

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ C,N-ХЕЛАТНЫХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

© Т. Г. Чулкова¹, Д. В. Крутин², И. В. Симдянов², Н. Н. Сапрыкина¹, А. В. Якиманский¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31

² Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9
E-mail: t.chulkova@hq.macro.ru

Поступила в Редакцию 5 декабря 2023 г.
После доработки 25 декабря 2023 г.
Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Изучена каталитическая активность C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II), содержащих фрагмент 3,4-диарил-1H-пиррол-2,5-димирина, в реакции Сузуки. В данной работе проведен сравнительный анализ каталитической активности двух типов C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере помимо диаминокарбенового лиганда: 1) органический изоцианид и хлоридный лиганд; 2) два хлоридных лиганда. Изучено влияние электронных эффектов заместителей в катализаторе на выход реакции.

Ключевые слова: катализ; кросс-сочетание; реакция Сузуки; C,N-хелатные диаминокарбеновые комплексы палладия(II); электронные эффекты заместителей

DOI: 10.31857/S0044461823080078; EDN: YBANHR

Реакция Сузуки широко применяется в органическом синтезе, так как позволяет проводить кросс-сочетание борорганических реагентов и органических галогенидов практически любой сложности с умеренными, хорошими, а иногда и близкими к количественным выходами [1, 2]. Это один из наиболее простых и удобных методов создания C—C-связи, что представляет несомненный интерес для синтеза макромолекул, новых материалов и природных соединений [3–5]. В качестве катализаторов реакции Сузуки, как правило, используют комплексы палладия. Комплексы палладия(0) и палладия(II) с фосфиновыми лигандами являются эффективными катализаторами реакции Сузуки и других реакций кросс-сочетания [6–9], однако они чувствительны к кислороду воздуха, а также к наличию воды в реакционных смесях, что накладывает определенные ограничения на условия проведения реакции и выбор растворителя. В последние несколько десятилетий в качестве катализаторов стали использовать диами-

нокарбеновые комплексы палладия(0) и палладия(II) [10–14]. Они катализируют реакции кросс-сочетания и в то же время обладают устойчивостью на воздухе, что делает их перспективной заменой комплексов с фосфиновыми лигандами. Для проведения реакции Сузуки обычно концентрации диаминокарбеновых комплексов могут варьироваться в широких пределах: 10⁻²–2 мол% [10, 14]. Хорошо изучено влияние строения органических галогенидов на скорость реакции. Реакционная способность органических галогенидов увеличивается в ряду хлориды < бромиды < < йодиды [15–19]. Порядок реакционной способности органических галогенидов также зависит от строения органического заместителя. Реакционная способность растет в следующем ряду: арил хлориды < арил бромиды < винил хлориды < арил йодиды < винил бромиды < винил хлориды [1, 15–19]. Известно, что акцепторные заместители в органическом галогениде ускоряют реакцию [20]. В качестве борорганических реагентов наиболее часто используют бороновые

кислоты и их эфиры. Эфиры бороновых кислот проявляют меньшую реакционную способность по сравнению с бороновыми кислотами [21]. Также известно, что увеличение нуклеофильности атома углерода, связанного с бором, приводит к увеличению реакционной способности борорганического реагента [21]. Влияние строения катализатора на скорость реакции не столь однозначно, что, вероятно, связано с различными путями протекания реакции, а также с возможным отличием строения истинного катализатора от исходного комплекса. В случае ряда комплексов палладия с фосфиновыми и диаминокарбеновыми лигандами было показано, что важными факторами, ускоряющими реакцию, является повышенная электронная плотность на металлоцентре, что приводит к облегчению стадии окислительного присоединения, а также большой объем лигандов, что способствует отщеплению продукта на стадии восстановительного элиминирования [19].

Цель работы — изучение каталитической активности C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в реакции Сузуки, а также установление влияния электронных эффектов заместителей в диаминокарбеновых комплексах на выход продукта реакции.

