

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЯ (ОБЗОР)

© 2021 г. В. Н. Михайлов, И. А. Балова*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: i.balova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 3 августа 2021 г.

После доработки 30 сентября 2021 г.

Принято к печати 4 октября 2021 г.

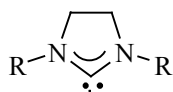
Перенос карбена с N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов 11 группы (NHC-M^{C}), особенно серебра и меди, на другие металлы в настоящее время рассматривается как удобный, универсальный, а иногда и безальтернативный метод синтеза широкого набора важных N-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов. По мере роста количества примеров успешного переметаллирования с образованием целевых продуктов накапливались данные об альтернативных результатах взаимодействия комплексов NHC-M^{C} с соединениями других металлов. Примеры таких превращений, которые протекают не по стандартному реакционному пути, а с изменением степени окисления металлов, превращением гетеролептических комплексов $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ в катионные гомолептические формы $[(\text{NHC})_2\text{M}^{\text{C}}]^+$, переметаллированием с сохранением другого металла в координационной сфере продукта, образованием биметаллических аддуктов с сохранением связи $\text{M}^{\text{C}}-\text{C}_{\text{карбен}}$ обсуждаются в обзоре. Отдельно рассматривается переметаллирование, протекающее в «обратном» направлении – на металлы 11 группы. В обзоре сделана попытка определить возможные механизмы и движущие силы таких превращений, а также проиллюстрированы аспекты практического применения получаемых продуктов, прежде всего, в различных каталитических процессах.

Ключевые слова: N-гетероциклические карбеновые комплексы металлов 11 группы, монетные металлы, переходные металлы, «обратный» перенос карбена, гетерометаллические комплексы и кластеры, металлокомплексный катализ

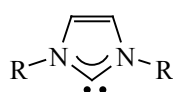
DOI: 10.31857/S0044460X21110093

1. Введение	1724
2. «Обратный» перенос карбена	1725
3. Перенос карбена, протекающий с изменением степени окисления металлов	1732
4. Превращение гетеролептических N-гетероциклических карбеновых комплексов $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ в катионные гомолептические комплексы $[(\text{NHC})_2\text{M}^{\text{C}}]^+$ под действием соединений других металлов	1740
5. Переметаллирование с сохранением другого металла в структуре продукта	1744
6. Реакции с образованием биметаллических аддуктов с сохранением связи NHC-M^{C}	1747
7. Возможные механизмы и движущие силы реакций переметаллирования и родственных процессов	1759
8. Применение продуктов реакций N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов 11 группы с соединениями других металлов	1761
9. Заключение	1769

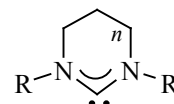
Схема 1.



SIMe (R = Me)
SIEt (R = Et)
SIMes (R = 2,4,6-Me₃C₆H₂)
SIPr (R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

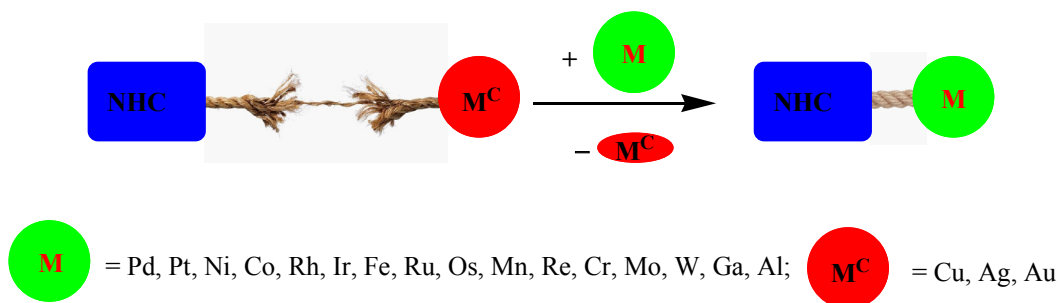


IMe (R = Me)
IEt (R = Et)
ITol (R = 4-MeC₆H₄)
IMes (R = 2,4,6-Me₃C₆H₂)
IPr (R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)



6-Mes ($n = 1$, R = 2,4,6-Me₃C₆H₂)
6-Dipp ($n = 1$, R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)
7-Mes ($n = 2$, R = 2,4,6-Me₃C₆H₃)
7-Dipp ($n = 2$, R = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃)

Схема 2.



1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря выраженной способности стабилизировать редкие соединения металлов в самых разных степенях окисления, диаминокарбены (схема 1) являются ключевыми лигандами, а их комплексы с различными переходными металлами находят применение в биомедицине [1–10], в качестве катализаторов для широкого спектра органических реакций [11–22], а также в разработке функциональных и люминесцентных материалов [23–25].

Традиционно синтез N-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов (TM-NHC) осуществляется через предварительное получение свободного карбена с последующим комплексобразованием, что требует использования инертной атмосферы и сильных оснований [26]. Другой популярный современный метод синтеза данных комплексов заключается в обработке смеси соответствующей азолиевой соли и предшественника переходного металла с помощью слабых оснований (чаще K₂CO₃) [27].

В последние годы активно развивается альтернативный подход к синтезу TM-NHC через реакцию переметаллирования (схема 2) с использованием малочувствительных к кислороду и влаге переметаллирующих агентов, таких как N-гетероциклические карбеновые комплексы серебра(I), реже меди(I), и совсем редко золота(I) (далее NHC-M^C). Первые примеры переноса карбена с серебра(I) и меди(I) описаны в 1998 году в работе Лина [28] и 2010 году в работе Казин [29] соответственно. Реакция проста в исполнении и обычно протекает с образованием нерастворимого в условиях реакции побочного продукта (M^CX), который легко удаляется простым фильтрованием, что существенно образом упрощает обработку реакционной смеси и выделение целевого комплекса в индивидуальном виде.

В настоящее время опубликовано более 500 работ, а также ряд обзоров [26, 29–40], где показана широкая применимость и эффективность переметаллирования как инструмента синтеза карбеновых комплексов переходных металлов.

Известны примеры переноса карбенов с никеля [41], ртути [42,43], хрома [44–51], молибдена [44,52], и вольфрама [44, 53–70]. Однако среди других N-гетероциклические карбеновые комплексы серебра(I) и меди(I) значительно чаще представлены в качестве агентов для переноса карбена.

В рамках подготовки материала настоящего обзора был произведен литературный поиск и анализ с использованием базы данных SciFinder для выявления примеров реакций переноса карбена с NHC-M^{C} на любые другие металлы. Из полученных статистических данных (рис. 1) следует, что до сих пор неизвестны примеры переноса карбена с NHC-M^{C} на металлы 3(VIIB), 4(IVB), 5(VB) и 12(IIA) групп. При этом известно, в общей сложности, более 1500 примеров успешного переметаллирования с NHC-M^{C} на металлы 6(VIB), 7(VIIB), 8–10(VIII) групп. Чаще всего переметаллирование осуществляется на металлы платиновой группы [35, 40]. В качестве растворителя в условиях данных превращений, как правило, используют CH_2Cl_2 (в 70% случаев), реже ацетонитрил, ТГФ и др.

Несмотря на широкие возможности метода, его высокую хемоселективность и толерантность к функциональным группам, по мере роста количества примеров ожидаемого протекания реакций переметаллирования с образованием целевых продуктов, появилось заметное количество примеров альтернативных превращений с переносом карбена в «обратном» направлении, а также неожиданные или нестандартные результаты взаимодействия комплексов NHC-M^{C} с соединениями, содержащими другой металл, которые сопровождалась:

- изменением степени окисления металлов (раздел 3);
- превращением гетеролептических NHC-M^{C} в катионные гомолептические формы $[(\text{NHC})_2\text{M}^{\text{C}}]^+$ (раздел 4);
- переметаллированием с сохранением другого металла в координационной сфере продукта (раздел 5);
- образованием биметаллических аддуктов с сохранением связи NHC-M^{C} (раздел 6).

Работ, посвященных обобщению, систематизации и анализу таких случаев, на данный момент, не представлено. Однако зачастую альтернатив-

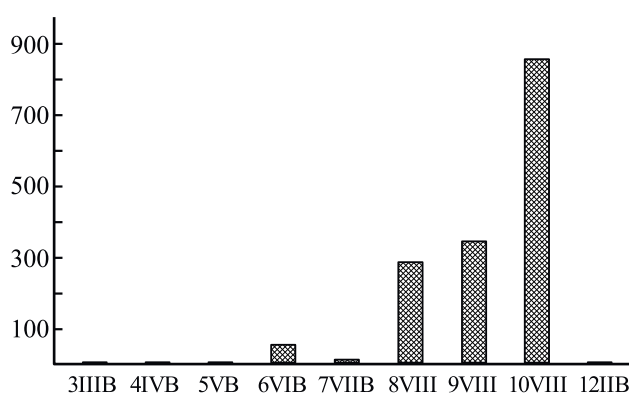


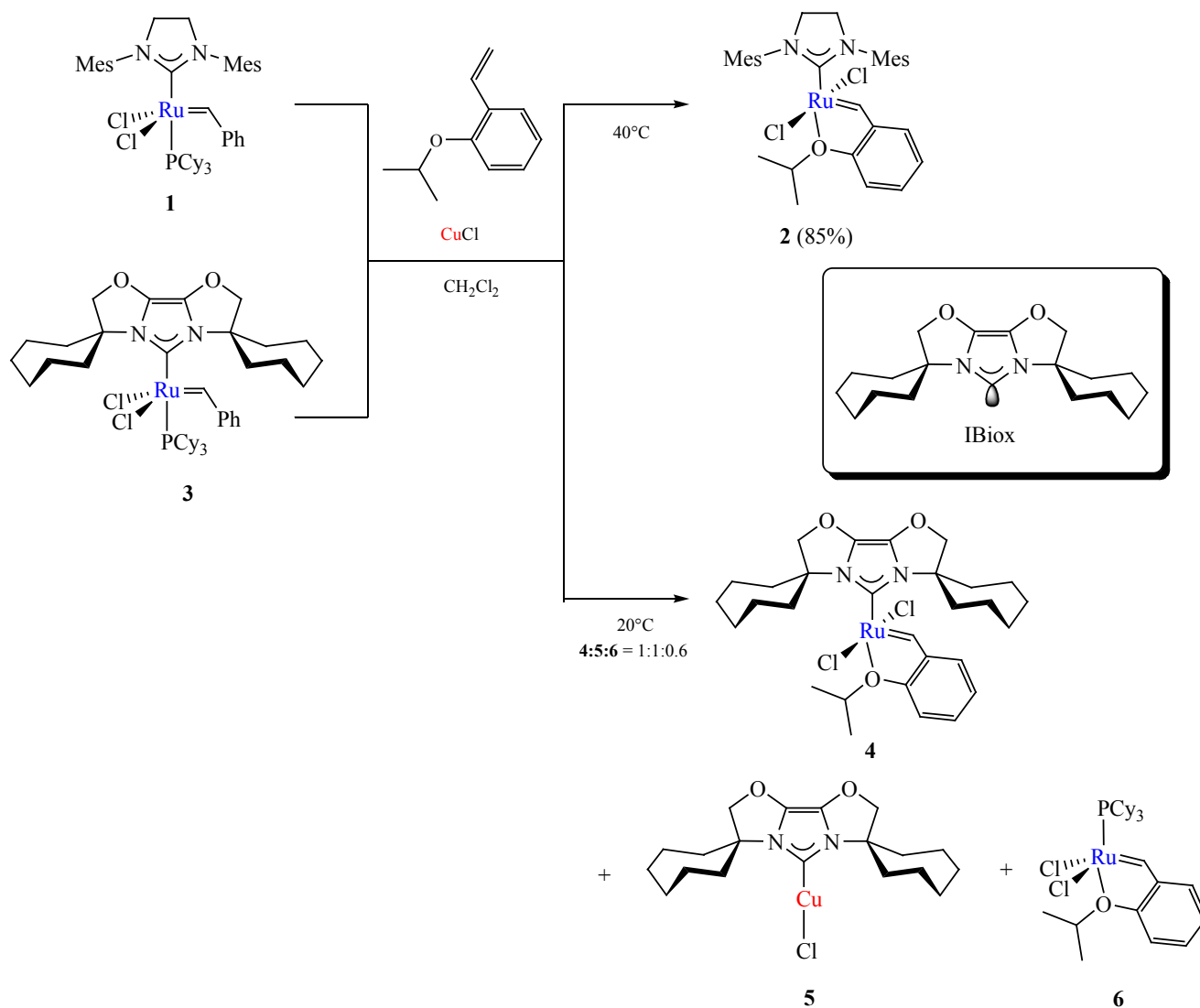
Рис. 1. Количество примеров переноса карбена с NHC-M^{C} на другие переходные *d*-металлы.

ное или неожиданное направление протекания реакции переноса карбена позволяет критическим образом взглянуть на факторы, определяющие селективность и реакционную способность исследуемых субстратов (раздел 7). По нашему мнению, анализ подобного материала важен для определения возможностей и ограничений подхода к синтезу гетероциклических карбеновых комплексов металлов через перенос карбена, а также позволит рассмотреть возможные механизмы и движущие силы таких превращений. Более того, нередко получаемые продукты обладают полезными свойствами. Например, обсуждаемые в обзоре гетерометаллические системы могут выступать в качестве высокоэффективных катализаторов за счет кооперативного эффекта металлов (раздел 8). Альтернативные пути реакций N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов 11 группы с соединениями других металлов также открывают путь к получению новых соединений с ценными свойствами, синтез которых другими методами недоступен. Мы надеемся, что данная работа будет полезна для специалистов самых различных областей, так как ТМ-NHC являются объектами исследования огромного множества химических и междисциплинарных проектов.

2. «ОБРАТНЫЙ» ПЕРЕНОС КАРБЕНА

Принято считать, что для успешного протекания реакции переноса карбена с NHC-M^{C} комплексов на любые другие металлы в процессе такого превращения должны формироваться более

Схема 3.



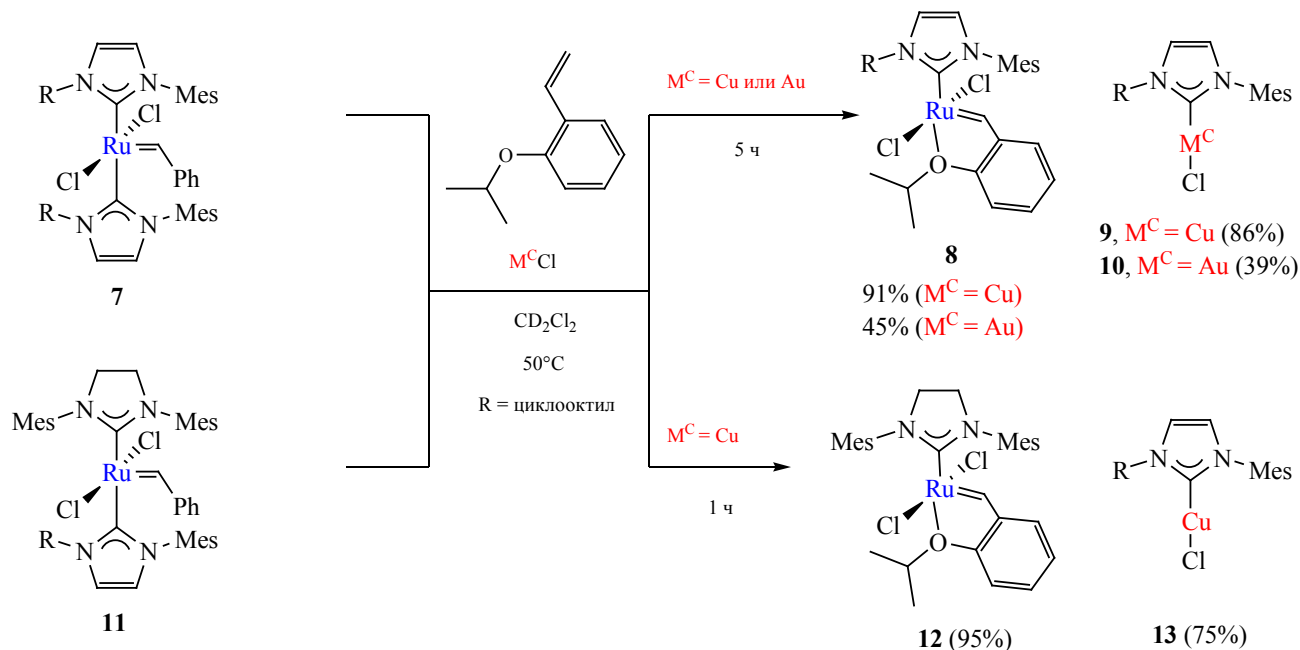
прочные связи $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{M}$ [30]. Так, энергия связи $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{M}$, как правило, снижается в ряду $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au}$ [71]. По этой причине зачастую перенос карбена наблюдается только в следующем порядке: с Ag на Cu или Au, с Cu на Au. Также известно, что перенос карбенов, как правило, осуществляется с металлов 11 группы на металлы платиновой группы [26, 34, 35, 38–40], а не наоборот, что также может объясняться образованием более прочных связей $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{M}$ в сравнении с $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{M}^{\text{C}}$ и определяет направление переметаллирования. Смещению равновесия в сторону образования продуктов

реакции также благоприятствует выделение нерастворимых солей металлов 11 группы.

В данном разделе рассматриваются примеры реверсного направления протекания реакции переметаллирования с образованием формально менее прочной связи $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{M}$.

Превращение комплекса **1**, содержащего насыщенный гетероциклический карбеновый лиганд 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден (SIMes) под действием 1-винил-2-изопропоксибензол в присутствии CuCl в качестве акцептора фосфина дает комплекс **2** – высокоак-

Схема 4.



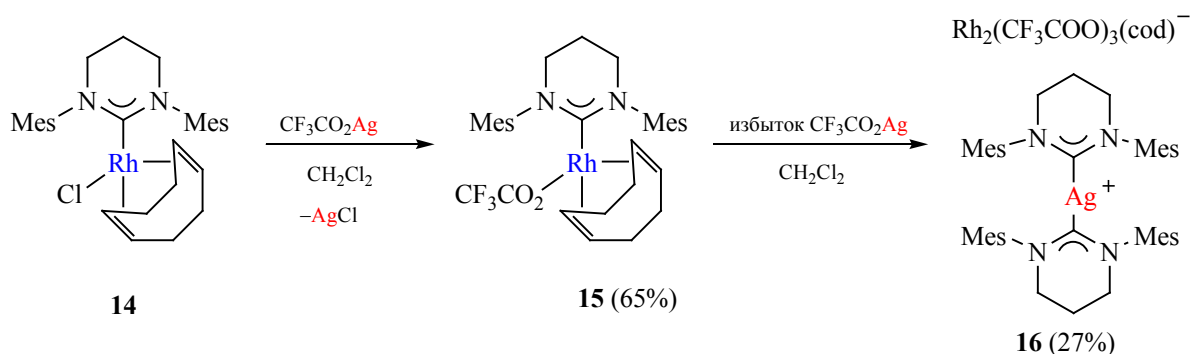
тивный катализатор в метатезисе диенов (схема 3) [72]. Комплекс **3**, содержащий бисоксазолинкарбеновый лиганд (схема 3, IBiox), в подобных условиях также превращается в целевой комплекс **4**, однако побочными продуктами такой реакции являются комплексы **5** и **6** в соотношении 1:1:0.6 соответственно. Комплекс **5**, который выделен с помощью хроматографии в индивидуальном виде, можно рассматривать как продукт «обратного» переноса карбена с Ru на Cu. Данный пример демонстрирует влияние природы самого карбенового лиганда на исследуемую реакцию. Возможно, различие в реакционной способности комплекса **1** и **3** связано с большей лабильностью связи $C_{\text{карбен}}-Ru$ с IBiox, так как ненасыщенные карбены в сравнении с насыщенными обладают менее выраженными как σ -донорными, так и π -акцепторными свойствами [71, 73].

Примечательно, что подобное направление «обратного» переметаллирования может быть использовано для активации бис-ННС-комплексов рутения путем превращения в соответствующий моно-ННС-комплекс, проявляющий высокую активность в условиях метатезиса олефинов за счет связывания второго карбенового лиганда с

помощью CuCl или AuCl [74]. Так, реакция комплекса **7**, содержащего два ненасыщенных N-гетероциклических карбена, с CuCl или AuCl в среде хлористого метилена в присутствии 1-винил-2-изопропоксибензола протекает с образованием комплекса рутения **8** и карбеновых комплексов меди **9** или серебра **10**, формально продуктов «обратного» переноса карбена (схема 4), причем в условиях превращения хлорид меди(I) проявлял большую реакционную способность в сравнении с AuCl.

Важно, что реакция смешанного карбенового комплекса рутения **11**, содержащего насыщенный (SIMes) и ненасыщенный (IMes) гетероциклические карбеновые лиганды, с CuCl в идентичных условиях протекала с большей скоростью в сравнении с комплексом **7** и показывала высокую селективность в отношении переноса карбена. Так, в процессе данной реакции протекал перенос именно ненасыщенного карбена на медь с образованием комплекса **13**, а насыщенный SIMes сохранял связь с Ru, превращаясь в комплекс **12**. Можно предположить, что различие в реакционной способности комплексов **7** и **11** связано с большей лабильностью связи $C_{\text{карбен}}-Ru$ с IMes в сравнении с SIMes.

Схема 5.



Можно обнаружить также примеры переноса циклических алкиламинокарбенов (СААС) на CuCl из соответствующих бис-СААС-комплексов рутения [75, 76].

Перенос карбена с рутения на серебро в процессе реакции N-гетероциклического карбенового комплекса $\text{RuCl}_2(\text{IMes})(\text{py})_2(=\text{CHPh})$ с избытком изоцианата серебра(I) (AgOCN) в среде бензола при комнатной температуре сопровождается образованием целевого продукта анионного обмена $\text{Ru}(\text{OCN})_2(\text{IMes})(\text{py})_2(=\text{CHPh})$ [77] со следовыми количествами гомолептического комплекса $[(\text{IMes})_2\text{Ag}]_2(\text{OCN})$. Учитывая следовые количества $[(\text{IMes})_2\text{Ag}]_2(\text{OCN})$, сложно данный пример рассматривать как «обратное» переметаллирование. Более того, нельзя исключать реакцию AgOCN с $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ как возможного побочного продукта незначительного гидролиза исходного комплекса рутения.

Реакция комплекса родия **14**, содержащего в качестве лигандов циклооктадиен и 6-членный насыщенный циклический карбен (6-Mes), с 1.0 экв. CF_3COOAg приводит к ожидаемому продукту анионного обмена **15** с выходом 65% и выделению в виде осадка нерастворимого в этой среде AgCl (схема 5) [78]. Примечательно, что использование избытка CF_3COOAg в данной реакции приводит к замещению Rh(I) на Ag(I) и образованию катионо-анионного соединения **16**, включающего гомолептический катион $(6\text{-Mes})_2\text{Ag}$ и противоион $\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{COD})^-$, структура которого надежно установлена с помощью РСА. Авторы предполагают, что данный необычный процесс переноса карбена с родия(I) на серебро(I) свидетельствует

о высоком сродстве Ag(I) к шестичленному насыщенному циклическому карбену. Однако вопрос о движущих силах «обратного» переметаллирования остается малоисследованным, и, наряду с предположением авторов, можно допустить влияние на протекание процесса природы противоиона X в составе соли серебра AgX [78].

Перенос карбена с комплексов серебра(I) на другие металлы является надежным способом синтеза комплексов пинцерных бис-NHC-лигандов, содержащих пиридиновый линкер, с различными переходными металлами [79], а анионный обмен с солями серебра(I) часто используется для постсинтетической модификации таких хелатных систем. Однако известен пример, когда при попытке провести реакцию анионного обмена хелатного комплекса Ni(II) **17** с AgOTf в тетрагидрофуране наблюдали «обратное» переметаллирование с формированием комплекса **19** (схема 6), структура которого установлена с помощью данных РСА [80]. Реакция структурно подобного комплекса Ni(II) **18** с AgNO_3 также вместо ожидаемого продукта анионного обмена протекала с образованием кластера Ag(I) **20** и комплекса Ag(I) **21** [81]. Оба соединения могут рассматриваться как продукты «обратного» переметаллирования.

Другой хелатный бис-NHC-комплекс Ni(II) **22^{Br}**, к удивлению авторов, при обработке AgOAc или AgO_2CCF_3 вместо целевого продукта анионного обмена давал комплексы Ag(I) **23** или **24** соответственно (схема 7) [82]. Казалось бы, меньшая растворимость AgI в сравнении с AgBr могла способствовать целевому направлению реакции, однако попытка использовать иодидный комплекс

Схема 6.

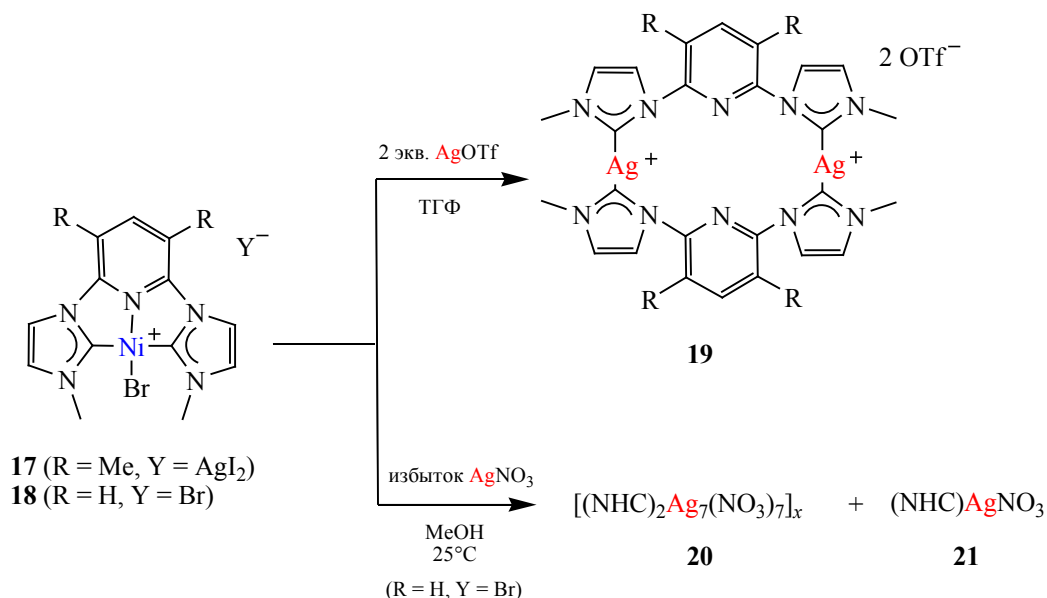
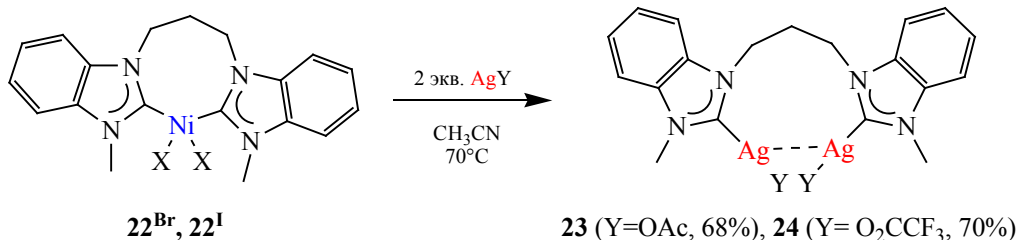


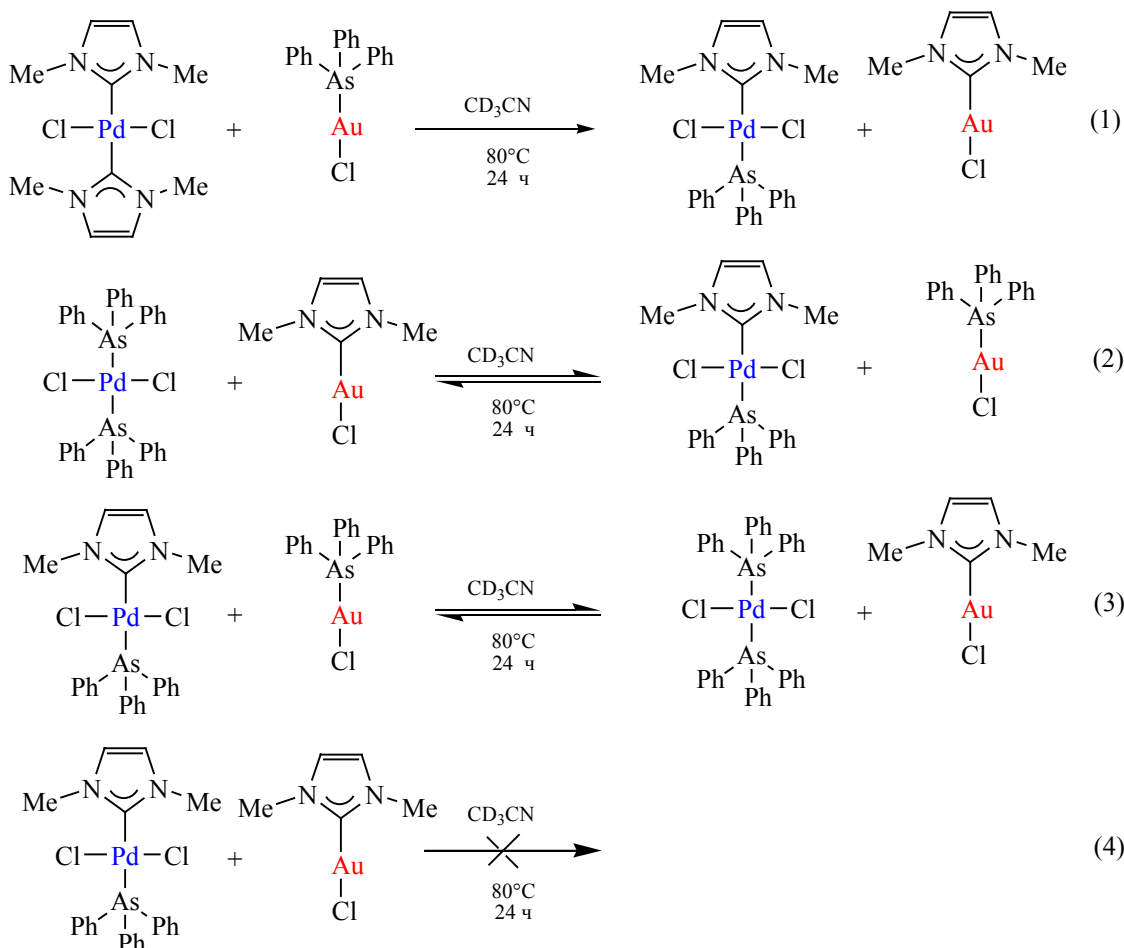
Схема 7.



22^{I} в идентичных условиях также дала вместо иодида серебра его карбеновый комплекс. Также примечательно, что комплекс **23** не вступал в реакцию переметаллирования с $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, что контрастирует с классической реакционной способностью соединений серебра(I), а обработка комплекса 22^{Br} тетрагидротиофеновым комплексом AuCl приводило к анионному обмену OAc на Cl . Авторы объясняют данное направление реакции принципами ЖМКО (карбен и Ag(I) – мягкие центры) и Ле Шателье (смещением равновесия из-за выпадения в осадок безводного NiBr_2 в условиях реакции). Таким образом, вышеприведенные примеры «обратного» переметаллирования снова заставляют задуматься о возможной критической роли аниона X в составе соли AgX на направление переноса карбена.

