

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546,547.1

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ
С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.
СИНТЕЗ И СОВРЕМЕННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. М. А. Кинжалов^а, *, К. В. Лузянин^б, **

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

^бХимический факультет Ливерпульского университета, Ливерпуль, Краун-стрит, L69 7ZD Великобритания
*e-mail: m.kinzhlov@spbu.ru

**e-mail: Konstantin.Luzyanin@liverpool.ac.uk

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 15.09.2021 г.

Комплексы металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами находят применение в таких разнообразных областях, как металлокомплексный катализ, фотолюминесцентные материалы, хемосенсоры и противоопухолевые препараты. В этом обзоре систематизированы исследования, опубликованные до настоящего времени, проведен анализ свойств и методов получения комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами и рассмотрены последние достижения в использовании этих соединений для разработки функциональных материалов.

Ключевые слова: карбены, N-гетероциклические карбены, металлокомплексный катализ, изоцианиды, палладий, платина, иридий, металлоорганическая активация

DOI: 10.31857/S0044457X22010068

ВВЕДЕНИЕ

Открытые в конце прошлого века стабильные аминокарбены, а именно N-гетероциклические карбены (ННС) и их ациклические диаминокарбеновые аналоги (ADC), ассоциируются с высокой донорной способностью, что позволяет им, выступая в качестве лигандов, эффективно стабилизировать электронно- и координационно-ненасыщенные соединения переходных металлов. Эти свойства в сочетании с низкой токсичностью и умеренной химической устойчивостью ННС и ADC привели к вытеснению их комплексами традиционно используемых фосфиновых производных с доминирующих позиций в металлокомплексном катализе. Уникальные каталитические свойства, проявляемые комплексами металлов платиновой группы с аминокарбеновыми лигандами, привели к открытию важных каталитических реакций, что позволило минимизировать количество промежуточных стадий в ряде процессов органического синтеза. Помимо каталитических процессов, комплексы металлов платиновой группы с аминокарбенами активно используются в медицинской химии, в создании светоизлучающих систем и в сенсорных приложениях.

В то время как синтез, свойства и применение комплексов с ННС обсуждаются в ряде обзоров (релевантные обзоры по структуре и синтезу [1–7], каталитическое [8–15], люминесцентное [16–19], медицинское [20–24] применение и использование в супрамолекулярной химии [25]), соответствующие реферативные работы по комплексам с ациклическими диаминокарбенами чрезвычайно редки и охватывают только их применение в качестве катализаторов в органическом синтезе (до 2012 года) [26, 27] и реакционную способность ациклических диаминокарбеновых лигандов [28]. По сравнению с ННС ациклические диаминокарбены обладают уникальными, как правило, более сильными донорными свойствами, в то время как отсутствие циклической системы допускает вращение по связи азот–углерод, приводя к существенным изменениям в стерических и электронных характеристиках лиганда, что отражается, в частности, на фотоэмиссионных свойствах и каталитической активности комплексов.

Количество публикаций в настоящее время достигло уровня, когда новое исследование является своевременным (более 50 работ, посвященных ADC комплексам металлов платиновой группы только за последние 5 лет). Разработанные в последние годы высокоэффективные каталитиче-

ские системы для проведения реакций кросс-сочетания [29–31], Хека [32], борилирования [33] и гидросилилирования [34–36], в том числе в водной среде [37] и в условиях фотокатализа видимым светом [38], примеры использования в создании фотолюминесцирующих материалов [39–42], хемосенсоров [39, 43, 44] и потенциальных лекарственных препаратов [36, 45–47] требуют систематизации и критического анализа.

Основные цели этого обзора: анализ современных подходов к синтезу новых типов комплексов металлов платиновой группы с АСД лигандами; анализ различий между НСД и АСД; обобщение и анализ примеров применения комплексов металлов платиновой группы с АСД лигандами в катализе, материаловедении, фотофизике и других областях современной науки.

СТРОЕНИЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОКАРБЕНОВ И ИХ ЛИГАНДНЫЕ СВОЙСТВА

В соответствии с номенклатурой IUPAC карбен ($\text{H}_2\text{C}:$) или его производные ($\text{X}_2\text{C}:$) – это электронейтральные частицы, в которых атом углерода ковалентно связан с двумя одновалентными группами любого типа или с двухвалентной группой и несет два несвязывающих электрона [48]. Геометрия карбенового атома углерода может быть линейной или угловой [1]; линейная геометрия, основанная на sp -гибридизованном атоме углерода, несущем две несвязывающие вырожденные p -орбитали, практически не встречается. Большинство карбенов имеют угловую конфигурацию, в которой атом углерода находится в промежуточной между sp и sp^2 степенями гибридизации. При переходе от линейной конфигурации к изогнутой происходит снятие вырождения p -орбиталей: одна из p -орбиталей остается неизменной по энергии (ее условно обозначают p_π), в то время как другая p -орбиталь приобретает частичный s -характер и таким образом энергетически стабилизируется относительно исходной (условно обозначают σ). Образованные σ - и p_π -орбитали сравнительно близки по энергии, но отделены значительной энергетической щелью от занятых и вакантных скелетных МО. Поскольку карбеновый атом углерода несет два не участвующих в образовании связей электрона, карбеновая частица может находиться в триплетном (два несвязывающих электрона занимают σ - и p_π -орбитали с параллельной ориентацией спина) или в синглетном (два несвязывающих электрона занимают орбиталь с антипараллельной ориентацией спина) состоянии.

Триплетные карбены по химическим свойствам близки к свободным радикалам и обладают

даже большей реакционной способностью по сравнению с последними из-за наличия двух полузаполненных МО вместо одной [49]. Синглетные карбены могут обладать двойственной реакционной способностью: дважды занятая и неглубокая по энергии МО придает им нуклеофильные анионоподобные свойства, а вакантная МО невысокой энергии обуславливает электрофильные катионоподобные свойства. Поскольку карбен в целом электронейтрален, энергия его ВЗМО ниже, чем у соответствующих анионов; аналогично, энергия НСМО – выше, чем у соответствующих катионов. Это предопределяет, с одной стороны, умеренную (по сравнению с катионами и анионами в газовой фазе) реакционную способность карбенов, а с другой – значительное влияние заместителей при карбеновом атоме углерода на энергию и электронную плотность обеих граничных МО, что, в свою очередь, обуславливает большое разнообразие свойств карбенов.

Мультиплетность основного состояния карбена определяется относительными энергиями σ и p_π -орбиталей. Синглетное основное состояние стабилизируется при наличии значительной разницы энергий между σ - и p_π -орбиталями. Квантово-химические расчеты показали, что для стабилизации синглетного состояния требуется разница энергий около 2 эВ [50]. Разница энергий менее 1.5 эВ между относительными энергиями σ и p_π -орбиталей благоприятствует триплетному состоянию [50].

В простейшем карбене – метилена ($\text{H}_2\text{C}:$) – орбитали близки по энергии, поэтому заселение электронами происходит в соответствии с принципом Паули; для метилена триплет – основное состояние, а синглет – возбужденное [51]. Присоединение к карбеновому центру заместителей изменяет относительную устойчивость этих состояний. Электроноакцепторные заместители индуктивно стабилизируют связывающую σ -орбиталь, увеличивая ее s -характер, при этом энергия p -орбитали остается практически неизменной. Таким образом, разрыв σ – p_π увеличивается, и синглетное состояние становится предпочтительным (рис. 1). Как в случае дихлоркарбенов, для которых синглетное состояние основное [52, 53], так и в случае диаминокарбенов два электроотрицательных атома азота стабилизируют синглетное состояние и повышают устойчивость карбена.

Мезомерные эффекты также играют значительную роль в стабилизации карбена. Они заключаются во взаимодействии углеродных p_π -орбиталей и соответствующих p - или π -орбиталей двух заместителей [50, 54]. В случае π -электронодонорных групп, таких как галогениды, NR_2 , PR_2 , OR , SR , SR_3 , энергия вакантной p_π -орбитали уве-

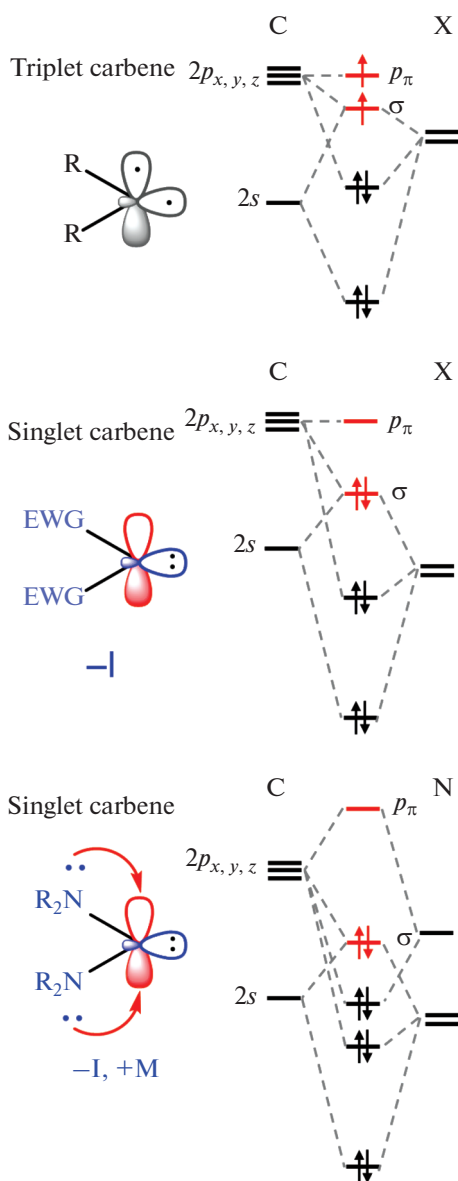


Рис. 1. Корреляционные диаграммы орбитальных энергий для молекул синглетных и триплетных карбенов, показывающие влияние индуктивных и мезомерных эффектов заместителей.

личивается благодаря взаимодействию с симметричной комбинацией неподеленных пар заместителей [55–57]. Поскольку σ -орбиталь остается практически неизменной, то разрыв по $\sigma-p_{\pi}$ увеличивается и синглетное состояние становится более предпочтительным. Влияние π -донорной способности заместителей для стабилизации карбенов можно продемонстрировать сравнением ациклических диаминокарбенов и диалкоксикарбенов: аминогруппы по сравнению с алкокси-группами обладают более высокой π -донорной

способностью. Экспериментально показано, что бис(*N*-пиперидил)карбен $(\text{CH}_2)_5\text{N}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ существует в растворе при комнатной температуре в течение суток [58], тогда как время жизни диметоксикарбена $\text{MeO}-\text{C}-\text{OMe}$ в растворе при комнатной температуре всего 2 мс [59].

Взаимодействие π -электронов заместителей с p_{π} -орбиталью карбенового атома углерода приводит к образованию четырехэлектронной трехцентровой π -системы, в которой связи $\text{C}-\text{X}$ приобретает частичный π -характер; такие карбены лучше

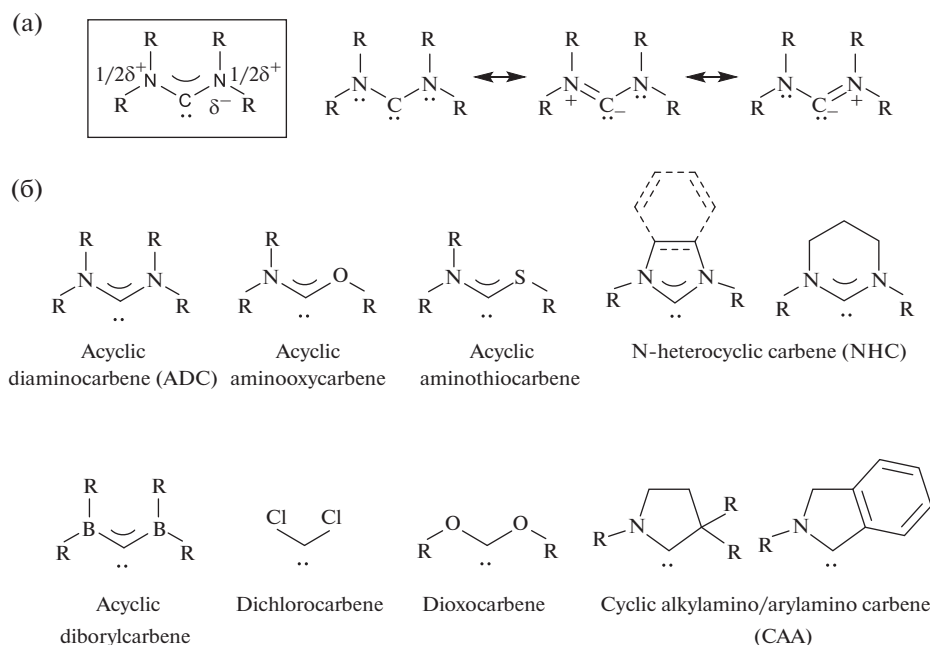


Рис. 2. Мезомерные эффекты в стабилизации диаминокарбеновой структуры (а) и примеры гетероатом-стабилизированных синглетных карбенов (б).

всего описываются суперпозицией двух цвиттер-ионных структур с отрицательным зарядом в центре карбена (рис. 2а). Данные рентгеноструктурных исследований ациклических диаминокарбенов указывают на планарную структуру атомов азота и на частичный π -характер C–N связей [58, 60, 61]; последнее подтверждается большими барьерами вращения заместителей вокруг связи C–N в растворе (13 ккал/моль), определенными для ациклических диаминокарбенов в температурных экспериментах методом спектроскопии ЯМР [60, 62].

Примеры стабилизированных гетероатомом синглетных карбенов представлены на рис. 2б, среди которых диаминокарбены – наиболее важные представители данного класса соединений [1].