Экспериментальная часть

В работе были использованы коммерчески доступные реактивы: бифенил, *n*-броманизол, дифениловый эфир, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат цезия, 4-метоксибифенил, силикагель (60 Å, Merck), фенилбороновая кислота, хлороформ и этанол. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 400.13 МГц) при комнатной температуре, растворитель — CDCl_3 . ИК-спектры синтезированных соединений были измерены на ИК-Фурье-спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S (Shimadzu) в таблетках KBr в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} . Эксперименты по определению молекулярной массы проводили на масс-спектрометре Bruker micrOTOF (Bruker) с источником ионизации электрораспылением (ESI). Напряжение на капилляре для электрораспыления составляло 4.5 кВ, температура капилляра — 200°C, скорость потока при вводе образца — 3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Элементный анализ образцов проводили на элементном анализаторе Euro EA3028-NT (Италия). Все эксперименты проводились в режиме детектирования положительно заряженных ионов. Анализ реакционных смесей проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой

BP-5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Расход газа-носителя, в качестве которого использовали азот, составлял от 0.973 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, температура колонки — 120°C, температура испарителя — 250°C, температура детектора — 250°C. Дозирование пробы в хроматограф осуществлялось микрошприцем. В качестве внутреннего стандарта для газохроматографического анализа использовали дифениловый эфир. Морфологию и состав образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 55-VP (Carl Zeiss), работающего при напряжении 5 кВ, в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (система микроанализа Bruker Quantax 200).

Бисизонитрильные комплексы палладия(II) [22–24] и 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-диимины [22, 25–27] были получены по описанным ранее методикам.

Синтез C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) (1a-c) (общая методика). 0.189 ммоль 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-диимины растворяли в 2 мл хлороформа. Полученный раствор по каплям добавляли к суспензии 100 мг (0.189 ммоль) *cis*-бис(2,6-диметилфенилизоцианид)дихлоропалладия(II) в 2 мл хлороформа. Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. После удаления растворителя продукт очищали методом колоночной хроматографии [сорбент — силикагель (60 Å, Merck); элюент — хлороформ].

*Соединение (1a) ([((Ph) $_2$ C $_4$ N $_3$ H $_2$ C=NH-*m*-Xyl)-(m-Xyl-N≡C)ClPd]Cl).* Выход 46 мг (37%), красно-коричневый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 10.31 с (1H, H—N), 10.07 с (1H, H—N), 9.47 с (1H, H—N), 7.10–7.53 м (16H, H—Ar), 2.59 с (6H, CH $_3$), 2.31 с (6H, CH $_3$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3420 ср, шир, $\nu(\text{N—H})$; 3049 сл, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H})$; 2920, 2851, сл, $\nu(\text{C—H})$; 2205 с, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1670 с, $\nu(\text{C=N})$; 1525 с, $\nu(\text{N—C=N})$. Масс-спектр, электро-спрей+, m/z (I_{rel} , %): 650.137 $[\text{M—Cl}]^+$ (100) (вычислено $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{ClPd}$ 650.132).

Найдено (%): C 58.61, H 4.49, N 10.02. $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Pd}$. Вычислено (%): C 59.44, H 4.55, N 10.19.

*Соединение (1b) ([((p-MeOC $_6$ H $_4$) $_2$ C $_4$ N $_3$ H $_2$ C=NH-*m*-Xyl)-(m-Xyl-N≡C)ClPd]Cl).* Выход 28 мг (21%), красно-коричневый порошок. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м. д.: 10.25 с (1H, H—N), 7.48 д ($^3J = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 7.42 д ($^3J = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 7.10–7.21 м (6H, H—Ar), 6.87 д ($^3J = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 6.67 д ($^3J = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 3.83 с (3H, OCH $_3$), 3.77 с (3H, OCH $_3$), 2.59 с (6H, CH $_3$), 2.31 с (6H, CH $_3$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3433 с, $\nu(\text{N—H})$; 3051 ср, $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H})$; 2922, 2853 ср, $\nu(\text{Csp}^3\text{—H})$; 2201 с, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$; 1686 ср, $\nu(\text{C=N})$; 1535 с, $\nu(\text{N—C—N})$. Масс-

спектр, электроспрей+, m/z (I_{rel} , %): 710.155 $[M-Cl]^+$ (100) (вычислено $C_{36}H_{35}N_5O_2ClPd$ 710.151).