В работе [83] изучался динамический процесс лигандного обмена между комплексами Pd(II) и Au(I) , содержащими N-гетероциклические карбеновые и трифениларсиновые лиганды. Процессы обмена изучали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H в CD_3CN при 80°C в течение 24 ч (схема 8). С помощью определения равновесных концентраций, было показано, что в исследуемых условиях реакция бис-NHC-комплекса $(\text{Ime})_2\text{PdCl}_2$ с $(\text{Ph}_3\text{As})\text{AuCl}$ сопровождается лигандным обменом с полной конверсией исходных соединений в моно-NHC-комплекс $(\text{Ime})(\text{Ph}_3\text{As})\text{PdCl}_2$ и $(\text{Ime})\text{AuCl}$ [схема 8, (1)], что можно рассматривать как карбеновый перенос с Pd на Au . При этом реакции моно-NHC-комплекса $(\text{Ime})\text{AuCl}$ с $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PdCl}_2$ и $(\text{Ime})(\text{Ph}_3\text{As})\text{PdCl}_2$ с трифениларсиновым комплексом золота(I) $(\text{Ph}_3\text{As})\text{AuCl}$ сопровождаются

Схема 8.



неполным переметаллированием в идентичных условиях [схема 8, (2) и (3)] (возможно, устанавливается равновесие), а реакция $(\text{Me})(\text{Ph}_3\text{As})\text{PdCl}_2$ с $(\text{Me})\text{AuCl}$ [схема 8, (1)] вовсе не протекает. Данные процессы переметаллирования оказались критически важны для более глубокого понимания реакционной способности смешанных каталитических систем в реакциях кросс-сочетания [83].

Существует пример «обратного» переметаллирования с Pd(II) на Ag(I). Так, кипячение смешанного sNHC-NHC-комплекса $(\text{IEt})(\text{SIEt})\text{PdCl}_2$ (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) в среде CH_3CN в течение 48 ч в присутствии AgBF_4 с последующим анионным обменом с LiCl приводит к продуктам

селективного расщепления связи Pd–C_{карбен} у ненасыщенного карбена. Анализ остатка маточного раствора после реакции методом спектроскопии ЯМР ^1H показал образование димерного карбенового комплекса палладия(II) $[(\text{SIEt})\text{PdCl}_2]_2$, карбенового комплекса серебра(I) $(\text{IEt})\text{AgCl}$ и соли имидазолия $\text{IEt} \cdot \text{HCl}$ с выходами 72, 45 и 51% соответственно [схема 9, (1)]. Таким образом, в данных условиях протекало селективно «обратное» переметаллирование с Pd на Ag. В то же время в реакции бисфункционализированного насыщенным карбеном SIEt комплекса *транс*- $(\text{SIEt})_2\text{PdCl}_2$ с AgBF_4 в идентичных условиях не фиксировалось расщепление связи Pd–C_{карбен}. Данный процесс со-

Схема 9.

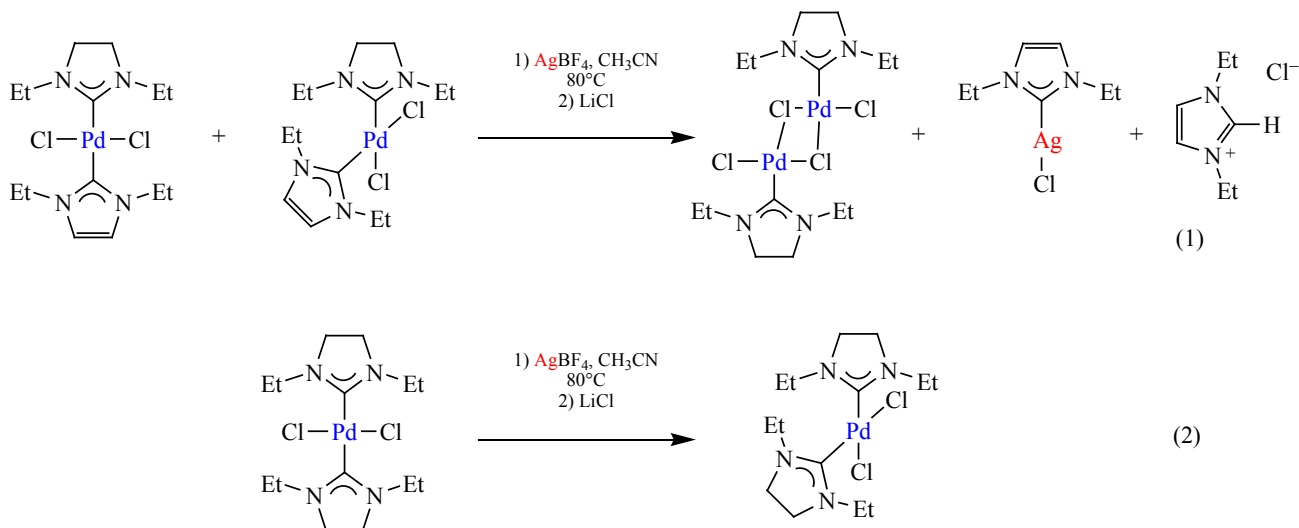
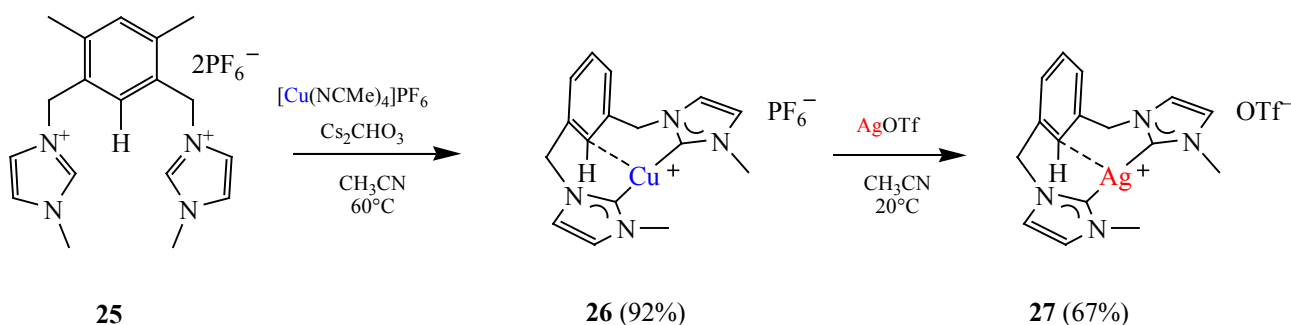


Схема 10.



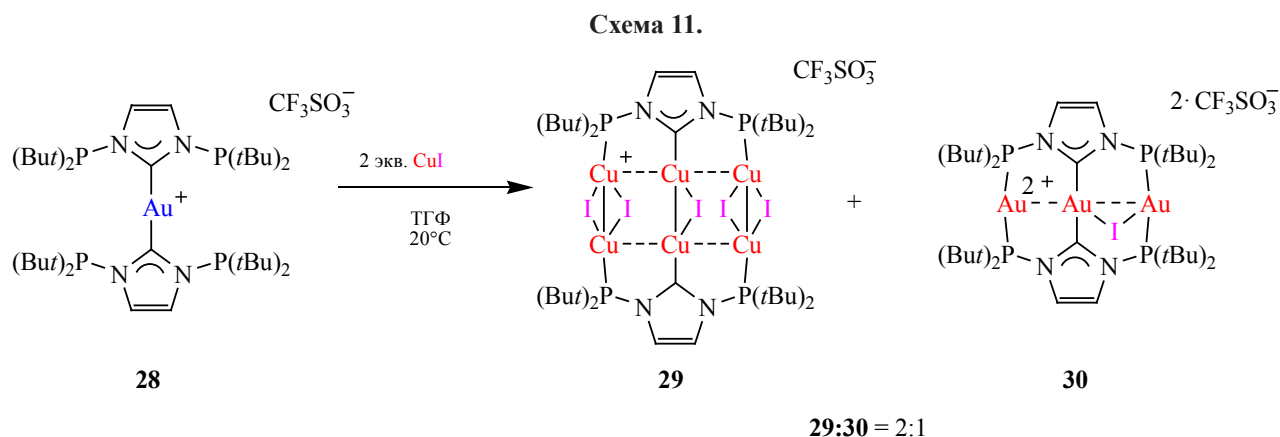
проводился Ag-промотируемой *транс/цис*-изомеризацией комплекса [схема 9, (2)].

Таким образом, ненасыщенный карбен IEt может быть перенесен с Pd(II) на Ag(I), а насыщенный SIET не подвергается переносу в исследуемых условиях. Можно предположить, что селективность наблюдаемого процесса обусловлена большим σ -донорным [84] и π -акцепторным [85, 86] характером насыщенного ННС в сравнении с ненасыщенным и, как следствие, большим *транс*-эффekten первого, что делает связь Pd–C_{карбен}(ННС) более лабильной в процессе лигандного обмена.

Известно, что перенос карбена в условиях реакции переметаллирования, как правило, протекает с серебра на медь [34, 87]. Однако есть редкие примеры переметаллирования в обратном направлении. Так, комплекс Cu(I) **26**, генерируе-

мый с помощью реакции соли бисимидазолия **25** с $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$ в присутствии основания Cs_2CO_3 , вступал в реакцию переметаллирования с AgOTf с образованием комплекса Ag(I) **27** (схема 10) [88]. При этом стандартный протокол синтеза ННС–Ag(I) через обработку соли **25** с помощью Ag_2O не приводил к соответствующему комплексу, что делает реакцию «обратного» переметаллирования особенно полезной в данном случае.

В свою очередь, перенос карбена с Cu на Au в условиях реакции переметаллирования также является типичным превращением. Однако обработка комплекса Au(I) **28** с помощью 2 экв. CuI в ТГФ при комнатной температуре в течение ночи приводит к образованию смеси, из которой выделены два комплекса: гексаядерный комплекс меди(I) **29** с двумя параллельными линейными трехядерными группами атомов меди, включаю-



щие характерные мостиковые атомы иода, и трехъядерный иодидный комплекс золота(I) **30** с двумя трифлат-анионами (схема 11) [89]. Соотношение данных соединений в реакционной смеси, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , составило **29:30** = 2:1. По данным РСА, в обоих комплексах, полученных в чистом виде в других реакциях, существуют металлофильные взаимодействия. Таким образом, этот пример представляет необычный процесс переметаллирования с золота(I) на медь(I). Обработка комплекса **28** 2 экв. $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ или 3 экв. AgPF_6 в среде MeCN при комнатной температуре приводила лишь к координации ионов серебра по фосфиновым лигандам с образованием трехъядерных гетерометаллических (Ag_2Au) комплексов и с сохранением $\text{Au}-\text{C}_{\text{карбен}}-\text{Au}$ связи.

Завершая рассмотрение примеров «обратного» переноса карбена в процессе реакции переметаллирования, можно отметить, что природа лиганда, влияющая на характер связи металл–карбен, играет ключевую роль в данном процессе. Так, при наличии насыщенного ННС и ненасыщенного ННС в структуре исходного комплекса в реакции обратного переметаллирования протекает перенос исключительно ненасыщенного ННС, что может быть связано с лабильностью соответствующей связи металл–карбен. Возможность «обратного» переметаллирования определяется сродством образующихся связей, что может быть объяснено принципом ЖМКО или особенностями структурной периферии. Низкая растворимость безлигандных соединений металла, высвобождающихся из

комплексов с ННС, может также способствовать «обратному» переметаллированию путем смещения равновесия в реакциях.

3. ПЕРЕНОС КАРБЕНА, ПРОТЕКАЮЩИЙ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

При окислительно-восстановительном переметаллировании перенос лиганда от одного металла к другому сопровождается изменением степени окисления обоих металлических центров. Данная реакция является термодинамически выгодной, если металл-донор, связанный с переносимым лигандом, более электроотрицательный в сравнении с металлом-акцептором и металл-донор находится в высокой степени окисления, а металл-акцептор в низкой. Особое место в окислительно-восстановительном переметаллировании занимают комплексы ртути(II) [42, 90, 91].

Стандартное переметаллирование с переносом карбена из $\text{NHC}-\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов на соединения других металлов не сопровождается окислительно-восстановительными процессами. В то же время обнаружены примеры переноса карбена, протекающие с изменением степени окисления металла-акцептора.

Направление реакции $\text{NHC}-\text{Ag}(\text{I})$ -комплекса **31** со стехиометрическим количеством димерных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ зависит от природы вспомогательных лигандов. Так, реакция комплекса **31** с $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ при комнатной температуре в среде CH_2Cl_2 сопровождается выделением осадка

Схема 12.

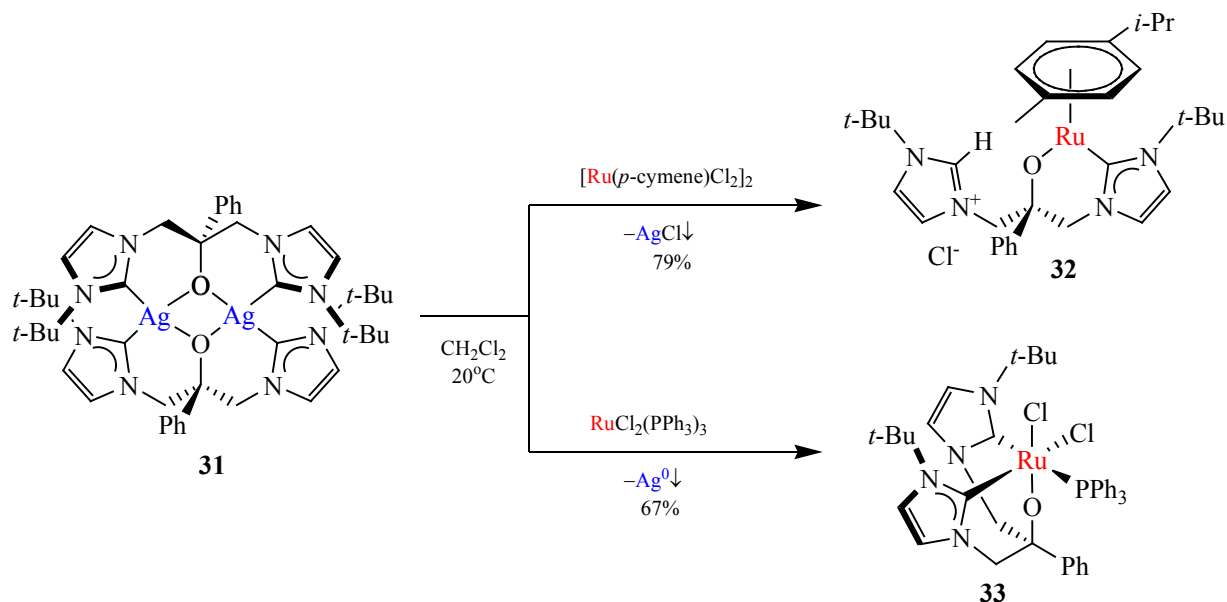
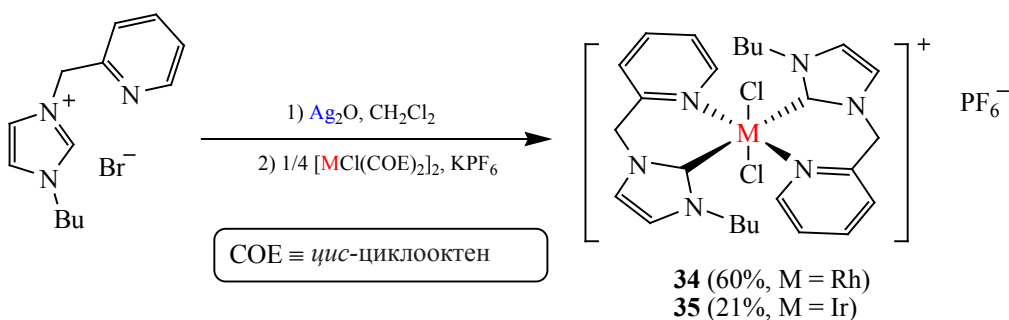


Схема 13.



AgCl и образованием ННС-Ru(II)-комплекса **32**, а с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ – коллоидного серебра и образованием ННС-Ru(III)-комплекса **33** (схема 12) [92]. Окислительно-восстановительный потенциал комплекса **31** заметно ниже, чем у простых солей серебра, но достаточен для окисления рутения(II) в реакции с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, однако недостаточен для протекания окислительно-восстановительного переметаллирования с $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$, что может объясняться различием лигандного окружения. Примечательно, что $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$ (катализатор Граббса) не вступал в реакцию с комплексом **31** в идентичных условиях.

Описаны и другие примеры, демонстрирующие влияние природы вспомогательного лиган-

да и условий проведения реакции на результат переметаллирования. Так, ННС-Ag(I)-комплекс, предварительно образующийся *in situ* из бромида 1-бутил-3-(2-пиколил)-1*H*-имидазолия под действием Ag_2O в среде CH_2Cl_2 , вступает в реакцию с комплексами $[\text{MCl}(\text{COE})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ или Ir) в присутствии KPF_6 с образованием комплексов **34** и **35** как продуктов окислительно-восстановительного переметаллирования (схема 13) [93]. Окислительное присоединение $[\text{MCl}(\text{COE})_2]_2$ по связи С–Н в соли имидазолия в качестве причины образования комплексов **34** и **35** исключено авторами на основании наблюдаемого формирования металлического серебра как побочного продукта окислительно-восстановительного переметаллирования.

Схема 14.

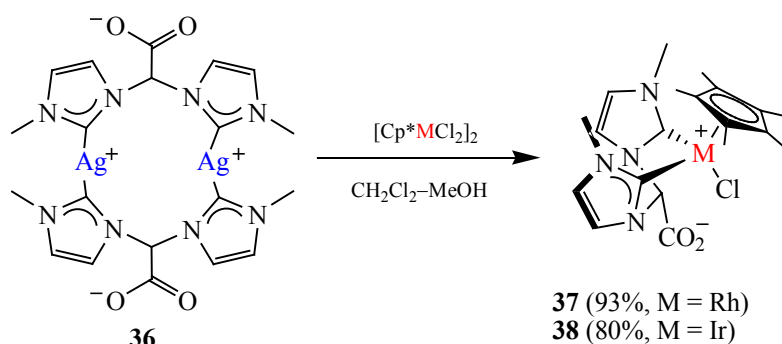
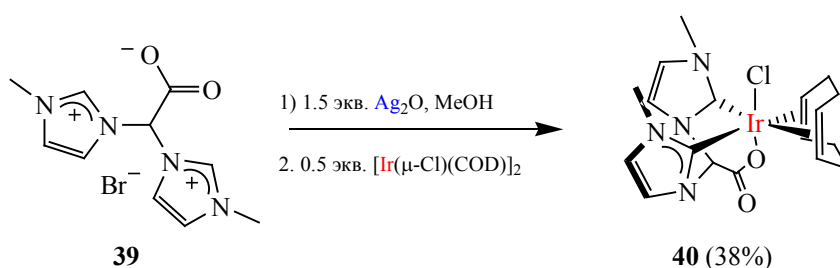


Схема 15.



При этом реакция циклооктадиеновых комплексов $[\text{MCl}(\text{COD})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ или Ir) в подобных условиях приводила к продуктам стандартного переметаллирования без изменения степени окисления металлов.

Если проводить реакцию NHC-Ag(I) -комплекса **36** с комплексами $[\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ или Ir), образуются классические продукты переметаллирования **37** и **38** (схема 14) с высокими выходами [94]. Использование же NHC-Ag(I) -комплексов в качестве переносчиков карбена для синтеза комплексов иридия NHC-Ir(I) осложнено возможностью окисления металлического центра. Так, реакция $[\text{M}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$ с комплексом **36** сопровождается образованием неидентифицируемой смеси продуктов. Однако реакция *in situ* образующегося из соли **39** NHC-Ag(I) -комплекса **36** с $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$ сопровождается образованием продукта окислительно-восстановительного переметаллирования – желтого $\text{NHC-Ir}^{\text{II}}$ -комплекса **40** с умеренным выходом (схема 15) [94]. Причем в данных условиях присутствие избытка Ag_2O может оказывать влияние на степень протекания окислительно-восстановительной реакции.

В работе [95] авторы обнаружили любопытное различие в реакционной способности бромидных гетеролептических NHC-Ag(I) -комплексов в зависимости от положения CN -группы в N -бензильном заместителе карбена. Так, NHC-Ag(I) -комплекс **41**, содержащий 4-цианобензильный N -заместитель в структуре карбена, вступает в реакцию переметаллирования с $(\text{SMe}_2)\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ в среде CH_2Cl_2 с образованием $(\text{NHC})\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ -комплекса **43** (схема 16) с высоким выходом. В то же время реакция структурно подобного комплекса **42**, содержащего 2-цианобензильный N -заместитель, с $(\text{SMe}_2)\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$ в подобных условиях сопровождается окислением Au(I) до Au(III) с образованием NHC-Au(III) -комплекса **44** и образованием нерастворимых побочных продуктов (предположительно, металлического серебра со следами AuBr и металлического золота) (схема 16) [96]. Данный пример особенно примечателен тем, что исходный гетеролептический комплекс **42** синтезировали путем обработки соответствующей соли имидазолия с помощью Ag_2O в среде MeOH . Однако известно, что данные условия способствуют образованию гомолептических бис- NHC-Ag(I) -комплексов

Схема 16.

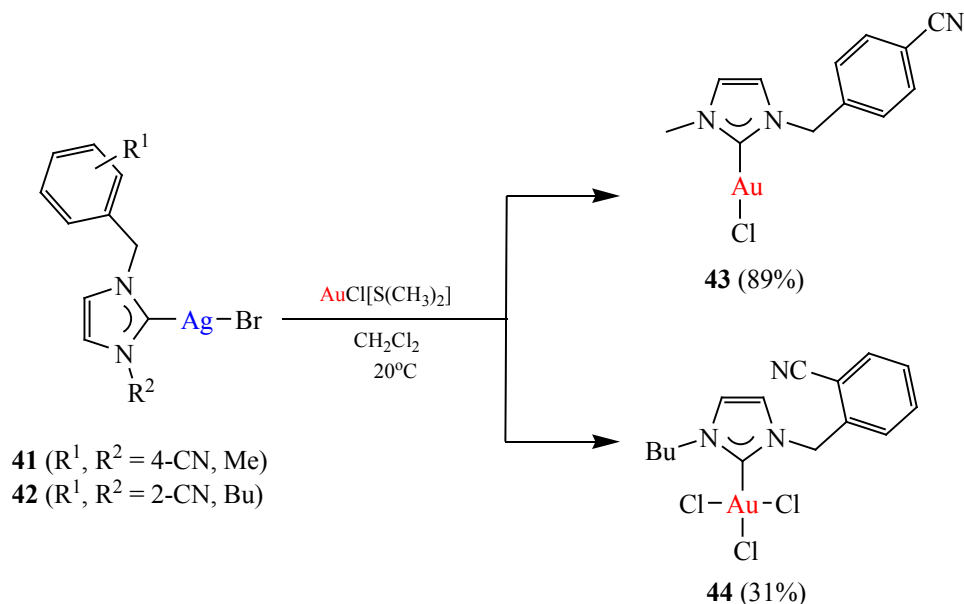
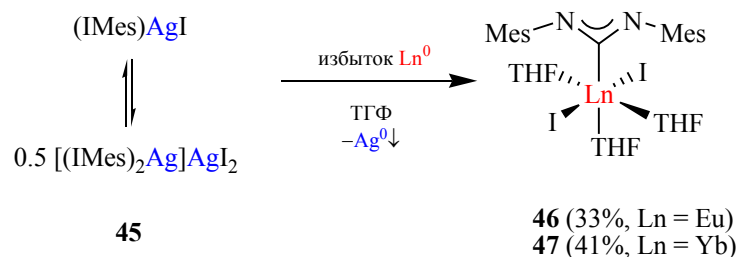


Схема 17.

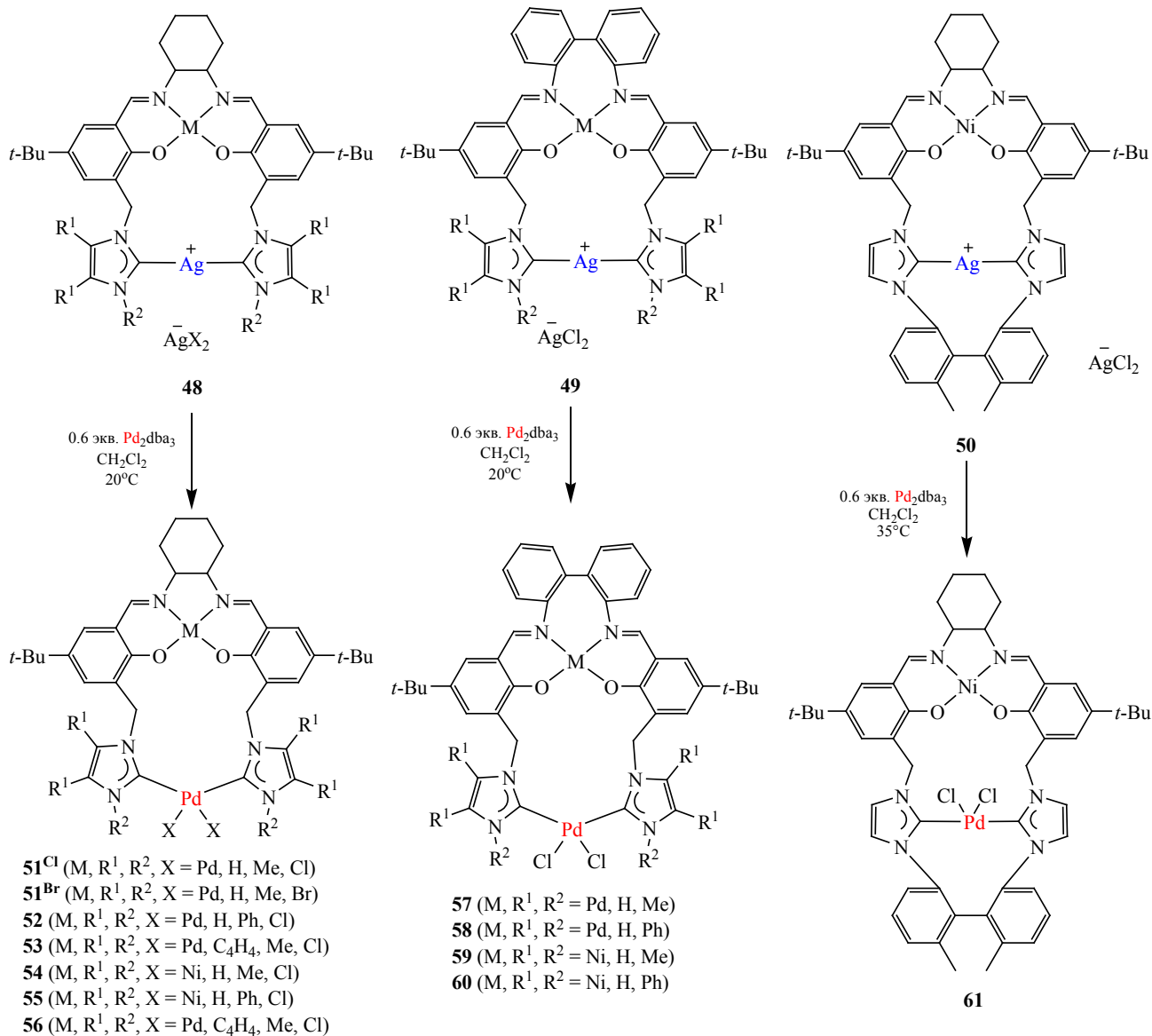


[97]. Таким образом, можно предположить влияние 2-цианобензильного заместителя на стабилизацию комплекса **42** в гомолептической форме за счет близости координирующей CN-группы к металлу-центру. Возможно, именно это предопределяет различие реакционной способности комплексов **41** и **42** в исследуемых условиях переметаллирования. Примечательно, что возможно окисление Au(I) до Au(III) в составе NHC–Au(I)-комплексов без участия ионов серебра [98].

Уникальным примером окислительно-восстановительного переметаллирования является реакция NHC–Ag(I)-комплекса **45**, который представляет собой равновесную смесь гомолептической и гетеролептической форм, со свежеприготовленными Eu⁰ или Yb⁰ в среде ТГФ, которая приводит

ла к образованию редких N-гетероциклических карбеновых комплексов лантанидов(II) **46** и **47** (схема 17) с выходом 33 и 41% соответственно [99]. В реакции используется избыток лантанидов (Ln), что может быть важным для предотвращения последующего окисления Ln^{II}→Ln^{III} (Ln = Eu и Yb). Структура обоих комплексов установлена методом РСА. Комплекс **46** обладает яркой желто-зеленой люминесценцией (λ_{exc} 365 нм) с квантовым выходом ϕ 53% (λ_{exc} 350 нм). Примечательно, что при использовании аналогичного NHC–Ag(I)-комплекса, содержащего лиганд IPr, также наблюдалась окислительно-восстановительная реакция с Ln⁰, но она сопровождалась образованием свободного карбена и комплекса LnI₂(THF)_n, что можно объяснить легкой диссоциацией из-за бо-

Схема 18.

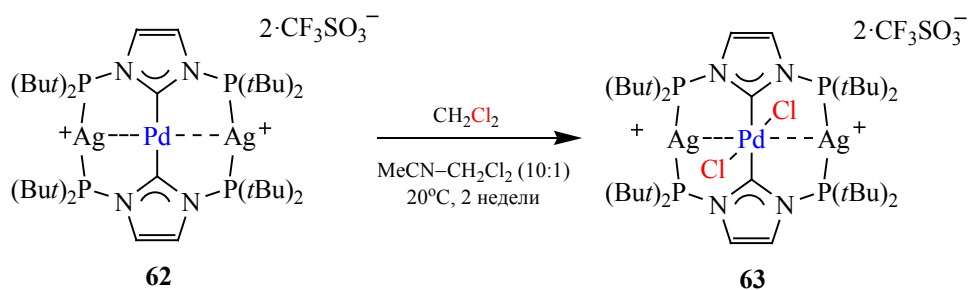


лее высокого стерического объема лиганда IPr по сравнению с IMes (% V_{bur} 39.0 и 31.2% соответственно, для длины связи 2.28 Å)[100]. Целевая реакция переметаллирования Eu^0 с $\text{AgCl}(\text{IPr})$ или $[\text{Ag}(\text{IPr})_2][\text{BPh}_4]$ в идентичных условиях не протекает, но взаимодействие с $[\text{Ag}(\text{IPr})_2][\text{BF}_4]$ сопровождается образованием аддукта $\text{IPr}\cdot\text{BF}_3$, что вновь может указывать на влияние противоиона в структуре NHC-Ag(I) -комплекса на успешное протекание окислительно-восстановительного переметаллирования.

Далее приводятся примеры реакций переметаллирования, которые также протекают с изменением степени окисления металла-акцептора, но роль Ag^+ в качестве металла-донора в окислительно-восстановительном переметаллировании не такая однозначная.

Реакции переметаллирования NHC-Ag(I) на Pd^0 известны [101–113] и все они протекают с сохранением степени окисления палладия. Однако в работе Питерса и соавторов показано [114], что реакция биметаллических комплексов **48** и **49** с

Схема 19.



0.6 экв. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в среде CH_2Cl_2 при комнатной температуре сопровождается изменением степени окисления Pd и протекает с образованием бис-NHC-Pd(II)-комплексов **51^{Cl}**, **52–60** (схема 18). Процесс протекает гладко, а продукты реакции могут быть выделены с помощью колоночной хроматографии с выходами 21–73%. Удивительно, что попытки синтеза комплексов **51^{Cl}**, **52–60** из комплексов **48** и **49** через классический маршрут переметаллирования, используя соединения Pd(II), оказались безуспешными. Более того, альтернативный путь синтеза комплекса **51^{Cl}** через *in situ* обработку соответствующего хлорида имидазолия с помощью K_2CO_3 в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ оказался менее эффективным – выход продукта составил всего 18% по сравнению с 73% в условиях реакции переметаллирования. Сравнительный эксперимент с использованием аналогичных комплексов бромид серебра(I) показал критическое влияние природы галогенид-аниона. Так, выход комплекса **51^{Br}** в идентичных условиях составил 21%, что практически в 3.5 раза меньше хлоридного аналога **51^{Cl}**.