Важная особенность диаминокарбенов – их ярко выраженные лигандные свойства в комплексах переходных металлов [63]. Склонность ADC и их аналогов к комплексообразованию связана с возможностью образования σ связи M–C_{carbene} путем передачи пары несвязывающих электронов с нуклеофильной σ -орбитали карбенового атома углерода на атом металла М. Одновременно возможно образование и π связи в результате взаимодействия подходящих по симметрии d -АО металла с вакантной электрон-дефицитной p_{π} -орбиталью карбенового атома углерода. Как

правило, ADC лиганд – эффективный σ -донор и слабый π -акцептор (рис. 3) [64].

Сильные σ -донорные и слабые π -акцепторные свойства делают ADC схожими по координационным свойствам с фосфиновыми лигандами, однако диаминокарбены – более сильные электронодоноры, чем фосфины [65–67]. Это выражается в более прочной связи металл–лиганд, что подтверждается более высокими энергиями диссоциации связи и более короткими длинами связей металл–лиганд для диаминокарбеновых комплексов по сравнению с их фосфиновыми аналогами. Из-за более низкой электроотрицательности углерода по сравнению с азотом неподеленная электронная пара на атоме углерода карбена приобретает значительно большую энергию, чем в обычных N-донорах, например, в пиридиновых лигандах.

В настоящее время известны ADC комплексы многих переходных металлов, включая комплексы с кинетически лабильными в реакциях лигандного обмена ранними переходными элементами, такими как хром [68], марганец [69–72], железо [73–79], кобальт [80], медь [81] (а также ртуть [82]), однако наибольшее практическое значение представляют координационные соединения металлов платиновой группы.

Высокие электронодонорные свойства ADC лигандов следуют из их электронных парамет-

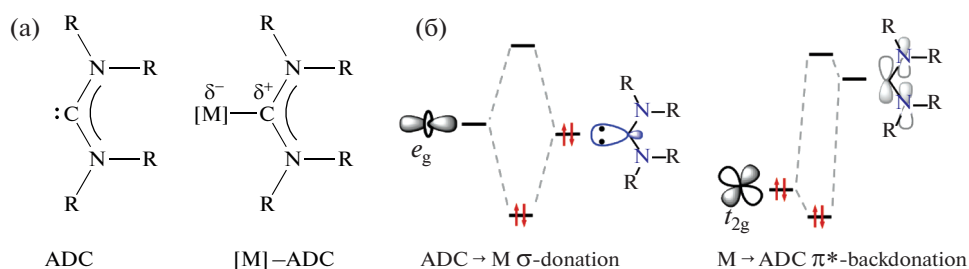


Рис. 3. Ациклические диаминокарбены (ADC) и их металлокомплексы (а); взаимодействие металл–лиганд в комплексах с ациклическими диаминокарбенами (б).

ров. Электронный параметр Толмана [83], основанный на измерении изменения частоты валентных колебаний карбонильного лиганда $\nu(\text{CO})$ в $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$ в зависимости от электронодонорной способности лиганда L, а также аналогичные по принципу системы, основанные на карбонильных комплексах родия(I) (*транс*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$) [84] и иридия(I) (*транс*- $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$) [85], подтверждают, что диаминокарбены – более сильные доноры, чем фосфины и монооксид углерода (рис. 4а). Из-за отсутствия делокализации электронной плотности по гетероароматическому фрагменту ADC, как правило, более сильные электронодонорные лиганды, чем пятичленные ароматические NHC. Кроме того, донорная способность ADC выше, чем у пятичленных насыщенных NHC, так как больший угол связи $\text{NC}_{\text{карбен}}\text{N}$ уменьшает *s*-характер неподеленной электронной пары на карбеновом атоме углерода [60, 63, 86]. Согласно величине электронного параметра Толмана, донорная способность ADC сопоставима с донорной способностью шестичленных NHC [87, 88]. Из анализа электронного параметра Толмана для несимметрично замещенных ADC (соединения **1a** и **1b** на рис. 4а) наглядно следует, что донорная способность ациклического диаминокарбена зависит от его конформации [88]. Альтернативный подход к измерению электронодонорных свойств, основанный на измерении δ_{C} карбенового атома углерода NHC лиганда, расположенного в *транс*-положении к измеряемому лиганду, в комплексах палладия(II) и золота(I) [2, 89, 90] также подтверждает высокую донорную способность ациклических диаминокарбеновых лигандов (рис. 4б) [91].

Хотя диаминокарбены позиционируются как сильные σ -донорные лиганды с незначительным вкладом π -дативного взаимодействия, исследования показали, что диаминокарбены могут в определенной степени принимать электронную плотность по механизму обратного π -донирования [64, 88, 92]. Метод оценки π -акцепторных свойств диаминокарбеновых лигандов, осно-

ванный на измерении химического сдвига ^{77}Se в аддуктах диаминокарбенов с селеном [93], показывает, что ADC, как правило, являются более сильными π -акцепторами, чем NHC (рис. 4в) [93, 94]. π -Акцепторная способность ADC зависит в первую очередь от объема заместителей при атомах азота. ADC, имеющие хотя бы один необъемистый заместитель при каждом из атомов азота, например диаминокарбены, такие как $(\text{Mes}(\text{Me})\text{N})_2\text{C}$: (соединение **1a**) и $(\text{Dipp}(\text{Me})\text{N})_2\text{C}$: (соединение **2** на рис. 4в) [88, 95], проявляют умеренные электрофильные свойства. Тетраизопропилзамещенный диаминокарбен Альдера ($^i\text{Pr}_2\text{N}$) $_2\text{C}$: (соединение **3** на рис. 4в) [60] имеет промежуточную электрофильность и по своим π -акцепторным свойствам близок к циклическим алкиламинокарбенам (CAAC) [96]. Карбен ($^i\text{Pr}_2\text{N}$) $_2\text{C}$: демонстрирует амбифильные свойства, что подтверждается его химической активностью, в частности, способностью активировать небольшие молекулы, например, монооксид углерода [97]. На сегодняшний день ADC с объемистым 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновым заместителем (соединение **4** на рис. 4в) – наиболее электрофильный диаминокарбен из исследованных. По результатам квантово-химических расчетов, минимуму энергии соответствует конформация, в которой 2,2,6,6-тетраметилпиперидиновый фрагмент перпендикулярен плоскости N_2C . В этой конформации невозможно π -сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с карбеновым атомом углерода, энергия НСМО понижается и, следовательно, повышается электрофильность [94]. В большинстве случаев синергетический характер взаимодействия металл–лиганд не позволяет оценить индивидуальный вклад σ -донорных и π -акцепторных свойств карбеновых лигандов.

Ключевое отличие ациклических диаминокарбенов от циклических аналогов заключается в отсутствии связывающего оба атома азота ковалентного фрагмента. Отсутствие цикла в ADC допускает вращение заместителей вокруг связей $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{N}$, однако свободное вращение вокруг

этих связей ограничивает их частичный π -характер, появляющийся вследствие сопряжения неподеленных электронных пар атомов азота и вакантной p -орбитали карбенового атома углерода. Как показывают экспериментальные [78] и теоретические [98, 99] исследования, в ациклических диаминокарбенах с небольшими заместителями и в их комплексах с переходными металлами барьер вращения вокруг связей $C_{\text{карбен}}-N$ составляет не более 13–20 ккал/моль. У монодентатных ациклических диаминокарбенов, с различными заместителями при атомах азота возможны 4 конформера (рис. 5).

Геометрия наиболее предпочтительного конформера в отсутствие специфических нековалентных взаимодействий зависит от того, насколько в нем сведены к минимуму неблагоприятные стерические взаимодействия; изменения в относительных объемах заместителей при атоме азота могут сдвигать конформационное равновесие в пользу одного из конформеров. В качестве иллюстрации можно привести данные из работы [100], в которой установлено, что несимметрично замещенные ADC комплексы палладия(II) **5**, имеющие в качестве одного из заместителей при карбеновом атоме углерода эфир пирролидинкарбоновой кислоты, существуют в растворе в виде равновесной смеси конформеров (схема 1).

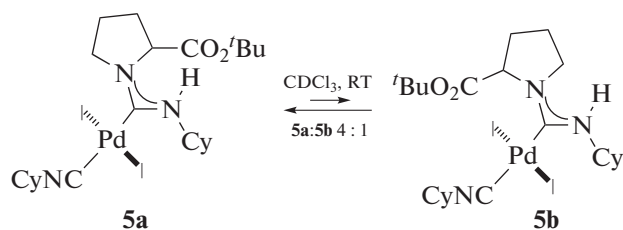


Схема 1. Равновесная смесь конформеров, зафиксированная в растворе несимметрично замещенного ADC комплекса палладия(II).

Стабилизация определенной конформерной формы ADC лиганда может происходить за счет нековалентного связывания с участием донорных и акцепторных центров нековалентных взаимодействий в структуре комплекса. ADC комплексы, в которых атомы азота связаны с одним или несколькими атомами водорода, могут выступать донорами водородной связи и образовывать нековалентные взаимодействия с различными нуклеофильными частицами [28]. Образование водородных связей блокирует вращение вокруг связей $C-N$ в диаминокарбеновом фрагменте, что приводит к стабилизации определенной конформации (рис. 6). В частности, катионные ADC комплексы с внешнесферными галогенидными анионами могут быть стабилизированы в твердой фазе и в растворе в *син,син*-конфигурации за счет образования трехцентровой (бифуркатной) водо-

родной связи $N-H\cdots Cl\cdots H-N$ между NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда и галогенидным анионом (структура 6) [101–105].

Анти-конфигурация при одном из атомов азота может достигаться за счет межмолекулярных парных водородных связей $N-H\cdots Cl$ между NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда и галогенидным лигандом при атоме металла соседней молекулы (структура 7) [106]. В работе [106] установлено, что в соединении **8** реализуется парное кооперативное межмолекулярное взаимодействие с образованием халькогенных и водородных связей $S\cdots Cl/H\cdots Cl$, которое стабилизирует конформацию ADC лиганда не только в твердой фазе, но и в растворе.

При введении в структуру диаминокарбенового фрагмента заместителей с акцепторами водородных связей может происходить образование внутримолекулярной водородной связи, фиксирующей диаминокарбеновый фрагмент в *амфи*-конформации, как в случае ADC комплексов палладия(II) с 4-арилзамещенным триазол-2-ильным заместителем (структура 8) [106]. Аналогичная стабилизация диаминокарбенового фрагмента в *амфи*-конформации также происходит в случае ADC комплексов других поздних переходных металлов с пиридин-2-ильным заместителем, а именно в комплексах золота [107–112] и железа [113]. Стабилизация определенной конформации также может достигаться за счет $\pi-\pi$ взаимодействия между арильными заместителями (структура 10) [88, 114], $C-H\cdots\pi$ взаимодействий (структура 11) [99] и антагонистических взаимодействий $H\cdots M$ (структура 12) [101]. В смешанолигандных диаминокарбеновых/изоцианидных комплексах **13** с арильными заместителями возможна стабилизация определенной конформации за счет образования внутримолекулярного взаимодействия π -дырка $\cdots\pi$ [115]. Эти взаимодействия также контролируют конформационную структуру ациклических диаминокарбеновых комплексов как в твердой фазе, так и в растворе. Образование водородных связей с NH-фрагментами диаминокарбенового лиганда может не только изменять конформационную стабильность, но и приводить к изомеризации координационного полиэдра [116].

Наличие в диаминокарбеновом лиганде дополнительных донорных центров может приводить к образованию *C,X*-хелатных и *X,C,X*-пинцельных комплексов, в которых зафиксированы конформации у одного или обоих атомов азота соответственно. В качестве дополнительных донорных центров *X* в *C,X*-хелатных комплексах могут выступать атомы азота, углерода (примеры *C,N*- и *C,C*-хелатных комплексов представлены в разделе 3.4), серы [117] и фосфора (репрезента-

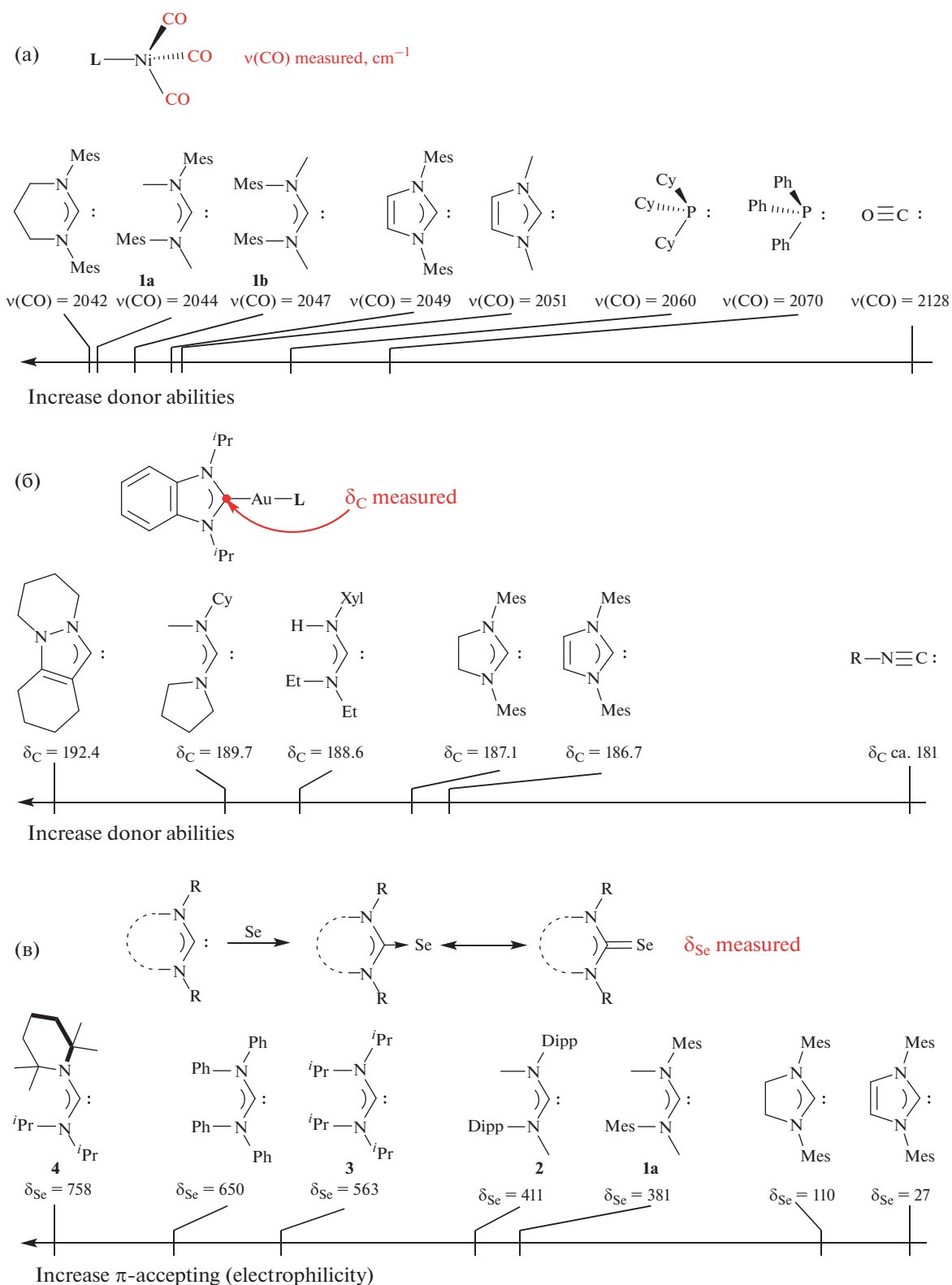


Рис. 4. Оценка электронодонорных свойств ADC лигандов и сравнение с другими лигандами: а – электронный параметр Толмана; б – δ_{C} карбенового атома углерода в смешаннолигандных ННС комплексах; в – δ_{Se} в аддуктах с селеном.