Найдено (%): C 56.76, H 4.63, N 9.16.
 $C_{36}H_{35}N_5O_2Cl_2Pd$. Вычислено (%): C 57.13, H 4.66, N 9.23.

Соединение (1c) ($[((p-FC_6H_4)_2C_4N_3H_2C=NH-m-Xyl)(m-Xyl-N\equiv C)ClPd]Cl$). Выход 67 мг (50%), красно-коричневый порошок. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м. д.: 10.32 с (1H, H—N), 7.45 д. д ($^3J_{HF} = 32$ Гц, $^3J_{HH} = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 7.44 д. д ($^3J_{HF} = 32$ Гц, $^3J_{HH} = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 7.11–7.29 м (6H, H—Ar), 7.05 д. д ($^4J_{HF} = 8$ Гц, $^3J_{HH} = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 6.85 д. д ($^4J_{HF} = 8$ Гц, $^3J_{HH} = 8$ Гц, 2H, H—Ar), 2.59 с (6H, CH_3), 2.29 с (6H, CH_3). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3418 ср, шир, $\nu(N-H)$; 3050 ср, $\nu(C_{Ar}-H)$; 2917, 2848, сл, $\nu(C-H)$, 2203 с, $\nu(C\equiv N)$; 1675 с, $\nu(C=N)$; 1529 с, $\nu(N-C=N)$. Масс-спектр, электроспрей+, m/z (I_{rel} , %): 686.116 $[M-Cl]^+$ (100) (вычислено $C_{34}H_{29}N_5ClF_2Pd$ 686.111).

Синтез *C,N*-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) (2a–c) ($[((Ar)_2C_4N_3H_2C=NH-C_6H_4-2-OOCtBu)Cl_2Pd]$). *C,N*-Хелатные диаминокарбеновые комплексы палладия(II) (2a–c) были синтезированы путем взаимодействия *цис*-бис(изонитрил)дихлоропалладия(II) и 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-диимина [22].

Методика проведения реакции Сузуки. В пробирку с завинчивающейся крышкой помещали *n*-броманизол (0.1 ммоль), фенолбороновую кислоту (0.1 ммоль), M_2CO_3 (где $M = Na, K$ или Cs) (0.3 ммоль), этанол (3 мл) [или смесь этанола (2 мл) и воды (1 мл)] и при перемешивании добавляли диами-

нокарбеновый комплекс палладия(II) в виде раствора в этаноле (1 мл) необходимой концентрации. Реакцию проводили при $T = 60-100^\circ C$ в течение 2–4 ч.

Обсуждение результатов

В результате реакции бисизонитрильных комплексов палладия(II) и 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-дииминов [22] были получены *C,N*-хелатные диаминокарбеновые комплексы палладия(II) двух типов (схема 1): 1) комплексы, содержащие во внутренней координационной сфере помимо диаминокарбенового лиганда изонитрильный и хлоридный лиганды (1a–c); 2) комплексы с диаминокарбеновым и двумя хлоридными лигандами (2a–c).

Разные по строению комплексы (1) и (2) образуются в сходных условиях, что обусловлено различием в объеме изонитрильного лиганда. В ходе присоединения 2,3-диарил-1*H*-пиррол-2,5-диимина к бисизонитрильному комплексу палладия(II) более объемный 2-пивалоилоксифенилизотиоцианидный лиганд вытесняется из внутренней координационной сферы комплекса.

Каталитическая активность *C,N*-хелатных комплексов палладия(II) была изучена на модельной реакции Сузуки между *n*-броманизолом и фенолбороновой кислотой (схема 2).

Реакцию проводили в присутствии различных количеств катализатора на воздухе при использовании различных оснований и растворителей при нагревании. Выход реакции определяли с помощью газохроматографического анализа.