В еще одной работе из макроциклического биметаллического комплекса **50** в подобных условиях переметаллирования аналогичный продукт **61** получен с выходом 52% (схема 18) [115]. Все синтезированные комплексы существовали в виде смеси двух диастереомеров. Стоит отметить, что замена Ni на Pd или Zn в тетрадентантном лиганде саленового типа комплекса **50** изменяет его геометрию, что драматическим образом сказывается на возможности протекания реакции переметаллирования.

Обсуждая вероятный механизм данного превращения, авторы предполагают, что Ag(I) окисля-

ет Pd(0) до Pd(II), так как наблюдается образование металлического серебра в условиях реакции. Образование комплекса **51^{Br}** в данных условиях дополнительно может свидетельствовать в пользу окислительно-восстановительного переметаллирования за счет сохранения галогенидного остатка.

Однако известен пример [105], когда выделенный после реакции переметаллирования NHC-Pd(0)-комплекс **62** при стоянии в растворе $\text{MeCN-CH}_2\text{Cl}_2$ или в среде MeCN в присутствии $\text{PtCl}_2(\text{NPh})_2$ нацело окисляется и переходит в хлоридный комплекс NHC-Pd(II) **63** (схема 19) с сохранением степени окисления включенных в состав комплекса металлоцентров Ag(I). Учитывая структуру рассматриваемых примеров комплексов Pd(0), можно предположить радикальный или $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм окислительного присоединения [116] молекулы CH_2Cl_2 с последующими превращениями. Окислительное присоединение CH_2Cl_2 к фосфиновым [117] и карбеновым [118] комплексам L_2Pd^0 хорошо известно, что показывает возможность окисления металла под действием хлорсодержащих растворителей в реакционной смеси, а не за счет окислительно-восстановительного переметаллирования.

В некоторых случаях в условиях реакции переметаллирования с Cu на Ru изменение степени окисления металла также может быть объяснено не окислительно-восстановительным переметаллированием, а переметаллированием металла-акцептора и уже последующим его окислением Cu(I) [119].

В качестве металла-акцептора в условиях окислительно-восстановительного переметаллирования может также выступать хром в составе CrCl_2 , меняя свою степень окисления с Cr^{+2} на Cr^{+3} [120].

Схема 20.

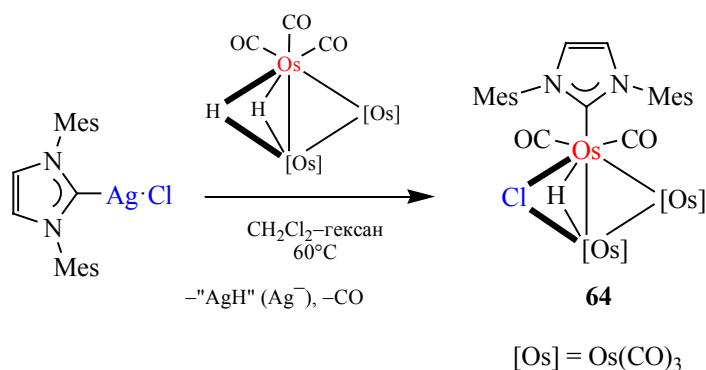
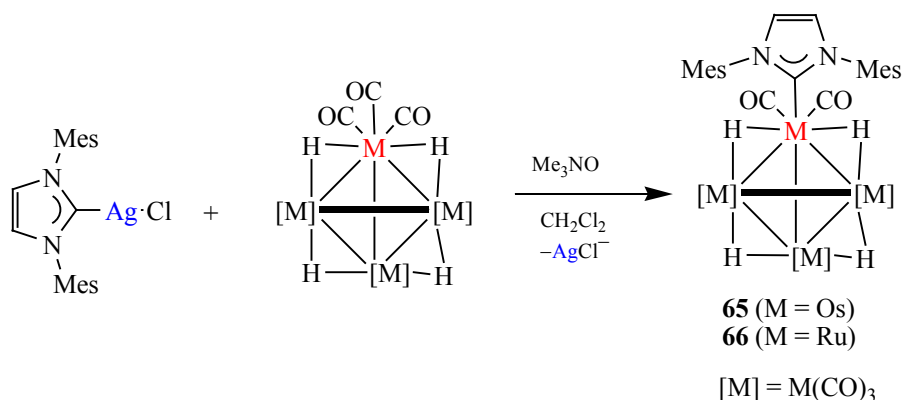


Схема 21.



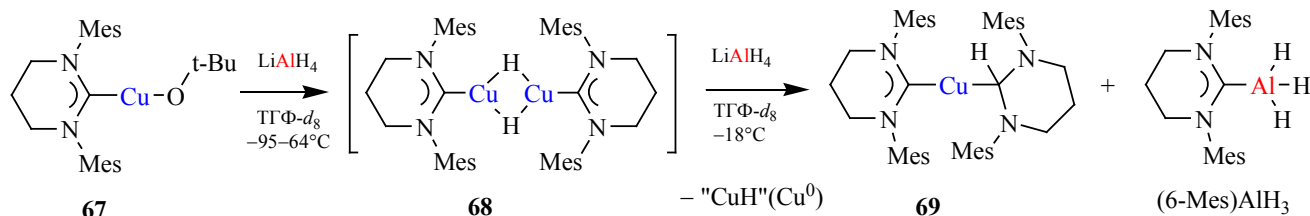
Далее обсуждаются примеры переметаллирования, которые протекают с изменением степени окисления металла-донора с сохранением степени окисления металла-акцептора в условиях реакции. Все они, как оказалось, сопряжены с гидридным обменом.

Среди редких примеров переметаллирования NHC-M^{C} с заменой M^{C} на Os [121–125] особое место занимает пример с переносом карбена из комплекса $(\text{IMes})\text{AgCl}$ на гидридный трехядерный кластер осмия $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ (схема 20) [121, 123]. Данное превращение сопровождается образованием смешанного гидридно-хлоридного кластерного карбенового комплекса осмия **64** и выделением металлического серебра как продукта разложения малостабильного AgH , формирующегося в процессе реакции гидрид-хлоридного обмена. Обмен гидрида на хлорид в осмиевом кластере протекает с сохранением трехцентровой связи.

Карбеновый комплекс осмия **64** был выделен с выходом 19% после очистки с помощью хроматографии и последующей перекристаллизации.

При использовании стандартного декарбонилирующего агента Me_3NO реакция переметаллирования $\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ или $\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ с $(\text{IMes})\text{AgCl}$ в CH_2Cl_2 при 20–22°C протекала с предварительной активацией кластеров и сопровождалась выделением нерастворимой соли AgCl . В этих условиях продукты переметаллирования **65** и **66** могут быть выделены с выходами 21 и 34% соответственно без замещения гидридного остатка на Cl^- (схема 21). Возможно, именно активация кластера способствовала протеканию переметаллирования без гидрид-хлоридного обмена, что полезно учитывать при выборе условий для проведения превращений. Показана возможность бис-NHC-функционализации исследуемого кластера при использовании Me_3NO и 2 экв.

Схема 22.



(IMes)AgCl. Данный факт является редким случаем для подобных систем [31].

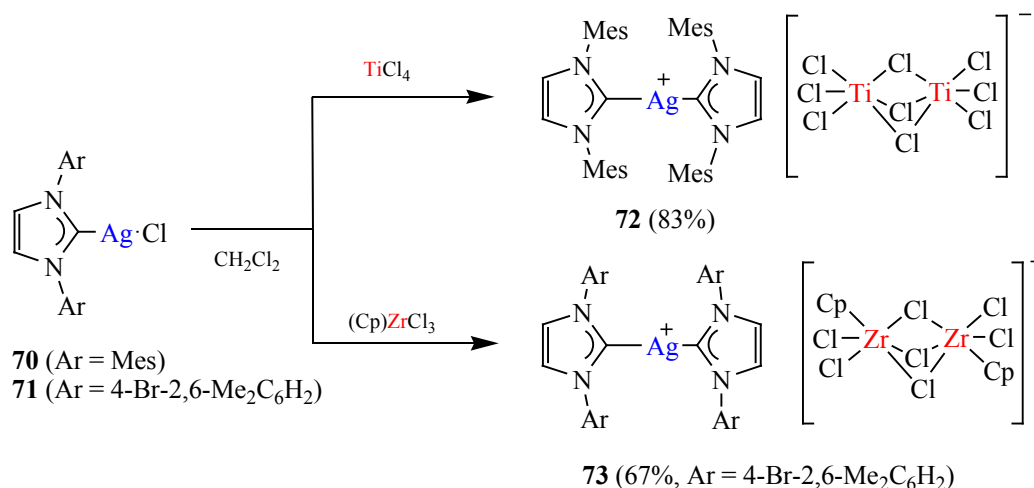
Интересный пример реакции комплекса NHC-Cu(I) **67** с LiAlH₄ описан Макгрегором и Уиттлси [126]. Добавление LiAlH₄ к раствору комплекса **67** в ТГФ при комнатной температуре вызвало мгновенное образование желтого раствора, указывающего, по мнению авторов, на образование CuH-содержащих частиц. Через несколько минут этот желтый цвет переходил в черный с образованием металлической меди. При проведении реакции комплекса **67** с LiAlH₄ при -95°C в условиях низкотемпературного ЯМР-эксперимента было, действительно, зафиксировано образование гидридного интермедиата **68** (схема 22). На основании эксперимента DOSY авторы предположили образование интермедиата **68** с димерной структурой. На гидридную природу интермедиата **68** указывал сигнал при 0.96 м. д. атомов водорода Cu-H в спектре ЯМР ¹H. Интермедиат **68** оказался стабильным до -64°C , выше этой температуры в спектре ЯМР ¹H наблюдали уширение сигналов, а при -18°C предположено образование комплекса **69** как продукта внедрения по связи Cu-H. Попытки выделить соединение **68** в кристаллическом виде не увенчались успехом, и образующиеся кристаллы, пригодные для РСА, оказывались карбеновым комплексом гидрида алюминия (6-Mes)AlH₃. Вероятно, (6-Mes)AlH₃ образовался в результате переметаллирования. Существует также альтернативный способ синтеза (6-Mes)AlH₃ через свободный карбен 6-Mes с использованием менее доступного гидридного комплекса алюминия (Me₃N)AlH₃ [127].

В завершение обсуждения данного раздела, стоит отметить, что окислительно-восстановительное переметаллирование имеет высокий потенциал для синтеза малодоступных комплексов

переходных металлов. Измерение и анализ окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих пар $[M^n] + me \rightarrow [M^{n-m}]$ и $m[(\text{NHC})M^C(\text{I})] + e \rightarrow M^C(0)(\text{тв})$ в растворителях, используемых в условиях переметаллирования, может интенсифицировать развитие окислительно-восстановительного переметаллирования как удобного метода синтеза N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов в редких степенях окисления, так как одновременное окисление металл-акцептора в данных условиях будет совмещено со стабилизацией металла в неустойчивой степени окисления за счет координационной связи со стабилизирующим высокодонорным карбеновым лигандом. Однако изменение степени окисления металла-акцептора или металла-донора в условиях протекания реакции переметаллирования может быть связано не только с окислительно-восстановительным переметаллированием, но и с переметаллированием без изменения степени окисления металлов с последующим окислительно-восстановительным превращением в реакции с эндогенными компонентами реакционной смеси. Использование Pd₂(dba)₃ вместо соединений палладия(II) может быть полезно для оценки возможности оптимизации условий синтеза карбеновых комплексов палладия(II) в реакциях переметаллирования, протекающих крайне медленно или вовсе не протекающих с соответствующими соединениями палладия(II). Переметаллирование различных карбеновых комплексов меди(I) и серебра(I) с LiAlH₄ может быть рассмотрено в качестве подхода для разработки нового метода синтеза стабилизированных аланов.

Дальнейшее исследование примеров таких реакций может существенно расширить синтетические возможности реакции переметаллирования.

Схема 23.



4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ (NHC)M^CX В КАТИОННЫЕ ГОМОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ [(NHC)₂M^C]⁺ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Данный раздел посвящен реакциям гетеролептических NHC–M^C-комплексов с соединениями других металлов (M), которые вместо переметаллирования сопровождаются образованием катионных гомолептических бис-NHC–M^C-комплексов, в состав которых входят комплексные анионы, содержащие M.

Абернети и соавторами показано [128], что реакция солей металлов 4 группы TiCl₄ или (η⁵-C₅H₅)ZrCl₃ с N-гетероциклическими карбеновыми комплексами серебра(I) **70** или **71** в среде CH₂Cl₂ при комнатной температуре в инертных условиях приводит к формированию ионных соединений [Ag(IMes)₂]⁺[(TiCl₃)₂(η²-Cl)₃]⁻ (**72**) и [Ag(NHC)₂]⁺[(η⁵-C₅H₅)ZrCl₃]⁻ (**73**) (схема 23), которые после отделения AgCl выделяются в виде индивидуальных кристаллических продуктов **72** (желтые кристаллы) и **73** (бесцветные кристаллы) при выдерживании маточного раствора реакционной смеси при –30°C. Цвет определяется природой соответствующих комплексных анионов. Структура соединений подтверждена данными РСА. В обоих соединениях в анионе присутствовало три мостиковых атома хлора, а в соединении

73 наблюдалось нековалентное гетерогалогенное взаимодействие концевых атомов хлора аниона [(η⁵-C₅H₅)ZrCl₃]⁻ и брома в *para*-положении N-арильного заместителя комплексного катиона **73**. Карбеновый атом углерода C–Ag в соединении **72** не отображается в спектре ЯМР ¹³C{¹H} (100 МГц, ДМСО-*d*₆), что говорит о быстром обмене лигандов в растворе. Соединение **73** оказалось малорастворимым в стандартных дейтерированных растворителях, а при растворении в ДМСО-*d*₆ быстро разлагалось.

В другой работе показано [129], что реакция In(C₆F₅)₃·Et₂O, проявляющего высокую кислотность по Льюису, с комплексом (IPr)AgCl в CH₂Cl₂ при комнатной температуре также приводит к образованию гомолептического комплекса [Ag(NHC)₂]⁺, противоионом в структуре которого выступает [In₂(μ-Cl)(C₆F₅)₆]⁻.

В недавней работе показано [130], что реакция солей металлов 13 группы AlCl₃, GaCl₃ и InCl₃ с (IPr)AgCl в среде CH₂Cl₂ при комнатной температуре в инертных условиях вместо продукта переметаллирования приводит к формированию гомолептических ионных комплексов [Ag(IPr)₂]⁺[MCl₄]⁻ (**74** (M = Al), **75** (M = Ga), **76** (M = In)) (схема 24). Строение соединений подтверждено данными РСА. Стоит отметить, что неудачные попытки переноса карбена с (IPr)AgCl на AlCl₃ с образованием [Ag(IPr)₂]⁺[AlCl₄]⁻ наблюдали и ранее [131].

Схема 24.

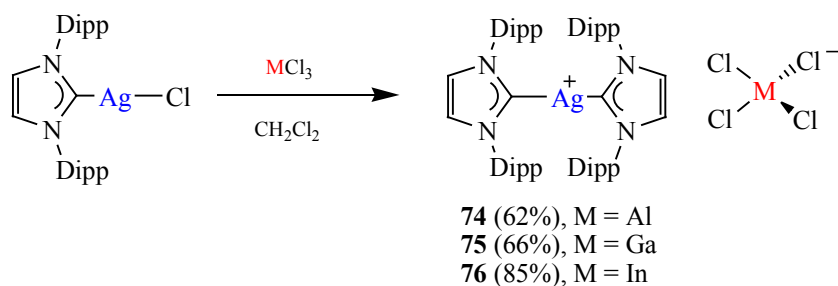


Схема 25.

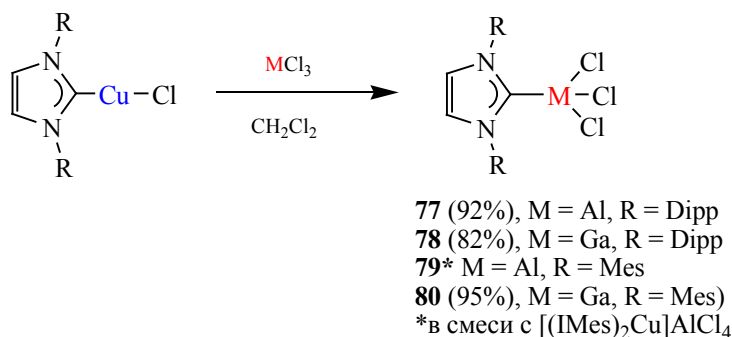
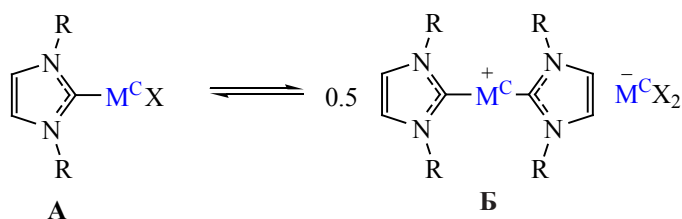


Схема 26.



Примечательно, что замена серебросодержащего переметаллирующего агента на медьсодержащие аналоги (IPr/IMes)CuCl с менее лабильной и более прочной связью M^C-C [132–135] в реакции с AlCl₃ и GaCl₃ нивелировала влияние их льюисовской кислотности и приводила к образованию классических продуктов переметаллирования (соединений **77**, **78**, **80**) с выходами 82–95% (схема 25). Соединение **79** образовывалось в смеси с гомолептическим бис-NHC-комплексом меди(I) [(IMes)₂Cu]AlCl₄.

Образование гомолептических бискарбеновых комплексов серебра(I) и меди(I) может объясняться существованием равновесия, изображенного на схеме 26, которое наблюдается в растворе для

N-гетероциклических комплексов серебра(I) [136] и меди(I) [137]. Возможно, кислота Льюиса промотирует смещение равновесия в сторону гомолептического комплекса за счет комплексообразования с галогенид-анионом, что приводит к выделению в осадок нерастворимой в условиях реакции соли серебра(I). Однако потенциально галогенид-анион может быть атакован кислотой Льюиса как в форме **Б** (схема 26) в составе аниона M^CX₂⁻, так и в составе формы **А**, что может промотировать дальнейшее образование гомолептической формы. Оценка влияния кислоты Льюиса на данный процесс требует дополнительного исследования.

При переносе карбена на металлы в составе соединений, проявляющих выраженную кислот-

Схема 27.

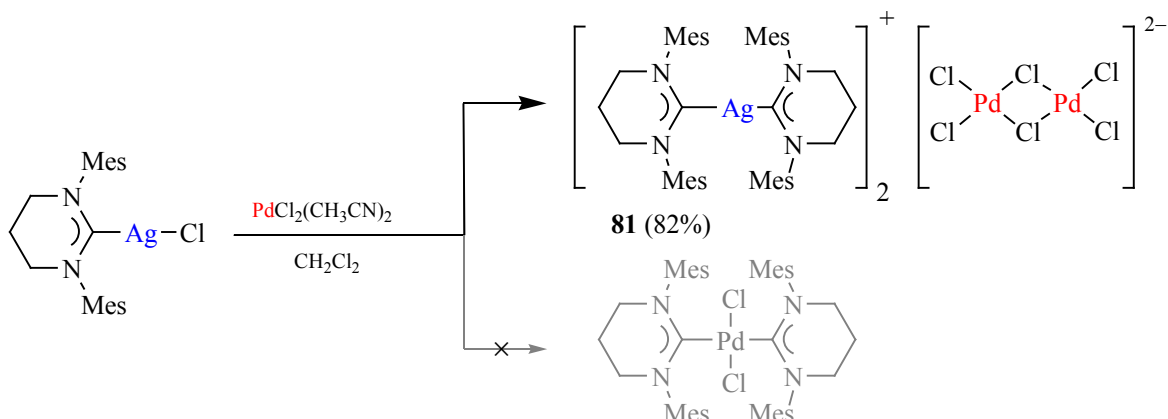
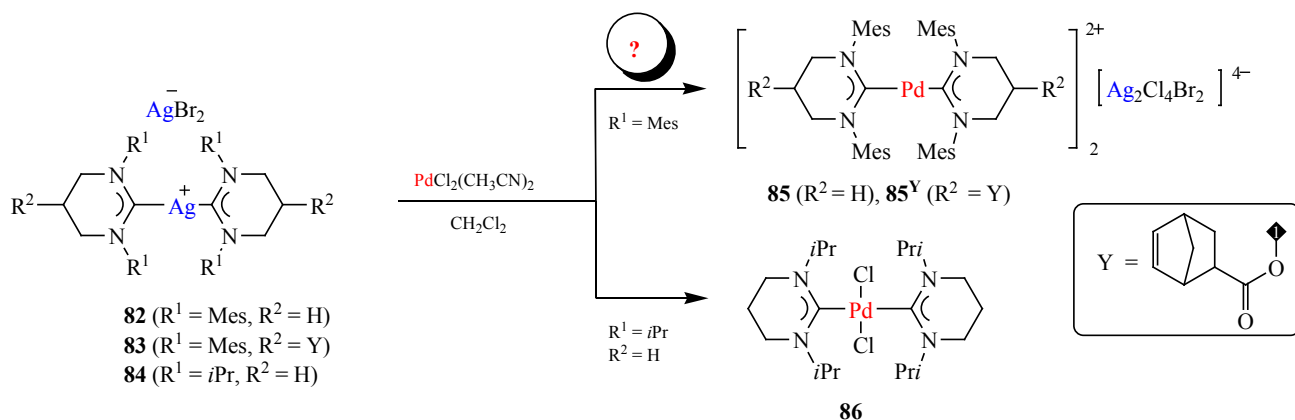


Схема 28.

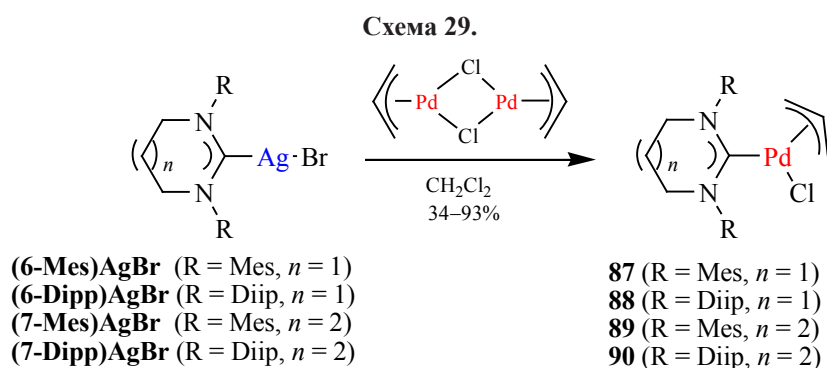


ность по Льюису, гетеролептические N-гетероциклические карбеновые комплексы меди(I) могут быть рекомендованы в качестве оптимальных переметаллирующих агентов из-за меньшей склонности к побочной изомеризации в гомолептический комплекс.

Описаны также примеры с превращением гетеролептических комплексов $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ в катионные гомолептические комплексы $[(\text{NHC})_2\text{M}^{\text{C}}]^+$ в реакциях с соединениями металлов, не обладающих выраженной льюисовской кислотностью. В данном контексте отдельно стоит разобрать реакции переметаллирования с участием комплексов меди(I) и серебра(I) с шести- и семичленными карбенами. Известны примеры мягкого переноса тетрагидропиримидин-2-илиденов с Ag(I) на Cu(I) [138, 139], на Au(I) [140] и с Cu(I) на Cr(III)

[141] или на Ru(II) [119], Rh(I) [119,142], Ni(II) [119]. Причем исходный агент карбенового переноса представлен либо в виде гомолептических бискарбеновых катионных комплексов, либо гетеролептических комплексов $(\text{sNHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}$ или Br). Переметаллирование с переносом семичленных N-гетероциклических карбенов на данный момент представлено лишь в двух работах [138, 139] шестью примерами: перенос карбена с Ag(I) и Cu(I) на Au(I), а также с Ag(I) на Cu(I).

В противоположность примерам успешного переметаллирования Херрманн показал [143], что обработка комплекса $(6\text{-Mes})\text{AgCl}$ 0.5 экв. $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в среде CH_2Cl_2 при комнатной температуре вместо ожидаемого продукта переметаллирования – $(6\text{-Mes})_2\text{PdCl}_2$ – приводит к формированию гомолептического комплекса серебра(I)



81 (схема 27) с выходом 82%, строение которого подтверждено данными РСА. Приведенный состав комплекса также подтверждается наличием в спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 МГц, CD_2Cl_2) характерного сигнала карбенового атома углерода при 205.8 м. д. в виде дублета дублетов с $^1J(^{107}\text{Ag}, ^{13}\text{C})$ 174.3 Гц и $^1J(^{109}\text{Ag}, ^{13}\text{C})$ 201.3 Гц.

Примечательно, что в работе Бухмайзера [142] продукт реакции аналогичного по строению гомолептического комплекса серебра **82** с $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в среде CH_2Cl_2 описан как гомолептический карбеновый комплекс палладия(II) **85** (схема 28), строение которого анализировалось данными РСА. В своей последующей работе автор предположил протекание подобного превращения с N-метизилфункционализированным комплексом **83**, содержащим также в тетрагидропиримидиновом кольце объемный бициклопентеновый заместитель (схема 28, $\text{R}^1 = \text{Mes}$, $\text{R}^2 = \text{Y}$) с образованием соединения **85^Y**, но предложенная структура не была подтверждена данными РСА [144]. В то же время Херрманн [143] проанализировал данные РСА, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР ^{13}C и цвета соединений, приведенные в работе Бухмайзера, и аргументированно заключил, что структура соединения **85**, в действительности, соответствует гомолептическому бискарбеновому комплексу серебра(I), который аналогичен комплексу **81**.

По результатам проведенного нами обширного литературного поиска с использованием базы данных Кембриджского кристаллографического центра можно заключить, что наиболее характерными для серебра(I) являются анионы AgX_2^- или $\text{Ag}_n\text{X}_{n+2}^{2-}$, и, несмотря на многообразие примеров

анионов, содержащих серебро(I) в составе противоиона, анионы $\text{Ag}_2\text{X}_6^{4-}$, образование которых предполагает схема Бухмайзера, крайне редки и представлены лишь $\text{Ag}_2\text{Br}_6^{4-}$ и $\text{Ag}_2\text{I}_6^{4-}$ [145–149].

Стоит отметить, что тетрагидропиримидин-2-илиденный комплекс серебра(I) **84** с менее объемным изопропильным N-заместителем в составе карбена в идентичных условиях реагирует с $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ с образованием нейтрального комплекса **86**, структура которого подтверждена данными РСА [142]. По данным спектроскопии ЯМР ^{13}C , карбеновый атом углерода PdC дает два сигнала при 192.1 и 192.5 м. д. Возможно, наличие двух сигналов можно объяснить присутствием *цис*- и *транс*-изомеров.

Попытки Нечаева и соавторов перенести карбен с (6-Dipp)AgBr и (7-Dipp)AgBr на переходные металлы в составе комплексов $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{COD})$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ оказались безуспешными, и даже после длительного проведения реакции были выделены исходные соединения [139]. Это не единственные примеры, демонстрирующие кинетическую стабильность карбенов с расширенным циклом в условиях реакции переметаллирования. Так, комплекс (6-Dipp)AgBr не вступает в реакцию переметаллирования с $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, а с CuBr_2 реагирует, но не по пути переметаллирования, а с количественным образованием соли галоамидиния, где в качестве противоионов выступают медь-содержащие анионы [150].

Однако Нечаев и соавторы показали [151], что (6-Mes/7-Mes)Pd(cinn)Cl (соединения **87**, **89**) и даже (6-Dipp/7-Dipp)Pd(cinn)Cl (соединения **88**,

90) все же могут быть получены с помощью соответствующих карбеновых комплексов серебра(I) в реакции переметаллирования (схема 29) при использовании в качестве источника палладия(II) димерный комплекс $[\text{Pd}(\text{cinn})\text{Cl}]_2$ (cinn = π -циннамил). Комплексы **87** и **89**, содержащие Mes, были выделены с высокими выходами 62–93%. Напротив, переметаллирование с образованием комплексов **88** и **90**, содержащих объемный 2,6-диизопропилфенильный заместитель при атомах азота, как предполагают авторы, протекало обратимо, что требовало смещения равновесия через многократное отделение осадка AgBr, и характеризовалось низкими выходами продуктов 34–42%.

Стоит добавить, что реакция переметаллирования также может быть рекомендована для синтеза 6-Mes- или 7-Mes-содержащих комплексов золота(I) как более предпочтительная в сравнении с синтетической стратегией через получение свободного карбена, которая осложнена побочным образованием бискарбеновых комплексов [138]. В то же время для более стерически загруженных 6-Dipp или 7-Dipp синтез через свободный карбен оказался более эффективным.

На основании приведенных данных можно заключить, что реакция переметаллирования с участием шести- и семичленных N-гетероциклических карбеновых комплексов металлов 11 группы требовательна к выбору источника металла, принимающего карбен. Наличие объемных N-заместителей (например, Dipp) в структуре таких карбенов сопряжено с низкой эффективностью переметаллирования и, для получения целевых комплексов целесообразнее использовать альтернативный путь через свободный карбен. Для переноса шести- и семичленных N-гетероциклических карбенов на переходные металлы 8–10 групп в качестве предшественников могут быть рекомендованы биядерные димерные комплексы, содержащие мостиковые галогены, или моноядерные комплексы с низколабильными лигандами во избежание нежелательного образования гомолептических комплексов. Обработка комплексов серебра(I), содержащих карбен с расширенным циклом, комплексами палладия(II) с лабильными лигандами может приводить к гомолептическим катионным бис-NHC-Ag(I)-комплексам с противоионом вида $\text{Pd}_2\text{X}_6^{2-}$. Данные соединения могут рассматриваться как потенциальные интермедиа-

ты в реакциях переметаллирования серебра(I) на палладий(II) в составе карбеновых комплексов.

5. ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЕ С СОХРАНЕНИЕМ ДРУГОГО МЕТАЛЛА В СТРУКТУРЕ ПРОДУКТА

Переметаллирование комплексов M^{C} с помощью соединений других металлов платиновой группы является четко направленным процессом, протекающим в мягких условиях. Как правило, комплексы, несущие M^{C} и другой металл, существуют как интермедиаы, которые быстро вступают во внутримолекулярное переметаллирование. Однако есть примеры, когда гетерометаллические NHC- M^{C} -комплексы, образующиеся при обработке Ag_2O [152–157] или Cu_2O [115] соответствующих металлосодержащих солей имидазолия стабильны и могут быть выделены. При этом подобные гетерометаллические NHC- M^{C} -комплексы (предварительно синтезированные или генерируемые *in situ*) могут вступать в реакцию переметаллирования по M^{C} с сохранением другого металла, координированного с соседним ковалентно-связанным лигандом (схема 30) [114, 115, 158–172]. Все эти примеры объединяет то, что потенциальный металл-акцептор в структуре таких комплексов прочно хелатирован [114, 115, 158–163, 167, 168] или входит в состав металлоцена [164–166, 171, 172] и, как следствие, не может вступать в реакцию переметаллирования.