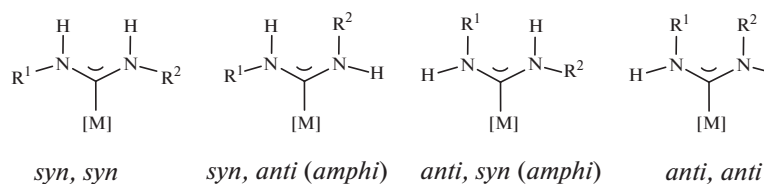


Рис. 5. Конформации ациклических диаминокарбеновых лигандов в комплексах.

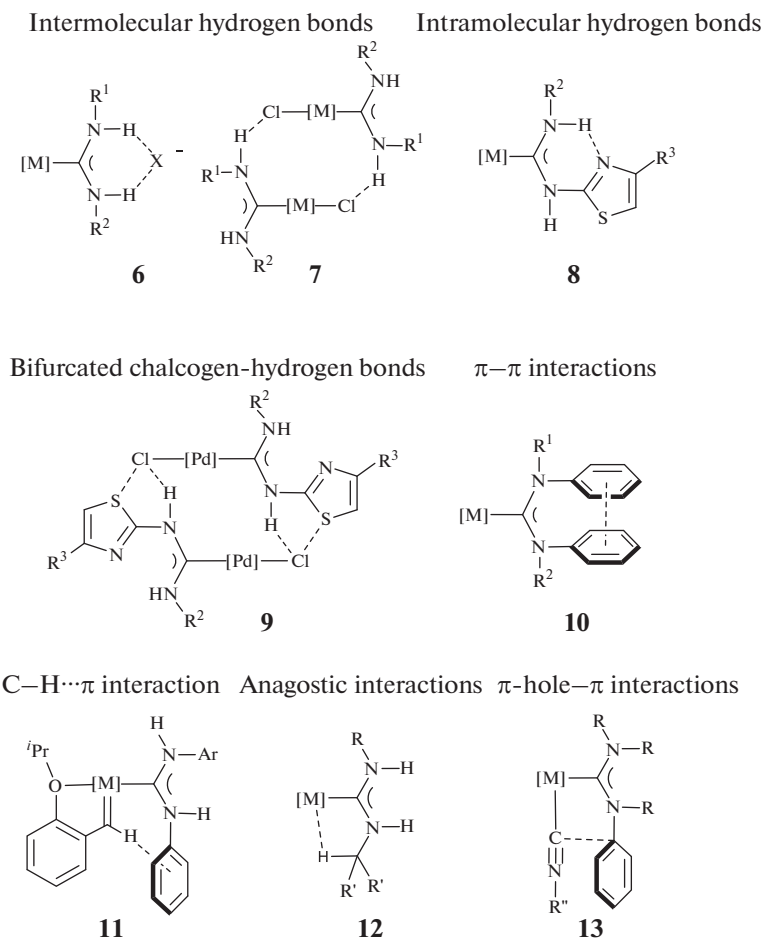


Рис. 6. Примеры нековалентных взаимодействий, участвующих в стабилизации конформерной формы ADC лиганда.

тивные примеры *C,P*-хелатов (соединения **14** и **15**) [118–120] и *P,C,P*-пинцеров (соединение **16**) [102] представлены на рис. 7а).

Принципиально важно, что конформационные переходы вызывают изменения энергии граничных σ - и p_π -орбиталей и приводят к существенным изменениям в стерических и электронных характеристиках лиганда, в частности, конформационные изомеры ADC комплексов демонстрируют разную энергию ${}^3\text{MLCT}$ -перехода, что отражается на их фотоэмиссионных свой-

ствах (репрезентативный пример представлен на рис. 7б) [121], а также проявляют различную каталитическую активность [122].

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Значимые свойства комплексов с диаминокарбеновыми лигандами, обуславливающие ка-

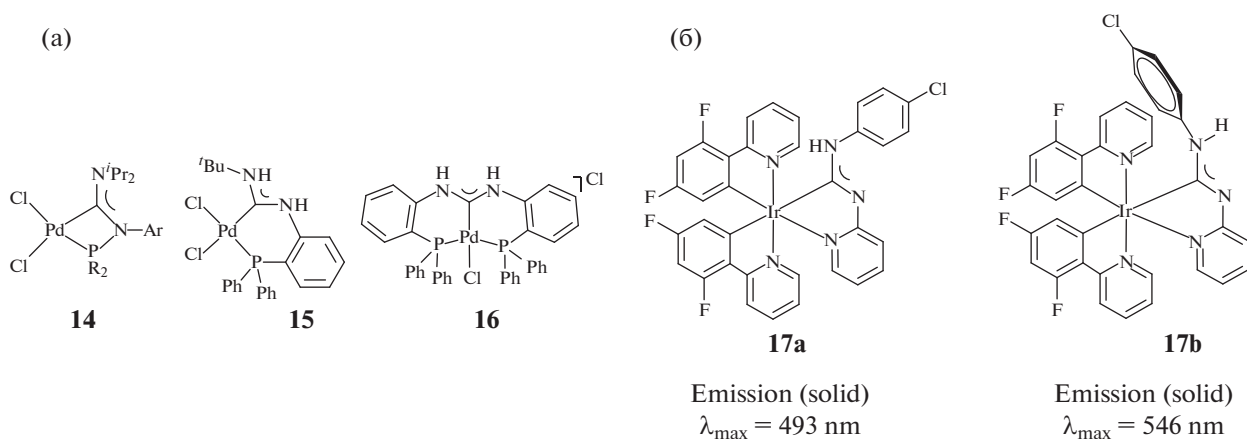


Рис. 7. *S,P*-хелатные и *P,C,P*-пинцетные комплексы с ADC лигандами (а); конформационные изомеры ADC комплекса, демонстрирующие разные фотоэмиссионные свойства (б).

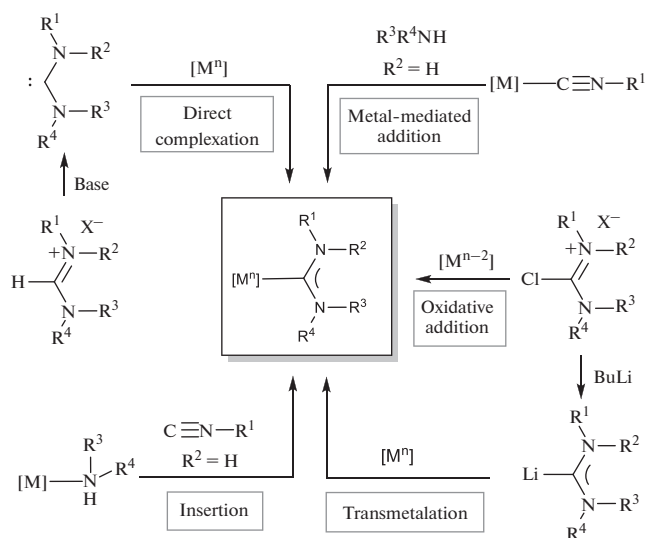


Рис. 8. Экспериментальные подходы к синтезу комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами.

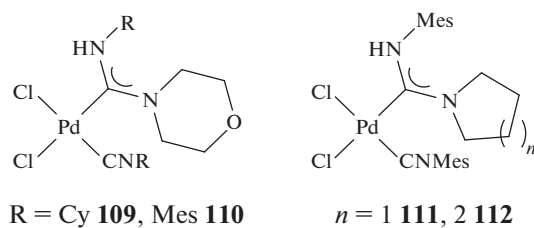


Рис. 9. Структура соединений **109–112**.

талитические, фотофизические и другие приложения, определяются характеристиками металлоцентра, а также балансом между донорными и стерическими свойствами диаминокарбенового

лиганда. Для каждой области применения требуются комплексы с лигандами, обладающими различным набором параметров (свойств). Лиганды подбирают, как правило, эмпирическим спосо-

бом, что накладывает жесткие требования к методу их синтеза. Синтетический подход должен быть модульным, позволяя осуществлять легкое введение нужных функциональных групп, универсальным, дающим возможность получать широкую гамму производных, и эффективным, гарантирующим высокий реакционный выход при низкой сложности процесса.

Предложен ряд экспериментальных подходов к синтезу комплексов с диаминокарбеновыми лигандами (рис. 8) [26–28], основные из которых – (1) депротонирование солей формамидиния с последующей координацией сгенерированного карбена к металлу (Direct complexation), (2) окислительное присоединение солей С-хлориминия к металлу (Oxidative addition), (3) литий-галогенный обмен с последующим трансметаллированием (Transmetalation), (4) металлопромотируемое нуклеофильное присоединение к изоцианидным лигандам (Metal-mediated addition) и (5) внедрение изоцианида по связи М–N (Insertion).

Метод прямой координации

Прямое комплексообразование между металлоцентром и свободным карбеном, полученным из прекурсоров *in situ*, – основной метод синтеза N-гетероциклических карбеновых комплексов [123, 124]. В качестве прекурсоров для синтеза их ациклических аналогов ([M]-ADC), как правило, используют *N,N,N',N'*-тетразамещенные формамидиниевые соли, депротонирование которых приводит к образованию свободного карбена [27, 125]. Для депротонирования *N,N,N',N'*-тетразамещенных формамидиниевых солей необходимы сильные основания, такие как LDA, KN/KO^tBu или LiN(SiMe₃)₂ [60, 67, 126]. На схеме 2 представлены репрезентативные примеры комплексов родия(I) и иридия(I), синтезированных методом прямой координации диаминокарбена, полученного из соответствующих формамидиниевых прекурсоров [87].

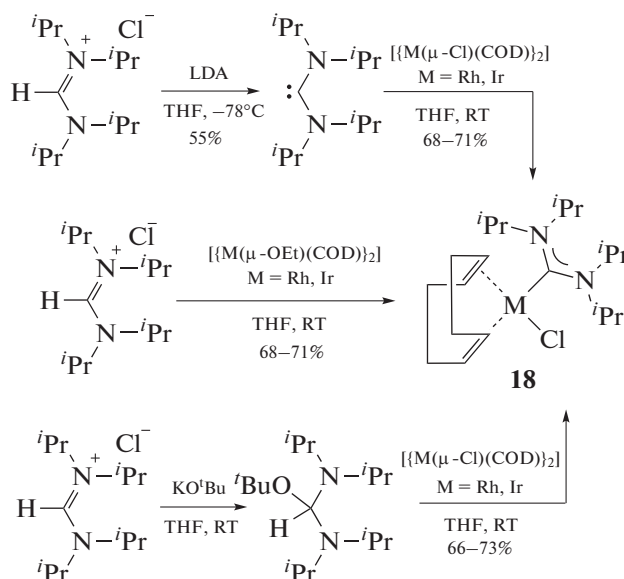


Схема 2. Репрезентативные примеры комплексов родия(I) и иридия(I), синтезированных методом прямой координации диаминокарбена.

Основной недостаток этого метода – ограниченная синтетическая доступность солей *N,N,N',N'*-тетраалкилформамидиния, получение которых сопряжено со значительными проблемами [127, 128]. Кроме того, к недостатку метода относится способность образующегося свободного карбена, если он не стабилизирован объемистыми заместителями, вступать в побочные реакции окисления, димеризации, элиминирования алкена и другие [58, 61, 119, 120, 125]. В качестве прекурсоров также могут выступать замещенные тиомочевины, образующие диаминокарбен при восстановлении, однако этот подход ограничен всего несколькими примерами [129, 130].

Метод окислительного присоединения

Реакция окислительного присоединения формамидиниевых солей может протекать только на металлоцентрах в нулевой степени окисления, и использование данного метода ограничивается всего несколькими примерами синтеза ADC комплексов палладия(II) (схема 3) [131, 132].

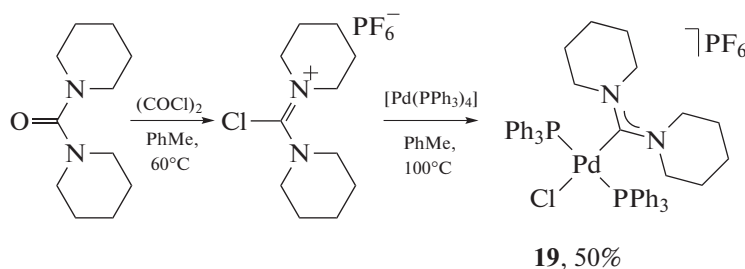


Схема 3. Реакция окислительного присоединения формамидиниевых солей, приводящая к получению ADC комплексов палладия(II).

