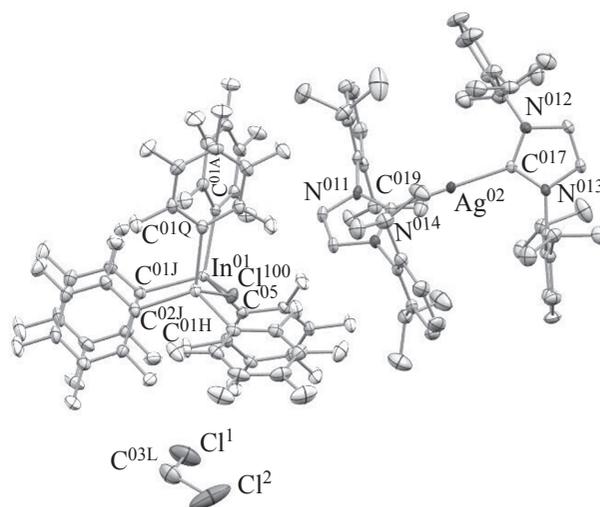


Рис. 2. Общий вид молекулы комплекса **2** в кристалле. Атомы водорода не приведены. Эллипсоиды атомных смещений приведены с вероятностью 50%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические процедуры проводили с использованием перчаточного бокса InertLab 2GB в атмосфере чистого аргона (содержание влаги и кислорода менее 0.1 м. д.). Дихлорметан (ХЧ) сушили над CaH_2 , перегоняли в атмосфере аргона, дегазировали методом замораживания–размораживания и выдерживали над активированными цеолитами (4 Å) не менее 2 сут. Соединения $\text{CuCl} \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ [52], $\text{AgCl} \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ [53] и $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [23] синтезировали по литературным методикам.

Синтез $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (1**).** К раствору $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (169 мг, 0.245 ммоль) в дихлорметане (5 мл) при комнатной температуре добавляли $\text{CuCl} \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ (119 мг, 0.244 ммоль). При непрерывном перемешивании образовался прозрачный желтый раствор, перемешивание продолжали 1 сут. При выдерживании реакционной смеси при -30°C в течение двух месяцев образовались крупные прозрачные бесцветные кристаллы соединения **1**, которые были охарактеризованы методом РСА. Избранные длины связей (Å) и углы (град): In^1-Cl^1 2.525(2), $\text{In}^{1A}-\text{Cl}^{1A}$ 2.530(1), $\text{In}^1-\text{Cl}^{2A}$ 2.539(1), $\text{In}^{1A}-\text{Cl}^{2A}$ 2.510(2), $\text{In}^1-\text{C}^{28}$ 2.15(1), $\text{In}^{1A}-\text{C}^{28A}$ 2.149(9), $\text{In}^1-\text{C}^{34}$ 2.149(8), $\text{In}^{1A}-\text{C}^{34A}$ 2.15(1), Cu^1-Cl^1 2.453(2), $\text{Cu}^{1A}-\text{Cl}^{1A}$ 2.431(3), $\text{Cu}^1-\text{Cl}^{2A}$ 2.413(3), $\text{Cu}^{1A}-\text{Cl}^{2A}$ 2.458(2), Cu^1-C^1 1.889(9), $\text{Cu}^{1A}-\text{C}^{1A}$ 1.909(8), C^1-N^1 1.354(9), C^1-N^{1A} 1.34(1), C^1-N^2 1.36(1), C^1-N^{2A} 1.354(9);

$\text{Cl}^1\text{In}^1\text{Cl}^2$ 90.11(6), $\text{Cl}^{1A}\text{In}^{1A}\text{Cl}^{2A}$ 90.03(6), $\text{C}^{28}\text{In}^1\text{C}^{34}$ 121.2(4), $\text{C}^{28A}\text{In}^{1A}\text{C}^{34A}$ 122.1(4), $\text{Cl}^1\text{Cu}^1\text{Cl}^2$ 94.88(8), $\text{Cl}^{1A}\text{Cu}^{1A}\text{Cl}^{2A}$ 93.62(7), $\text{N}^1\text{C}^1\text{N}^2$ 103.1(7), $\text{N}^{1A}\text{C}^{1A}\text{N}^{2A}$ 103.7(7).

Синтез $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}]^+[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$ (**2**).