Схема 1

C,N-Хелатные диаминокарбеновые комплексы палладия(II), используемые в качестве катализаторов в реакции Сузуки

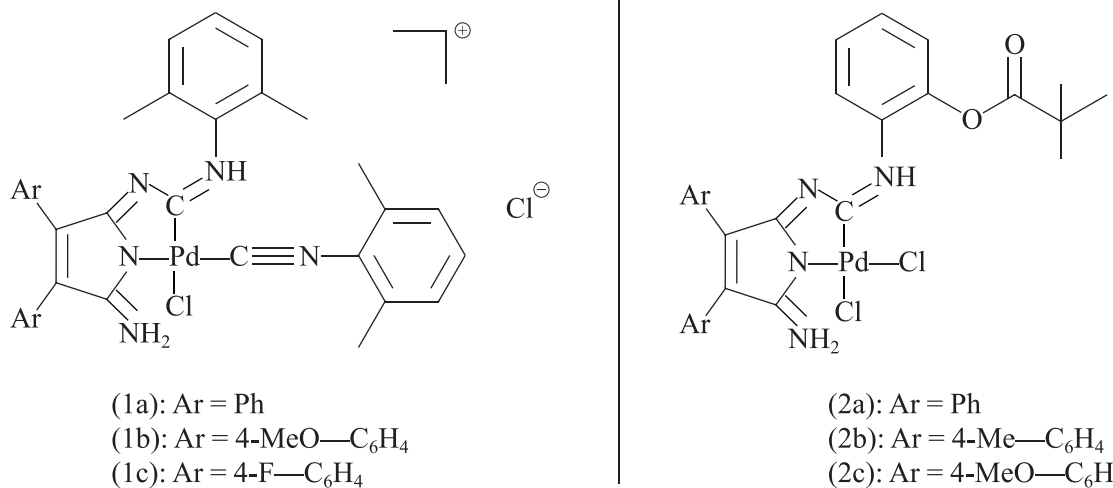


Схема 2
Реакция Сузуки

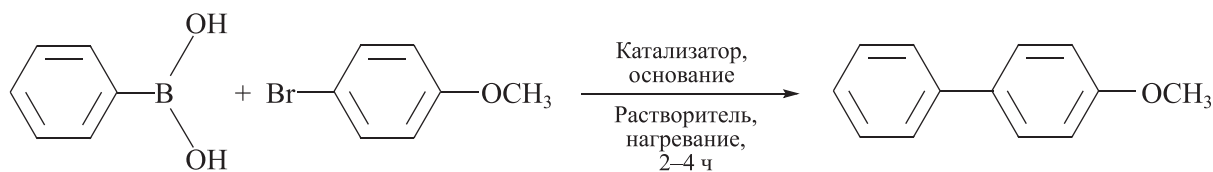


Таблица 1

Зависимость выхода 4-метоксибифенила от используемого катализатора в реакции Сузуки*

Катализатор	Выход 4-метоксибифенила, %	Катализатор	Выход 4-метоксибифенила, %
(1a)	40	(2a)	49
(1b)	73	(2b)	67
(1c)	44	(2c)	18

* Условия реакции: 0.075 М K_2CO_3 , 1 мол% катализатора, растворитель — этанол/вода (3:1 по объему), $T = 80^\circ C$, время реакции — 2 ч. В качестве побочного продукта в незначительных количествах образуется бифенил (3–7%).

Выходы 4-метоксибифенила в реакции Сузуки с использованием катализаторов (1a–с) и (2a–с) представлены в табл. 1.

При использовании комплексов (1a–с) выход реакции увеличивается при увеличении электронодонорных свойств заместителя Ag в катализаторе. Так, при введении метоксигруппы в *para*-положение фенила выход продукта реакции Сузуки увеличивается с 40 для (1a) до 73% для (1b), что объясняется большим положительным эффектом сопряжения метокси-группы, благодаря которому происходит донирование электронной плотности на металлоцентр и облегчается стадия окислительного присоединения в каталитическом цикле. Наличие фтора в *para*-положении фенилов в комплексе (1c) приводит к небольшому увеличению выхода 4-метоксибифенила (44%) по сравнению с реакцией, катализируемой комплексом (1a), так как положительный эффект сопряжения фтора в значительной мере компенсируется отрицательным индуктивным эффектом.