Метод трансметаллирования

Альтернативный подход к получению ADC комплексов металлов платиновой группы основан на взаимодействии предварительно литиированных формамидиниевых солей с координационно-ненасыщенными металло-прекурсорами (схема 4) [132, 133]. Однако высокая реакционная

способность литийорганических соединений накладывает существенные ограничения на природу заместителей в диаминокарбеновых фрагментах. Поэтому, насколько нам известно, использование данного метода представлено всего несколькими примерами получения комплексов палладия(II), родия(I) и иридия(I) [132, 133].

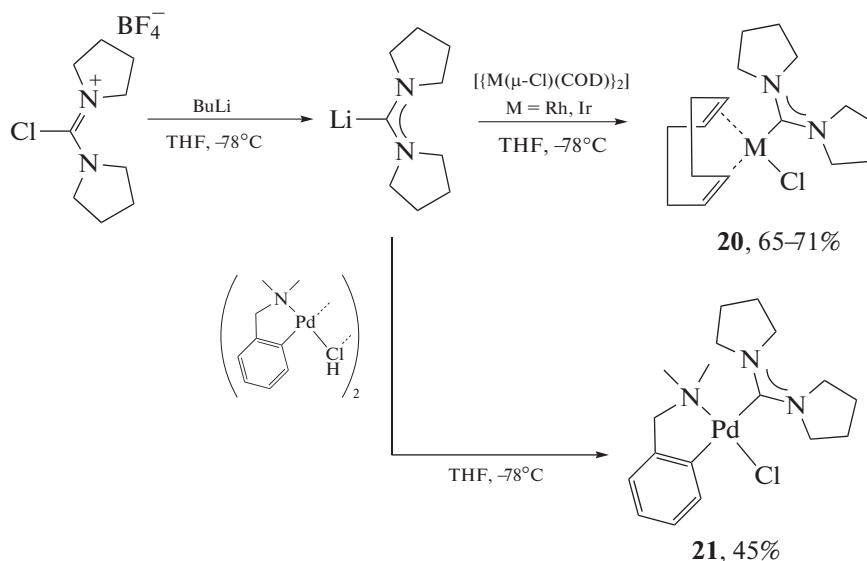


Схема 4. Подход к получению ADC комплексов путем взаимодействия литиированных формамидиниевых солей с координационно-ненасыщенными металлопрекурсорами.

Метод металлопромотируемого присоединения к изоцианидным лигандам

Металлопромотируемое сочетание изоцианидов с *N*-центрированными нуклеофилами (*NH*-нуклеофилами) является наиболее перспективным методом синтеза комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами [134, 135], так как при использовании этого метода можно удобно настраивать электронодонорные и стерические свойства диаминокарбенового лиганда путем варьирования заместителей, что достигается подбором подходящей пары изоцианид-нуклеофил. Металлопромотируемое взаимодействие изоцианидов с *NH*-нуклеофилами открыто чуть более ста лет назад профессором Санкт-Петербургского университета, в то время носившего название Императорский Петроградский университет, Л.А. Чугаевым при изучении промотируемого платиной(II) взаимодействия метилизоцианида с гидразином [136]. Благодаря своей универсальности за последние 20 лет “изоцианидный” подход

расширен на другие металлоцентры и нуклеофилы [135, 137].

В свободном состоянии изоцианидный атом углерода обладает нуклеофильным характером, поэтому в отсутствие электрофильных частиц, включая соединения переходных металлов, изоцианиды не взаимодействуют с аминами и спиртами [63]. Координация изоцианидов к металлоцентрам, находящимся в высоких степенях окисления и обедненным электронами, увеличивает частичный положительный заряд на изоцианидном атоме углерода, приводя к увеличению его электрофильности [134, 135]. Для осуществления металлопромотируемого сочетания изоцианидов с *NH*-нуклеофилами необходим металлоцентр, гарантирующий достаточную активацию изоцианида. К таким металлоцентрами относятся поздние переходные металлы в относительно высоких степенях окисления: палладий(II), платина(II), золото (I/III) и другие. Другое необходимое усло-

вие – использование сильных и умеренно-сильных нуклеофилов.

Подавляющее большинство известных в литературных источниках примеров нуклеофильного присоединения к координированным изоцианидам сводится к взаимодействию с *N*-нуклеофилами (аминами) [134, 138] и *O*-нуклеофилами (спиртами) [76, 139–144]. Эти реакции приводят к образованию “классических” монодентатных диаминокарбеновых (при атаке координированного изоцианида *N*-донорным центром) и амино(оксо)карбеновых лигандов (при атаке координированного изоцианида *O*-донорным центром). В то же время при наличии в молекуле присоединяющегося *N*-нуклеофила дополнительного *N'*-нуклеофильного центра возможно образование соединений более сложной структуры, в том числе содержащих *C,N*- и *C,C'*-хелатные диаминокарбеновые лиганды [138]. Зачастую такие комплексы обладают повышенной стабильностью по сравнению с комплексами, содержащими “классические” монодентатные *C*-координированные диаминокарбеновые лиганды.

Важно отметить, что наше рассмотрение не будет сосредоточено на энциклопедическом перечислении имеющихся данных. Вместо этого мы будем стремиться проанализировать основные движущие силы образования соединений того или иного типа, которые, несомненно, будут способствовать и стимулировать дальнейшую исследовательскую деятельность в этой области. Последовательность раздела основана на типе нуклеофила, а именно на количестве *N*-центрированных нуклеофильных центров и их взаимном расположении.

Присоединение монофункциональных *NH*-нуклеофилов. Взаимодействие изоцианидных комплексов *cis*-[MCl₂(CNR)₂] (M = Pd, Pt) с различными монофункциональными *NH*-нуклеофилами, такими как алифатические [101, 145–151] и ароматические амины [140, 152–154], включая производные аминокислот [100], как правило, протекает только по одному изоцианидному лиганду и приводит к комплексам с одним ациклическим диаминокарбеновым и одним изоцианидным лигандами. Репрезентативные примеры таких реакций приведены на схеме 5. Взаимодействие обычно протекает в мягких условиях с хорошими скоростями и высокими выходами. Использование хиральных изоцианидов или нуклеофилов позволяет синтезировать оптически активные диаминокарбеновые комплексы [100], перспективные для использования в качестве катализаторов в асимметрическом синтезе [26, 27].

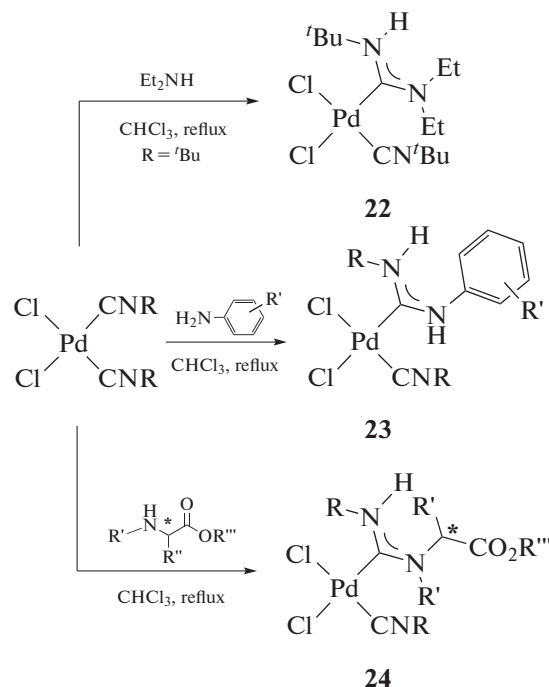


Схема 5. Примеры взаимодействия изоцианидных комплексов *cis*-[MCl₂(CNR)₂] (M = Pd, Pt) с монофункциональными *NH*-нуклеофилами, приводящие к получению моно-ADC комплексов.

Эмпирическим показателем электрофильного характера изоцианидного лиганда в его металлокомплексах является силовая постоянная колебания связи CN, которая коррелирует с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода (чем выше силовая постоянная, тем больше положительный заряд). В обзорной работе [134] на основании анализа экспериментальных данных сделан вывод, что атаке должен подвергаться комплекс, в котором $\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{коорд}} - \nu(\text{CN})_{\text{свободн}} \geq 40 \text{ см}^{-1}$. По данным ИК-спектроскопии, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в *cis*-[MCl₂(CNR)₂] больше, чем в свободных изоцианидах, на 90–115 см⁻¹, что указывает на произошедшее при координации значительное повышение электрофильности изоцианидного атома углерода и, таким образом, косвенно свидетельствует о существенном возрастании реакционной способности по отношению к нуклеофилам. Высокая электрофильная активация изоцианидов объясняет способность комплексов *cis*-[MCl₂(CNR)₂] реагировать с разными по своей основности нуклеофилами.

Отсутствие реакции по второму изоцианидному лиганду в *cis*-[MCl₂(CNR)₂] (M = Pd, Pt) при использовании избытка амина связано с тем, что образующийся диаминокарбеновый лиганд – более сильный донор, чем изоцианидный [148] и поэтому дезактивирует изоцианидный лиганд в реакциях нуклеофильного присоединения. Нуклеофильная атака обоих изоцианидных лигандов в реакции с монофункциональными нуклеофилами

реализуется только сильными нуклеофилами, например, алифатическими [155–157] или циклоалифатическими аминами [158], и/или при активации изоцианидов электронакцепторными заместителями (схема 6) [159]. В зависимости от природы заместителя в изоцианиде взаимодействие *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] с аминами может приводить как к монокарбеновым (**25**), так и к *bis*-карбеновым комплексам (**26**). Взаимодействие комплексов с ароматическими изоцианидами реализуется одновременно по обоим изоцианидным лигандам, в то время как при использовании менее активного в реакциях с нуклеофилами *трет*-бутилизоцианидного комплекса реакция протекает только по одному из них [158].

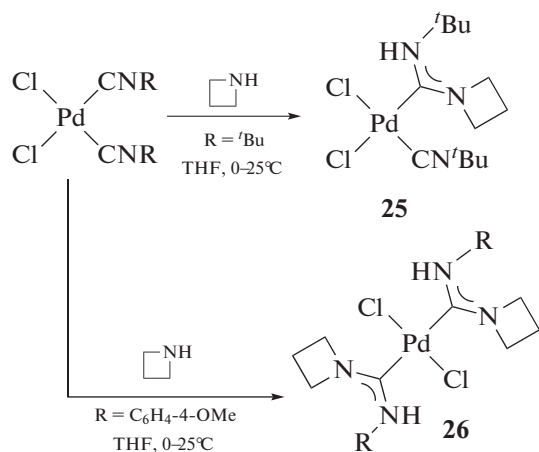


Схема 6. Пример нуклеофильной атаки на оба изоцианидных лиганда, приводящей к генерации *bis*-карбеновых производных.

Взаимодействие *транс*-[PtI₂(CNAr)₂] с первичными и вторичными аминами протекает по обоим изоцианидным лигандам и приводит к *bis*-карбеновым комплексам **27–29**. В зависимости от условий реакции и природы амина нуклеофильное присоединение может сопровождаться дальнейшей реакцией *орто*-металлирования арильного фрагмента с образованием *C,C*-хелатных диаминокарбеновых комплексов платины(II) и платины(IV) (схема 7) [155–157, 160]. В частности, при проведении реакции с первичными аминами процесс сопровождается стадией *орто*-металлирования арильного фрагмента одного из образованных ADC лигандов и приводит к соединению платины(II) **28**. Дважды циклометаллированный комплекс платины(IV) **29** может быть синтезирован при проведении реакции *транс*-[PtI₂(CNAr)₂] с избытком первичного амина в хлороформе, последний выступает не только растворителем, но и окислителем, восстанавливаясь до дихлорметана.

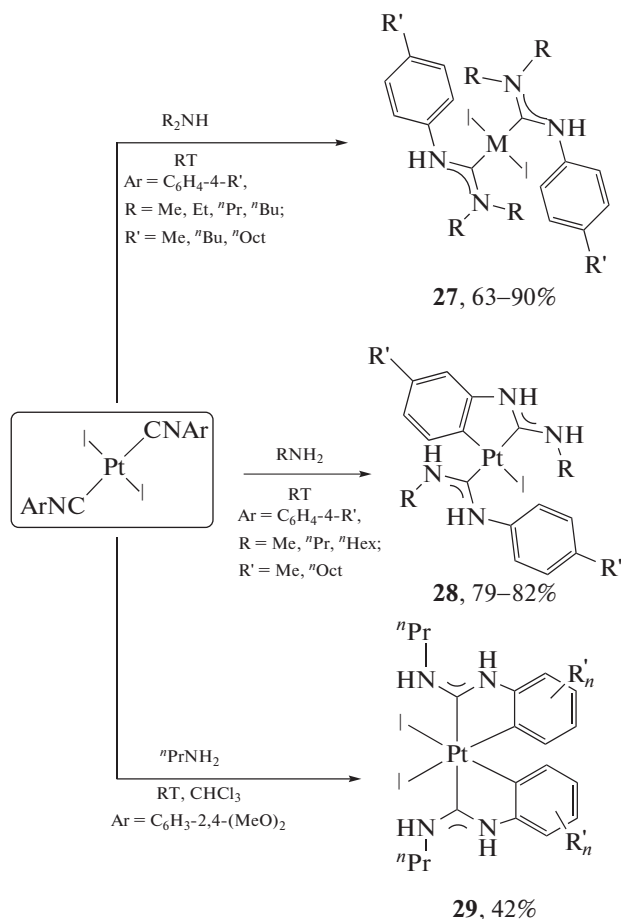


Схема 7. Взаимодействие *транс*-[PtI₂(CNAr)₂] с аминами, проводящее к получению *bis*-карбеновых производных **27–29**; последующее *орто*-металлирование арильного фрагмента с образованием *C,C*-хелатных диаминокарбеновых комплексов.

Взаимодействие *N*-изоцианодиалкиламинов в координационной сфере палладия(II) и платины(II) с аминами протекает в мягких условиях, приводя к получению *bis*-диаминокарбеновых комплексов **30** с хорошим препаративным выходом (схема 8) [159]. Следует отметить, что использование *N*-изоцианодиалкиламинов имеет хорошие перспективы для получения новых диаминокарбеновых комплексов ввиду их высокой реакционной способности [159, 161–164].