Отдельно стоит рассмотреть пример реакции хемоселективного переметаллирования Ag(I) в присутствии Cu(I). Так, реакция комплекса **91** с $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ в среде CHCl_3 протекает с образованием гетеробиметаллического комплекса **92** с высоким выходом (схема 31) [173]. В этой же работе показана возможность получения структурно подобного трехядерного гетерометаллического sNHC-Pd/Cu/Pd-комплекса из соответствующего sNHC-Ag/Cu/Ag-комплекса. Данный пример подтверждает более высокую лабильность связи Ag-C_{карбен} в сравнении со связью Cu-C_{карбен}. Примечательно, что исходный комплекс **91** содержит CuCl в присутствии более лабильной связи Ag-C_{карбен}, однако не отмечается протекание побочных процессов переметаллирования, что вероятно связано с высокой стабильностью связи Ag-C_{карбен} в составе комплекса с насыщенным sNHC.

Схема 30.

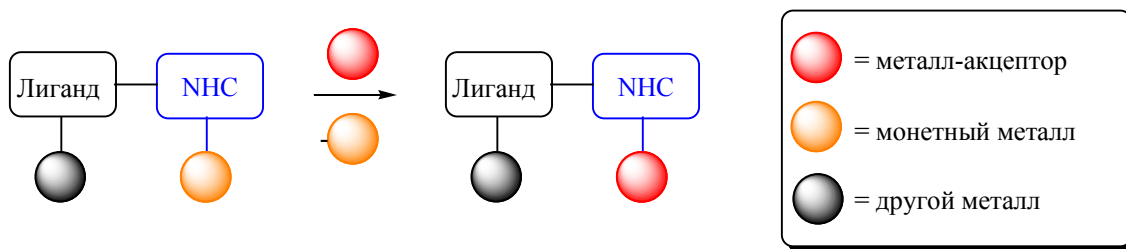
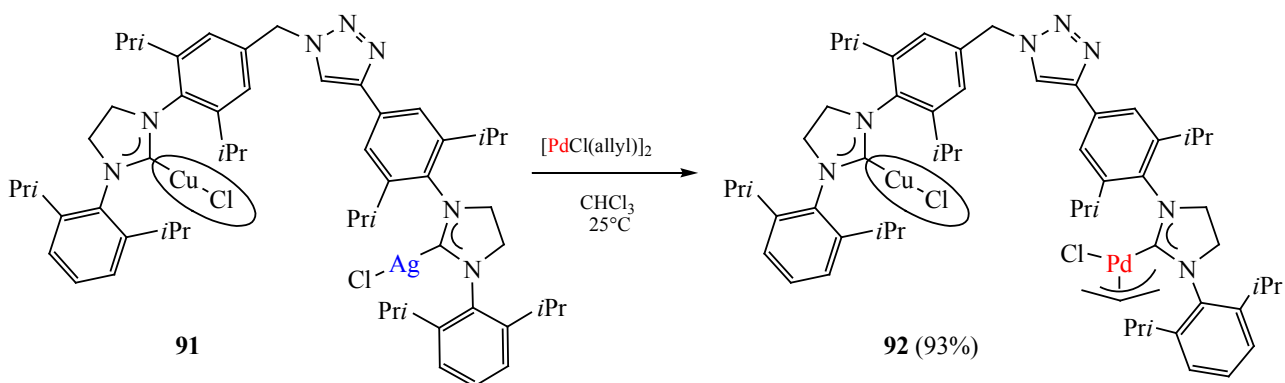


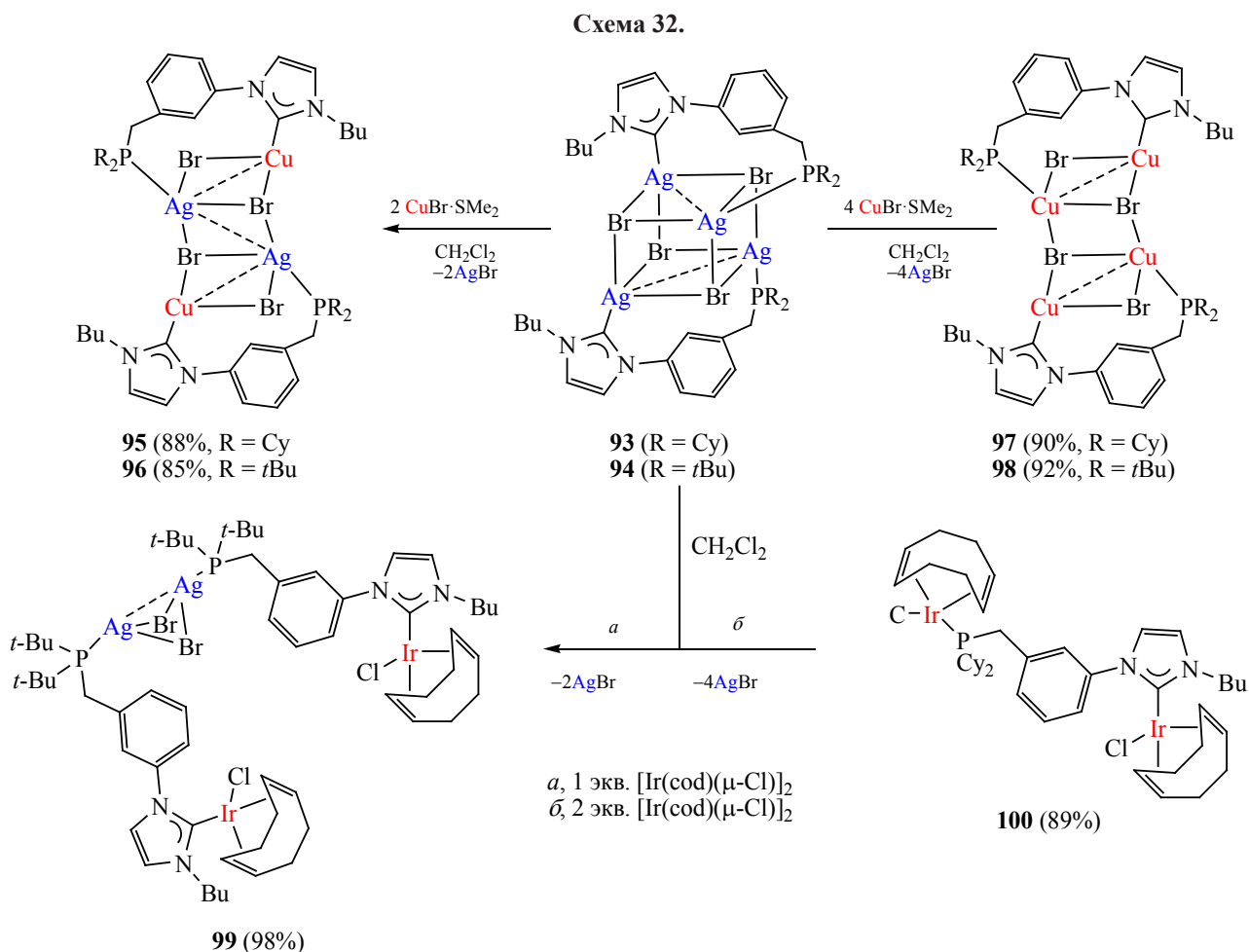
Схема 31.



Уникальные примеры хемоселективных реакций переметаллирования описаны в работе [174]. Синтезированные смешанные фосфиновые карбеновые комплексы Ag(I) были исследованы в условиях реакции переметаллирования с $(\text{SMe}_2)\text{CuBr}$ и $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ в различных соотношениях (схема 32). Обработка комплексов **93** или **94** 2 экв. $(\text{SMe}_2)\text{CuBr}$ в среде CH_2Cl_2 при комнатной температуре приводила к образованию гетерометаллических комплексов **95** или **96** соответственно. Переметаллирование протекало селективно по связи $\text{Ag}-\text{C}_{\text{карбен}}$ с раскрытием кубановой структуры и сохранением координационной связи $\text{Ag}-\text{P}$. Обработка комплексов **93** или **94** 4 экв. $(\text{SMe}_2)\text{CuBr}$ приводила к полному замещению Ag на Cu и образованию гетерометаллических комплексов **97** или **98** соответственно, что демонстрирует высокую селективность переметаллирования в данных условиях. Мониторинг реакции комплекса **94** с избытком $(\text{SMe}_2)\text{CuBr}$ (> 4 экв.) с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ при низких температурах показал, что переметаллирование протекает по связи $\text{Ag}-\text{C}_{\text{карбен}}$, так как комплекс **96** оказался единственным интермедиатом на пути к продукту **98**. Использование

$[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ также демонстрирует высокую хемоселективность переметаллирования по связи $\text{Ag}-\text{C}_{\text{карбен}}$. При обработке комплекса **94** 1 экв. $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ происходит формирование комплекса **99**, содержащего мостиковый Ag_2Br_2 фрагмент, с выходом близким к количественному. Примечательно, что соответствующий гетерометаллический Ir–Ag-комплекс не образуется в идентичных условиях из комплекса **93** с Cu, вместо этого формируется некоторое количество комплекса **100**, который также может быть получен с высоким выходом при использовании 2 экв. $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$.

Другой пример селективного переметаллирования описан в работе [105]. Обработка смешанного фосфинового карбенового комплекса Cu(I) **101** 1.2 экв. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в среде CH_2Cl_2 при комнатной температуре приводила к образованию гетерометаллического комплекса **102** (схема 33), трехъядерный гетерометаллический фрагмент которого может быть описан как $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Pd}^0$. В отличие от предыдущего примера реакция переметаллирования протекала по связи $\text{Cu}-\text{P}$, что может указывать на кинетический характер продукта. Для струк-

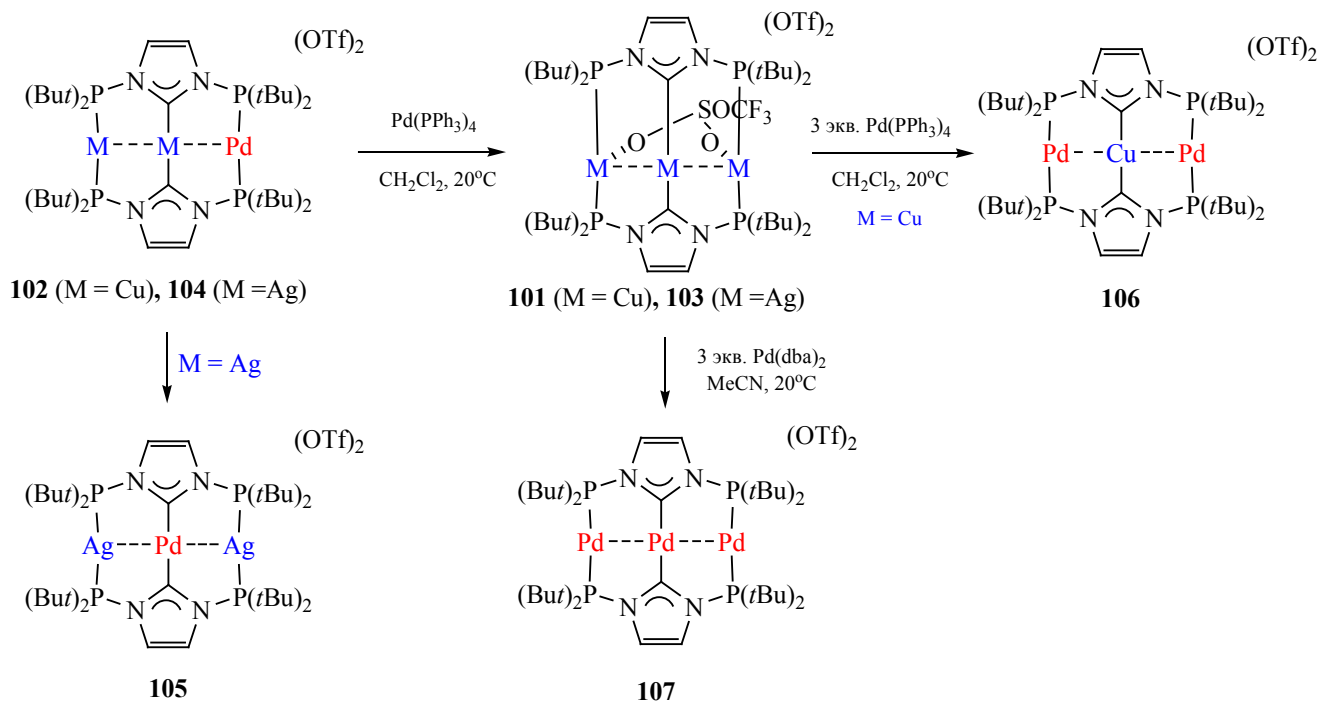


турного аналога комплекса серебра(I) **103** данное превращение в идентичных условиях протекает с той же хемоселективностью с образованием комплекса **104**. При этом отмечена кинетическая лабильность комплекса **104**, заключающаяся в перегруппировке трехъядерного гетеробиметаллического линейного фрагмента $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{I}}\text{-Pd}^0$ во фрагмент $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Pd}^0\text{-Ag}^{\text{I}}$ с образованием комплекса **105** и новой $\text{Pd}^0\text{-C}_{\text{карбен}}$ связи. Данный процесс отмечался при медленном испарении досуха раствора **105** в CH_2Cl_2 на воздухе или хранении раствора в течение 2 сут. Формально данный процесс можно рассматривать как внутримолекулярное переметаллирование. Если реакцию комплекса **101** осуществлять с 3 экв. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в идентичных условиях, то наблюдается переметаллирование по двум связям Cu-P с образованием продукта **106**, кото-

рый, по заключению авторов, содержит цепочку $\text{Pd}^0\text{-Cu}^{\text{I}}\text{-Pd}^0$ с электронной дыркой, делокализованной по всему катиону. Дальнейшее увеличение концентрации $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ до 6 экв. не приводит к полному замещению всех Cu на Pd. В то же время использование 3 экв. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ дает трехъядерный комплекс Pd(II) **107**, который, по заключению авторов, содержит цепочку $\text{Pd}^0\text{-Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^0$ и, как следствие, является продуктом окислительно-восстановительного процесса. Использование комплекса **103** в реакции с 4 экв. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ в идентичных условиях также дает комплекс **107** [175]. В этом случае вновь можно отметить критическое влияние природы исходного источника Pd^0 на направление реакции переметаллирования.

Таким образом, присутствие хелатированных металлов или металлоценов в составе смешанных

Схема 33.



гетерометаллических комплексов предотвращает протекание реакции внутри- или межмолекулярного переметаллирования и позволяет селективно замещать M^{C} на другие лиганды для направленного синтеза новых гетерометаллических комплексов. Сочетание двух металлов в структуре рассматриваемых в данном разделе полиметаллических систем позволяет добиться улучшенных каталитических [115, 158, 161, 162, 168] и антипролиферативных [171] свойств. Некоторые из них проявляют фотокаталитическую активность. Наличие ферроценильного заместителя придает таким гетерометаллическим системам редокс-активность [166, 172]. Окисление ферроценильного заместителя, находящегося в сопряжении с N-гетероциклическим комплексом каталитически активного металла, позволяет настраивать каталитические свойства последнего [172].

Возможно также селективное переметаллирование по связи $\text{M}^{\text{C}}-\text{C}_{\text{карбен}}$ в присутствии $\text{M}^{\text{C}}-\text{P}$ связей. Однако селективность переметаллирования M^{C} по связи $\text{M}^{\text{C}}-\text{C}_{\text{карбен}}$ в структуре полидентантных фосфино-карбеновых $\text{NHC}-\text{M}^{\text{C}}$ комплексов определяется доступностью металлоцентра.

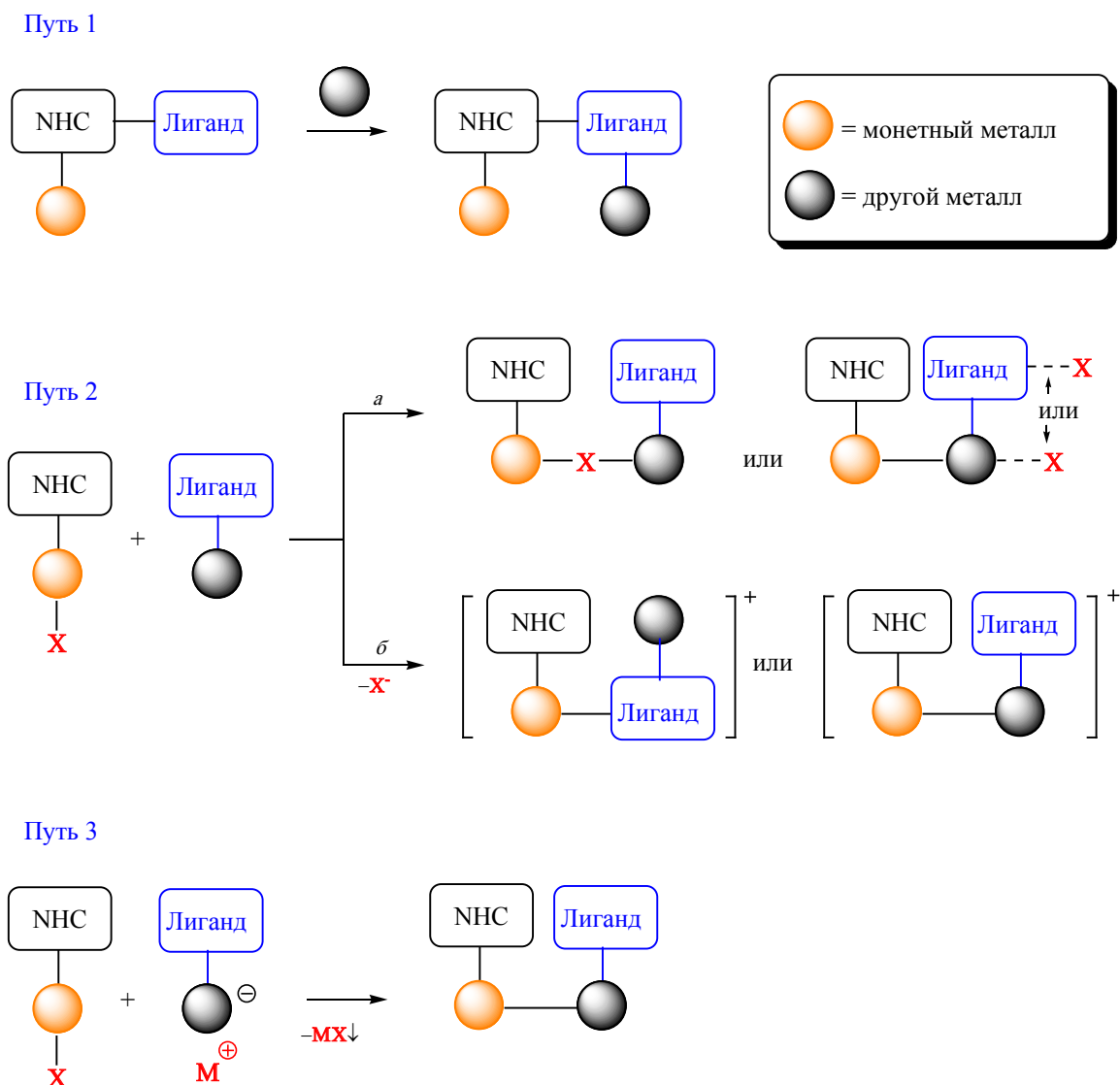
Координационная геометрия и характер взаимодействия металл–металл в фосфин-функционализированных NHC -комплексах влияют на свойства фотолуминесценции [89, 174], что делает перспективным изучение таких систем в дальнейшем.

6. РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДДУКТОВ С СОХРАНЕНИЕМ СВЯЗИ $\text{NHC}-\text{M}^{\text{C}}$

Синтез и исследование биметаллических систем в последнее время являются перспективной областью, так как за счет кооперативного действия металлов данные системы могут обладать уникальными каталитическими [176–180], антипролиферативными [181–183], фотофизическими свойствами [24, 184, 185] и привлекают внимание в качестве перспективных соединений для создания систем искусственного фотосинтеза [186].

В данном разделе также рассматриваются реакции, сопровождающиеся формированием гетерометаллических систем, однако в их процессе не происходит переметаллирование, а образуется новый гетерометаллический аддукт за счет координации M по лиганду на периферии $\text{NHC}-\text{M}^{\text{C}}$

Схема 34.



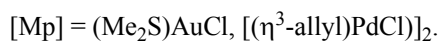
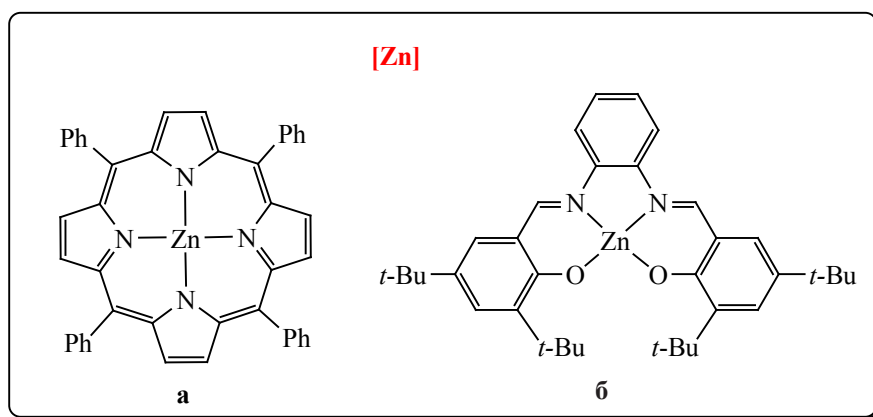
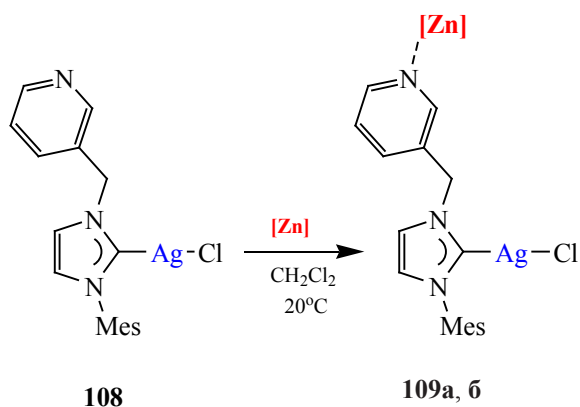
(схема 34, путь 1) за счет координации галогенидного остатка в составе NHC-M^{C} по металлоцентру M (схема 34, путь 2а), за счет ассоциации с диссоциацией галогенидного остатка в $\text{NHC-M}^{\text{C}}\text{X}$ (схема 34, путь 2б) и, наконец, наиболее часто встречающийся вариант: за счет катион-анионного обмена (метатезиса) между $\text{NHC-M}^{\text{C}}\text{X}$ -комплексами и/или кластерными соединениями других металлов $[\text{M}]$ (схема 34, путь 3).

В качестве примера реализации пути 1 можно рассмотреть реакции NHC-Ag(I) -комплекса **108** с порфириновым комплексом Zn(II) (а) или ком-

плексом саленового типа (б), которые протекают в течение нескольких минут с количественным образованием стабильных гетерометаллических комплексов **109а** (пурпурный) и **109б** (оранжевый) (схема 35) [187], растворимость которых выше в сравнении с исходным комплексом **108**. Пиридин в комплексе **109а** координирует атом Zn почти перпендикулярно плоскости порфирина. Длина связи Zn-N составляет 2.182(2) Å.

Примерами предпочтительной координации вместо переметаллирования [185] являются реакции $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ или $[(\mu^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ с

Схема 35.

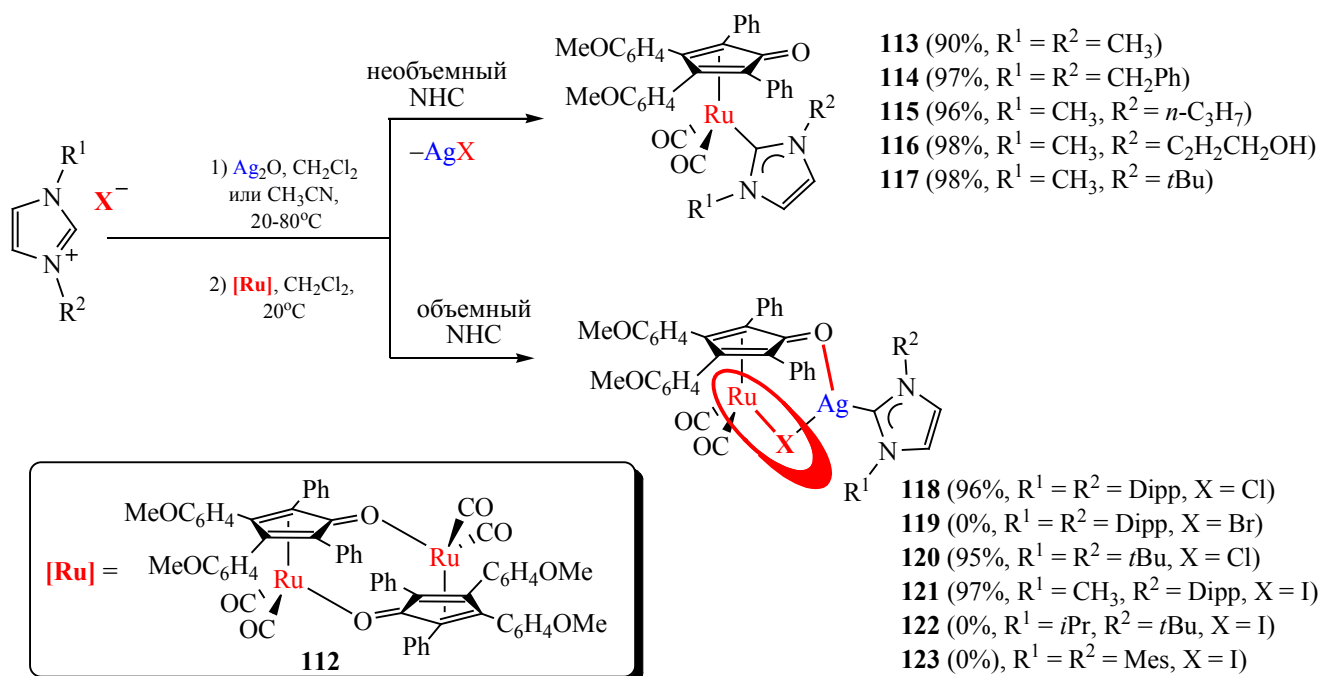


фосфин-функционализированным комплексом меди(I) **110**, которые протекают с образованием биметаллических комплексов **111^{Au}** и **111^{Pd}** (схема 36). Данный результат делает интересным дальнейшее исследование подобных систем для определения характера таких продуктов (кинети-

ческий или термодинамический) и оценки влияния природы N-заместителей на направление протекания процесса.

Реализация пути 2a, как модель конкуренции между реакцией переметаллирования и простой ассоциации, продемонстрирована в работе [189].

Схема 37.



Авторы исследовали реакции димерного дикарбонильного тетраарилциклопентадиенового рутениевого комплекса **112** с различными (NHC)–Ag(I) комплексами, генерируемыми путем обработки Ag_2O соответствующих солей имидазолия с различными галоген-анионами (Cl, Br, I). Показано, что (NHC)–Ag(I) комплексы, содержащие относительно малые по объему карбены, вступали с комплексом **112** в реакцию переметаллирования с образованием (NHC)–Ru(I)-комплексов **113–117**, в то время как (NHC)–Ag(I)-комплексы, содержащие объемные карбены, давали лишь биметаллические ассоциаты **118–123**, в структуре которых связь между Ru и Ag осуществлялась через мостиковый Cl (схема 37). Соединения **118–123** являются стабильными в твердом состоянии, но разлагаются в растворе. Реакция (IPr)CuCl с комплексом **112** протекала аналогичным образом, как и (IPr)AgCl с образованием ассоциата. Структура комплекса **118** подтверждена данными РСА. Данные ассоциаты, будучи кинетическими продуктами, могут рассматриваться как вероятные интермедиаты реакции карбенового переноса в исследуемых условиях. По всей видимости, соединения оказались стабильными благодаря объемной природе карбенов

в их составе. К сожалению, в работе не представлено надежных свидетельств того, что комплексы **121–123** являются иодидными.

В работе [190] при исследовании реакции [(IPr)Cu]OTf, несущего ненуклеофильный противоион OTf, с хелатным бензохинолилатным комплексом палладия(II) **124** показана возможность их ассоциации с образованием биметаллической комплексной частицы **125** с редкой связью Pd–Cu–C (схема 38). По данным рентгеноструктурного анализа, в структуре представлена удивительно короткая связь Pd–Cu и тригональный *unco*-атом углерода. Подобная структура может рассматриваться как полезная модель для исследования переметаллирования как одной из ключевых каталитических стадий реакции Соногаширы–Хагихары.

Для реализации пути 2б может быть полезна реакция (NHC)M^CX с соединениями других металлов в составе анионных частиц, где отрицательный заряд аниона сконцентрирован на органическом лиганде [191]. Координация по координационно активному центру с образованием биметаллических катионных частиц вместо переметаллирования также наблюдается при использовании хелатных иридиевых циклометаллированных [184] и

Схема 38.

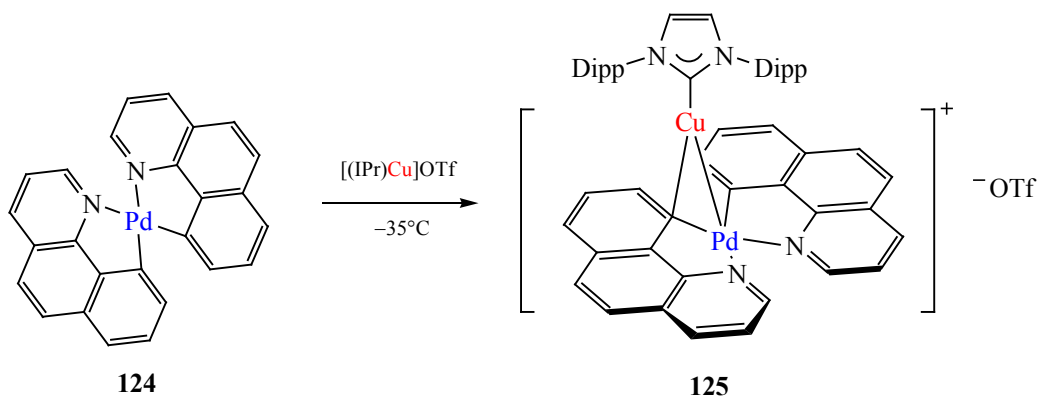
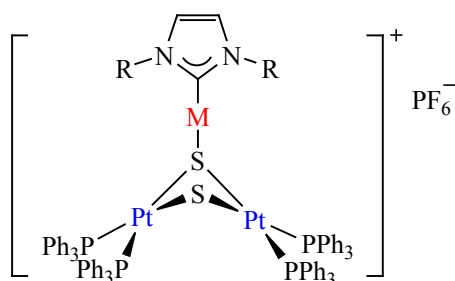


Схема 39.



126 (M = Ag, R = Mes)

127 (M = Au, R = Mes)

128 (M = Au, R = Dipp)

фероценовых [192] структур в присутствии KPF_4 как источника ненуклеофильного координационного аниона.

Другой любопытный аддукт формируется при обработке нейтрального $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ 1 экв. $(\text{IMes})\text{AgCl}$ в метаноле [193]. В процессе данной реакции не происходит переметаллирования, а формируется $(\text{IMes})\text{Ag-S}$ связь с образованием биметаллического аддукта, который может быть выделен в виде соли $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SAg}(\text{IMes}))(\text{PPh}_3)_4] \text{PF}_6^-$ **126** (схема 39) после добавления NH_4PF_6 к маточному реакционному раствору после фильтрации спустя 12 ч. Продукт оказался загрязнен $[\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4\text{Ag}\}_2]^{2+}$. Идентичная реакция с $(\text{NHC})\text{AuCl}$ ($\text{NHC} = \text{IPr}, \text{IMes}$) давала $(\text{NHC})\text{Au-S}$ аддукты **127** и **128** в индивидуальном виде, что можно объяснить меньшей лабильностью связи $\text{Au-C}_{\text{карбен}}$.