К раствору $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (138 мг, 0.200 ммоль) в дихлорметане (2 мл) при комнатной температуре добавили $\text{AgCl} \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ (106 мг, 0.199 ммоль). Через 1 сут осадок отделяли и характеризовали методом рентгенофазового анализа как хлорид серебра. При выдерживании фильтрата при -30°C в течение 2 сут образовались прозрачные бесцветные кристаллы соединения **2**, которые охарактеризованы методом РСА. Избранные длины связей (\AA) и углы (град): $\text{In}^{01}\text{-Cl}^{00}$ 2.5233(7), $\text{In}^{03}\text{-Cl}^{00}$ 2.5436(8), $\text{In}^{01}\text{-C}^{01A}$ 2.166(2), $\text{In}^{01}\text{-C}^{015}$ 2.175(2), $\text{In}^{01}\text{-C}^{01J}$ 2.176(3), $\text{In}^{03}\text{-C}^{01H}$ 2.177(2), $\text{In}^{03}\text{-C}^{01Q}$ 2.174(2), $\text{In}^{03}\text{-C}^{02J}$ 2.168(3), $\text{Ag}^{02}\text{-C}^{017}$ 2.098(2), $\text{Ag}^{02}\text{-C}^{019}$ 2.100(2), $\text{C}^{017}\text{-N}^{012}$ 1.358(3), $\text{C}^{017}\text{-N}^{013}$ 1.350(3), $\text{C}^{019}\text{-N}^{011}$ 1.358(3), $\text{C}^{019}\text{-N}^{014}$ 1.353(3); $\text{In}^{01}\text{Cl}^{00}\text{In}^{03}$ 126.26(2), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{01}\text{C}^{015}$ 99.92(6), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{01}\text{C}^{01A}$ 100.54(6), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{01}\text{C}^{01J}$ 108.98(7), $\text{C}^{015}\text{In}^{01}\text{C}^{01A}$ 116.87(9), $\text{C}^{015}\text{In}^{01}\text{C}^{01J}$ 113.07(9), $\text{C}^{01A}\text{In}^{01}\text{C}^{01J}$ 115.06(9), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{03}\text{C}^{01H}$ 100.45(7), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{03}\text{C}^{01Q}$ 106.57(7), $\text{Cl}^{00}\text{In}^{03}\text{C}^{02J}$ 99.94(7), $\text{C}^{01H}\text{In}^{03}\text{C}^{01Q}$ 109.56(9), $\text{C}^{01H}\text{In}^{03}\text{C}^{02J}$ 119.85(9), $\text{C}^{01Q}\text{In}^{03}\text{C}^{02J}$ 117.42(9), $\text{C}^{017}\text{Ag}^{02}\text{C}^{019}$ 179.05(9), $\text{N}^{012}\text{C}^{017}\text{N}^{013}$ 104.2(2), $\text{N}^{011}\text{C}^{019}\text{N}^{014}$ 103.7(2).