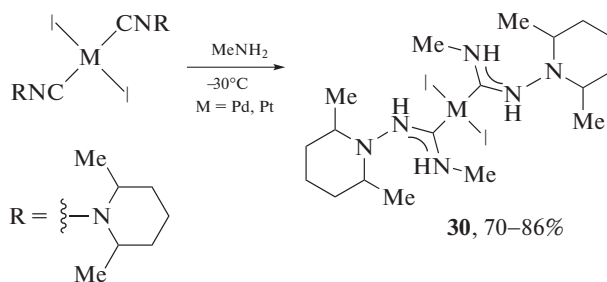


Схема 8. Взаимодействие *N*-изоцианодиалкиламинов в координационной сфере палладия(II) и платины(II).

Гомолептические *тетракис*(ациклические диаминокарбеновые комплексы) палладия(II) и платины(II) **31** могут быть синтезированы взаимодействием тетрахлорпалладата/тетрахлорплатината калия с метилизоцианидом и метилами-

ном (схема 9) [165–167]. Несмотря на кажущуюся простоту метода, известные в настоящее время примеры ограничены соединениями с метильными заместителями, поэтому синтетический потенциал метода оценить затруднительно.

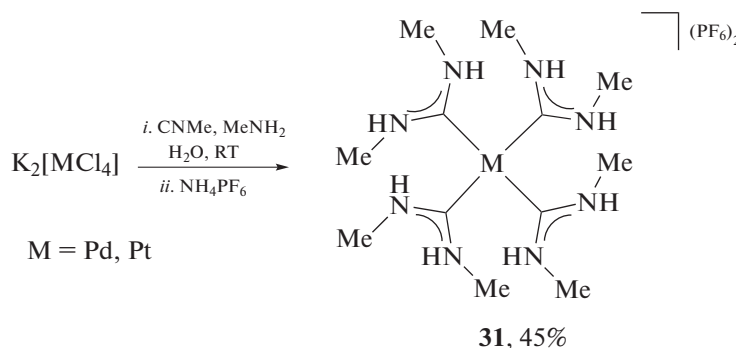


Схема 9. Гомолептические *тетракис*-ADC комплексы палладия(II) и платины(II).

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) с аминами, как и следовало ожидать, приводит к образованию монодентатных ациклических диаминокарбеновых комплексов (репрезентативные примеры приведены на схеме 10) [33, 43, 47, 168, 169].

Благодаря высокой электрофильной активации изоцианидов указанными металлоцентрами, реакции, как правило, протекают в мягких условиях и приводят к широкому спектру ациклических диаминокарбеновых комплексов с хорошим препаративным выходом.

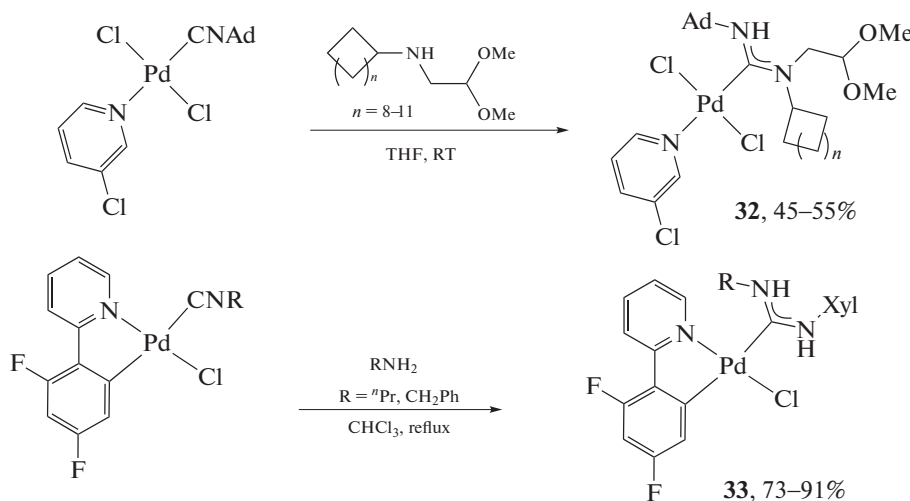


Схема 10. Примеры взаимодействия моноизоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) с аминами.

Метилизоцианидные лиганды в циклопентадиенильных комплексах рутения(II) присоединяют метиламин и диметиламин с образованием ациклических диаминокарбеновых лигандов (схема 11) [170]. При проведении реакции при низкой температуре образующиеся монокарбеновые комплексы **34** могут быть выделены с хорошим препаративным выходом; при проведении реакции при более высокой температуре в большом избытке амина происходит образование *бис*-карбеновых комплексов, однако последние нестабиль-

ны в отсутствие избытка амина и при стоянии образуют монокарбеновые соединения **34** [28, 170].

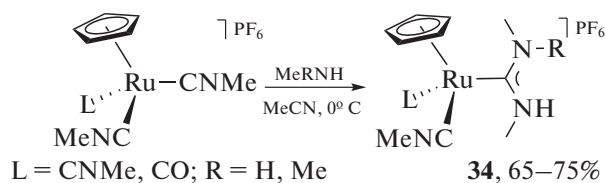


Схема 11. Взаимодействие метилизоцианидных лигандов в циклопентадиенильных комплексах рутения(II) с аминами.

Порфириновые комплексы иридия(III) с аксиальными изоцианидными лигандами вступают в сочетание с аминами с образованием соответствующих ADC комплексов (схема 12а) [171]. При стехиометрическом соотношении реагентов реакция протекает только по одному изоцианидному лиганду и приводит к соединению **35** с хорошим препаративным выходом. Авторы отмечают, что превращение второго изоцианидного лиганда возможно в присутствии десятикратного избытка

амин, однако образовавшийся *бис*-ADC комплекс был зафиксирован только в растворе и не был выделен в чистом виде. ADC производные порфириновых комплексов родия(III) **36** могут быть получены в результате кипячения соответствующих *бис*-изоцианидных комплексов в метаноле [172]. Аксиально расположенный изоцианидный лиганд в комплексе иридия(III) с тетрадентатным пиридин-карбоксамидным лигандом реагирует с амином схожим образом (схема 12б) [173].

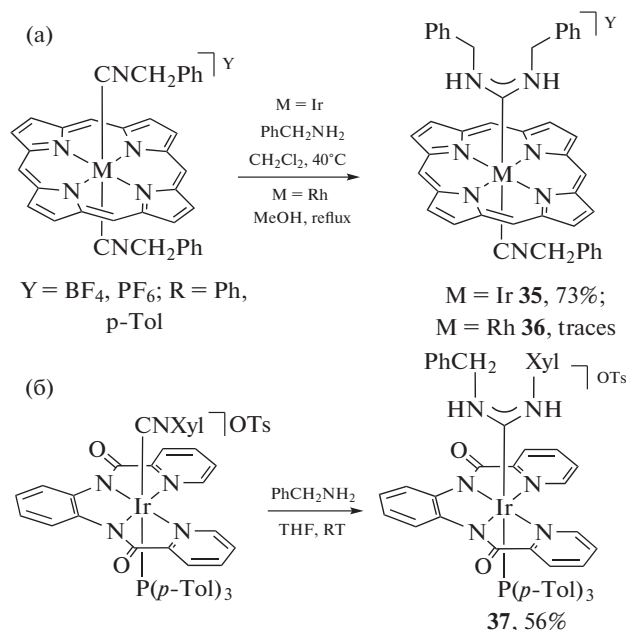


Схема 12. Взаимодействие порфириновых (а) и пиридин-карбоксамидных (б) комплексов иридия(III), содержащими аксиальные изоцианидные лиганды, с аминами.

Вследствие влияния циклометаллирующих σ-донорных лигандов иридий(III) в составе *бис*-циклометаллированных комплексов является слабым электрофильным активатором изоцианидов ($\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{изоцианидного лиганда}} - \nu(\text{CN})_{\text{некоординированного изоцианида}} = 4\text{--}32 \text{ см}^{-1}$ [174–177]), поэтому в реакции нуклеофильного присоединения вступают только изоцианидные лиганды, активированные акцепторными заместителями. Взаимодействие *бис*-изоцианидных комплексов **38** с аммиаком приводит к количественному образованию *бис*(диаминокарбеновых) комплексов **40** (схема 13) [178]. При этом присоединение аммиака к первому и второму изоцианидным лигандам в **38** происходит со схожими скоростями, что уже на начальном этапе приводит к образованию неразделимой смеси со-

единений **39** и **40** и делает невозможным получение чистых комплексов **39** по этой реакции. Интересно отметить, что дальнейшее выдерживание соединений **40** в атмосфере аммиака приводит к фрагментации одного из диаминокарбеновых лигандов с образованием цианидного комплекса (схема 13, соединение **41**).

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов иридия(III) **42** с избытком газообразного аммиака приводит к образованию диаминокарбеновых комплексов **43** (схема 14) [39]. В то же время при использовании в качестве нуклеофилов первичных и вторичных алифатических аминов реакция нуклеофильного присоединения сопровождается металлизацией ароматического заместителя с образованием *C,N*-хелатных диаминокарбеновых комплексов **44** [41].

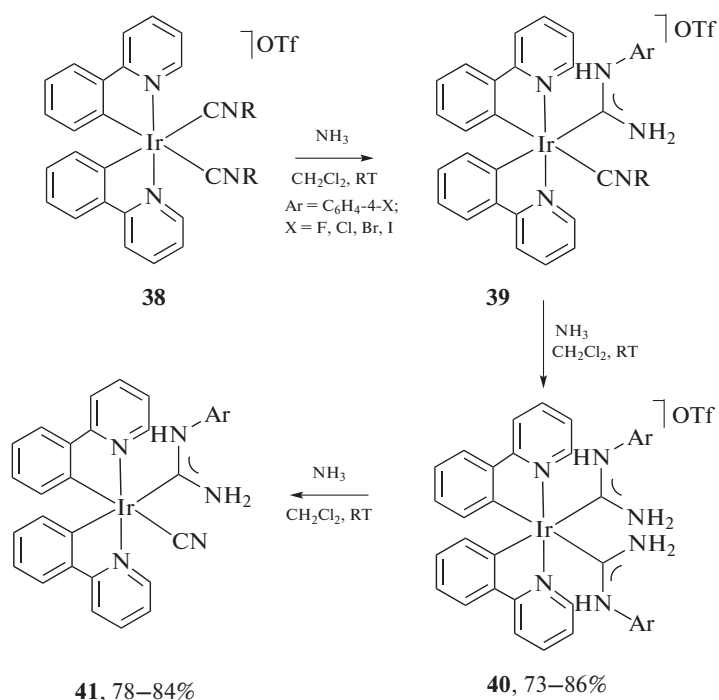


Схема 13. Взаимодействие циклометаллированных комплексов иридия(III), содержащих изоцианидные лиганды, с аминами.

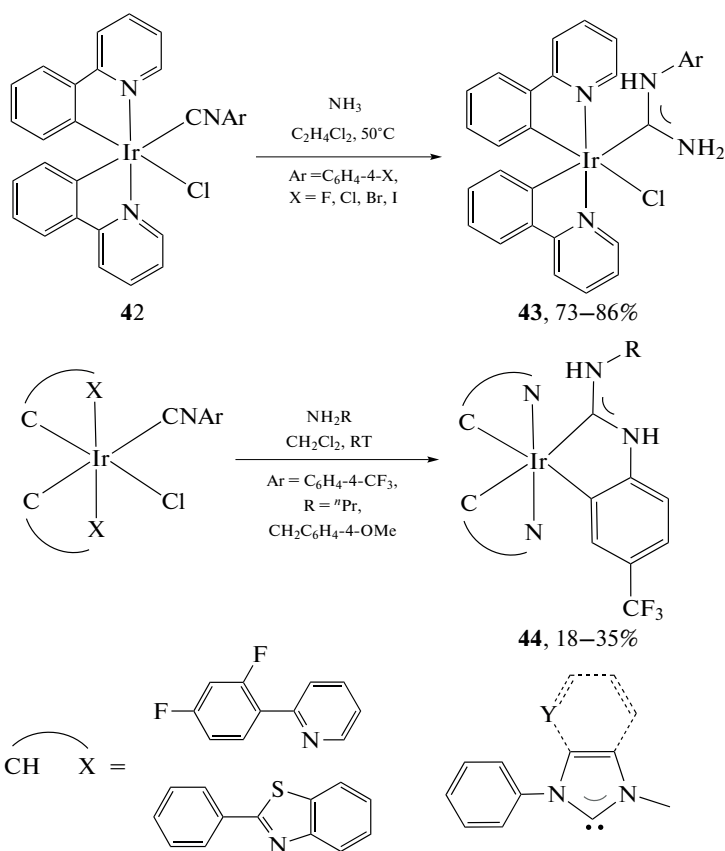


Схема 14. Взаимодействие моноизоцианидных комплексов иридия(III) 42 с аммиаком и аминами.

Экспериментальные кинетические исследования [140, 143, 179–183] и квантово-химические

расчеты [184–186] указывают на то, что реакция, приводящая к образованию ациклических диа-

минокарбеновых лигандов в результате атаки *NH*-нуклеофилов на координированные изоцианиды имеет общий второй порядок [179–181], т.е. образование ассоциата происходит на стадии, определяющей скорость реакции. Небольшое увеличение энтальпии и уменьшение энтропии активации реакции ($\Delta H = 9.4 \pm 0.1$ ккал/моль, $\Delta S = -35.1 \pm 1.7$ ккал/моль для реакции *cis*-[PdCl₂(CNPh)(PPh₃)] с *para*-толуидином) также указывают на протекание реакции через образование ассоциата [140]. На лимитирующей стадии скорость реакции должна зависеть от природы заместителей как в изоцианидном лиганде, так и в атакующем нуклеофиле: введение электроноакцепторных заместителей в молекулу изоцианида и/или электронодонорных заместителей в молекулу нуклеофила должно приводить к увеличению скорости реакции, что и наблюдается экспериментально [181]. Увеличение полярности растворителя замедляет скорость реакции, что, вероятно, связано с большей стабилизацией атакующего амина по сравнению с ведущим к ассоциату переходным состоянием в полярных растворителях, по всей видимости, за счет образования водородных связей [183].