Использование катализатора (2b) с электронодонорной метильной группой в фенилах также приводит к увеличению выхода (67%) по сравнению с реакцией, катализируемой соединением (2a) (49%). Неожиданно низким оказался выход реакции Сузуки при использовании в качестве катализатора комплекса (2c) (18%). Вероятно, это связано с образованием агрегатов за счет слабых взаимодействий между молекулами комплекса, что затрудняет доступ к каталитически активным центрам. Не наблюдается значительное различие в каталитической активности комплексов (1) и (2) в реакции Сузуки (табл. 1) в отличие от реакции Соногаширы, где комплексы с

изонитрильным лигандом во внутренней координационной сфере обладают более высокой каталитической активностью, чем комплексы (2) [28]. Из всех изученных нами катализаторов наибольшую каталитическую активность в реакции Сузуки проявляет комплекс (1b) с донорными метокси-заместителями в структуре.

Для оптимизации условий проведения реакции были использованы различные концентрации катализатора в реакционной смеси (табл. 2).

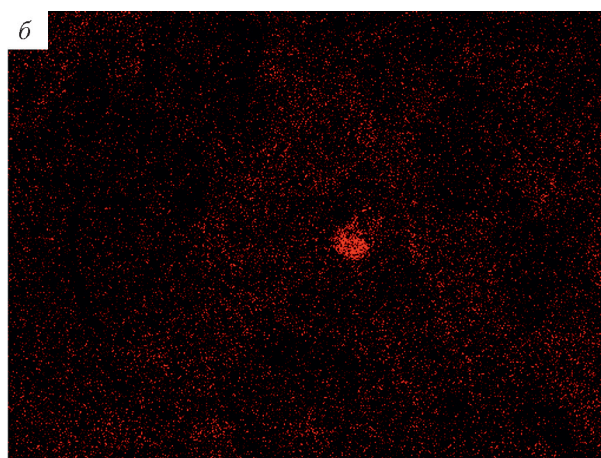
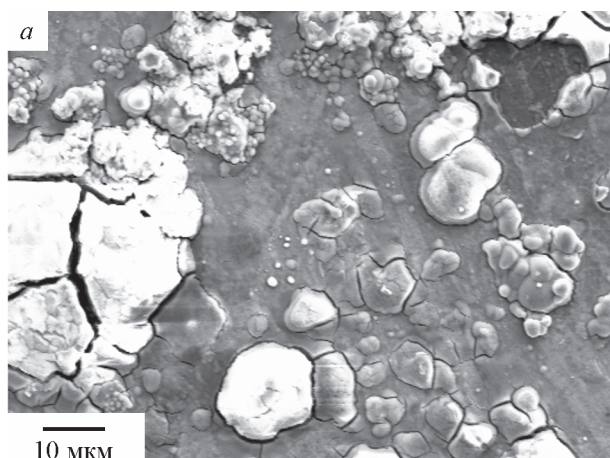
Видно, что выход продукта уменьшается при увеличении загрузки катализатора от 0.5 до 2 мол%, что, возможно, связано с агрегацией катализатора при высоких концентрациях и, как следствие, с меньшей доступностью каталитических центров. Наличие таких агрегатов было зафиксировано с помощью сканирующей электронной микроскопии в реакционной смеси, содержащей 2 мол% катализатора (1b) (см. рисунок), и не наблюдалось для реакционной смеси с 0.5 мол% катализатора. Присутствие атомов палладия

Таблица 2

Зависимость выхода 4-метоксибифенила от концентрации катализатора*

Катализатор	Выход 4-метоксибифенила, %, при загрузке катализатора, мол%			
	0.1	0.5	1	2
(1b)	36	84	73	63
(2a)	30	71	49	34

* Условия реакции: 0.075 М K_2CO_3 , растворитель — этанол/вода (3:1 по объему), $T = 80^\circ C$, время реакции — 2 ч.



Pd La1

Морфология реакционной смеси реакции Сузуки, содержащей 2 мол% катализатора (а), и вид агрегата комплекса палладия в реакционной смеси (б).