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на приборе Agilent Technologies SuperNova с дифрактометром HiPix3000. Структура решена в пакете программ Olex2 [54] и уточнена при помощи программы ShelXL [55]. Кристаллические структуры комплексов **1** и **2** депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 2007837 и 2005261).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования Ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geier S.J., Chase P.A., Stephan D.W. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 4884. doi 10.1039/C0CC00719F
2. Krahl T., Kemnitz E. // J. Fluorine Chem. 2006. Vol. 127. P. 663. doi 10.1016/j.jfluchem.2006.02.015
3. Tobusi M., Chatani N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1683. doi 10.1002/anie.200503866
4. Schmidt A.W., Knolker H.-J. // Synlett. 2010. N 15. P. 2207. doi 10.1055/s-0030-1258549
5. Kessler S.N., Wegner H.A. // Org. Lett. 2010. Vol. 12. N 18. P. 4062. doi 10.1021/ol101701z
6. Stephan D.W. // Org. Biomol. Chem. 2008. Vol. 6. P. 1535. doi 10.1039/B802575B
7. Tao X., Wölke C., Daniliuc C.G., Kehr G., Erker G. // Chem. Sci. 2019. Vol. 10. P. 2478. doi 10.1039/C8SC04790A
8. Massey A.G., Park A.J. // J. Organomet. Chem. 1964. Vol. 2. N 3. P. 245. doi 10.1016/S0022-328X(00)80518-5
9. Zhang J., Wu Y., Chen K., Zhang M., Gong L., Yang D., Li S., Guo W. // Polymers. 2019. Vol. 11 N 3. P. 500. doi 10.3390/polym11030500
10. Nomura K., Nagai G., Izawa I., Mitsudome T., Tamm M., Yamazoe S. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 20. P. 18833. doi 10.1021/acsomega.9b02828
11. Gerhard E., Stephan D.W. Frustrated Lewis Pairs I. Heidelberg: Springer Verlag, 2013. P. 350.
12. Liu L.L., Cao L.L., Shao Y., Stephan D.W. // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. N 29. P. 10062. doi 10.1021/jacs.7b05120
13. Welch G.C., Juan R.R.S., Masuda J.D., Douglas S.W. // Science. 2006. Vol. 314. N 5802. P. 1124. doi 10.1126/science.1134230
14. Berkefeld A., Piers W.E., Parvez M. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. N 31. P. 10660. doi 10.1021/ja105320c
15. Mömning C.M., Otten E., Kehr G., Fröhlich R., Grimme S., Douglas S.W., Erker G. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 36. P. 6643. doi 10.1002/anie.200990186
16. Chen J., Falivene L., Caporaso L., Cavallo L., Chen E.Y.-X. // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138. N 16. P. 5321. doi 10.1021/jacs.6b01497
17. Tran S.D., Tronic T.A., Kaminsky W., Heinekey D.M., Mayer J.M. // Inorg. Chim. Acta 2011. Vol. 369. N 1. P. 126. doi 10.1016/j.ica.2010.12.022
18. Menard G., Stephan D.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 123. P. 8546. doi 10.1002/ange.201103600
19. Appelt C., Westenberg H., Bertini F., Ehlers A.W., Slootweg J.C., Lammertsma K., Uhl W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. P. 3985. doi 10.1002/anie.201006901