По данным теоретических исследований методом теории функционала плотности, механизм сочетания CNXyl-лиганда в комплексе *cis*-

[PtCl₂(CNXyl)(CNMe)] с различными *NH*-нуклеофилами (HNMe₂, HN=CPh₂, H₂N–N=CPh₂) является ступенчатым процессом ассоциативного типа и включает присоединение нуклеофила к изоцианидному атому углерода, депротонирование полученного промежуточного соединения **45** (например, второй молекулой нуклеофила или другим основанием из реакционной смеси) и протонирование атома азота изоцианида с образованием продукта реакции **46** (схема 15) [184]. Нуклеофильное присоединение является лимитирующей стадией всего процесса. По данным квантово-химических расчетов, выполненных для разных типов нуклеофилов (HNMe₂, HN=CPh₂, H₂N–N=CPh₂), общая энергия активации почти не зависит от природы нуклеофила и составляет 19.8–22.4 ккал/моль [184]. Перенос протона при переходе от интермедиата **45** к соединению **46** может происходить ступенчато или согласованно. По данным квантово-химических расчетов изученных нуклеофилов (HNMe₂, HN=CPh₂, H₂N–N=CPh₂), перенос протона реализуется как ступенчатый процесс, в то время как согласованный перенос протона (как через четырехцентровое переходное состояние, так и через шестичленное переходное состояние с участием дополнительной молекулы нуклеофила) термодинамически менее выгоден.

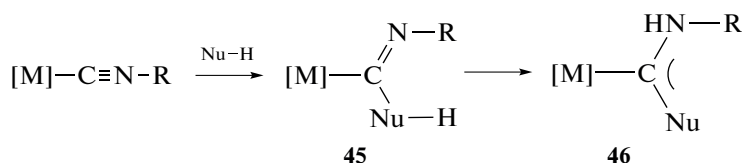


Схема 15. Ступенчатый механизм сочетания CNXyl-лиганда в комплексе *cis*-[PtCl₂(CNXyl)(CNMe)] с различными *NH*-нуклеофилами.

Следует отметить, что использование β-аминофункционализованных изоцианидов, претерпевающих самопроизвольную циклизацию при координации к металлоцентрам [164, 187],

служит надежным методом синтеза комплексов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами (схема 16) [3].

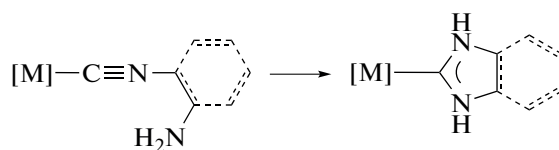


Схема 16. Самопроизвольная циклизация β-аминофункционализованных изоцианидов.

Присоединение *N,N'*-полинуклеофилов. При наличии в молекуле присоединяющегося *N*-нуклеофила дополнительного *N'*-нуклеофильного центра возможно образование соединений более

сложной структуры, в том числе с *C,N*- и *C,C'*-хелатными диаминокарбеновыми лигандами. Примеры сочетания *N,N'*-полинуклеофилов с изоцианидными лигандами в комплексах палладия(II)

детально проанализированы в обзоре [138], поэтому ниже приведены только общие закономерности, характерные для всех металлов платиновой группы.

Взаимодействие *N,N'*-полинуклофилов с изоцианидными комплексами логичнее всего систематизировать, опираясь на взаимное расположение нуклеофильных центров. Для *N,N'*-полинуклофилов со смежными нуклеофильными центрами, обладающих одинаковой (гидразин, *N,N'*-диметилгидразин) или близкой нуклеофильностью атомов азота (*N*-моноалкилзамещенные гидразины), наиболее характерны реакции с *цис-бис*-изоцианидными или тетракис-изоцианидными комплексами,

приводящие к образованию *C,C'*-хелатного *бис*-диаминокарбенового комплекса. Поскольку впервые такие соединения описаны профессором Л.А. Чугаевым [136], впоследствии они стали носить название комплексы “чугаевского типа” [188, 189]. Взаимодействие сгенерированного *in situ* тетракис(метилизоцианидного) комплекса платины(II) с гидразином приводит к образованию красного соединения **47** (красная соль Чугаева, схема 17), которое при действии раствора соляной кислоты переходит в желтый комплекс **48** (желтая соль Чугаева). Комплекс **48** может быть обратно превращен в **47** взаимодействием с метилизоцианидом [188].

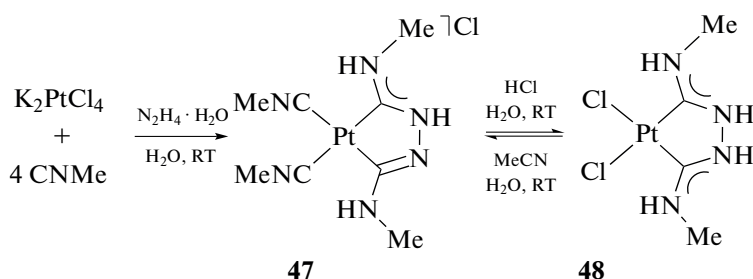


Схема 17. Взаимодействие сгенерированного *in situ* тетракис(метилизоцианидного) комплекса платины(II) с гидразином.

Позднее в научных группах Балча (A. Balch) [73, 166, 188, 190–194], Слотера (L.M. Slaughter) [32, 195–198] и Титца (T.S. Teets) [40, 199] установлено, что реакция носит общий характер и синтетическая процедура может быть расширена на другие изоцианиды, замещенные гидразины и металлоцентры палладий(II) [32, 188, 193, 195, 198], иридий(III) [40, 199], золото(III) [200] и железо(II) [73, 79]. Легкость образования *C,C'*-хелатного продукта при использовании гидразина и монозамещенных гидразинов можно объяснить сочетанием нескольких сонаправленных факторов, а именно: 1) нуклеофильность гидразина выше, чем аминов и аммиака, что связано с α -эффектом [201, 202]; 2) сочетание второй изоцианидной группы происходит как внутримолекулярный процесс, что облегчает реакцию; 3) положительный заряд комплексного иона способствует нуклеофильной атаке на изоцианидный лиганд [203].

Производные гидразина с сильно пониженной нуклеофильностью одного из реакционных центров (гидразоны [34, 204–207], гидразиды карбоновых и сульфоновых кислот [29, 37, 208], *N*-Вос-гидразин [209], 4-нитрофенилгидразин [210, 211], *N,N*-дифенилгидразин [212], индазолы [213]) реа-

гируют преимущественно с образованием продуктов моноприсоединения (схема 18). Несмотря на наличие двух нуклеофильных центров, активным является только один из них, тогда как второй центр дезактивирован структурным фрагментом или снижающим его нуклеофильность электроноакцепторным заместителем. Отдельно следует отметить, что присоединение индазола [213] к координированному изоцианиду является одним из малочисленных примеров [117, 213], когда *NH*-нуклеофильный центр включен в ароматическую систему. Соединения **53** имеют структуру, аналогичную ариламинокрбеновым комплексам [96], при этом стабилизация диаминокарбена происходит за счет частичного нарушения ароматической системы гетероарильного фрагмента [213].

Взаимодействие моноизоцианидных комплексов с производными гидразина, как и следовало ожидать, приводит к образованию монодентатных ациклических диаминокарбеновых комплексов, например, взаимодействие изоцианидных комплексов платины(II) с гидразином (схема 19а) [214] и изоцианидного комплекса родия(III) с *N*-Вос-гидразином (схема 19б) [209].

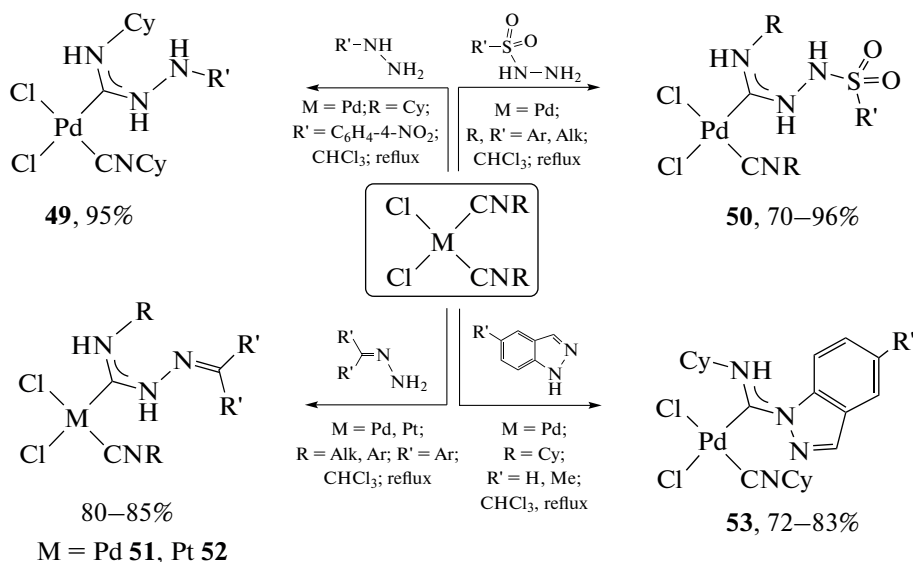


Схема 18. Нуклеофильная атака изоцианидов, координированных к металлоцентрам палладий(II) и платина(II), производными гидразина.

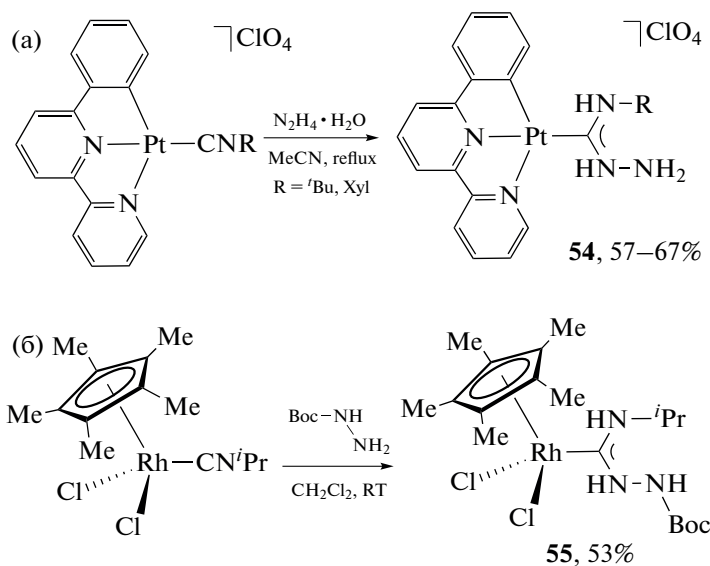


Схема 19. Взаимодействие моноизоцианидных комплексов платины(II) (а) и родия(III) (б) с производными гидразина.

Симметричные и несимметричные $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ полинуклеофилы – 2-аминоазагетероциклы [38, 115, 215–221], 3-иминизоиндолин-1-оны [35, 222, 223], изоиндолин-1,3-диимины [224], 1*H*-пиррол-2,5-диимины [36, 225, 226], амидины [116, 227] и *N,N'*-дифенилгуанидин [228] – присоединяются к изоцианидным лигандам в *цис*- $[\text{MCl}_2(\text{CNR})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) только одним из своих нуклеофильных центров, тогда как вторым нуклеофильным атомом азота координируются к металлоцентру, образуя *C,N*-хелатный диаминокар-

бенновый лиганд (схема 20). Общей закономерностью реакций *цис*- $[\text{MCl}_2(\text{CNR})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) с указанными $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ полинуклеофилами является протекание взаимодействия в два этапа. Сначала происходит координация одного *N*-донорного центра к металлоцентру, как правило, путем замещения галогенидного лиганда, а затем протекает внутримолекулярная нуклеофильная атака другим нуклеофильным центром *N*-координированного полинуклеофила по тройной связи *CN* изоцианида.

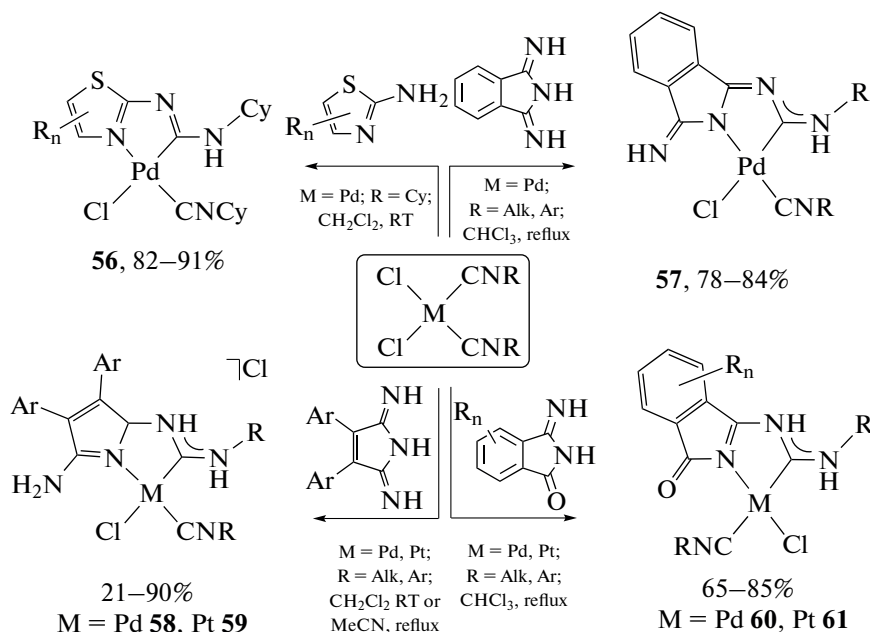


Схема 20. Сочетание симметричных и несимметричных полинуклеофилов $N=C-N$ с изоцианидами в комплексах $cis-[MCl_2(CNR)_2]$ ($M = Pd, Pt$).