Катионные частицы $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ проявляют заметную льюисовскую кислотность [194]. Так, ярким примером реализации пути 3 является образование смешанных галлильных карбеновых комплексов металлов 13 группы в реакции метатезиса [195], протекающего с формированием связи Ga-M^{C} .

Формирование биметаллических аддуктов с образованием новой связи металл-металл также рассмотрим на примере образования соединений $(\text{NHC})\text{M}-[\text{MCO}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $[\text{M}_{\text{CIII}}] = \text{FeCp}(\text{CO})_2, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{WCp}(\text{CO})_3, \text{Co}(\text{CO})_4$).

Различные гетерометаллические системы $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}-\text{M}(\text{CO})_n\text{L}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{ML}(\text{CO})_n = \text{CrCp}(\text{CO})_3, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{FeCp}(\text{CO})_2, \text{Co}(\text{CO})_4, \text{MoCp}(\text{CO})_3, \text{RuCp}(\text{CO})_2, \text{WCp}(\text{CO})_3$) могут быть получены по реакции обмена при взаимодействии соответствующих комплексов $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ и

Схема 40.

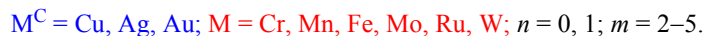
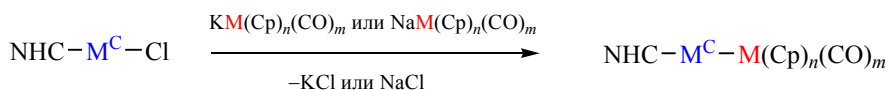
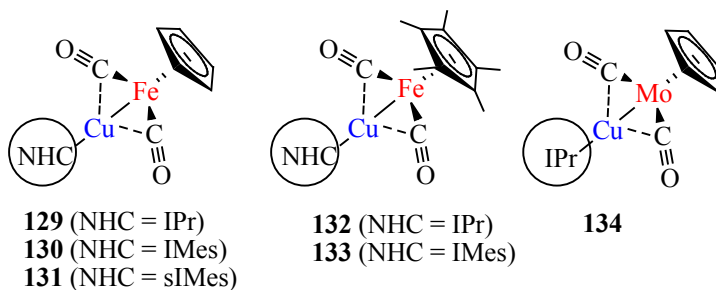


Схема 41.



$\text{NaM}(\text{CO})_n\text{L}$ или $\text{KM}(\text{CO})_n\text{L}$ (схема 40) [196–200]. Реакция обмена протекает с выделением низкомолекулярных продуктов NaCl или KCl .

Так, при взаимодействии $(\text{IPr}, \text{IMes}, \text{sIMes})\text{CuCl}$ с эквимольным количеством $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ в среде ТГФ образуются гетерометаллические комплексы **129–134** (схема 41) с хорошими выходами 63–76%. Примечательно, что образующиеся комплексы, содержащие карбен в качестве стабилизирующего лиганда, оказались устойчивыми на воздухе, в отличие от структурно подобного фосфинового комплекса $(\text{dmpe})\text{CuFeCp}(\text{CO})_2$ [$\text{dmpe} = 1,2$ -бис-(диметилфосфино)этан] [201]. Подобная обменная реакция между $(\text{IPr})\text{CuCl}$ и $\text{NaFeCp}^*(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* =$ пентаметилциклопентадиенил) в идентичных условиях приводит к образованию структурно подобных комплексов **132** и **133** (схема 41) с выходами 65 и 66% соответственно. Данные соединения обладали значительно большей растворимостью в неполярных углеводородных растворителях в сравнении с циклопентадиенилсодержащими комплексами **129–131**, но при этом оказались менее стабильными [200].

В соответствии с данными РСА, при координации кислоты Льюиса $(\text{NHC})\text{Cu}^+$ на металлоцентр угол $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{Cu}-\text{Fe}$ составляет 170.2° для комплекса **129**, 167.0° для комплекса **131**, 178.9°

для комплекса **132** и 172.9° для комплекса **133**, а длина связи $\text{Cu}-\text{Fe}$ относительно малая и составляет $2.3462(5)$ (**129**), $2.3514(7)$ (**131**), $3.414(4)$ (**132**) и $2.3215(3)$ Å (**133**). Обменная реакция между $(\text{IPr})\text{CuCl}$ и $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ в среде ТГФ–диметоксиэтан приводит к образованию комплекса **134** с выходом 58% [196]. Данный комплекс может быть также получен альтернативным образом через реакцию конденсации $(\text{IPr})\text{CuOH}$ с гидридным комплексом $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ в среде толуола и выделен с выходом 83% [202]. Валентный угол $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{Cu}-\text{Mo}$ подобно вышеописанным комплексам отклонен от линейности и составляет $167.28(15)^\circ$.

В продолжение исследований Манкад с сотр. расширил библиотеку гетерометаллических комплексов, которые могут быть синтезированы по реакции обмена [197]. Так, комплексы $(\text{IPr})\text{Cu}-\text{RuCp}(\text{CO})_2$ (**135**) и $(\text{IPr})\text{Cu}-\text{WCp}(\text{CO})_3$ (**136^W**) (схема 42) легко образуются в ранее описанных классических условиях в среде ТГФ при комнатной температуре при эквимольном соотношении $(\text{IPr})\text{CuCl}$ и соответствующей натриевой соли $\text{NaRuCp}(\text{CO})_2$ или $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ и могут быть выделены с высокими выходами, 73 и 91% соответственно. Однако реакция $(\text{IPr})\text{CuCl}$ с менее нуклеофильными анионами для получения комплексов **136^{Cr}**, **137**, **138** (схема 42) требовала использования избытка соответствующей соли (1.2–3 экв.),

Схема 42.

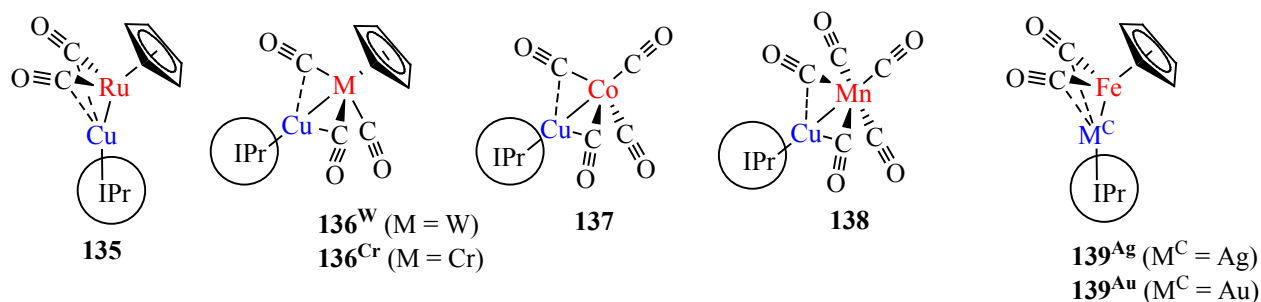
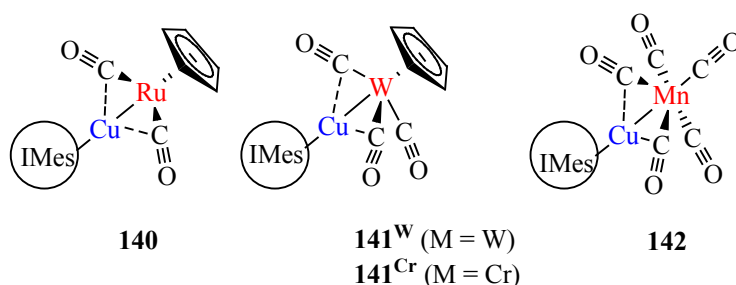


Схема 43.



а в некоторых случаях и повышения температуры (до 36°C), при этом выход соответствующих комплексов составил 78–85%. Все синтезированные комплексы оказались чувствительными к воздуху, но стабильными в течение нескольких недель при комнатной температуре в инертной атмосфере.

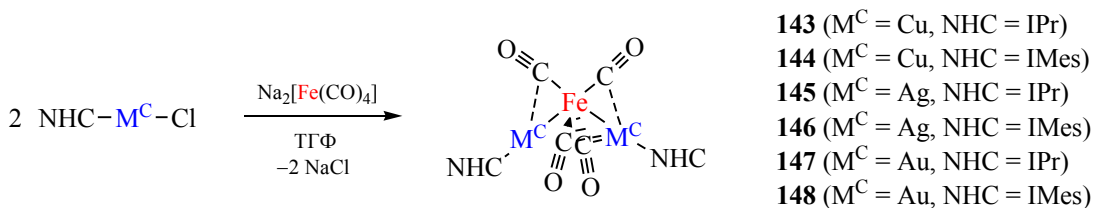
Методом РСА показано существование двух независимых структур **136^W** в одной и той же асимметричной единице, образованных прямой и боковой атакой (IPr)Cu⁺, что подчеркивает возможность различных вариантов подхода кислоты Льюиса и/или лабильную природу образующихся связей металл–металл, подверженных перегруппировкам в координационной сфере.

Комплексы (IPr)AgCl и (IPr)AuCl вступают в реакцию обмена с KFeCp(CO)₂ в среде толуола при комнатной температуре, которая сопровождается боковой атакой (IPr)Ag⁺ и (IPr)Au⁺ и приводит к образованию соответствующих комплексов **139^{Ag}** и **139^{Au}** (схема 42) с выходом 58 и 82% [198].

Комплекс (IMes)CuCl, содержащий менее стерически объемный карбеновый лиганд, также легко реагирует с нуклеофильными NaRuCp(CO)₂ или NaWCp(CO)₃ в классических условиях с об-

разованием целевых гетерометаллических комплексов **140** и **141^W** (схема 43) с выходами 64 и 88% соответственно [197]. Подобно (IPr)CuCl для менее нуклеофильных анионов для достижения полной конверсии (IMes)CuCl использовали избыток соответствующей соли (3 экв.) или повышение температуры (до 36°C). Примечательно, что кристаллизация продуктов **141^{Cr}** и **142** (схема 43) в идентичных условиях в зависимости от концентрации соответствующих натриевых солей NaMn(CO)₅ или NaCrCp(CO)₂ приводила к образованию либо гомолептического комплекса состава [(IMes)₂Cu]⁺[CuY₂]⁻ (без избытка соли), либо целевого гетеролептического комплекса (IMes)CuY (в избытке соли), где Y – анионный остаток используемых солей. Твердофазный анализ с помощью ИК спектроскопии показал различие в структурах, в то время как спектры ЯМР ¹H и ¹³C {¹H} в растворе C₆D₆ оказались идентичными с температурной зависимостью ширины линий. В то же время при использовании соли – NaCo(CO)₄ с наименее нуклеофильным из исследованных анионом вне зависимости от ее концентрации кристаллизация протекала с формированием структуры [(IMes)₂Cu]⁺[CuY₂]⁻. Все это может указывать

Схема 44.



на существование динамического равновесия между формами $(\text{IMes})\text{CuY}$ и $[(\text{IMes})_2\text{Cu}]^+[\text{CuY}_2]^-$, зависящего от нуклеофильности аниона Y и природы растворителя. Подобное равновесие наблюдается для комплексов $(\text{NHC})\text{Ag}(\text{I})$ [136] и $(\text{NHC})\text{Cu}(\text{I})$ [137, 203] и $(\text{NHC})\text{Au}(\text{I})$ [98].

При обработке $(\text{IPr})\text{CuOTf}$ нейтрального NHC -аминобориленового комплекса, полученного из $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (реагент Коллмана), возможно образование аддукта без анионного обмена [204]. Взаимодействие $[\text{NET}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuNCMes})]$ с $(\text{ImiPr})\text{AgCl}$, несмотря на ионный характер реагирующих субстратов, не сопровождается анионным обменом с образованием связи Ag-Fe . Вместо этого протекает переметаллирование с Ag на Cu в составе кластера и образуется смешанная соль состава $(\text{NET}_4)_2[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cu-ImiPr})][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuCl})(\text{Cu-ImiPr})]$ [205], содержащая два NHC -функционализированных моноанионных кластера.

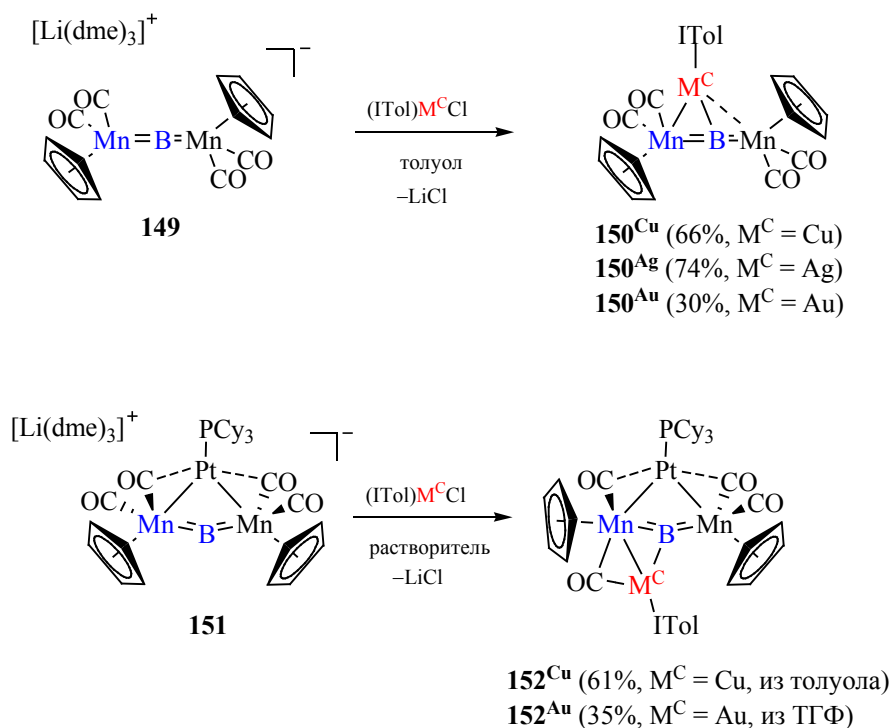
Двойная функционализация с помощью $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ ($M^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) возможна, если в качестве субстрата используется немодифицированный реагент Коллмана (схема 44) [206–210]. Так, реакция $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ с двумя эквивалентами $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих бисфункционализированных комплексов **143–148** (схема 44).

Особенностью структуры комплексов **143–148** является наличие тригонального фрагмента $\text{M}^{\text{C}}\text{-Fe-M}^{\text{C}}$. Расстояние $\text{M}^{\text{C}}\cdots\text{M}^{\text{C}}$ вместе с углом $\text{M}^{\text{C}}\text{FeM}^{\text{C}}$ увеличиваются при переходе от IMes к IPr . Стабильность соединений зависит от прочности связей $\text{M}^{\text{C}}\text{-Fe}$ и $\text{M}^{\text{C}}\text{-NHC}$ и уменьшается в следующем порядке: $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$. Металлофильные взаимодействия $\text{M}^{\text{C}}\cdots\text{M}^{\text{C}}$ характерны для комплексов, содержащих IMes , в то время как более объемного лиганда IPr контакт $\text{M}^{\text{C}}\cdots\text{M}^{\text{C}}$ незначитель-

ный. Термическая обработка соединений **143** и **145** при 130°C в DMCO приводит к изомеризации комплексов с образованием треугольных кластерных анионов $[\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ и $[\text{Au}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ с противоионами в виде $(\text{IMes})_2\text{Ag}^+$ или $(\text{IMes})_2\text{Au}^+$ соответственно. В то же время реакция $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ с безлигандными солями серебра(I) и золота(I) (AgNO_3 и $[\text{NET}_4][\text{AuBr}_2]$) протекает с образованием квадратных кластерных анионов $[\text{Ag}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{4-}$ и $[\text{Au}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{4-}$. В случае меди(I) как с карбеновыми, так и безлигандными системами, наблюдается формирование исключительно треугольных кластерных анионов $[\text{Cu}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$. Примечательно, что создание гетеротриметаллических систем также возможно, если проводить последовательную селективную функционализацию комплексами $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ с различными металлами M^{C} .

Исследование реакционной способности анионного металлоборида **149** по отношению к $(\text{ITol})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ показало возможность образования триметаллоборидов **150** в среде толуола при комнатной температуре (схема 45) [211, 212]. По данным рентгеноструктурного анализа молекулярных структур **150** выявлена тенденция ослабления связи Mn-M^{C} ($M^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) при переходе от Au к Cu , на что указывает угол $\text{VM}^{\text{C}}\text{C}_{\text{карбен}}$, который изменяется следующим образом: $153.0(1)$ (**150^{Au}**), $167.3(5)$ (**150^{Ag}**) и $175.28(8)^\circ$ (**150^{Au}**). Фактически в случае с $(\text{ITol})\text{CuCl}$ координация осуществляется равноудалено от двух металлоцентров Mn . Изучение факторов [213], определяющих взаимодействия в данных системах, указало на то, что относительная электронная плотность на металле определяет его склонность к η^2 -взаимодействию с π -системой металлоборилена в рамках модели Дьюара–Чатта–Дункансона. Карбеновые лиганды способствуют η^2 -координации за счет более выраженного σ -до-

Схема 45.



норного характера в сравнении с фосфиновыми лигандами. Из $(\text{ITol})\text{M}^{\text{C}}\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Au}$) в реакции с комплексом **151** могут быть получены Mn_2PtCu тетраметаллобориды **152**, сочетающие в себе сразу два типа координации по Mn_2B фрагменту (схема 45) [214, 215]. Расчетные данные [214] на примере тетраметаллоборида **152**^{Cu} показывают, что образующаяся геометрия исследуемых комплексов является результатом дисперсионных взаимодействий $d^{10}-d^{10}$ между фрагментами меди и платины.

При использовании терминального бориленового комплекса $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}=\text{BtBu}]$ в реакции с $(\text{IPr})\text{AuCl}$ наблюдается аналогичная σ -координация кислоты Льюиса $(\text{IPr})\text{Au}^+$ по связи $\text{Mn}-\text{B}$ [216], но протекающая с присоединением Cl^- к B и образованием ионного металлгалобориленового комплекса с привлекательными постсинтетическими возможностями.

Кластеры Цинтля (Ge_9) являются перспективными лигандами для переходных металлов и прекурсорами для полупроводниковых материалов [217, 218]. Однако немодифицированные

кластеры чрезвычайно чувствительны к воздуху и влаге, обладают высокой реакционной способностью и плохо растворяются в стандартных органических растворителях, а также несут высокие отрицательные заряды. Фесслером с соотр. показано, что N -гетероциклические карбеновые комплексы $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) вступают в реакцию обмена с *трис*-силилированными анионными кластерами (кластеры Цинтля) германия $[\text{Ge}_9(\text{SiR}_3)_3]^-$ ($\text{R} = \text{TMS}, i\text{Bu}$) с образованием гетеробиметаллических комплексов $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\{\eta^3-\text{Ge}_9(\text{Si}(\text{TMS})_3)_3\}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) [219] или $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\{\eta^3-\text{Ge}_9(\text{Si}(i\text{Bu})_3)_3\}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) [220] (схема 46). Соответствующие *трис*-силилированные анионные кластеры германия генерируются *in situ* путем силилирования K_4Ge_9 с помощью соответствующего хлорсилана $\text{ClSi}(\text{R})_2$ непосредственно перед введением $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$. Данные превращения протекают в среде ацетонитрила при использовании эквимолярного отношения реагентов при комнатной температуре и сопровождаются выделением KCl в виде побочного продукта, который удаляется в процессе экстракции целевого кластерного комплекса

Схема 46.

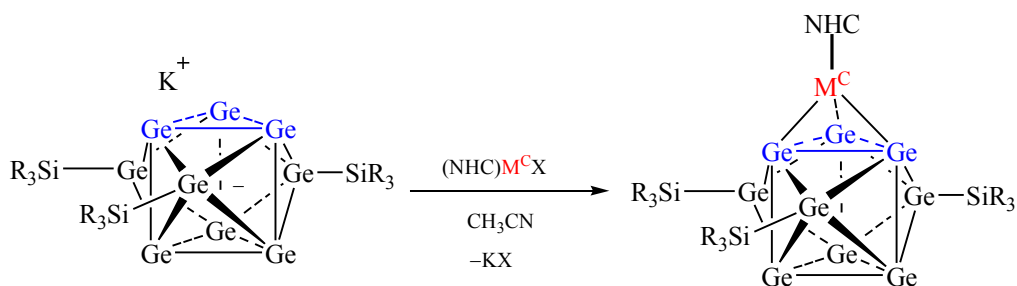
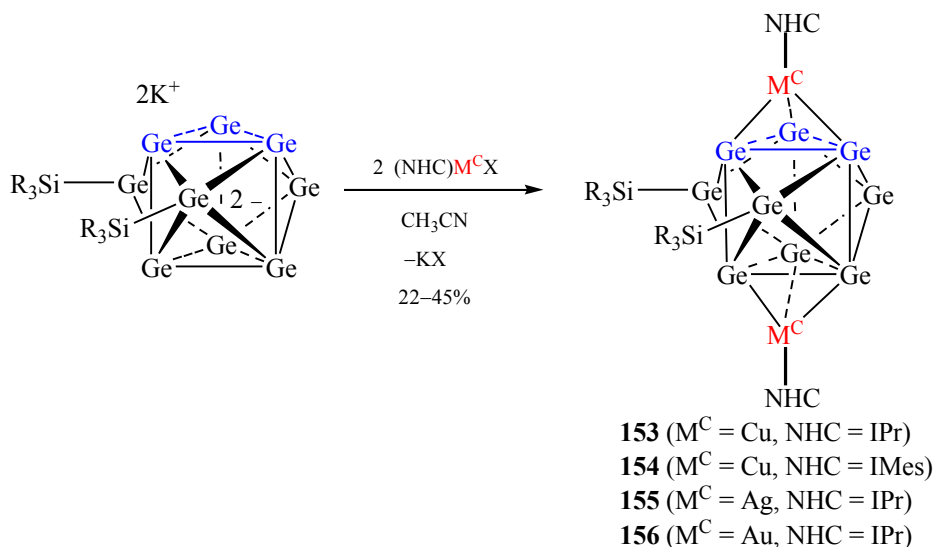


Схема 47.

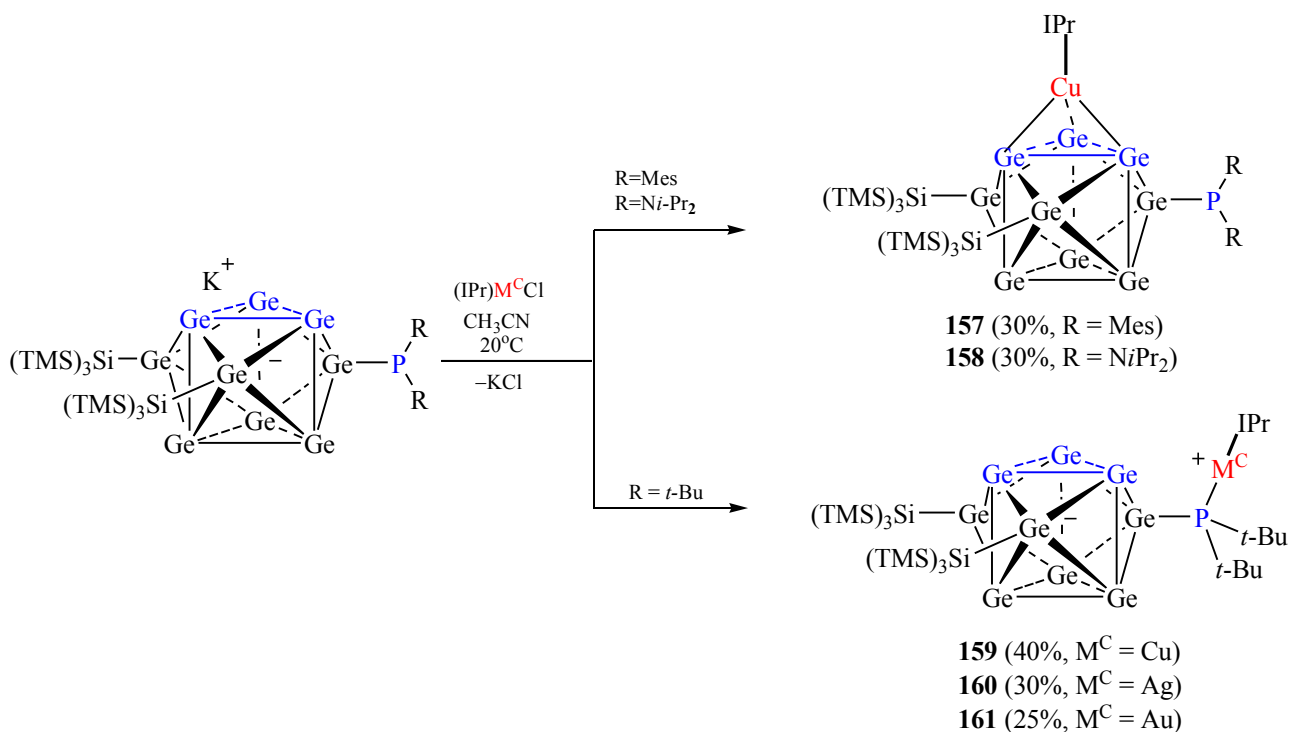


толуолом из сухого остатка реакционной смеси. Образующиеся комплексы легко растворяются в неполярных органических растворителях, таких как ацетонитрил, тетрагидрофуран или толуол, что решает проблему растворимости подобных кластеров. Кроме того, данные соединения стабильны при комнатной температуре. Однако исключением является комплекс $(\text{IPr})\text{Ag}\{\eta^3\text{-Ge}_9[\text{Si}(\text{TMS})_3]_3\}$, который в растворе со временем (в течение 7 сут) превращается в гомолептический комплекс состава $[\text{Ag}(\text{IPr})_2]^+[\text{Ag}\{\eta^3\text{-Ge}_9[\text{Si}(\text{TMS})_3]_3\}_2]^-$ [219]. Уменьшение объема силильного заместителя не оказывает влияния на направление процесса и на тип координации металлоцентра к остову германиевого кластера через одну из треугольных граней η^3 -типом со средним расстоянием Cu-Ge 2.5328(9) Å [221]. Важно отметить, что прямая координация свободного карбена к исследуемым

кластерам не протекает [222], что позволяет рассматривать реакцию обмена на данный момент, как наиболее пригодный подход для опосредованной NHC-модификации подобных систем. Циклические алкиламинокарбеновые комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ [CAAC-Cu(I)] и комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ с мезоонными карбенами [MIC-Cu(I)] также могут быть использованы для успешной функционализации $\text{KGe}_9[\text{Si}(\text{TMS})_3]_3$ [223].

В продолжение своих исследований Фесслер с сотр. продемонстрировал возможность бис-NHC-функционализации германиевого кластера, используя дианионную биссилированную форму $\text{K}_2\text{Ge}_9(\text{Si}(\text{TMS})_3)_2$. Так, реакция 2 экв. $(\text{IPr})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}$, Ag , Au , $\text{X} = \text{Cl}$, Br) и $(\text{IMes})\text{CuCl}$ с $\text{K}_2\text{Ge}_9(\text{SiR}_3)_2$ в среде ацетонитрила при комнатной температуре приводит к образованию комплексов **153–156** с выхода-

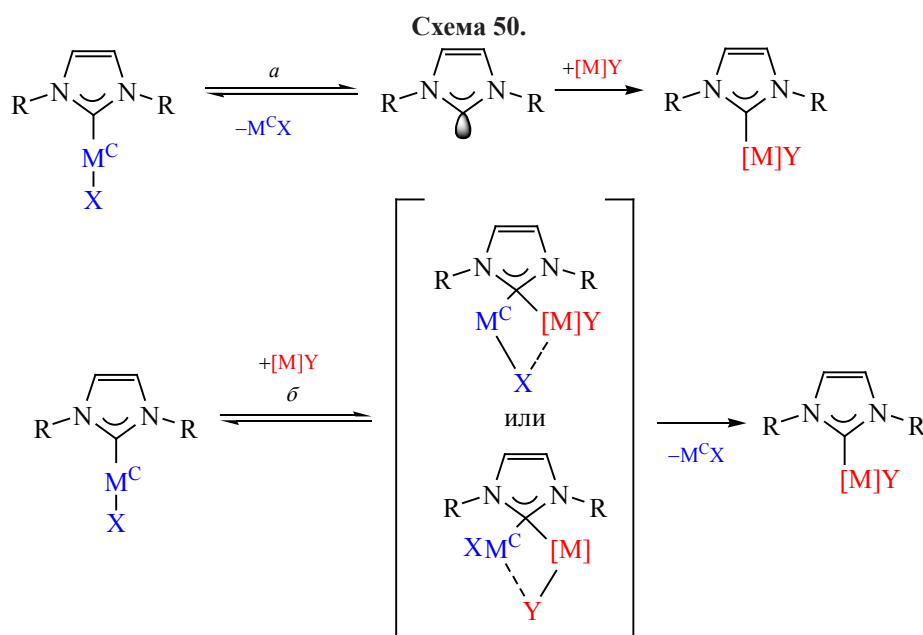
Схема 48.



ми до 25–45% (схема 47) [221]. Данные PCA для $[(IPr)Cu]_2\{\eta^3-Ge_9[Si(TMS)_3]_3\}$ позволили установить, что координация $(IPr)Cu^+$ происходит через открытые треугольные грани кластера $[Ge_9]$. Синтезированные комплексы показывали очень хорошую растворимость даже в толуоле. Примечательно, что реакция $K_2Ge_9[Si(TMS)_3]_2$ с 1 экв. $(IPr)CuCl$, несмотря на подобранную стехиометрию, не приводила к выделению монозамещенного аддукта, а сопровождалась образованием $[(IPr)Cu]_2\{\eta^3-Ge_9[Si(TMS)_3]_3\}$ в смеси с остатками непрореагировавшего исходного $K_2Ge_9[Si(TMS)_3]_2$.

Обработка $K_2[Ge_9\{Si(TMS)_3\}_2]$ хлорфосфином R_2PCl приводит к образованию нового кластерного соединения $K[Ge_9\{Si(TMS)_3\}_2PR_2]$, содержащего в своем составе фосфиновый лиганд, что открывает путь для исследования селективности образования $Ge-M^C$ и $P-M^C$ связей при последующей обработке *in situ* с помощью $(IPr)M^C Cl$ [224, 225]. Показано, что при наличии таких относительно малых по объему фосфиновых остатков, как $PMes$ и $PNiPr_2$ наблюдается атака $(IPr)CuCl$

по тригональному фрагменту Ge_3 с образованием кластеров **157–158** соответственно, в то же время громоздкий фосфиновый лиганд $(PtBu)_2$ способствует образованию цвиттер-ионных соединений **159–161** со связью $P-M^C$ вне зависимости от природы металла (Cu, Ag, Au) (схема 48). Использование $(IMes)CuCl$ вместо $(IPr)CuCl$ также приводило к образованию цвиттер-ионного соединения в реакции с $K[Ge_9\{Si(TMS)_3\}_2PtBu_2]$, что указывает на отсутствие выраженной чувствительности направления реакции к природе карбенового лиганда. Для ряда серебряных комплексов образование PAg -координации отображается наличием $^1J(^{31}P-^{107}Ag/^{109}Ag)$ констант спин-спинового взаимодействия в диапазоне 207.8–486.2 Гц. Исследование влияния заместителей PR^1R^2 в составе кластера $K[Ge_9\{Si(TMS)_3\}_2PR^1R^2]$ на направление атаки катиона в составе карбенового комплекса $(IPr)M^C Cl$ ($M^C = Cu, Ag$), подтвердило вышеуказанную тенденцию [226]. Причем природа M^C не оказывает существенного влияния на направление реакции. Реакция $(IPr)CuCl$ с *трис*-фосфин-функционализированными кластерами



и анионных частиц AgY_2^- , где Y чаще является малоосновным анионом.

7. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ РЕАКЦИЙ ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЯ И РОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

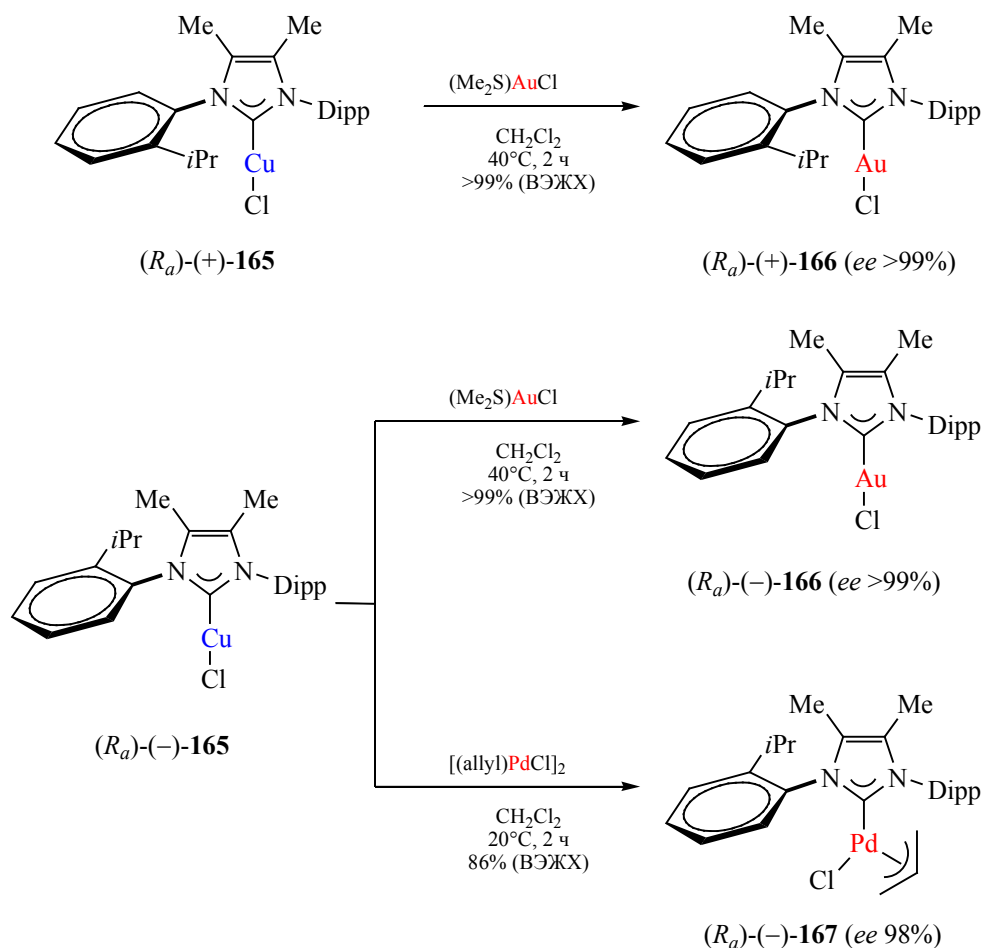
В данном разделе на основании анализа примеров различных направлений протекания реакций $(\text{NHC})\text{-M}^{\text{C}}$ комплексов с соединениями других металлов сделана попытка рассмотреть возможные механизмы и движущие силы реакции переметаллирования.

На данный момент принято выделять два теоретически возможных механизма этих превращений: мономолекулярный–диссоциативный и бимолекулярный–ассоциативный (схема 50, *a* и *b* соответственно) [230]. Мономолекулярный механизм предполагает диссоциацию $(\text{NHC})\text{-M}^{\text{C}}$ комплекса с образованием свободного карбена, который далее связывается с другим металлом, образуя продукт переметаллирования. Бимолекулярный механизм реализуется через образование мостикового карбенового комплекса с последующим отщеплением $\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ и формированием целевого продукта переметаллирования.

Стоит отметить, что образование комплексов со связанными с помощью мостиковых карбенов

двумя одинаковыми металлами 11 группы хорошо известно [231–244]. В то же время примеров подобных гетерометаллических систем не выявлено, что косвенно может свидетельствовать о их низкой стабильности. Примеры образования стабильных биметаллических ассоциатов **118–123** (схема 37), в структуре которых металлы связаны мостиковым Cl [189], можно рассматривать в качестве первичного кислотно-основного взаимодействия, предшествующего формированию NHC –мостикового интермедиата. Однако возможность образования связей M^{C} –металл в реакциях $(\text{NHC})\text{-M}^{\text{C}}$ комплексов с соединениями других металлов (раздел 5) указывает на допустимость прямой атаки M^{C} по металлу-акцептору без посредничества анионов [190]. Использование гомолептических бис- NHC –Cu(I) [245] и бис- NHC –Ag(I) [246] в реакциях переметаллирования дополнительно указывает на допустимость формирования бимолекулярного переходного состояния со связью M^{C} –металл с последующим переносом карбена через NHC –мостиковый интермедиат. Наличие гидридно-галогенидного обмена (раздел 5) в процессе реакций $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{X}$ с гидридами других металлов [121, 123, 126] также может свидетельствовать в пользу бимолекулярного процесса. Влияние стерических параметров карбенового лиганда на большинство обсуждаемых в данном обзоре превращений также

Схема 51.

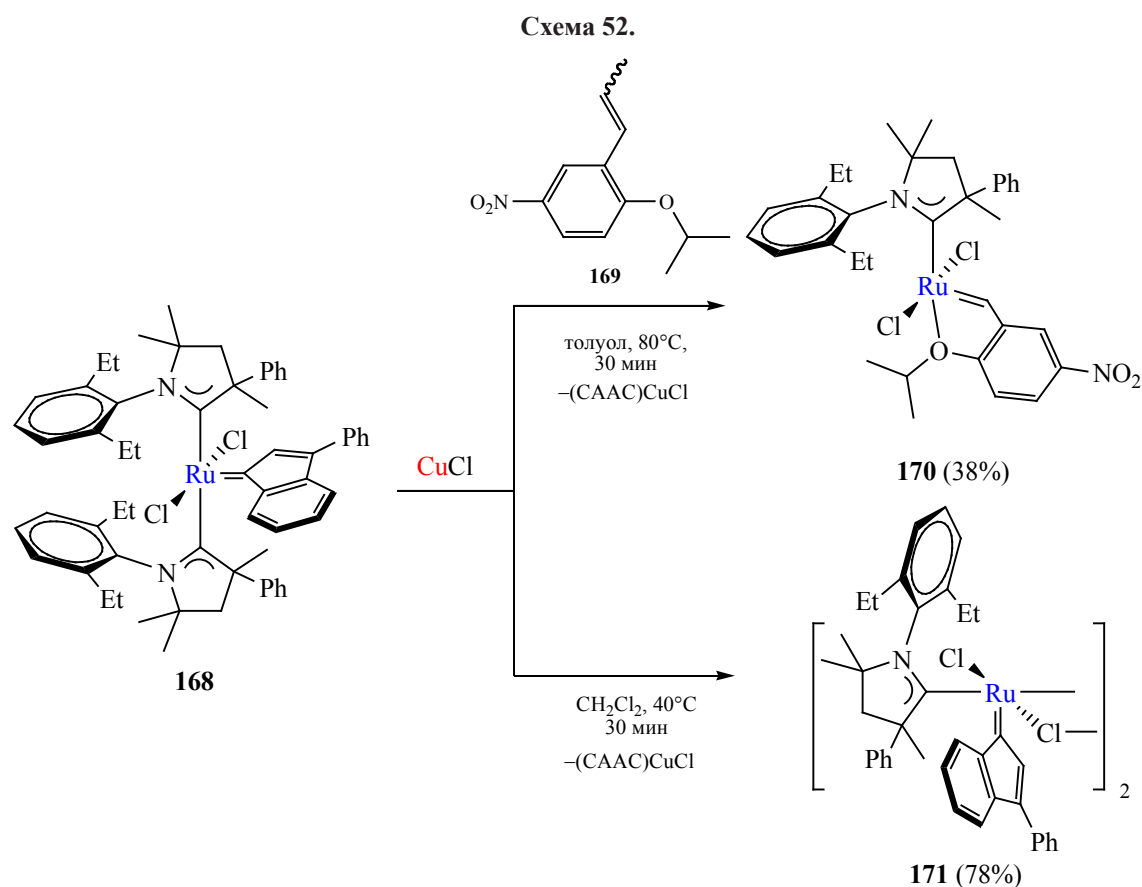


указывает на существенный вклад ассоциативного бимолекулярного механизма, который в большей степени чувствителен к пространственным затруднениям.

Недавно в работе [230], посвященной синтезу оптически чистых NHC-комплексов переходных металлов (ТМ) из прохиральных предшественников, проведено исследование взаимодействия оптически активных карбеновых комплексов меди (NHC)CuCl с соединениями других металлов в условиях реакции переметаллирования. Атропоизомеры $(R_a)\text{-}(+)\text{-165}$ и $(R_a)\text{-}(-)\text{-165}$, которые могут быть выделены хроматографически в индивидуальном виде с использованием хиральной неподвижной фазы, реагировали с $(\text{Me}_2\text{S})_2\text{AuCl}$ с образованием (NHC)–Au(I)-комплексов $(R_a)\text{-}(+)\text{-166}$ и $(R_a)\text{-}(-)\text{-166}$ (схема 51) с полным сохранением кон-

фигурации связи $\text{N}-\text{C}^{\text{Ar}}$, что позволяет исключить реализацию диссоциативного механизма из-за значительно меньшего барьера вращения вокруг связи $\text{N}-\text{C}^{\text{Ar}}$ в свободном карбене. Аналогичным образом реакция протекала с образованием комплекса $(R_a)\text{-}(-)\text{-167}$. Потенциал новых хиральных комплексов был проиллюстрирован на примере асимметричного катализа аллилирования и внутримолекулярного α -ариллирования с ee до 98%.

Таким образом, на основании данной работы и других работ, рассматриваемых в настоящем обзоре, ассоциативный механизм через образование NHC-мостиковых гетерометаллических переходных состояний или интермедиатов является наиболее вероятным. Примечательно, что образование мультядерных N-гетероциклических карбеновых комплексов с двумя мостиковыми NHC также воз-



можно [244]. Поэтому в некоторых случаях нельзя исключать трех- и четырехмолекулярных переходных состояний или интермедиатов, что может зависеть от природы аниона, карбена или металлоцентра.

В рамках настоящего обзора нередко встречались примеры, демонстрирующие различие поведения комплексов серебра(I) и меди(I). Так, $(\text{NHC})\text{AgY}$ в значительно большей степени подвержены динамическим процессам аккумуляции карбеновых лигандов с образованием соединений, содержащих комплексный катион $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+$ и анион AgY_2^- . Таким процессам могут способствовать низкоосновные анионы Y и полярные растворители, а также лабильное окружение металла-акцептора.

Однако для более глубокого понимания механизма данных реакций, необходимы дополнительные сравнительные исследования активности $(\text{NHC})-\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов в условиях реакции переметаллирования, а также кинетические и кван-

тово-химические исследования. Использование атропоизомеров может стать эффективным подходом для дифференциации механизмов реакции переметаллирования в каждом конкретном случае.

8. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ С СОЕДИНЕНИЯМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В заключительном разделе обзора мы привели примеры использования продуктов альтернативных превращений в реакциях переметаллирования карбеновых комплексов металлов 11 группы. Большинство из них относятся к получению эффективных каталитических систем для самых разнообразных процессов.

Так, использование «обратного» переметаллирования позволяет существенным образом улучшить каталитические свойства коммерчески доступного рутениевого катализатора **168** на основе СААС. Обработка соединения **168** с помощью

Схема 53.

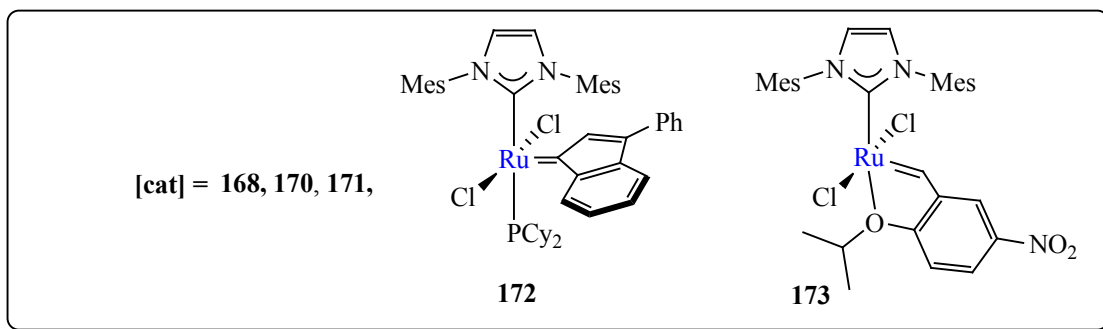
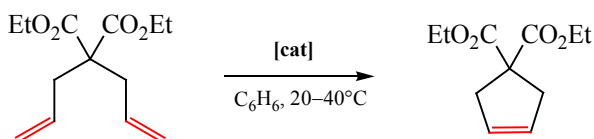
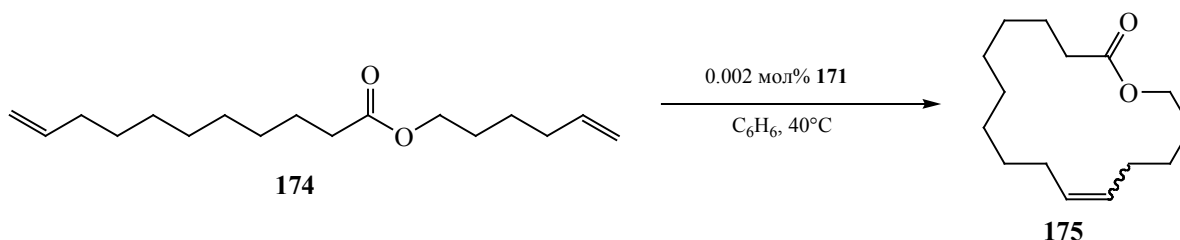


Схема 54.



β -метилстирола **169** в присутствии CuCl сопровождается захватом СААС последним с образованием рутениевого комплекса **170** (схема 52) [76]. В то же время обработка соединения **168** CuCl в отсутствие дополнительных лигандов при 40°C в среде CH_2Cl_2 за короткое время через реакцию «обратного» переметаллирования приводит к образованию димерного рутениевого комплекса **171** с препаративным выходом 78% (схема 52) [75]. Структура комплекса **171** подтверждена с помощью данных РСА.

Каталитическая активность комплексов **170** и **171** исследовалась в условиях реакции метатезиса олефинов [75]. Так, в условиях превращения диэтилового эфира 2,2-диаллилмалоновой кислоты в диэтилциклопент-3-ен-1,1-дикарбоксилат (схема 53) в среде бензола при комнатной температуре комплексы **170** и **171** оказались значительно более активными в сравнении со своим предшественником – коммерчески доступным катализатором **168**. Комплекс **171** продемонстрировал активность,

сравнимую с катализатором **170**, при загрузке 0.005 мол% при комнатной температуре и более высокую активность при экстранизкой загрузке 0.0009 мол% и 40°C. Значения TON приведены в табл. 1. Катализатор **171** демонстрирует уровень активности ранее достижимый только с бензиленовыми катализаторами, что указывает на критическую роль лабильности стабилизирующего лиганда. Активность комплекса **171** также превосходит комплексы **172** и **173** (схема 53), содержащие IMes в качестве стабилизирующего лиганда. Такое различие может быть связано с меньшей стабильностью соответствующих комплексов в условиях реакции и низкой лабильностью фосфинового лиганда в случае комплекса **172**, что отражается в низких значениях TON (табл. 1).

Также показана превосходная каталитическая активность рутениевого комплекса **171** в условии макроциклизации эфира **174** с концевыми двойными связями в соединении **175** при 40°C при использовании экстранизкой загрузки катализатора

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств рутениевых комплексов **168**, **170–173** в реакции метатезиса

Катализатор	TON			
	0.005 мол% (20°C)		0.0009 мол% (40°C)	
	20 мин	120 мин	20 мин	120 мин
168	3800	12000	–	–
170	16600	20000	46000	70000
171	16600	20000	68000	78000
172	0	2000	–	–
173	7200	17200	–	–

0.002 мол% (схема 54). Значения TON для комплекса **171** в этих условиях достигают 27 500. Для сравнения, рекордное значение TON для NHC комплексов рутения в этой реакции составляет 16000 при 80°C и концентрации эфира **174** 8 мМ. [247] с использованием тщательно очищенного диена и растворителя, а также удалением этилена для ограничения разложения катализатора. Наличие СААС в структуре **171**, вероятно, способствует повышенной стабильности данной каталитической системы по отношению к этилену.

В другой работе [74] показана возможность использования «обратного» переметаллирования для активации бис-NHC-комплекса рутения **176** (1 мол%) *in situ* с помощью добавок CuCl или AuCl в условиях метатезиса диэтилового эфира 2,2-диаллилмалоновой кислоты в диэтилциклопент-3-ен-1,1-дикарбоксилате в среде толуола при температурах 30 или 80°C. При 30°C комплекс **176** (схема 55) показал низкую каталитическую активность по отношению к исследуемому диену: наблюдали только 10% конверсии исходного субстрата через 2 ч (67% через 24 ч). Добавление CuCl

(5 мол%) приводило к быстрому инициированию реакции метатезиса, конверсии исходного диена уже через 20 мин достигали 80%, и полное превращение последнего наблюдалось через 40 мин. Добавка AuCl показала еще более впечатляющую скорость инициирования преобразования исследуемого диэтилового эфира 2,2-диаллилмалоновой кислоты с выходом до 80% в течение 5 мин, однако каталитическая система выходила на плато, и через 2 ч конверсия оставалась на уровне 84%. При 80°C комплекс **176** увеличивает активность и позволяет через 2 ч преобразовать исходный диен в продукт с конверсией 73% (>99% через 6 ч). Добавление CuCl (5 мол%) в данных условиях приводит к резкой активации каталитической системы, которая способна к достижению полной конверсии диена уже за 4 мин.

Окислительно-восстановительное переметаллирование также может дать соединения с полезными каталитическими свойствами. В работе [93] показано, что каталитическое гидрирование ацетофенона и бензофенона с переносом водорода от *i*-PrOH–KOH может быть успешно осуществ-

Схема 55.

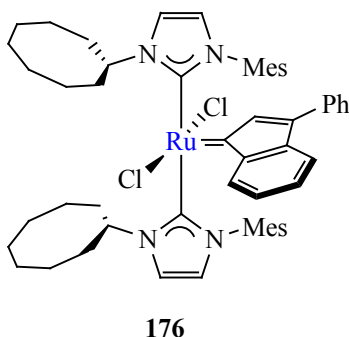
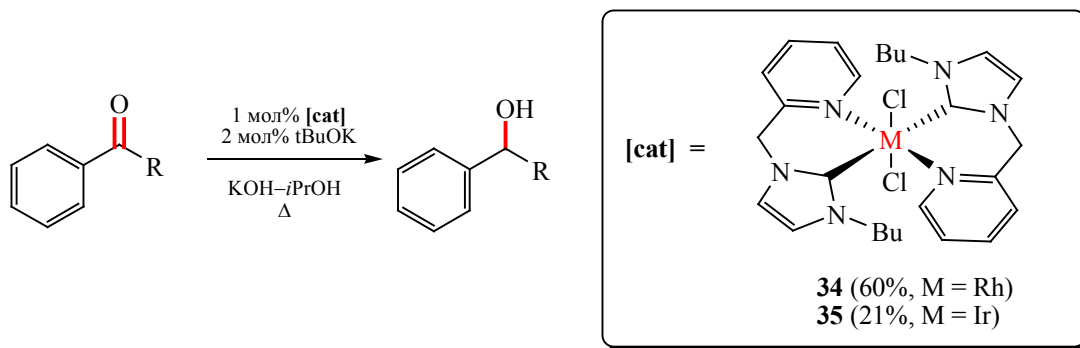


Схема 56.



влено при 82°C в присутствии комплексов родия **34** или иридия **35** как катализаторов (схема 56), которые получены в условиях реакции окислительно-восстановительного переметаллирования. Активность комплекса иридия **35** оказалась выше в сравнении с комплексом родия **34**. Так, полная конверсия бензофенона в дифенилметанол при использовании 1 мол% катализатора достигалась за 2 ч при использовании комплекса **34**, в то время как использование комплекса **35** требовало более продолжительного времени реакции (10 ч) для достижения такого же результата.

Комплекс золота **44** (схема 16), образующийся в условиях окислительно-восстановительного переметаллирования, проявляет крайне высокую антипролиферативную активность в отношении клеточных линий рака груди человека (MCF-7), простаты (PC3) и лейкемии (U937) [96]. Данное соединение против раковых клеточных линий MCF-7 и PC3 продемонстрировало низкую концентрацию полумаксимального ингибирования IC_{50} на наномолярном уровне: 0.31 ± 0.02 и 0.34 ± 0.02 нМ. соответственно. Активность комплекса золота **44** против клеточной линии U937 имела значение IC_{50} 0.19 ± 0.002 мкМ., что почти в 20 раз ниже, чем у 5-фторурацила как используемого стандарта.

Более того, вышеупомянутый комплекс **44** также показал самую высокую активность среди тестируемых соединений золота и серебра в отношении клеточной линии рака толстой кишки человека HCT116 со значением IC_{50} 0.05 ± 0.01 мкМ., что в 100 раз эффективнее используемого стандарта.

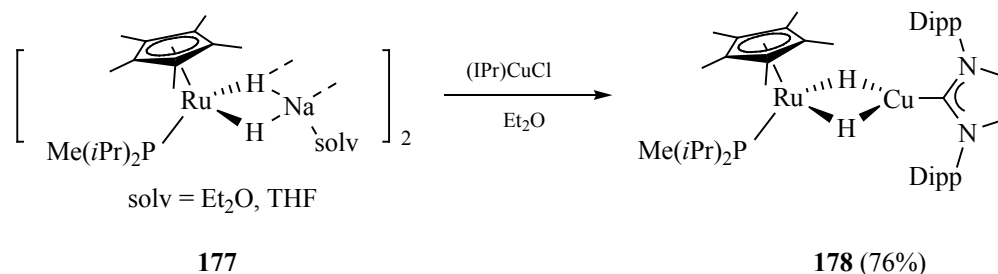
Стоит отметить, что обсуждаемые в обзоре примеры переметаллирования, сопровождающие-

ся изменением степени окисления металла-акцептора, иногда демонстрируют свою синтетическую полезность и безальтернативность в сравнении с классическим преметаллированием в синтезе соответствующих комплексов. Так, попытки получения комплексов **51^{Cl}**, **52–60** из комплексов **48** и **49** через классический маршрут переметаллирования, используя соединения Pd(II), оказались безуспешными, в то время как использование $Pd_2(dba)_3$ приводило к синтезу целевых комплексов [114].

В разделе 3 обсуждены реакции переметаллирования с гидридными предшественниками металлов и $(NHC)M^C Cl$, которые сопровождаются гидридным обменом и высвобождением нестабильных AgH или CuH , разлагающихся в условиях реакции до H_2 и металла. В этих условиях фиксируется образование гетерометаллических интермедиатов с мостиковыми гидридными лигандами. Примечательно, что в условиях реакции гидридного комплекса рутения **177** с $(IPr)CuCl$ можно выделить стабильный гидридный мостиковый комплекс **178** (схема 57) с хорошим выходом [248]. Важно заметить, что содержащие гидридные лиганды гетерометаллические соединения переходных металлов особенно интересны из-за возможных новых свойств, не наблюдаемых для гомобиметаллических гидридных аналогов [249–254].

Известно, что восстановление производных нитробензола до производных анилина может протекать с использованием различных гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе платина, золота, палладия, серебра, никеля, железа, меди, рутения, иридия, родия [255, 256]. Новые высо-

Схема 57.



ко эффективные катализаторы должны не только генерировать продукты с высоким выходом, но и характеризоваться высокой селективностью. В работе [161] исследовалась каталитическая активность гомогенных NHC комплексов золота(I) **183** и иридия(III) **184** в условиях реакции сочетания нитробензола с бензиловым спиртом (схема 58). В обоих случаях реакция протекала в среде бензинового спирта при 100°C с использованием Cs₂CO₃ и 0.5 мол% соответствующего катализатора и сопровождалась образованием смеси *N*-бензиланилина **179**, имида **180**, азоксибензола **181**, и азобензола **182** (табл. 2). В случае использования комплекса золота(I) **183** реакция отличалась некоторой селективностью по отношению к образованию азоксибензола и азобензола с относительно низкими выходами (33 и 22% соответственно), в то время как комплекс иридия(III) **184** способствовал формированию имида **180** с выходом 44%. Использование эквимолярной смеси комплексов **183** и **184** в качестве каталитической системы отличалось селективностью, свойственной комплексу **184**, однако с несколько большей продуктивностью (выход имида **180** составил 56%). В то же время использование гетерометаллического Au/Ir-NHC-комплекса

185, который может быть получен через обсуждаемое в разделе 5 переметаллирование с сохранением хелатированного металла в структуре целевого комплекса, демонстрировал высокую продуктивность (выход 82%) и селективность по отношению к *N*-бензиланилину, что указывает на выраженный кооперативный эффект двух металлоцентров.

Выраженный кооперативный эффект также был замечен для Ag/Cu-NHC-комплекса **91**, который в своем составе сочетает CuCl в присутствии более лабильной связи Ag-C_{карбен} без протекания побочных процессов трансметаллирования (схема 59). Данный гетерометаллический катализатор демонстрировал сравнительно более высокую каталитическую активность в условиях реакции алкинирования трифторометилфенилкетона фенилацетиленом в сравнении с монометаллическими исходными соединениями [173].

Используя реакции метатезиса анионов между (NHC)M^CCl и солями карбонильных комплексов других металлов в группе Манкада разработаны различные гетеробиметаллические каталитические системы (NHC)M^C-[M_{CO}] {M^C = Cu, Ag, Au, ZnCl; [M_{CO}] = FeCp(CO)₂, Mn(CO)₅, WCp(CO)₃,

Таблица 2. Каталитическая активность NHC-комплексов **183–185** в реакции сочетания нитробензола с бензиловым спиртом

Катализатор	Конверсия, %	Выход, % ^a			
		179	180	181	182
183	74	0	8	33	22
184	59	5	44	5	4
183 + 184	74	8	56	5	5
185	100	82	14	0	4

^a По данным ГХ.

Схема 58.

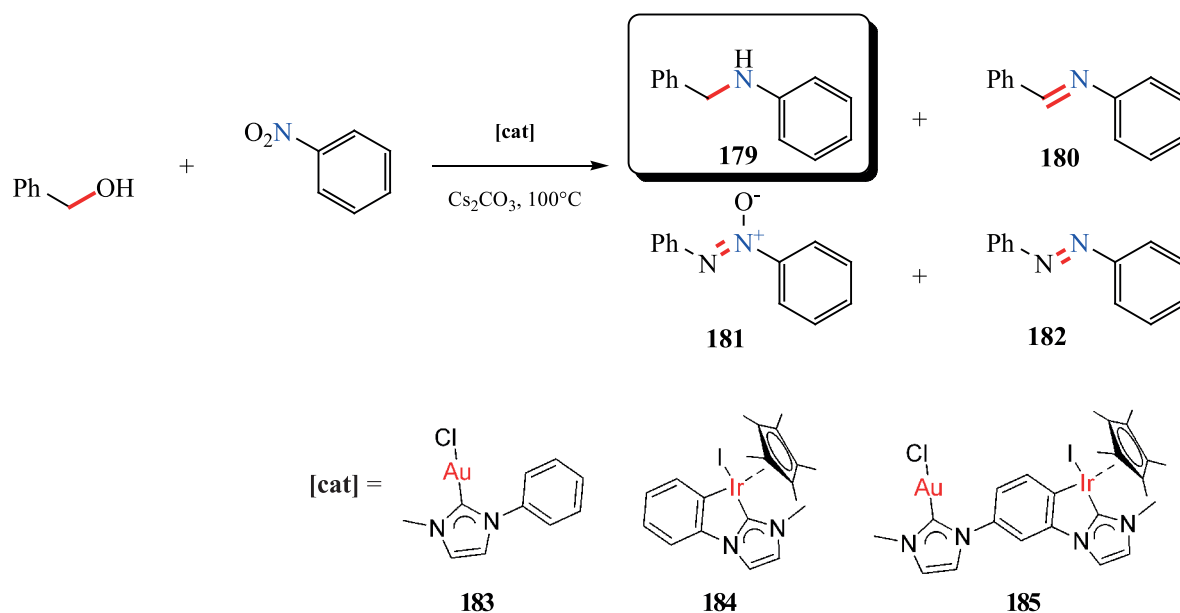


Схема 59.

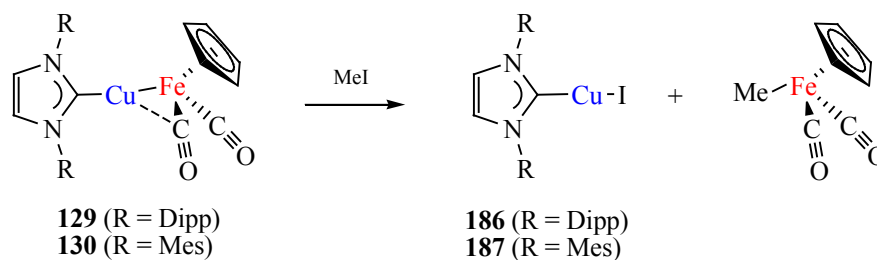
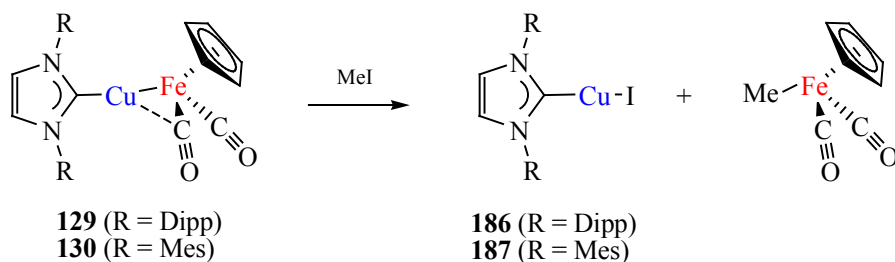


Схема 60.