20. *Chapman A.M., Haddow M.F., Wass D.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. N 45. P. 18463. doi 10.1021/ja207936p
21. *Miller A.J.M., Labinger J.A., Bercaw J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. N 10. P. 3301. doi 10.1021/ja100574n
22. *Timoshkin A.Y., Frenking G.* // Organometallics. 2008. Vol. 27. N 3. P. 371. doi 10.1021/om700798t
23. *Pohlmann J.L.W., Brinckmann F.E.* // Z. Naturforsch. (B). 1965. Bd 20. S. 5.
24. *Choi Z.-H., Tyrre W., Adam A.* // Z. anorg. allg. Chem. 1999. Bd 625. S. 1287. doi 10.1002/(SICI)1521-3749(199908)625:8<1287::AID-ZAAC1287>3.0.CO;2-S
25. *Shcherbina N.A., Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Kazakov I.V., Gugin N.Yu., Khoroshilova O.V., Kondrat'ev Yu.V., Timoshkin A.Y.* // Z. anorg. allg. Chem. 2020. Vol. 646. N 13. P. 873. doi 10.1002/zaac.202000030
26. *Nakayama Y., Kosaka S., Yamaguchi K., Yamazaki G., Tanaka R., Shiono T.* // J. Polym. Sci. (A). 2017. Vol. 55. N 2 P. 297. doi 10.1002/pola.28383.
27. *Xu M., Possart J., Waked A.E., Roy J., Uhl W., Stephan D.W.* // Phil. Trans. R. Soc. (A). 2017. Vol. 375. P. 20170014. doi 10.1098/rsta.2017.0014
28. *Kolychev E.L., Bannenberg T., Freytag M., Daniliuc C.G., Jones P.G., Tamm M.* // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 16938. doi 10.1002/chem.201202840
29. *Zhang Y., Miyake G.M., Chen E.Y.-X.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 10158. doi 10.1002/anie.201005534
30. *Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 361. doi 10.1021/ja00007a092
31. *Fursta M.R.L., Cazin C.S.J.* // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 6924. doi 10.1039/C0CC02308F
32. *Baquero E.A., Silvestri G.F., Gómez-Sal P., Flores J.C., de Jesús E.* // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 9. P. 2814. doi 10.1021/om400228s
33. *Wang H.M.J., Lin I.J.B.* // Organometallics. 1998. Vol. 17. P. 972. doi 10.1021/om9709704
34. *Liu W., Gust R.* // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 755. doi 10.1039/C2CS35314H
35. *Zhang X.-Z., Song Y.-W., Wu F.-H., Zhang Q.-F.* // Z. Naturforsch. (B). 2007. Bd 62. N 6. S. 778. doi 10.1515/znb-2007-0605
36. *Kräuter T., Neumüller B.* // Polyhedron. 1996. Vol. 15. P. 2851. doi 10.1016/0277-5387(95)00595-1
37. *Hahn F.E., Rupprecht S.* // Z. Naturforsch. (B). 1991. Bd 46. S. 143. doi 10.1515/znb-1991-0203
38. *Margulieux K.R., Sun C., Kihara M.T., Colson A.C., Zakharov L.N., Whitmire K.H., Holland A.W., Pak J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. N 13. P. 2068. doi 10.1002/ejic.201700115
39. *Asada T., Hoshimoto Y., Ogoshi S.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. N 21. P. 9772. doi 10.1021/jacs.0c03252
40. *Berti B., Bortoluzzi M., Cesari C., Femoni C., Iapalucci M.C., Mazzoni R., Zacchini S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 22. P. 2191. doi 10.1002/ejic.202000260
41. *Partyka D.V., Deligonul N.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 9463. doi 10.1021/ic901371g
42. *Tang S., Monot J., El-Hellani A., Michelet B., Guillot R., Bour C., Gandon V.* // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 10239. doi 10.1002/chem.201201202
43. *Gibard C., Fauche K., Guillot R., Jouffret L., Traïkia M., Gautier A., Cisnetti F.* // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 840. P. 70. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.04.009
44. *Wang G., Pecher L., Frenking G., Dias H.V.R.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 37. P. 4142. doi 10.1002/ejic.201800899
45. *Sänger I., Lerner H.-W., Bolte M.* // Acta Crystallogr. (E). 2015. Vol. 71. P. 544. doi 10.1107/S2056989015007525
46. *Geitner F.S., Fässler T.F.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 17. P. 2688. doi 10.1002/ejic.201600258
47. *J. Estager, J. D. Holbrey, M. Swadba-Kwany* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 847. doi 10.1039/C3CS60310E
48. *J. Gui, K. Zhu* // Int. J. Chem. 2011. Vol. 3. P. 193. doi 10.5539/ijc.v3n1p193.
49. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk>
50. *Uhl W., Emden C.H., Geiseler G., Harms K.* // Z. anorg. allg. Chem. 2003. Vol. 629. P. 2157. doi 10.1002/zaac.200300197
51. *Dickie D.A., Barker M.T., Land M.A., Hughes K.E., Clyburne J.A.C., Kemp R.A.* // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 11121. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02031
52. *Santoro O., Collado A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P., Cazin C.S.J.* // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 10483. doi 10.1039/C3CC45488F
53. *Fremont P., Scott N.M., Stevens E.D., Ramnial T., Lightbody O.C., MacDonald C.L.B., Clyburne J.A.C., Abernethy C.D., Nolan S.P.* // Organometallics. 2005. Vol. 24. P. 6301. doi 10.1021/om050735i
54. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
55. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 112. doi 10.1107/S2053229614024218

Reaction of $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Et}_2\text{O}$ with Complexes of Copper and Silver Monochlorides with N,N' -Bis(isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene

N. A. Shcherbina, I. V. Kazakov, D. V. Spiridonova, V. V. Suslonov,
O. V. Khoroshilova, V. N. Mikhailov, and A. Y. Timoshkin*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru*

Received October 10, 2020; revised October 10, 2020; accepted October 20, 2020

Reaction of $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ with $\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{CuCl}$ and $\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{AgCl}$ in dichloromethane at room temperature leads to the formation of complex $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ and the solvate $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}]^+[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [NHC^{dipp} – N,N' -bis(isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]. Structures of the obtained compounds were established by the single crystal X-ray diffraction analysis. The increase of Lewis acidity due to the introduction of electronegative C_6F_5 groups makes it possible to stabilize the binuclear anion $[\text{In}_2(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^-$.

Keywords: tris(pentafluorophenyl)indium, copper(I) chloride, silver(I) chloride, N -heterocyclic carbene