Сочетание несимметричных $N=C-N$ полинуклеофилов, таких как N,N' -дифенилгуанидин [228] и N -фенилбензамидин [227], приводит к образованию региоизомерных диаминокарбеновых комплексов (схема 21). В растворе N,N' -дифенилгуанидин и N -фенилбензамидин суще-

ствуют в таутомерном равновесии, которое представляет собой внутримолекулярный процесс переноса протона между N -центрами; вследствие такого таутомерного равновесия N -донорные центры сходны по своей нуклеофильности.

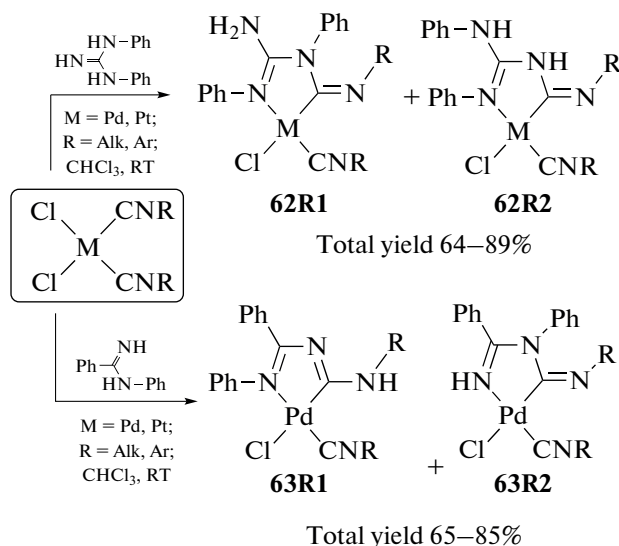


Схема 21. Сочетание N,N' -дифенилгуанидина и N -фенилбензамидина с изоцианидами в комплексах палладия(II) и платины(II), приводящее к образованию региоизомерных диаминокарбеновых комплексов.

Координация N,N' -дифенилгуанидина к металлоцентру, протекающая на начальном этапе реакции с замещением хлоридного лиганда, во

всех случаях происходит фрагментом $PhN=C$ [228]. Последующая стадия нуклеофильного сочетания протекает внутримолекулярно при атаке

атома углерода координированного изоцианида одним из двух оставшихся донорных центров – NPh (региоизомер **62R1**) или NH_2 (региоизомер **62R2**), что приводит к образованию региоизомерных *C,N*-хелатных диаминокарбеновых комплексов **62** (схема 21). Региоизомерный состав полностью определяется характером заместителя в изоцианидном лиганде; варьирование растворителя и/или условий не приводит к изменению изомер-

ного состава реакционной смеси. Кроме того, для обоих металлоцентров сочетание приводит к одинаковым по составу региоизомерным смесям. Вовлечение в реакцию арилизоцианидов приводит преимущественно к образованию региоизомера **62R1**, в то время как использование комплексов с алкилизоцианидами повышает долю региоизомера **62R2**.

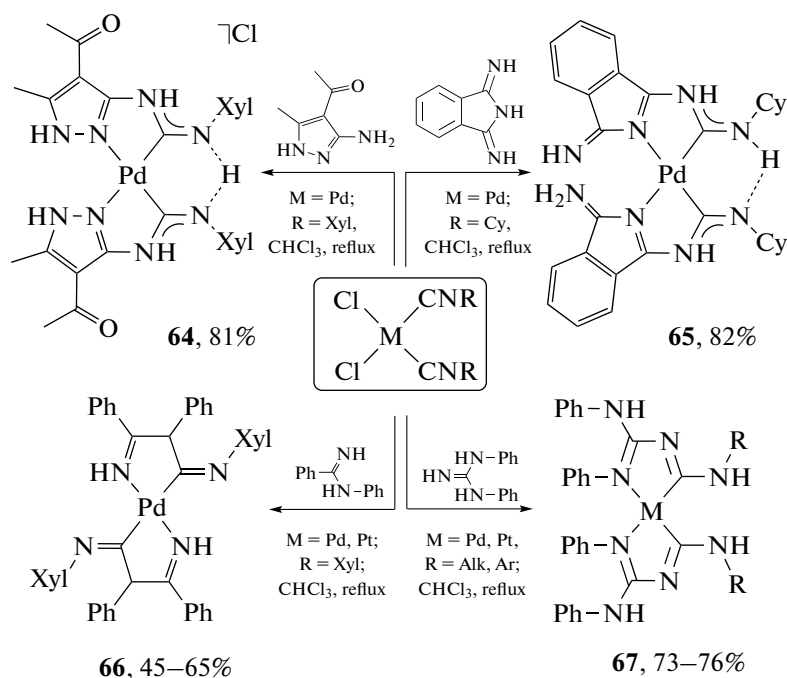


Схема 22. Образование бис-диаминакарбеновых комплексов из бис-изоцианидных комплексов *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{CNR})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$).

В случае *N*-фенилбензамидина региоизомерный состав также определяется характером заместителя в изоцианидном лиганде [227]. При использовании ароматического изоцианида ($\text{R} = \text{Xyl}$) *N*-фенилбензамидин координируется к металлоцентру центром $\text{HN}=\text{C}$, а нуклеофильная атака осуществляется за счет центра NPh амидина (**63R1**). Если заместителем является *трет*-бутильная группа ($\text{R} = t\text{-Bu}$), наблюдается обратная ситуация: координация амидина происходит центром NPh , а присоединение к изоцианиду – нуклеофильным центром $\text{HN}=\text{C}$ (**63R2**). При использовании циклогексилизоцианида ($\text{R} = \text{Cy}$) наблюдается образование обоих региоизомеров (**63R1** и **63R2**).

Внутримолекулярный характер присоединения $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ полинуклеофилов не только ускоряет реакцию, но и делает возможным образование бис-диаминакарбеновых комплексов из бис-изоцианидных комплексов *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{CNR})_2]$ ($\text{M} =$

Pd, Pt) при проведении реакции в избытке нуклеофила и/или при более жестких условиях (схема 22) [216, 224, 227, 228]. Бис-диаминакарбены **66** и **67** также могут быть получены при взаимодействии комплексов **62** и **63** с дополнительным количеством соответствующего нуклеофила [227, 228].

Диаминакарбеновые комплексы палладия(II) и платины(II) **68**, образующиеся в результате реакции нуклеофильного сочетания арилизоцианидов в *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{CNAr})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) с α -аминоазетероциклами, могут реагировать со второй молекулой изоцианидного комплекса *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{CNAr})_2]$ с образованием биядерных диаминакарбеновых комплексов **69** (схема 23, детально реакционная способность ациклических диаминакарбенов в комплексах переходных металлов описана в обзоре [28]) [38, 115, 215–217, 219–221, 229].

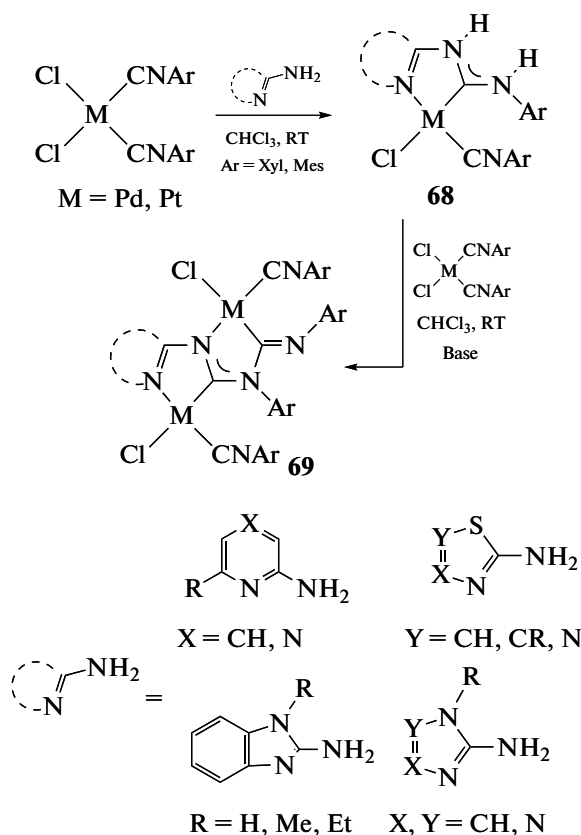


Схема 23. Взаимодействие диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II) с исходным изоцианидным комплексом *cis*-[MCl₂(CNAr)₂], приводящее к биядерным диаминокарбеновым производным.

Синтез комплекса палладия(II) **72** с диаминокарбеновым лигандом *C,N,C*-пинцера типа также можно считать одним из примеров присоединения NCN-нуклеофилов (схема 24) [230]. Соединение **70**, содержащее монодентатный лиганд с фрагментом мочевины, в основных усло-

виях дважды аннелируется приводя к **72**. Механизм превращения заключается в депротонировании основанием одного из кислых (NH) атомов водорода фрагмента мочевины и замещении иодидного лиганда с образованием интермедиата **71**. В условиях реакции интермедиат **71** самопроизвольно циклизуется путем внутримолекулярного нуклеофильного присоединения второй N-донорной группы мочевины к координированному изоцианиду.

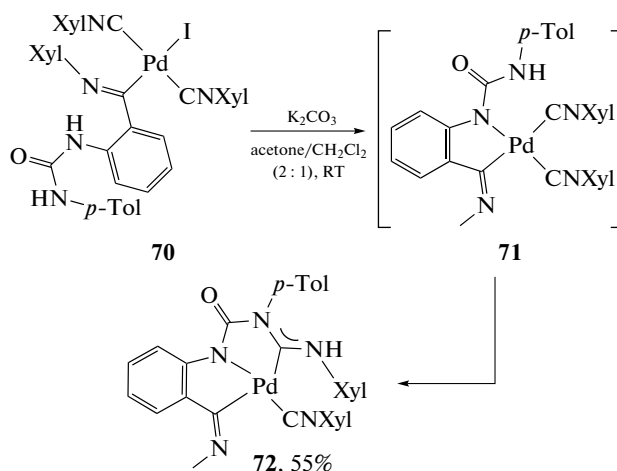


Схема 24. Синтез комплекса палладия(II) с диаминокарбеновым лигандом *C,N,C*-пинцера типа.

Взаимодействие изоцианидных комплексов иридия(III) с α -аминоазагетероциклами также приводит к образованию соединений **73** с *C,N*-хелатным диаминокарбеновым лигандом, однако в случае указанного металлоцентра необходимо дополнительное использование солей серебра для предварительного удаления галогенидных лигандов вследствие высокой кинетической инертности металлоцентра иридий(III) в реакциях лигандного обмена (схема 25) [121].

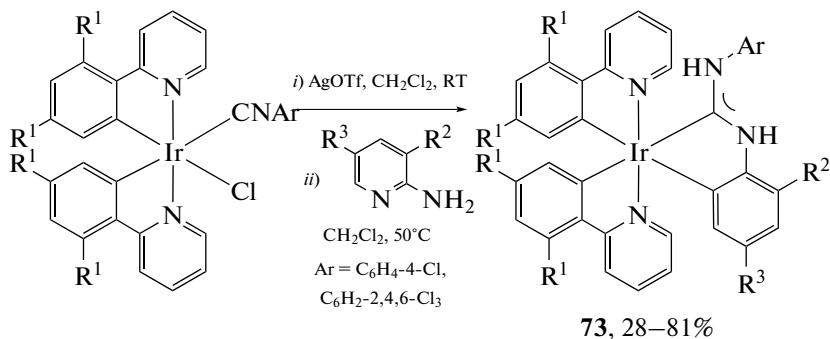


Схема 25. Взаимодействие изоцианидных комплексов иридия(III) с α -аминоазагетероциклами.

В молекулах 1,2- и 1,3-диаминов нуклеофильные центры расположены у различных атомов углерода. При разделении нуклеофильных центров атомами углерода, с одной стороны, уменьшает их взаимное влияние друг на друга, а с другой —

структура становится более гибкой, что делает возможным образование комплексов с *C,N*- или *C,C'*-хелатными диаминокарбеновыми лигандами при взаимодействии этих нуклеофилов с изоцианидными комплексами металлов платиновой

группы. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия(II) *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] и *o*-фенилендиаминов в зависимости от стехиометрии исходных веществ и условий реакции может приводить к соединениям трех типов (схема 26). Во всех случаях во взаимодействие вступают обе аминогруппы и продукт включает хелатный диа-

минокарбеновый лиганд [103]. На основе кинетических исследований в работе [154] установлено, что при взаимодействии комплексов *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] с *o*-фенилендиаминами на первой стадии происходит обратимое замещение хлоридного лиганда, затем внутримолекулярно нуклеофильное присоединение.

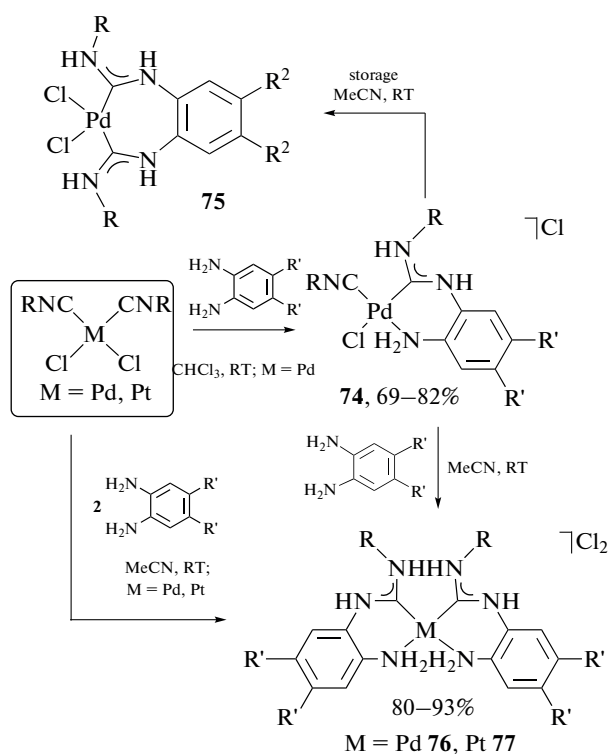


Схема 26. Взаимодействие изоцианидных комплексов *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] с *орто*-фенилендиаминами.