в агрегатах было определено с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Уменьшение концентрации катализатора до 0.1 мол% также приводит к снижению выхода продукта, поэтому оптимальная концентрация катализатора в реакционной смеси составляет 0.5 мол%.

При переходе от этанола к смеси этанол/вода (3:1 по объему) в качестве растворителя наблюдается увеличение выхода продукта при использовании как катализатора (1), так и (2) (табл. 3).

Для дальнейшей оптимизации условий была проведена модельная реакция Сузуки в присутствии трех разных оснований: Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Cs_2CO_3 . Для наиболее активного катализатора (1b) смена основания практически не сказывается на выходе 4-метоксибифенила, который равен примерно 73% при протекании реакции в следующих условиях: 1 мол% катализатора, растворитель — этанол/вода (3:1 по объему), $T = 80^\circ\text{C}$, время реакции — 2 ч. В аналогичных условиях реакция, катализируемая комплексом

(2a), в присутствии Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Cs_2CO_3 протекает с выходом продукта 53, 49 и 46% соответственно. Реакция, катализируемая 0.5 мол% (1b), в водно-этанольной среде в присутствии K_2CO_3 при 80°C за 4 ч протекает с выходом 89%. При использовании соединения (1b) наибольший выход реакции, близкий к количественному, 92% достигается при проведении реакции в следующих условиях: 0.5 мол% (1b), K_2CO_3 , этанол/вода (3:1 по объему), 100°C , 2 ч.

Выводы

Оптимизированы условия проведения реакции Сузуки с использованием в качестве катализаторов *C,N*-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II). Метокси-замещенный диаминокарбеновый комплекс палладия(II) с изонитрильным лигандом во внутренней координационной сфере проявляет более высокую каталитическую активность в реакции Сузуки, чем комплексы с хлоридными лигандами во внутренней координационной сфере (2). Введение донорных заместителей во фрагмент 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-диимина комплекса с изонитрильным лигандом во внутренней координационной сфере (1) приводит к увеличению его каталитической активности. Электронные эффекты заместителей в диаминокарбеновом лиганде не являются единственным фактором, влияющим на каталитическую активность комплексов с хлоридными лигандами во внутренней координационной сфере. Кроме электронных эффектов также на каталитическую активность влияет агрегация комплексов за счет слабых межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи.

Таблица 3

Влияние растворителя на выход 4-метоксибифенила*

Катализатор	Растворитель	Выход, %
(1b)	Этанол	59
	Этанол/вода (3:1 по объему)	63
(2b)	Этанол	43
	Этанол/вода (3:1 по объему)	53

* Условия реакции: 0.075 М K_2CO_3 , 2 мол% катализатора, $T = 80^\circ\text{C}$, время реакции — 2 ч.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 23-43-00060).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. Г. Чулкова — планирование экспериментов по синтезу катализаторов и оптимизации методики проведения реакции Сузуки, написание раздела «Обсуждение результатов»; Д. В. Крутин — проведение реакции Сузуки и газохроматографического анализа реакционных смесей; И. В. Симдянов — синтез и идентификация комплексов палладия; Н. Н. Сапрыкина — анализ морфологии реакционных смесей с помощью сканирующей электронной микроскопии; А. В. Якиманский — формирование концепции и постановки задач исследования.

Информация об авторах

Чулкова Татьяна Геннадьевна, к.х.н., с.н.с. лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6997-627X>

Крутин Данил Вячеславович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6831-5066>

Симдянов Иван Владимирович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7055-0237>

Сапрыкина Наталья Николаевна, к.х.н., с.н.с. лаборатории механики полимеров и композиционных материалов ИВС РАН