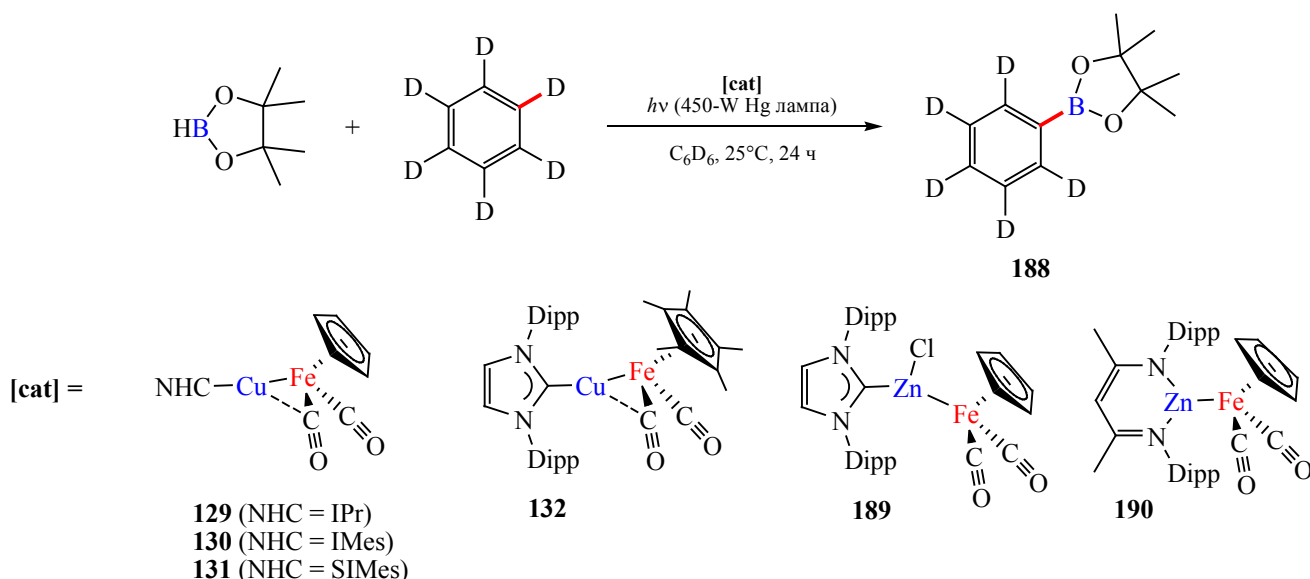


$\text{Co}(\text{CO})_4$ и т. д.}. Сформировавшиеся связи металл–металл поляризованы таким образом, что металлический центр M^{C} сохраняет электрофильный характер, тогда как металлический центр M сохраняет нуклеофильный характер. Такая поляризация связи определяет способность синтезированных гетерометаллических комплексов к активации не-

больших молекул, таких как H_2 , CS_2 и N_2O , в мягких условиях [179, 200, 257].

Комплексы **129** и **130** вступают в реакцию с метилиодидом с образованием соответствующих комплексов **186** и **187** с полной конверсией при комнатной температуре (схема 60) [196]. Образование продуктов $(\text{NHC})\text{Cu-Me}$ или $\text{I-FeCp}(\text{CO})_2$

Схема 61.



замечено не было. Данное превращение рассматривается авторами как реакция биметаллического окислительного присоединения. Отмечено, что комплекс **130**, содержащий IMes, проявляет более высокую реакционную способность в данных условиях в сравнении с комплексом **129**, содержащим более стерически нагруженный IPr. Если в первом случае реакция завершается практически сразу после смешения, то при использовании комплекса **129** полная конверсия достигается только через 48 ч. Наблюдаемая реакционная способность согласуется с полярностью связи Cu–Fe, оцененной с помощью квантово-химических расчетов методом DFT.

Продукты реакции метатезиса анионов комплексов (NHC)CuCl с $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ могут быть также использованы как катализаторы в условиях реакции СН-борилирования. В работе [177] показана высокая каталитическая активность синтезированных гетеробиметаллических систем в исследуемой реакции без необходимости использования дорогих монометаллических каталитических систем на основе комплексов благородных металлов, таких как Rh или Ir. Сравнение каталитической активности Cu/Fe-NHC-комплексов проводилось с комплексами, содержащими пару Zn/Fe. Из протестированных каталитических систем наибольшая активность отмечена у ком-

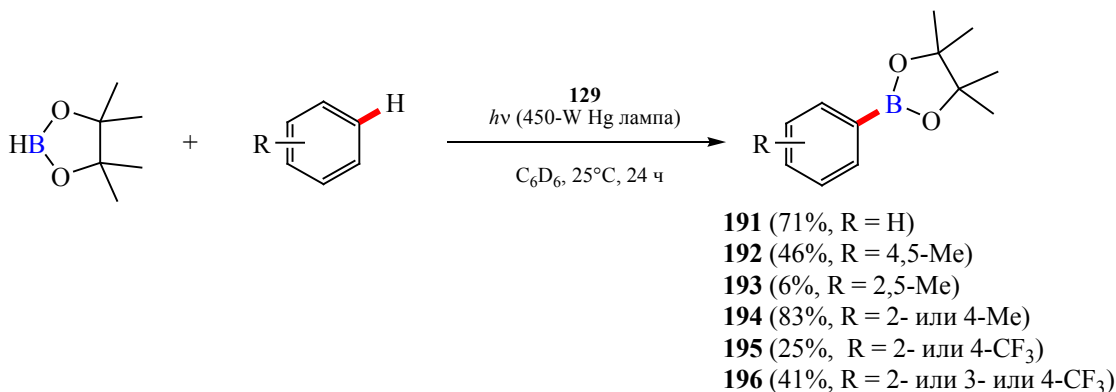
плекса **129**, полученного по реакции (IPr)CuCl с $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$. Так, при использовании 5 мол% комплекса **129** реакция пинаколборана с дейтеробензолом (схема 61) протекала гладко в течение 24 ч при 25°C в условиях УФ облучения с образованием целевого продукта **188** с выходом 71%, по данным спектроскопии ЯМР ^1H . Снижение загрузки катализатора до 2.5 мол% привело к ощутимой потере в скорости реакции (табл. 3, оп. № 1 и 2). Стоит отметить, что комплекс **129** устойчив в данных условиях реакции и может быть повторно использован без значительного сниже-

Таблица 3. Данные о фотокаталитической активности Cu–Fe-гетеробиметаллических комплексов в реакции СН-борилирования

№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, мол%	Выход, % ^a
1	129	5	71
2	129	2.5	26
3	130	10	33
4	131	10	0
5	132	10	24
6	189	10	0
7	190	10	37

^a По данным спектроскопии ЯМР ^1H .

Схема 62.



ния эффективности путем добавления дополнительной порции субстрата в реакционный раствор после каталитического цикла. Переход к структурно подобным комплексам **130–132**, содержащим менее объемный IMes или SIMes (**130** и **131**) или пентаметилциклопентадиен (**132**) отразился в существенном понижении активности каталитической системы (табл. 3, оп. № 3–5). Тестирование каталитической активности исходных (IPr)CuCl и KFeCp(CO)₂ в идентичных условиях показало отсутствие активности последних, что указывало на критическую роль гетерометаллической природы катализатора **129**. Успешное борилирование с использованием катализатора **129** также может быть достигнуто с использованием катехолборана и бис(пинаколато)дибора в качестве субстратов.

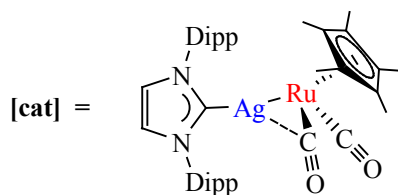
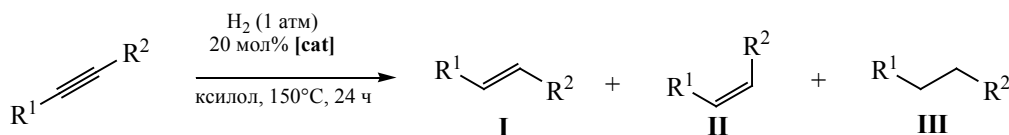
Другие производные бензола также могут успешно подвергаться CН-борилированию с использованием комплекса **129** в качестве катализатора [177]. Селективность борилирования по связи C_{sp²}-H в этих условиях зависит от стерических факторов. Так, реакция *m*-ксилола с пинаколбораном происходила селективно в 5-положение с выходом продукта **192** 46% (схема 62). Борилирование *n*-ксилола в идентичных условиях протекает с низкой конверсией, из-за пространственных препятствий, и выход продукта **193** составляет только 6%. Борилирование толуола протекало с высоким выходом с образованием изомерной смеси *мета*- и *пара*-продуктов **194** в соотношении 0.62:0.38. Борилирование анизола и α,α,α-трифтортолуола протекало с меньшей скоростью с выходами целевых продуктов **195** и **196** 41 и 25% соответственно и

региоселективностью, близкой к таковой для толуола (схема 62). Только в случае анизола было обнаружено *орто*-борилирование из-за *орто*-эффекта.

Вероятный механизм гетеробиметаллического CН-борилирования включает стадии: (а) биметаллическое окислительное присоединение В–Н с разрывом связи металл–металл; (б) фотохимическое CН-борилирование образующимся промежуточным борным интермедиатом и (в) биметаллическое восстановительное элиминирование H₂ с образованием связи металл–металл и регенерацией каталитически активной частицы.

Способность подобных гетеробиметаллических NHC комплексов к активации H₂ за счет кооперативного действия металлов была использована для разработки каталитического гидрирования ацетиленов [258]. Оптимальным катализатором, обеспечивающим высокую активность и наивысшую *E,Z*-селективность исследуемой реакции гидрирования, оказался комплекс **197** (схема 63). Селективное восстановление алкинов в присутствии других потенциально активных по отношению к процессам восстановления агентов (альдегидов, кетонов, алкенов, нитрилов) показало толерантность к другим функциональным группам. В рамках предложенного механизма гидрирования алкинов исследуемыми системами предполагается, что на первой стадии в обратимой реакции H₂ с гетеробиметаллическими (NHC) комплексами происходит образование (NHC)CuH и HRuCp(CO)₂, на следующей стадии *син*-присоединение образовавшегося (NHC)AgH к тройной связи дает винильный серебряный интермедиат, который, в свою

Схема 63.



197

очередь, способен реагировать с $\text{HRuCp}(\text{CO})_2$ с образованием *Z*-алкена и регенерацией катализатора. Результирующий *Z*-алкен изомеризуется в условиях реакции под действием $\text{HRuCp}(\text{CO})_2$ через внедрение с образованием металл-алкильного интермедиата, который через β -элиминирование дает термодинамически более стабильный *E*-алкен, что и определяет наблюдаемую *E,Z*-селективность исследуемого превращения (табл. 4).

Последующие механистические исследования [179] подтвердили ключевую роль активации H_2 с помощью гетеробиметаллического комплекса. Наибольшая активность каталитической системы с Ag в сравнении с системой Cu может частично объясняться более высокой скоростью отщепления β -гидрида из соединения $4d$ -металла по сравнению с $3d$ -металлом. Также на основании результатов квантово-химического анализа предложено, что дальнейший рациональный лигандный дизайн следует направить на снижение активационного барьера первой стадии активации H_2 , а также на стабилизацию уязвимого гидридного интермедиата $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}\text{H}$ ($\text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}$ и Ag).

Примеры кооперативного эффекта металлов в составе рассматриваемых в данном обзоре гетеробиметаллических комплексов также продемонстрированы в условиях тандемной реакции Сузуки–Мияура/гидрирование с переносом водорода [158, 162], каталитического 1,4-присоединения оксидолов к нитрофенолам [259], региоселективном гидростаннировании алкинов [115, 199]. Аддукты люминесцентных комплексов иридия с $(\text{IPr})\text{Cu}^+$ демонстрируют возможность увеличения времени жизни фосфоресценции при введении меди, что делает перспективной разработку различных систем на основе биметаллических аддуктов с сохранением связи NHC-M^{C} с улучшенными оптическими свойствами [184].

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все рассмотренные в настоящем обзоре примеры иллюстрируют богатство и многоплановость и, зачастую, непредсказуемость этой области металлорганической химии, которая таит еще много сюрпризов для исследователей. В то же время нестандартные превращения легкодоступных и

Таблица 4. *E,Z*-Селективность при каталитическом гидрировании интернальных алкинов до алкенов

№ опыта	R^1	R^2	R^3	Соотношение I:II:III
1	Ph	Ph	96	90.2:4.2:1.1
2	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	>99	71:24:5
3	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	>99	72:20:8
4	4-(<i>n</i> C ₅ H ₁₁)C ₆ H ₄	H	91	—
5	Ph	<i>n</i> Bu	>99	—

стабильных $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов металлов 11 группы в большей степени раскрывают их синтетический потенциал и, наряду с хорошо известными процессами стандартного переметаллирования, могут быть полезны для планирования целенаправленного структурного дизайна различных комплексов переходных металлов для широкого спектра применения.

Примеры окислительно-восстановительного переметаллирования с использованием $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов могут стать предпосылками разработки новых безальтернативных подходов синтеза N-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов, в том числе, с редкими степенями окисления или с редкоземельными металлами. Переметаллирование металла-акцептора в низких степенях окисления с последующим окислением может быть целесообразно в тех случаях, когда невозможен прямой синтез комплексов с использованием соответствующих прекурсоров. Использование гидридов металла-акцептора может открыть принципиально новый сопряженный с гидридным обменом подход к переметаллированию.

Стоит отметить, что различие окислительно-восстановительного переметаллирования и переметаллирования с последующим окислением при использовании $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов является отдельной задачей, которой целесообразно уделять больше внимания при исследовании таких примеров.

Использование $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов в реакции метатезиса анионов может быть полезно для стабилизации и улучшения растворимости кластерных соединений, а также для синтеза новых гетерометаллических аддуктов с уникальными физико-химическими и биологическими свойствами за счет кооперативного действия NHC-стабилизированных металлов 11 группы в комбинации с другими металлоцентрами. Наличие множества солей, содержащих металлы в составе анионов, обеспечивает потенциал будущих исследований таких реакций. Изучение новых комбинаций может открыть системы, содержащие беспрецедентные связи металл– M^{C} , свойства которых еще неизвестны. В свою очередь создание катионных гетерометаллических систем на основе $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов возможно при использовании исходных

комплексов металлов 11 группы с малоосновной жесткой анионной частью. Наличие координационно активного центра в структуре $(\text{NHC})\text{Cu}(\text{I})$ -комплексов, содержащих объемные N-заместители в карбене, открывает возможность селективной координации по этим центрам без реакции переметаллирования, что открывает путь к гетерометаллическим системам.

$(\text{NHC})\text{Cu}(\text{I})$ -Комплексы в сравнении с $(\text{NHC})\text{Ag}(\text{I})$ -комплексами благодаря меньшей лабильности связи $\text{M}^{\text{C}}-\text{C}_{\text{карбен}}$ могут вступать в реакцию переметаллирования с соединениями металлов, проявляющими выраженную льюисовскую кислотность, что делает их удобными реагентами для переноса карбена на такие металлы.

Таким образом, показанные выше превращения вместе с хорошо известными процессами стандартного переметаллирования еще в большей степени раскрывают синтетический потенциал легкодоступных и стабильных $(\text{NHC})\text{M}^{\text{C}}$ -комплексов и могут быть полезны для планирования целенаправленного структурного дизайна различных комплексов переходных металлов для широкого спектра применения. И, наконец, хемоселективное переметаллирование также можно рассматривать как удобный подход для получения гетерометаллических комплексов.

В совокупности обсуждаемые в обзоре превращения зачастую приводят к получению комплексов переходных металлов с новыми или улучшенными каталитическими свойствами, дают возможность из прохиральных предшественников получать оптически чистые комплексы для асимметрического катализа. Потенциал и спектр биологической активности этих соединений представляется еще далеко не полностью раскрытым.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлов Владимир Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3893-6464>

Балова Ирина Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8593-4755>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-13-50247).

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СААС – комплексы циклических алкиламинокарбенов

COD – циклооктадиеновый лиганд

COE – *цис*-циклооктеновый лиганд

Cr* – пентаметилциклопентадиенил

Dipp – 2,6-диизопропилфенил

M^C – металл 11 группы

Mes – 2,4,6-триметилфенил

NHC – N-гетероциклический карбен

sNHC – насыщенный N-гетероциклический карбен

NHC–M^C – N-гетероциклические карбеновые комплексы металлов 11 группы

NHC–M-комплекс – N-гетероциклический карбеновый комплекс металла, которому соответствует химический символ M

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lee J.-Y., Lee J.-Y., Chang Y., Hu C., Wang N.M., Lee H.M. // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. N 17. P. 4359. doi 10.1021/acs.organomet.5b00586
- Patil S.A., Patil S.A., Patil R., Keri R.S., Budagumpi S., Balakrishna G.R., Tacke M. // *Future Med. Chem. Future Sci*. 2015. Vol. 7. N 10. P. 1305. doi 10.4155/fmc.15.61
- Aher S.B., Muskawar P.N., Thenmozhi K., Bhagat P.R., Babaji S., Narayan P., Thenmozhi K., Rambhau P., Aher S.B., Muskawar P.N., Thenmozhi K., Bhagat P.R. // *Eur. J. Med. Chem*. 2014. Vol. 81. P. 408. doi 10.1016/j.ejmech.2014.05.036
- Muhammad N., Guo Z. // *Curr. Opin. Chem. Biol*. 2014. Vol. 19. P. 144. doi 10.1016/j.cbpa.2014.02.003
- Oehninger L., Rubbiani R., Ott I. // *Dalton Trans*. 2013. Vol. 42. N 10. P. 3269. doi 10.1039/C2DT32617E
- Liu W., Gust R. // *Chem. Soc. Rev*. 2013. Vol. 42. N 2. P. 755. doi 10.1039/C2CS35314H
- Kapdi A.R., Fairlamb I.J.S.S. // *Chem. Soc. Rev*. 2014. Vol. 43. N 13. P. 4751. doi 10.1039/c4cs00063c
- Ray S., Mohan R., Singh J.K., Samantaray M.K., Shaikh M.M., Panda D., Ghosh P. // *J. Am. Chem. Soc. Am. Chem. Soc*. 2007. Vol. 129. N 48. P. 15042. doi 10.1021/ja075889z
- Muxherdov A.S., Байков С.В., Проскура И.К., Шетнев А.А., Котов А.Д. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 10. С. 1572; Mikherdov A.S., Baikov S.V., Proskurina I.K., Shetnev A.A., Kotov A.D. // *Russ. J. Gen. Chem*. 2019. Vol. 89. N 10. P. 2062. doi 10.1134/S1070363219100128
- Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A., Bakulev V., Alekseev G., Andreeva A., Gushchin P.V., Protas A.V., Smirnov A.S., Panikorovskii T.L., Lippmann P., Ott I., Verbilo C.M., Zuraev A.V., Bunev A.S., Boyarskiy V.P., Kasyanenko N.A. // *New J. Chem*. 2020. Vol. 44. N 15. P. 5762. doi 10.1039/D0NJ00060D
- Valente C., Çalimsiz S., Hoi K.H., Mallik D., Sayah M., Organ M.G. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2012. Vol. 51. N 14. P. 3314. doi 10.1002/anie.201106131
- Hoyos M., Guest D., Navarro O. In: *N-Heterocyclic Carbenes*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. Vol. 4. P. 85. doi 10.1002/9783527671229.ch04
- Khazipov O.V., Shepelenko K.E., Pasyukov D.V., Chesnokov V.V., Soliev S.B., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Org. Chem. Front*. 2021. Vol. 8. N 11. P. 2515. doi 10.1039/d1qo00309g
- Shepelenko K.E., Soliev S.B., Galushko A.S., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front*. 2021. Vol. 8. N 6. P. 1511. doi 10.1039/d0qi01411g
- Levin E., Ivry E., Diesendruck C.E., Lemcoff N.G. // *Chem. Rev*. 2015. Vol. 115. N 11. P. 4607. doi 10.1021/cr400640e
- Yuan D., Zhang Q., Liao S., Xiong W., Yuan L., Cai Q., Yang M., Li X., Jiang Y., Liu Y., Li P., Xu Z., Sun P., Geng H. // *Chinese J. Org. Chem*. 2015. Vol. 35. N 5. P. 961. doi 10.6023/cjoc201407022
- Mora M., Jiménez-Sanchidrián C., Rafael Ruiz J. // *Curr. Org. Chem*. 2012. Vol. 16. N 9. P. 1128. doi 10.2174/138527212800564358
- Fortman G.C., Nolan S.P. // *Chem. Soc. Rev*. 2011. Vol. 40. N 10. P. 5151. doi 10.1039/c1cs15088j
- Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2007. Vol. 46. N 16. P. 2768. doi 10.1002/anie.200601663
- Beletskaya I.P., Nájera C., Yus M. // *Russ. Chem. Rev*. 2020. Vol. 89. N 2. P. 250. doi 10.1070/RCR4916
- Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Petropavlovskikh D.A., Bruneau C., Osipov S.N. // *Russ. Chem. Rev*. 2021. Vol. 90. N 4. P. 419. doi 10.1070/RCR4984
- Sahharova L.T., Gordeev E.G., Eremin D.B., Ananikov V.P. // *ACS Catal*. 2020. Vol. 10. N 17. P. 9872. doi 10.1021/acscatal.0c02053
- Mercs L., Albrecht M. // *Chem. Soc. Rev*. 2010. Vol. 39. N 6. P. 1903. doi 10.1039/b902238b
- Visbal R., Gimeno M.C. // *Chem. Soc. Rev*. 2014. Vol. 43. N 10. P. 3551. doi 10.1039/c3cs60466g

25. Smith C.A., Narouz M.R., Lummis P.A., Singh I., Nazemi A., Li C.H., Crudden C.M. // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. N 8. P. 4986. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00514
26. Peris E. // *N-Heterocyclic Carbenes Transit. Met. Catal.* 2007. P. 83. doi 10.1007/3418_027
27. Martynova E.A., Tzouras N. V., Pisanò G., Cazin C.S.J., Nolan S.P. // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57. N 32. P. 3836. doi 10.1039/d0cc08149c
28. Wang H.M.J., Lin I.J.B. // *Organometallics.* 1998. Vol. 17. N 5. P. 972. doi 10.1021/om9709704
29. Furst M.R.L., Cazin C.S.J. // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. N 37. P. 6924. doi 10.1039/c0cc02308f
30. Lin J.C.Y., Huang R.T.W., Lee C.S., Bhattacharyya A., Hwang W.S., Lin I.J.B. // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. N 8. P. 3561. doi 10.1021/cr8005153
31. Cabeza J.A., García-Álvarez P. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. N 11. P. 5389. doi 10.1039/c1cs15108h
32. Lin I.J.B., Vasam C.S. // *Can. J. Chem.* 2005. Vol. 83. N 6–7. P. 812. doi 10.1139/v05-087
33. Jazzar R., Soleilhavoup M., Bertrand G. // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120. N 9. P. 4141. doi 10.1021/acs.chemrev.0c00043
34. Danopoulos A.A., Simler T., Braunstein P. // *Chem. Rev.* 2019. Vol. 119. N 6. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00505
35. Nahra F., Gómez-Herrera A., Cazin C.S.J. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 3. P. 628. doi 10.1039/C6DT03687B
36. Bidal Y.D., Santoro O., Melaimi M., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Bertrand G., Cazin C.S.J. // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. N 27. P. 9404. doi 10.1002/chem.201601254
37. Zhang D., Zi G. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. N 7. P. 1898. doi 10.1039/c4cs00441h
38. Lazreg F., Cazin C.S.J. In: *N-Heterocyclic Carbenes*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 199. doi 10.1002/9783527671229.ch08
39. Garrison J.C., Youngs W.J. // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. N 11. P. 3978. doi 10.1021/cr050004s
40. Lin I.J.B., Vasam C.S. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251. N 5–6. P. 642. doi 10.1016/j.ccr.2006.09.004
41. Liu B., Liu X., Chen C., Chen C., Chen W. // *Organometallics.* 2012. Vol. 31. N 1. P. 282. doi 10.1021/om200881s
42. Baker M.V., Brown D.H., Haque R.A., Simpson P.V., Skelton B.W., White A.H., Williams C.C. // *Organometallics.* 2009. Vol. 28. N 13. P. 3793. doi 10.1021/om8011745
43. Yu M.-H., Yang H.-H., Gu Y.-C., Wang B.-H., Liu F.-C., Lin I.J.B., Lee G.-H. // *J. Organomet. Chem.* 2019. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.02.015
44. Fischer E.O., Bock M. // *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 287. N 2. P. 279. doi 10.1016/0022-328X(85)87265-X
45. Fehlhammer W.P., Achatz D., Plaia U., Völkl A. // *Zeit. Naturforsch. (B).* 1987. Vol. 42. N 6. P. 720. doi 10.1515/znb-1987-0614
46. Barluenga J., Vicente R., López L.A., Tomás M. // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691. N 26. P. 5642. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.09.013
47. Öfele K., Herberhold M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1970. Vol. 9. N 9. P. 739. doi 10.1002/anie.197007391
48. Fañanás-Mastral M., Aznar F. // *Organometallics.* 2009. Vol. 28. N 3. P. 666. doi 10.1021/om801146z
49. Kessler F., Szesni N., Maaß C., Hohberger C., Weibert B., Fischer H. // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692. N 14. P. 3005. doi 10.1016/j.jorganchem.2007.03.022
50. Casey C.P., Anderson R.L. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975. N 21. P. 895. doi 10.1039/C39750000895
51. Ashworth T. V., Berry M., Howard J.A.K., Laguna M., Stone F.G.A. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. N 9. P. 1615. doi 10.1039/DT9800001615
52. Fischer E.O., Beck H.-J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1970. Vol. 9. N 1. P. 72. doi 10.1002/anie.197000721
53. Chang Y.-H., Fu C.-F., Liu Y.-H., Peng S.-M., Chen J.-T., Liu S.-T. // *Dalton Trans.* 2009. N 5. P. 861. doi 10.1039/B814234C
54. Meana I., Toledo A., Albeniz A.C., Espinet P. // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. N 25. P. 7658. doi 10.1002/chem.201200575
55. Fu C.-F., Liu Y.-H., Peng S.-M., Liu S.-T. // *Tetrahedron.* 2010. Vol. 66. N 12. P. 2119. doi 10.1016/j.tet.2010.01.081
56. Jordi L., Moreto J.M., Ricart S., Vinas J.M., Mejias M., Molins E. // *Organometallics.* 1992. Vol. 11. N 11. P. 3507. doi 10.1021/om00059a011
57. Albéniz A.C., Espinet P., Manrique R., Pérez-Mateo A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. N 13. P. 2363. doi 10.1002/anie.200207034
58. Liu S.-T., Hsieh T.-Y., Lee G.-H., Peng S.-M. // *Organometallics.* 1998. Vol. 17. N 6. P. 993. doi 10.1021/OM9709897
59. Kuo H.-Y., Liu Y.-H., Peng S.-M., Liu S.-T. // *Organometallics.* 2012. Vol. 31. N 20. P. 7248. doi 10.1021/om300800c
60. Liu S.-T., Lee C.-I., Fu C.-F., Chen C.-H., Liu Y.-H., Elsevier C.J., Peng S.-M., Chen J.-T. // *Organometallics.* 2009. Vol. 28. N 24. P. 6957. doi 10.1021/om900776j
61. Aumann R., Fischer E.O. // *Chem. Ber.* 1981. Vol. 114. N 5. P. 1853. doi 10.1002/cber.19811140523
62. Ku R.-Z., Huang J.-C., Cho J.-Y., Kiang F.-M., Reddy K.R., Chen Y., Lee K.-J., Lee J.-H., Lee G.-H., Peng S., Liu S.-T. // *Organometallics.* 1999. Vol. 18. N 11. P. 2145. doi 10.1021/om981023d

63. *Fu C.-F., Chang Y.-H., Liu Y.-H., Peng S.-M., Elsevier C.J., Chen J.-T., Liu S.-T.* // Dalton Trans. 2009. N 35. P. 6991. doi 10.1039/b906016b
64. *Fu C.-F.F., Lee C.-C.C., Liu Y.-H.H., Peng S.-M.M., Warsink S., Elsevier C.J., Chen J.-T.T., Liu S.-T.T.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 6. P. 3011. doi 10.1021/ic9025188
65. *Bezuidenhout D.I., Van Der Westhuizen B., Rosenthal A.J., Wörle M., Liles D.C., Fernández I., Woerle M., Liles D.C., Fernandez I., Wörle M., Liles D.C., Fernández I.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. N 2. P. 398. doi 10.1039/C3DT52961D
66. *Albéniz A.C., Espinet P., Pérez-Mateo A., Nova A., Ujaque G., Albeniz A.C., Espinet P., Perez-Mateo A., Nova A., Ujaque G.* // Organometallics. 2006. Vol. 25. N 5. P. 1293. doi 10.1021/om051028s
67. *Adams R.D., Babin J.E., Wang J.-G.G.* // Polyhedron. 1989. Vol. 8. N 19. P. 2351. doi 10.1016/S0277-5387(00)80296-X
68. *Albéniz A.C., Espinet P., Manrique R.R.R.R., Pérez-Mateo A., Albeniz A.C., Espinet P., Manrique R.R.R.R., Perez-Mateo A.* // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. N 5. P. 1565. doi 10.1002/chem.200400811
69. *Meana I., Albéniz A.C., Espinet P.* // Organometallics. 2008. Vol. 27. N 16. P. 4193. doi 10.1021/om800358f
70. *Hahn F.E., Meier N., Pape T.* // Zeit. Naturforsch. (B). 2006. Vol. 61. N 7. P. 820. doi 10.1515/znb-2006-0708
71. *Jacobsen H., Correa A., Poater A., Costabile C., Cavallo L.* // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. N 5–6. P. 687. doi 10.1016/j.ccr.2008.06.006
72. *Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. N 34. P. 8168. doi 10.1021/ja001179g
73. *Munz D.* // Organometallics. 2018. Vol. 37. N 3. P. 275. doi 10.1021/acs.organomet.7b00720
74. *Kamal F., Colombel-Rouen S., Dumas A., Guégan J.-P.P., Roisnel T., Dorcet V., Baslé O., Rouen M., Mauduit M.* // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. N 77. P. 11583. doi 10.1039/C9CC05776E
75. *Nascimento D.L., Gawin A., Gawin R., Guñka P.A., Zachara J., Skowerski K., Fogg D.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. N 27. P. 10626. doi 10.1021/jacs.9b05362
76. *Gawin R., Tracz A., Chwalba M., Kozakiewicz A., Trzaskowski B., Skowerski K.* // ACS Catal. 2017. Vol. 7. N 8. P. 5443. doi 10.1021/acscatal.7b00597
77. *Monfette S., Marleau-Gillette J., Conrad J.C., McDonald R., Fogg D.E.* // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N 48. P. 14476. doi 10.1039/c2dt32568c
78. *Imlinger N., Mayr M., Wang D., Wurst K., Buchmeiser M.R.* // Adv. Synth. Catal. 2004. Vol. 346. N 13–15. P. 1836. doi 10.1002/adsc.200404176
79. *Asay M.* // Pincer Compounds. 2018. P. 431. doi 10.1016/B978-0-12-812931-9.00021-9
80. *Pugh D., Boyle A., Danopoulos A.A.* // Dalton Trans. 2008. N 8. P. 1087. doi 10.1039/b715769j
81. *Mrutu A., Dickie D.A., Goldberg K.I., Kemp R.A.* // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 7. P. 2729. doi 10.1021/ic200029c
82. *Huynh H.V., Koh C.H.M., Nguyen V.H.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 34. P. 11318. doi 10.1039/C7DT01912B
83. *DelPozo J., Casares J.A., Espinet P.* // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. N 65. P. 7246. doi 10.1039/c3cc43133a
84. *Meng G., Kakalis L., Nolan S.P., Szostak M.* // Tetrahedron Lett. 2019. Vol. 60. N 4. P. 378. doi 10.1016/j.tetlet.2018.12.059
85. *Junor G.P., Lorkowski J., Weinstein C.M., Jassar R., Pietraszuk C., Bertrand G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 59. N 49. P. 22028. doi 10.1002/anie.202010744
86. *Verlinden K., Buhl H., Frank W., Ganter C.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015. N 14. P. 2416. doi 10.1002/ejic.201500174
87. *Nayak S., Gaonkar S.L.* // ChemMedChem. 2020. doi 10.1002/cmdc.202000836
88. *Liu X., Pattacini R., Deglmann P., Braunstein P.* // Organometallics. 2011. Vol. 30. N 12. P. 3302. doi 10.1021/om200033m
89. *Ai P., Mauro M., De Cola L., Danopoulos A.A., Braunstein P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. N 10. P. 3338. doi 10.1002/anie.201510150
90. *Deacon G.B., Delbridge E.E., Skelton B.W., White A.H.* // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. N 5. P. 543. doi 10.1002/(SICI)1099-0682(199805)1998:5<543::AID-EJIC543>3.0.CO;2-D
91. *De Bruin-Dickason C.N., Boutland A.J., Dange D., Deacon G.B., Jones C.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 28. P. 9512. doi 10.1039/c8dt02138d
92. *Arnold P.L., Scarisbrick A.C.* // Organometallics. 2004. Vol. 23. N 11. P. 2519. doi 10.1021/om0498091
93. *Mas-Marzá E., Sanaú M., Peris E.* // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44. N 26. P. 9961. doi 10.1021/ic051272b
94. *Puerta-Oteo R., Jiménez M.V., Lahoz F.J., Modrego F.J., Passarelli V., Pérez-Torrente J.J.* // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. N 9. P. 5526. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b00498
95. *Patil S., Deally A., Hackenberg F., Kaps L., Müller-Bunz H., Schobert R., Tacke M.* // Helv. Chim. Acta. 2011. Vol. 94. N 9. P. 1551. doi 10.1002/hlca.201100107
96. *Haque R.A., Ghdhayeb M.Z., Budagumpi S., Khadeer Ahamed M.B., Abdul Majid A.M.S.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 65. P. 60407. doi 10.1039/C6RA09788J
97. *Aher S., Das A., Muskawar P., Osborne J., Bhagat P.* // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 233. P. 270. doi 10.1016/j.molliq.2017.03.021