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9240-1690>

Якиманский Александр Вадимович, д.х.н., директор ИВС РАН

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8770-1453>

Список литературы

- [1] Choy P. Y., Tse M. H., Kwong F. Y. Recent expedition in Pd- and Rh-catalyzed C(Ar)-B Bond formations and their applications in modern organic syntheses // *Chemistry — An Asian J.* 2023. V. 18. N 20. e202300649. <https://doi.org/10.1002/asia.202300649>
- [2] Biffis A., Centomo P., Zotto A. D., Zecca M. Pd metal catalysts for cross-couplings and related reactions in the 21st century: A critical review // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249–2295. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00443>
- [3] Yang H.-S., Choi H.-N., Lee I.-H. Recent progress on end-group chemistry of conjugated polymers based on Suzuki–Miyaura catalyst-transfer polymerization // *Giant.* 2023. V. 14. 100152. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2023.100152>
- [4] Simon A., Mathai S. Recent advances in heterogeneous magnetic Pd-NHC catalysts in organic transformations // *J. Organomet. Chem.* 2023. V. 996. 122768. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122768>
- [5] Farhang M., Akbarzadeh A. R., Rabbani M., Ghadiri A. M. A retrospective-prospective review of Suzuki–Miyaura reaction: From cross-coupling reaction to pharmaceutical industry applications // *Polyhedron.* 2022. V. 227. 116124. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116124>
- [6] Rueda-Espinosa J., Ramanayake D., Ball N. D., Love J. A. Synthesis of 2-arylpyridines by the Suzuki–Miyaura cross-coupling of PyFluor with hetero(aryl) boronic acids and esters // *Canad. J. Chem.* 2023. V. 101. N 10. P. 765–772. <https://doi.org/10.1139/cjc-2023-0033>
- [7] Schilz M., Plenio H. A guide to sonogashira cross-coupling reactions: The influence of substituents in aryl bromides, acetylenes, and phosphines // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. P. 2798–2807. <https://doi.org/10.1021/jo202644g>
- [8] Wan C.-W., Burghart A., Chen J., Bergstrom F., Johansson L. B. A., Wolford M. F., Kim T. G., Topp M. R., Hochstrasser R. M., Burgess K. Anthracene–BODIPY cassettes: Syntheses and energy transfer // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 4430–4441. <https://doi.org/10.1002/chem.200304754>
- [9] Shirakawa E., Kitabata T., Otsuka H., Tsuchimoto T. A simple catalyst system for the palladium-catalyzed coupling of aryl halides with terminal alkynes // *Tetrahedron.* 2005. V. 61. P. 9878–9885. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.099>
- [10] Knorn M., Lutsker E., Reiser O. Synthesis of new chiral bidentate isonitrile–acyclic diaminocarbene palladium(II) compounds and their catalytic activity // *Organometallics.* 2015. V. 34. N 18. P. 4515–4520. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00516>
- [11] Yang L., Guan P., He P., Chen Q., Cao C., Peng Y., Shi Z., Pang G., Shi Y. Synthesis and characterization of novel chiral NHC–palladium complexes and their application in copper-free Sonogashira reactions // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 5020–5025. <https://doi.org/10.1039/C2DT12391F>
- [12] Fortman G. C., Nolan S. P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: A perfect union // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5151–5169. <https://doi.org/10.1039/C1CS15088J>
- [13] Touj N., Yas S., Özdemir N., Hamdi N., Özdemir I. Sonogashira cross-coupling reaction catalysed by mixed NHC–Pd–PPh₃ complexes under copper free