98. Goetzfried S.K., Gallati C.M., Cziferszky M., Talman R.A., Wurst K., Liedl K.R., Podewitz M., Gust R. // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59. N 20. P. 15312. doi 10.1021/acs.inorgchem.0c02298
99. Simler T., Feuerstein T.J., Yadav R., Gamer M.T., Roessky P.W. // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55. N 2. P. 222. doi 10.1039/C8CC08120D
100. Gómez-Suárez A., Nelson D.J., Nolan S.P. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. N 18. P. 2650. doi 10.1039/c7cc00255f
101. Normand A.T., Nechaev M.S., Cavell K.J. // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. N 29. P. 7063. doi 10.1002/chem.200900373
102. Warsink S., van Aubel C.M.S., Weigand J.J., Liu S.-T., Elsevier C.J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. N 35. P. 5556. doi 10.1002/ejic.201000768
103. Scattolin T., Canovese L., Visentin F., Santo C., Demitri N. // *Polyhedron.* 2018. Vol. 154. P. 382. doi 10.1016/j.poly.2018.08.007
104. Canovese L., Visentin F., Levi C., Santo C., Bertolasi V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. Vol. 390. P. 105. doi 10.1016/j.ica.2012.04.018
105. Ai P., Monakhov K.Y., van Leusen J., Kögerler P., Gourlaouen C., Tromp M., Welter R., Danopoulos A.A., Braunstein P. // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. N 35. P. 8787. doi 10.1002/chem.201801170
106. Warsink S., Chang I.-H., Weigand J.J., Hauwert P., Chen J.-T., Elsevier C.J. // *Organometallics.* 2010. Vol. 29. N 20. P. 4555. doi 10.1021/om100670u
107. Warsink S., Bosman S., Weigand J.J., Elsevier C.J. // *Appl. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 25. N 4. P. 276. doi 10.1002/aoc.1754
108. Sluijter S.N., Warsink S., Lutz M., Elsevier C.J. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 20. P. 7365. doi 10.1039/c3dt32835j
109. Tromp D.S., Hauwert P., Elsevier C.J. // *Appl. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 26. N 7. P. 335. doi 10.1002/aoc.2866
110. Scattolin T., Santo C., Demitri N., Canovese L., Visentin F. // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. N 17. P. 5684. doi 10.1039/d0dt01144d
111. Scattolin T., Canovese L., Demitri N., Santo C., Visentin F. // *Polyhedron.* 2019. Vol. 173. P. 114144. doi 10.1016/j.poly.2019.114144
112. Scattolin T., Pangerc N., Lampronti I., Tupini C., Gambari R., Marvelli L., Rizzolio F., Demitri N., Canovese L., Visentin F. // *J. Organomet. Chem.* 2019. Vol. 899. P. 120857. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.07.008
113. Canovese L., Visentin F., Scattolin T., Santo C., Bertolasi V. // *Polyhedron.* 2018. Vol. 144. P. 131. doi 10.1016/j.poly.2018.01.010
114. Mechler M., Latendorf K., Frey W., Peters R.R. // *Organometallics.* 2013. Vol. 32. N 1. P. 112. doi 10.1021/om3008629
115. Mechler M., Frey W., Peters R.R. // *Organometallics.* 2014. Vol. 33. N 19. P. 5492. doi 10.1021/om500762r
116. Labinger J.A. // *Organometallics.* 2015. Vol. 34. N 20. P. 4784. doi 10.1021/acs.organomet.5b00565
117. Scheetz P.M., Blank N.F., Gibbons S.K., Glueck D.S., Rheingold A.L. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 483. P. 111. doi 10.1016/j.ica.2018.08.007
118. Lee J.H., Jeon H.T., Kim Y.J., Lee K.E., Ok Jang Y., Lee S.W. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. N 11. P. 1750. doi 10.1002/ejic.201001257
119. Jiang Y., Gendy C., Roesler R. // *Organometallics.* 2018. Vol. 37. N 7. P. 1123. doi 10.1021/acs.organomet.8b00022
120. Lu Z., Cramer S.A., Jenkins D.M. // *Chem. Sci.* 2012. Vol. 3. N 10. P. 3081. doi 10.1039/c2sc20628e
121. Cooke C.E., Ramnial T., Jennings M.C., Pomeroy R.K., Clyburne J.A.C.C. // *Dalton Trans.* 2007. Vol. 3. N 18. P. 1755. doi 10.1039/b703071c
122. Cooke C.E., Jennings M.C., Pomeroy R.K., Clyburne J.A.C.C. // *Organometallics.* 2007. Vol. 26. N 25. P. 6059. doi 10.1021/om7007293
123. Cooke C.E., Jennings M.C., Katz M.J., Pomeroy R.K., Clyburne J.A.C.C. // *Organometallics.* 2008. Vol. 27. N 22. P. 5777. doi 10.1021/om800577x
124. Lalaoui N., Reuillard B., Philouze C., Holzinger M., Cosnier S., Le Goff A. // *Organometallics.* 2016. Vol. 35. N 17. P. 2987. doi 10.1021/acs.organomet.6b00508
125. Bayon Castanon E., Kaposi M., Reich R.M., Kuehn F.E. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 7. P. 2318. doi 10.1039/C7DT04684G
126. Collins L.R., Rajabi N.A., Macgregor S.A., Mahon M.F., Whittlesey M.K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. N 50. P. 15539. doi 10.1002/anie.201608081
127. Abdalla J.A.B., Riddlestone I.M., Tirfoin R., Phillips N., Bates J.I., Aldridge S. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. N 49. P. 5547. doi 10.1039/c3cc42342e
128. Hollmann D., Kennedy A.R., Spicer M.D., Ramnial T., Clyburne J.A.C., Abernethy C.D. // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690. N 23. P. 5346. doi 10.1016/j.jorganchem.2005.05.008
129. Щербина Н.А., Казаков И.В., Спиридонова Д.В., Сулонов В.В., Хорошилова О.В., Михайлов В.Н., Тимошкин А.Ю. // *ЖОХ.* 2020. Т. 91. Вып. 1. С. 142; Shcherbina N.A., Kazakov I.V., Spiridonova D.V., Suslonov V.V., Khoroshilova O.V., Mikhailov V.N., Timoshkin A.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 12. P. 2503. doi 10.1134/S1070363220120440
130. Mikhaylov V.N., Kazakov I.V., Parfeniuk T.N., Khoroshilova O.V., Scheer M., Timoshkin A.Y., Balova I.A. //

- Dalton Trans. 2021. Vol. 50. N 8. P. 2872. doi 10.1039/D1DT00235J
131. *Tang S., Monot J., El-Hellani A., Michelet B., Guillot R., Bour C., Gandon V.* // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. N 33. P. 10239. doi 10.1002/chem.201201202
132. *Naderizadeh B., Bayat M.* // Mendeleev Commun. 2021. Vol. 31. N 2. P. 179. doi 10.1016/j.mencom.2021.03.011
133. *Nemcsok D., Wichmann K., Frenking G.* // Organometallics. 2004. Vol. 23. N 15. P. 3640. doi 10.1021/om049802j
134. *Naderizadeh B., Bayat M.* // ACS Omega. 2020. Vol. 5. N 42. P. 26999. doi 10.1021/acsomega.0c01471
135. *Jerabek P., Roesky H.W., Bertrand G., Frenking G.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. N 49. P. 17123. doi 10.1021/ja508887s
136. *Caytan E., Roland S.* // Organometallics. 2014. Vol. 33. N 8. P. 2115. doi 10.1021/om401124y
137. *Михайлов В.Н., Павлов А.О., Огороднов Я.В., Спиридонова Д.В., Сорокоумов В.Н., Балова И.А.* // ХГС. 2020, Т. 56. № 7. С. 915; *Mikhaylov V.N., Pavlov A.O., Ogorodnov Y.V., Spiridonova D.V., Sorokoumov V.N., Balova I.A.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. Vol. 56. N 7. P. 915. doi 10.1007/s10593-020-02750-0.
138. *Morozov O.S., Lunchev A. V., Bush A.A., Tukov A.A., Asachenko A.F., Khrustalev V.N., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P., Nechaev M.S.* // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. N 20. P. 6162. doi 10.1002/chem.201303760
139. *Kolychev E.L., Portnyagin I.A., Shuntikov V.V., Khrustalev V.N., Nechaev M.S.* // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. N 15. P. 2454. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.03.014
140. *Marchenko A., Koidan G., Hurieva A., Vlasenko Y., Kostyuk A., Lenarda A., Biffis A., Tubaro C., Baron M., Graiff C., Nestola F.* // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 829. N 1. P. 71. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.09.030
141. *Al Thagfi J., Lavoie G.G., Thagfi J. Al, Lavoie G.G.* // Organometallics. A2012. Vol. 31. N 21. P. 7351. doi 10.1021/om300873k
142. *Mayr M., Wurst K., Ongania K.-H., Buchmeiser M.R.* // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10. N 5. P. 1256. doi 10.1002/chem.200305437
143. *Herrmann W.A., Schneider S.K., Öfele K., Sakamoto M., Herdtweck E.* // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. N 15. P. 2441. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.04.032
144. *Mayr M., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Rapid Commun. 2004. Vol. 25. N 1. P. 231. doi 10.1002/marc.200300173
145. *Wei Q., Ge B.-D., Zhang J., Sun A.-H., Li J.-H., Han S.-D., Wang G.-M.* // Chem. Asian J. 2019. Vol. 14. N 2. P. 269. doi 10.1002/asia.201801555
146. *Baron M., Tubaro C., Cairoli M.L.C., Orian L., Bogiatti S., Basato M., Natile M.M., Graiff C.* // Organometallics. 2017. Vol. 36. N 12. P. 2285. doi 10.1021/acs.organomet.7b00163
147. *Yu T., Shen J., Fu Y., Fu Y.* // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. N 24. P. 5280. doi 10.1039/c3ce42579g
148. *Li L., Chen H., Qiao Y.-Z., Niu Y.-Y.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. Vol. 409. N PB. P. 227. doi 10.1016/j.ica.2013.09.029
149. *Song L.-S., Wang H.-M., Niu Y.-Y., Hou H.-W., Zhu Y.* // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. N 15. P. 4927. doi 10.1039/c2ce25103e
150. *Kolychev E.L., Shuntikov V. V., Khrustalev V.N., Bush A.A., Nechaev M.S.* // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. N 12. P. 3074. doi 10.1039/c0dt01630f
151. *Kolychev E.L., Asachenko A.F., Dzhevakov P.B., Bush A.A., Shuntikov V. V., Khrustalev V.N., Nechaev M.S.* // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 19. P. 6859. doi 10.1039/c3dt32860k
152. *Dyson G., Frison J.-C., Simonovic S., Whitwood A.C., Douthwaite R.E.* // Organometallics. 2008. Vol. 27. N 2. P. 281. doi 10.1021/om7009478
153. *Bildstein B., Malaun M., Kopacka H., Wurst K., Mitterboeck M., Ongania K.-H.H., Opromolla G., Zanello P., Mitterböck M., Ongania K.-H.H., Opromolla G., Zanello P.* // Organometallics. 1999. Vol. 18. N 21. P. 4325. doi 10.1021/om990377h
154. *Li Q., Li X., Yang J., Song H.-B., Tang L.-F.* // Polyhedron. 2013. Vol. 59. P. 29. doi 10.1016/j.poly.2013.04.032
155. *Latendorf K., Mechler M., Schamne I., Mack D., Frey W., Peters R.R.* // Eur. J. Org. Chem. 2017. Vol. 2017. N 28. P. 4140. doi 10.1002/ejoc.201700436
156. *Pell T.P., Wilson D.J.D., Skelton B.W., Dutton J.L., Barnard P.J.* // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N 14. P. 6882. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b00222
157. *Seitz S.C., Rominger F., Straub B.F.* // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 8. P. 2427. doi 10.1021/om400143u
158. *Bitzer M.J., Kühn F.E., Baratta W.* // J. Catal. 2016. Vol. 338. P. 222. doi 10.1016/j.jcat.2016.02.031
159. *Longevial J.-F., Langlois A., Buisson A., Devillers C.H., Clément S., van der Lee A., Harvey P.D., Richeter S.* // Organometallics. 2016. Vol. 35. N 5. P. 663. doi 10.1021/acs.organomet.5b00966
160. *Bente S., Kampert F., Tan T.T.Y.Y., Hahn F.E.* // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. N 91. P. 12887. doi 10.1039/C8CC08440H
161. *Böhmer M., Kampert F., Tan T.T.Y., Guisado-Barrios G., Peris E., Hahn F.E.* // Organometallics. 2018. Vol. 37. N 21. P. 4092. doi 10.1021/acs.organomet.8b00642

162. *Böhmer M., Guisado-Barrios G., Kampert F., Roelfes F., Tan T.T.Y., Peris E., Hahn F.E.* // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. N 9. P. 2120. doi 10.1021/acs.organomet.9b00120
163. *Pardatscher L., Bitzer M.J., Jandl C., Kück J.W., Reich R.M., Kühn F.E., Baratta W.* // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 1. P. 79. doi 10.1039/C8DT03713B
164. *Teng Q., Huynh H.V.* // *Organometallics*. 2018. Vol. 37. N 21. P. 4119. doi 10.1021/acs.organomet.8b00664
165. *Visentin F., Togni A.* // *Organometallics*. 2007. Vol. 26. N 15. P. 3746. doi 10.1021/om0702126
166. *Rosen E.L., Varnado C.D., Tennyson A.G., Khramov D.M., Kamplain J.W., Sung D.H., Cresswell P.T., Lynch V.M., Bielawski C.W.* // *Organometallics*. 2009. Vol. 28. N 23. P. 6695. doi 10.1021/om900698x
167. *Maity R., Schulte To Brinke C., Hahn F.E.* // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 36. P. 12857. doi 10.1039/c3dt51572a
168. *Peuntinger K., Pilz T.D., Staehle R., Schaub M., Kaufhold S., Petermann L., Wunderlin M., Görls H., Heinemann F.W., Li J., Drewello T., Vos J.G., Guldi D.M., Rau S.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 36. P. 13683. doi 10.1039/c4dt01546k
169. *Webster A.A., Prasad S.K.K.K., Hodgkiss J.M., Hoberg J.O.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 8. P. 3728. doi 10.1039/C4DT03086A
170. *Bitzer M.J., Poethig A., Jandl C., Kuehn F.E., Baratta W., Pöthig A., Jandl C., Kühn F.E., Baratta W.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 26. P. 11686. doi 10.1039/C5DT01914A
171. *Muenzner J.K., Biersack B., Albrecht A., Rehm T., Lacher U., Milius W., Casini A., Zhang J.-J.J., Ott I., Brabec V., Stuchlikova O., Andronache I.C., Kaps L., Schuppan D., Schobert R.* // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. N 52. P. 18953. doi 10.1002/chem.201604246
172. *Ibanez S., Poyatos M., Dawe L.N., Gusev D., Peris E.* // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. N 16. P. 2747. doi 10.1021/acs.organomet.6b00517
173. *Wang W., Zhao L., Lv H., Zhang G., Xia C., Hahn F.E., Li F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. N 27. P. 7665. doi 10.1002/anie.201600999
174. *Simler T., Braunstein P., Danopoulos A.A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. N 46. P. 13691. doi 10.1002/anie.201505958
175. *Ai P., Gourlaouen C., Danopoulos A.A., Braunstein P.* // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N 3. P. 1219. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02382
176. *Powers I.G., Uyeda C.* // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7. N 2. P. 936. doi 10.1021/acscatal.6b02692
177. *Mazzacano T.J., Mankad N.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 46. P. 17258. doi 10.1021/ja408861p
178. *Maity R., Birenheide B.S., Breher F., Sarkar B.* // *ChemCatChem*. 2021. Vol. 13. N 10. P. 2337. doi 10.1002/cctc.202001951
179. *Karunananda M.K., Mankad N.P.* // *Organometallics*. 2017. Vol. 36. N 1. P. 220. doi 10.1021/acs.organomet.6b00356
180. *Mazzacano T.J., Leon N.J., Waldhart G.W., Mankad N.P.* // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 17. P. 5518. doi 10.1039/C6DT04533B
181. *Anwar M.T., Ali S., Shahzadi S., Shahid M.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 12. P. 2380. doi 10.1134/S1070363213120311
182. *Mui Y.F., Fernández-Gallardo J., Elie B.T., Gubran A., Maluenda I., Sanaú M., Navarro O., Contel M.* // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. N 9. P. 1218. doi 10.1021/acs.organomet.6b00051
183. *Tripathy S.K., De U., Dehury N., Pal S., Kim H.S., Patra S.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 39. P. 14546. doi 10.1039/c4dt01033g
184. *Shi C., Huang M., Li Q., Xie G., Yang C., Yuan A.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 48. P. 17299. doi 10.1039/C8DT04007A
185. *Simler T., Möbius K., Müller K., Feuerstein T.J., Gamber M.T., Lebedkin S., Kappes M.M., Roesky P.W.* // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. N 19. P. 3649. doi 10.1021/acs.organomet.9b00449
186. *Arifin K., Majlan E.H., Wan Daud W.R., Kassim M.B.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. N 4. P. 3066. doi 10.1016/j.ijhydene.2011.11.052
187. *Rubio M., Siegler M.A., Spek A.L., Reek J.N.H.H.* // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. N 23. P. 5432. doi 10.1039/c003352a
188. *Mendoza-Espinosa D., Donnadiou B., Bertrand G.* // *Chem. Asian J.* 2011. Vol. 6. N 4. P. 1099. doi 10.1002/asia.201000856
189. *Cesari C., Conti S., Zacchini S., Zanotti V., Cassani M.C., Mazzoni R.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 46. P. 17240. doi 10.1039/C4DT02747G
190. *Oeschger R.J., Chen P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 3. P. 1069. doi 10.1021/jacs.6b12152
191. *Batcup R., Chiu F.S.N., Annibale V.T., Huh J.-E.E.U., Tan R., Song D.* // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 46. P. 16343. doi 10.1039/c3dt52135d
192. *Guo S., Lim M.H., Huynh H.V.* // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. N 23. P. 7225. doi 10.1021/om400911u
193. *Henderson W., Oliver A.G.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. Vol. 378. N 1. P. 121. doi 10.1016/j.ica.2011.08.032
194. *Muñoz-Castro A., Wang G., Ponduru T.T., Dias H.V.R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. N 2. P. 1577. doi 10.1039/d0cp05222a
195. *Green S.P., Jones C., Mills D.P., Stasch A.* // *Organometallics*. 2007. Vol. 26. N 14. P. 3424. doi 10.1021/om700345m

196. Jayarathne U., Mazzacano T.J., Bagherzadeh S., Mankad N.P. // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. N 14. P. 3986. doi 10.1021/om400471u
197. Banerjee S., Karunananda M.K., Bagherzadeh S., Jayarathne U., Parmelee S.R., Waldhart G.W., Mankad N.P. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 20. P. 11307. doi 10.1021/ic5019778
198. Karunananda M.K., Parmelee S.R., Waldhart G.W., Mankad N.P. // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. N 15. P. 3857. doi 10.1021/acs.organomet.5b00476
199. Cheng L.-J., Mankad N.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. N 8. P. 3710. doi 10.1021/jacs.9b00068
200. Jayarathne U., Parmelee S.R., Mankad N.P. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. N 14. P. 7730. doi 10.1021/ic501054z
201. Doyle G., Eriksen K.A., Van Engen D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. N 26. P. 7914. doi 10.1021/ja00312a019
202. Fortman G.C., Slawin A.M.Z.Z., Nolan S.P. // *Organometallics*. 2010. Vol. 29. N 17. P. 3966. doi 10.1021/om100733n
203. Santoro O., Collado A., Slawin A.M.Z.Z., Nolan S.P., Cazin C.S.J.J. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. N 89. P. 10483. doi 10.1039/c3cc45488f
204. Prankevicus C., Jimenez-Halla J.O.C., Kirsch M., Krummenacher I., Braunschweig H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140. N 33. P. 10524. doi 10.1021/jacs.8b05398
205. Della Pergola R., Sironi A., Rosehr A., Colombo V., Sironi A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. Vol. 49. P. 27. doi 10.1016/j.inoche.2014.09.007
206. Bortoluzzi M., Cesari C., Ciabatti I., Femoni C., Hayatifar M., Iapalucci M.C., Mazzoni R., Zacchini S. // *J. Clust. Sci.* 2017. Vol. 28. N 2. P. 703. doi 10.1007/s10876-016-1073-0
207. Berti B., Bortoluzzi M., Cesari C., Femoni C., Iapalucci M.C., Mazzoni R., Vacca F., Zacchini S. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 5. P. 2911. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b03334
208. Berti B., Bortoluzzi M., Cesari C., Femoni C., Iapalucci M.C., Mazzoni R., Zacchini S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 2020. N 22. P. 2191. doi 10.1002/ejic.202000260
209. Lakliang Y., Mankad N.P. // *Organometallics*. 2020. Vol. 39. N 11. P. 2043. doi 10.1021/acs.organomet.0c00212
210. Berti B., Bortoluzzi M., Cesari C., Femoni C., Iapalucci M.C., Mazzoni R., Vacca F., Zacchini S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019. N 26. P. 3084. doi 10.1002/ejic.201900537
211. Braunschweig H., Brenner P., Dewhurst R.D., Kaupp M., Müller R., Östreicher S. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009. Vol. 48. N 51. P. 9735. doi 10.1002/anie.200904774
212. Braunschweig H., Damme A., Dewhurst R.D., Kramer T., Östreicher S., Radacki K., Vargas A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 6. P. 2313. doi 10.1021/ja310895w
213. Braunschweig H., Ewing W.C., Kramer T., Mattock J.D., Vargas A., Werner C. // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. N 35. P. 12347. doi 10.1002/chem.201500788
214. Braunschweig H., Ewing W.C., Ghosh S., Kramer T., Mattock J.D., Östreicher S., Vargas A., Werner C. // *Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. N 1. P. 109. doi 10.1039/C5SC03206G
215. Braunschweig H., Dewhurst R.D., Kraft K., Östreicher S., Radacki K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. N 9. P. 2183. doi 10.1002/anie.201107248
216. Braunschweig H., Radacki K., Shang R. // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 49. N 85. P. 9905. doi 10.1039/c3cc45455j
217. Scharfe S., Kraus F., Stegmaier S., Schier A., Fässler T.F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. N 16. P. 3630. doi 10.1002/anie.201001630
218. Sevov S.C., Goicoechea J.M. // *Organometallics*. 2006. Vol. 25. N 24. P. 5678. doi 10.1021/om060480o
219. Geitner F.S., Fässler T.F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 2016. N 17. P. 2688. doi 10.1002/ejic.201600258
220. Schiegerl L.J., Geitner F.S., Fischer C., Klein W., Fässler T.F. // *Zeit. anorg. allg. Chem. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2016. Vol. 642. N 24. P. 1419. doi 10.1002/zaac.201600295
221. Geitner F.S., Giebel M.A., Pöthig A., Fässler T.F. // *Molecules*. 2017. Vol. 22. N 7. P. 1204. doi 10.3390/molecules22071204
222. Fischer C., Klein W., Jantke L.A., Schiegerl L.J., Fässler T.F. // *Zeit. anorg. allg. Chem.* 2016. Vol. 642. N 22. P. 1314. doi 10.1002/zaac.201600296
223. Schiegerl L.J., Melaimi M., Tolentino D.R., Klein W., Bertrand G., Fässler T.F. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 5. P. 3256. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b03338
224. Geitner F.S., Dums J. V., Fässler T.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 34. P. 11933. doi 10.1021/jacs.7b05834
225. Geitner F.S., Wallach C., Fässler T.F. // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. N 16. P. 4103. doi 10.1002/chem.201705678
226. Wallach C., Geitner F.S., Klein W., Fässler T.F. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. N 53. P. 12349. doi 10.1002/chem.201901673
227. Geitner F.S., Klein W., Fässler T.F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 44. P. 14509. doi 10.1002/anie.201803476
228. Geitner F.S., Klein W., Fässler T.F. // *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. N 18. P. 5796. doi 10.1039/C7DT00754J

229. Bortoluzzi M., Cesari C., Ciabatti I., Femoni C., Iapalucci M.C., Zacchini S. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 11. P. 6532. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00665
230. Kong L., Morvan J., Pichon D., Jean M., Albalat M., Vives T., Colombel-Rouen S., Giorgi M., Dorcet V., Roisnel T., Crévisy C., Nuel D., Nava P., Humbel S., Vanthuyne N., Mauduit M., Clavier H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. N 1. P. 93. doi 10.1021/jacs.9b12698
231. Zhang S., Shang R., Nakamoto M., Yamamoto Y., Adachi Y., Ohshita J. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 32. P. 12250. doi 10.1039/C9DT02435B
232. Evans K.J., Campbell C.L., Haddow M.F., Luz C., Morton P.A., Mansell S.M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019. N 46. P. 4894. doi 10.1002/ejic.201901003
233. Lake B.R.M., Willans C.E. // *Organometallics.* 2014. Vol. 33. N 8. P. 2027. doi 10.1021/om500178e
234. Cabeza J.A., Fernández-Colinas J.M., García-Álvarez P., Pérez-Carreño E., Pruneda V., Van der Maelen J.F. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 28. P. 9251. doi 10.1002/chem.201204250
235. Han X., Koh L.-L., Liu Z.-P., Weng Z., Hor T.S.A. // *Organometallics.* 2010. Vol. 29. N 11. P. 2403. doi 10.1021/om100277f
236. Gischig S., Togni A. // *Organometallics.* 2005. Vol. 24. N 2. P. 203. doi 10.1021/om049097e
237. Agonigi G., Ciancaleoni G., Funaioli T., Zacchini S., Pineider F., Pinzino C., Pampaloni G., Zanotti V., Marchetti F. // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. N 24. P. 15172. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02445
238. Agonigi G., Bortoluzzi M., Marchetti F., Pampaloni G., Zacchini S., Zanotti V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 2018. N 8. P. 960. doi 10.1002/ejic.201701115
239. Andrew R.E., Storey C.M., Chaplin A.B. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. N 21. P. 8937. doi 10.1039/C6DT01263A
240. Gu S., Du J., Huang J., Xia H., Yang L., Xu W., Lu C. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. Vol. 12. P. 863. doi 10.3762/bjoc.12.85
241. Liu Q.-X., Huo R., Liu J., Wei Q., Zhao X.-J., Zhao Z.-X. // *Organometallics.* 2015. Vol. 34. N 13. P. 3167. doi 10.1021/acs.organomet.5b00188
242. Liu B., Ma X., Wu F., Chen W. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 4. P. 1836. doi 10.1039/C4DT02986K
243. Munro L.B., Catalano V.J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014. N 29. P. 4994. doi 10.1002/ejic.201402483
244. Della Pergola R., Bruschi M., Sironi A.A.A., Colombo V., Sironi A.A.A. // *Organometallics.* 2014. Vol. 33. N 19. P. 5610. doi 10.1021/om500733f
245. Santoro O., Lazreg F.F., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Cazin C.S.J. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. N 12. P. 4970. doi 10.1039/C6DT00595K
246. Salman A.W., Haque R.A. // *Eur. J. Chem.* 2016. Vol. 7. N 1. P. 115. doi 10.5155/eurjchem.7.1.115-120.1387
247. Kadyrov R. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 3. P. 1002. doi 10.1002/chem.201202207
248. Smith P.W., Ellis S.R., Handford R.C., Tilley T.D. // *Organometallics.* 2019. Vol. 38. N 2. P. 336. doi 10.1021/acs.organomet.8b00738.
249. Wheatley N., Kalck P. // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99. N 12. P. 3379. doi 10.1021/cr980325m
250. Bodio E., Picquet M., Le Gendre P. // *Top. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 59. P. 139. doi 10.1007/3418_2015_161
251. Cooper B.G., Napoline J.W., Thomas C.M. // *Catal. Rev.* 2012. Vol. 54. N 1. P. 1. doi 10.1080/01614940.2012.619931
252. Shibasaki M., Kanai M., Matsunaga S., Kumagai N. // *Top. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 37. P. 1. doi 10.1007/3418_2011_1
253. Thomas C.M. // *Comm. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 32. N 1. P. 14. doi 10.1080/02603594.2011.593213.
254. Ritleng V., Chetcuti M.J. // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. N 3. P. 797. doi 10.1021/cr940270y
255. Goksu H., Sert H., Kilbas B., Sen F. // *Curr. Org. Chem.* 2017. Vol. 21. N 9. P. 794. doi 10.2174/1385272820666160525123907
256. Kadam H.K., Tilve S.G. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 101. P. 83391. doi 10.1039/C5RA10076C
257. Karunananda M.K., Vázquez F.X., Alp E.E., Bi W., Chattopadhyay S., Shibata T., Mankad N.P. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 36. P. 13661. doi 10.1039/c4dt01841a
258. Karunananda M.K., Mankad N.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 46. P. 14598. doi 10.1021/jacs.5b10357
259. Schmid J., Frey W., Peters R. // *Organometallics.* 2017. Vol. 36. N 21. P. 4313. doi 10.1021/acs.organomet.7b00729

Alternative Transformation of Group 11 Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbene in Reaction with Compounds of Other Metals

V. N. Mikhaylov and I. A. Balova*

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

**e-mail: i.balova@spbu.ru*

Received August 3, 2021; revised September 30, 2021; accepted October 4, 2021

Currently, the carbene transfer from *N*-heterocyclic carbene complexes of Group 11 metals (NHC–M^C) (especially silver and copper) to other metals is considered a simple and universal, sometimes, no alternative method for the synthesis of a wide range of important *N*-heterocyclic carbene complexes of transition metals. As the number of successful examples of transmetalation with the formation of the target product increased, data was accumulated on the unexpected or non-classic results of the reaction of NHC–M^C with compounds of other metals. This review considers examples of NHC–M^C reactions with compounds of other metals, which do not proceed according to the standard reaction pathway, but with a change of the metals oxidation state or conversion of (NHC)M^CX into cationic homoleptic [(NHC)₂M^C]⁺ forms, transmetalation saving another metal in the coordination sphere of the product, formation of heterometallic adducts with saving of the M^C–C_{carbene} bond. Unusual “reverse” carbene transfer reactions are considered separately. The review material reveals a promising new synthetic potential of NHC–MC in reactions with other metals and allows a critical look at the possible mechanisms and driving forces of such transformations. The review also discusses the most important aspects of the application of the obtained products, primarily in various catalytic processes.

Keywords: Group 11 metal *N*-heterocyclic carbene complexes, coinage metals, transition metals, “reverse” carbene transfer, heterometallic complexes and clusters, catalysis