- conditions // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 860. P. 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.017>
- [14] *Moncada A. I., Manne S., Tanski J. M., Slaughter L. M.* Modular chelated palladium diaminocarbene complexes: Synthesis, characterization, and optimization of catalytic Suzuki–Miyaura cross-coupling activity by ligand modification // *Organometallics*. 2006. V. 25. N 2. P. 491–505. <https://doi.org/10.1021/om050786f>
- [15] *So J. I., Hwang S., Lee M. Y., Song M., Baeck S.-H., Shim S. E., Qian Y.* Evaluation of nitrogen-based polymeric heterogeneous catalysts for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in water // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. N 8. P. 3122–3134. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00312>
- [16] *Brandsma L., Vasilevsky S. F., Verkruijse H. D.* Application of transition metal catalysts in organic synthesis. Springer: Berlin, Germany, 1998. P. 179–225.
- [17] *Lagoda N. A., Larina E. V., Vidyaeva E. V., Kurokhtina A. A., Schmidt A. F.* Activation of aryl chlorides in the Suzuki–Miyaura reaction by «Ligand-Free» Pd species through a homogeneous catalytic mechanism: Distinguishing between homogeneous and heterogeneous catalytic mechanisms // *Org. Process Res. Dev.* 2021. V. 25. N 4. P. 916–925. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00548>
- [18] *Maluenda I., Navarro O.* Recent developments in the Suzuki–Miyaura reaction: 2010–2014 // *Molecules*. 2015. V. 20. N 5. P. 7528–7557. <https://doi.org/10.3390/molecules20057528>
- [19] *Beletskaya I. P., Alonso F., Tyurin V.* The Suzuki–Miyaura reaction after the Nobel prize // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 385. P. 137–173. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.012>
- [20] *Littke A. F., Fu G. C.* Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 4176–4211. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20021115\)41:22<4176::AID-ANIE4176>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4176::AID-ANIE4176>3.0.CO;2-U)
- [21] *Osakada K., Nishihara Y.* Transmetalation of boronic acids and their derivatives: Mechanistic elucidation and relevance to catalysis // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. N 3. P. 777–796. <https://doi.org/10.1039/D1DT02986J>
- [22] *Boyarskaya D. V., Bulatov E., Boyarskaya I. A., Chulkova T. G., Rassadin V. A., Tolstopjatova E. G., Kolesnikov I. E., Avdontceva M. S., Panikorovskii T. L., Suslonov V. V., Haukka M.* Syntheses and structures of a series of acyclic diaminocarbene palladium(II) complexes derived from 3,4-Diaryl-1*H*-pyrrol-2,5-diimines and bisocyanide palladium(II) complexes // *Organometallics*. 2019. V. 38. P. 300–309. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00725>
- [23] *Crociani B., Boschi T., Belluco U.* Synthesis and reactivity of novel palladium(II)-isocyanide complexes // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. N 9. P. 2021–2025. <https://doi.org/10.1021/ic50091a013>
- [24] *Boyarskaya D., Avdontceva M., Chulkova T.* Synthesis and crystal structure of 2-isocyano-4-methylphenyl diphenylacetate: A rare case of an easily accessible odourless isocyanide // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 155–158. <https://doi.org/10.1107/S2053229615001588>
- [25] *Afanasenko A. M., Boyarskaya D. V., Boyarskaya I. A., Chulkova T. G., Grigoriev Y. M., Kolesnikov I. E., Avdontceva M. S., Panikorovskii T. L., Panin A. I., Vereshchagin A. N., Elinson M. N.* Structures and photophysical properties of 3,4-diaryl-1*H*-pyrrol-2,5-diimines and 2,3-diarylmaleimides // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1146. P. 554–561. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.048>
- [26] *Afanasenko A. M., Novikov A. S., Chulkova T. G., Grigoriev Y. M., Kolesnikov I. E., Selivanov S. I., Starova G. L., Zolotarev A. A., Vereshchagin A. N., Elinson M. N.* Intermolecular interactions-photophysical properties relationships in phenanthrene-9,10-dicarbonitrile assemblies // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1199. P. 126789. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.036>
- [27] *Afanasenko A. M., Chulkova T. G., Boyarskaya I. A., Islamova R. M., Legin A. A., Keppler B. K., Selivanov S. I., Vereshchagin A. N., Elinson M. N., Haukka M.* C,N-Chelated diaminocarbene platinum(II) complexes derived from 3,4-diaryl-1*H*-pyrrol-2,5-diimines and *cis*-dichlorobis(isonitrile)platinum(II): Synthesis, cytotoxicity, and catalytic activity in hydrosilylation reactions // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 923. P. 121435. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121435>
- [28] *Боярская Д. В., Чулкова Т. Г.* Влияние строения C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) на каталитическую активность в реакции Соногаширы // *ЖОрХ*. 2020. Т. 56. № 11. С. 1731–1736. <https://doi.org/10.31857/S0514749220110075> [*Boyarskaya D. V., Chulkova T. G.* Effect of the structure of C,N-chelate diaminocarbene palladium(II) complexes on their catalytic activity in the Sonogashira reaction // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. N 11. P. 1937–1941. <https://doi.org/10.1134/S107042802011007X>].