Благодаря внутримолекулярному характеру сочетания 1,2-диаминов с координированными изоцианидами процесс сочетания происходит даже в случае смешанных диаминокарбен/изоцианидных комплексов, которые, как правило, не реагируют с монофункциональными нуклеофилами. *Бис*-диаминокарбены **76** могут быть полу-

чены взаимодействием **74** с дополнительным количеством соответствующего *o*-фенилендиамина (схема 26) [103]. Взаимодействие диаминокарбенового комплекса **78** с 1,2-диамином приводит к *бис*-диаминокарбеновому комплексу **79** с двумя типами лигандов ADC, а именно, с монодентатным и *C,N*-хелатным (схема 27) [154].

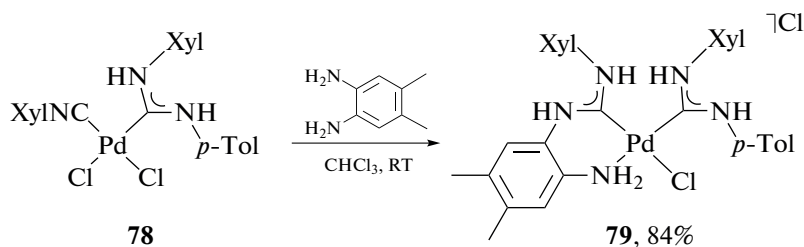


Схема 27. Образование *бис*-диаминокарбенового комплекса палладия(II), содержащего два типа ADC лигандов.

Взаимодействие комплексов *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] с *o*-аминофенолом и *o*-аминобензиловым спир-

том с группой OH в качестве второго атакующего центра (гораздо менее основную, чем NH₂ в *o*-фе-

нилендиаминах) приводит исключительно к монодентатным диаминокарбеновым комплексам **80** (схема 28). *m*-Фенилендиамин и *n*-фенилендиамин также взаимодействуют с *cis*-[PdCl₂(CNR)₂], однако реакция протекает только по одному изоцианидному лиганду (схема 28). *m*-Фенилендиамин

реагирует только одной аминогруппой, образуя комплексы **81**; *n*-фенилендиамин участвует в реакции обеими аминогруппами, каждая из которых вступает в сочетание с отдельной молекулой *cis*-[PdCl₂(CNR)₂], и образуются биядерные соединения **82**.

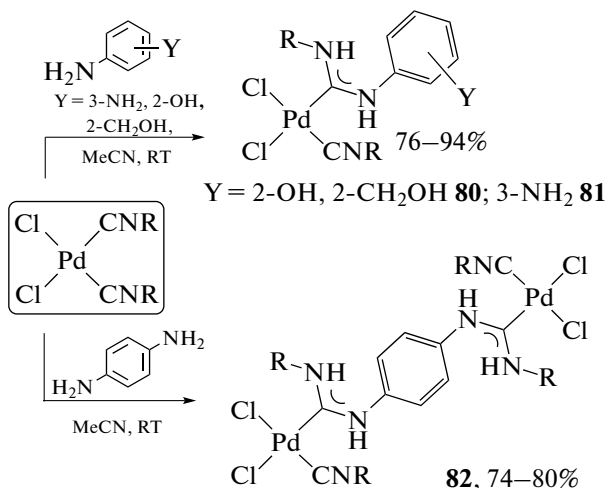


Схема 28. Взаимодействие комплексов *cis*-[PdCl₂(CNR)₂] с *орто*-аминофенолом и *орто*-аминобензиловым спиртом.

Гомолептические комплексы палладия(II) и платины(II) **83**, содержащие два *C,C*-хелатных бис-диаминокарбеновых лиганда, могут быть синтезированы посредством “one pot” взаимо-

действия соответствующей соли металла, изоцианида и 1,2-диаминоэтана или 1,3-диаминопропана (схема 29а) [231].

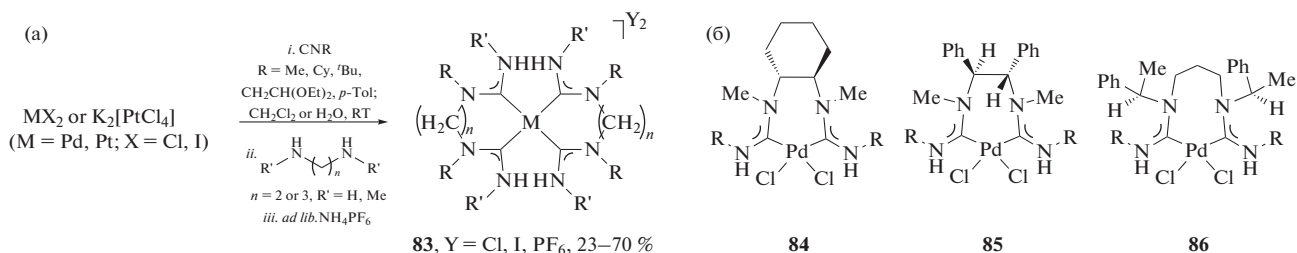


Схема 29. Получение гомолептических комплексов палладия(II) и платины(II), содержащих два *C,C*-хелатных бис-диаминокарбеновых лиганда (а); примеры хиральных *C,C*-хелатных бис-диаминокарбеновых комплексов палладия(II) (б).

Взаимодействием оптически активных диаминов, а именно замещенных 1,2-диаминоэтано [232, 233] и 1,3-диаминопропана [234] с *cis*-[PdCl₂(CNC₆H₄-4-CF₃)₂] могут быть получены хиральные *C,C*-хелатные бис-диаминокарбеновые комплексы палладия(II) **84–86** (схема 29б). В отличие от сочетания гидразинов, сочетание 1,2- и 1,3-диаминов с изоцианидными лигандами требует более жестких

условий реакции (повышенная температура, большее время).

Алифатические диамины, у которых нуклеофильные центры отделены друг от друга более чем тремя атомами, могут вступать в реакцию с двумя эквивалентами изоцианидных комплексов с образованием биядерных соединений, в этом случае образовавшийся бис-диаминокарбеновый лиганд выступает линкером, связывающим два металлоцентра (схема 30) [214].

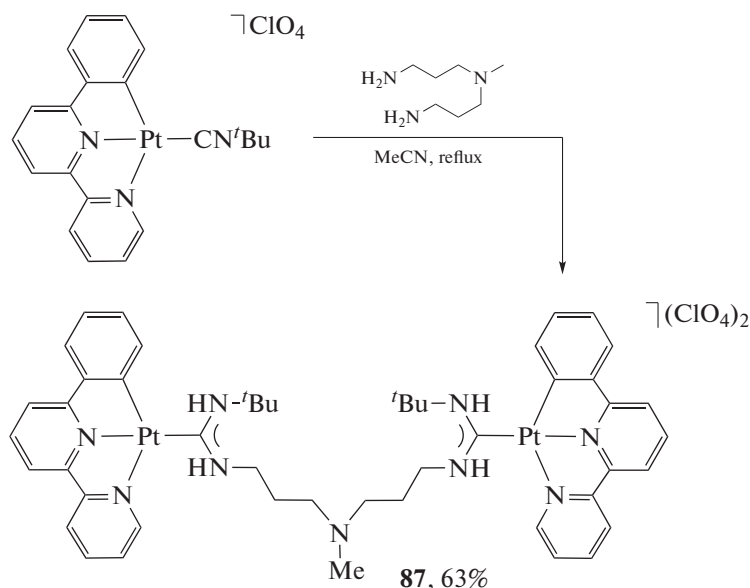


Схема 30. Бис-диаминокарбеновый лиганд как линкер, связывающий два металлоцентра.

Таким образом, метод синтеза диаминокарбеновых комплексов, основанный на реакциях металлоактивированных изоцианидов с *N*-центрированными нуклеофилами, отличается простотой и универсальностью и позволяет получать ациклические диаминокарбеновые комплексы металлов платиновой группы с заданной структурой, которая, в свою очередь, напрямую связана со строением нуклеофила и условиями реакции. Данный метод соответствует принципам “зеленой химии”, так как является “атомоэкономичным” и обеспечивает высокую скорость получения целе-

вого продукта со значительным выходом. Отметим, что образующиеся в ходе металлопрототируемого сочетания комплексы содержат как минимум один водородный заместитель при атоме азота диаминокарбенового фрагмента, поэтому такие соединения могут в дальнейшем быть модернизированы при помощи реакций алкилирования или аннелирования (схема 31, детально реакционная способность ациклических диаминокарбенов в комплексах переходных металлов описана в обзоре [28]).

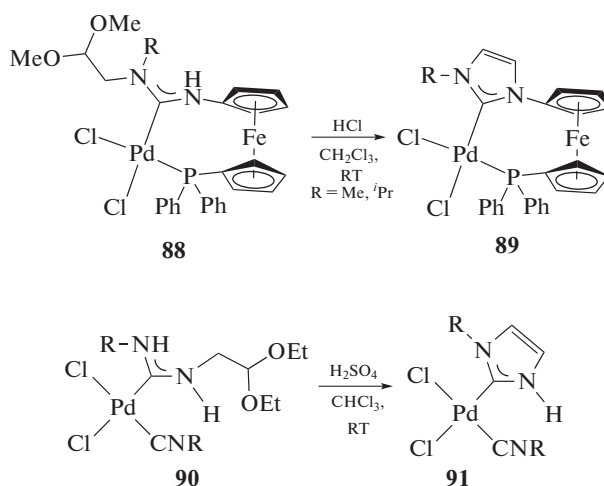


Схема 31. Примеры аннелирования ациклических диаминокарбеновых комплексов.

Метод внедрения изоцианидов
по связи металл–азот

Внедрение изоцианида по связи М–N приводит к образованию диаминокарбенового фрагмента, при этом из аминоккомплексов с формально нейтральным *N*-донорным лигандом образуются классические диаминокарбены, а в случае амидокомплексов с координированным анионным *N*-донорным центром реакция внедрения изоцианида приводит к депротонированным диаминокарбенам. Следует отметить, что в среде металлокатализируемых и металлопрототируемых превращений изоцианидов их внедрение по связи металл–элемент является наиболее распространенной реакцией [135, 235]. Реакции внедрения изоцианидов важны не только в химии комплексов переходных элементов для получения библиотек различных металлоорганических соединений, но и в органическом синтезе, так как многие ме-

таллокатализируемые органические процессы образования азагетероциклических систем или полимеризации изоцианидов включают реакцию внедрения как промежуточную стадию [135, 235–240]. Внедрение изоцианидов по связи М–N в основном происходит через начальную координацию неподеленной пары атома углерода изоцианида к металлу центру с последующим быстрым внедрением в связь металл–азот [135].

Комплексы палладия(II) **92** и **94**, которые имеют в составе одного из лигандов фрагмент ароматического амина, взаимодействуют с изоцианидами в мягких условиях; реакция приводит к диаминокарбеновым комплексам **93** и **95** с хорошим выходом (схема 32) [241]. Биядерный комплекс **96**, полученный в результате депротонирования **95**, может быть окислен до соединения **97**, представляющего собой диаминокарбеновый комплекс палладия(III).

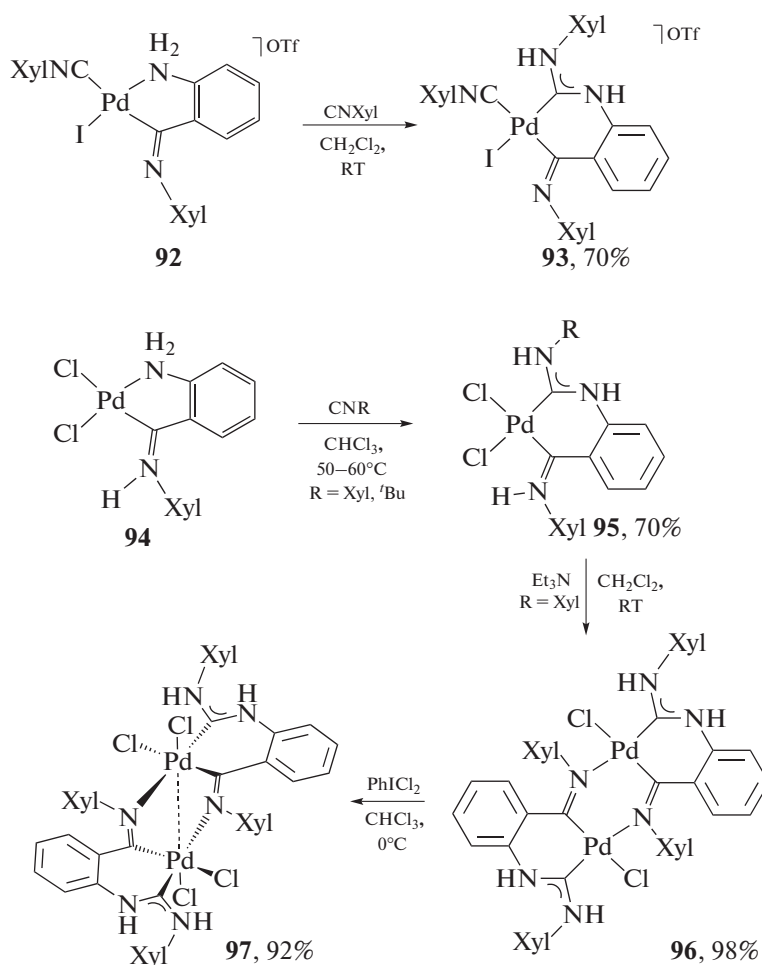


Схема 32. Внедрение изоцианидов в комплексы палладия(II), содержащие ароматические амины.

Депротонированные диаминокарбеновые комплексы палладия(II) **99** [242] и платины(II) **101** [243] синтезированы путем внедрения изоцианида по связи М–N в соответствующие амидные комплексы **98**

и **100** (схема 33). Необходимо отметить, что несмотря на то, что исходные соединения содержат несколько *N*-донорных лигандов, реакция внедрения протекает селективно только по одной связи М–N.

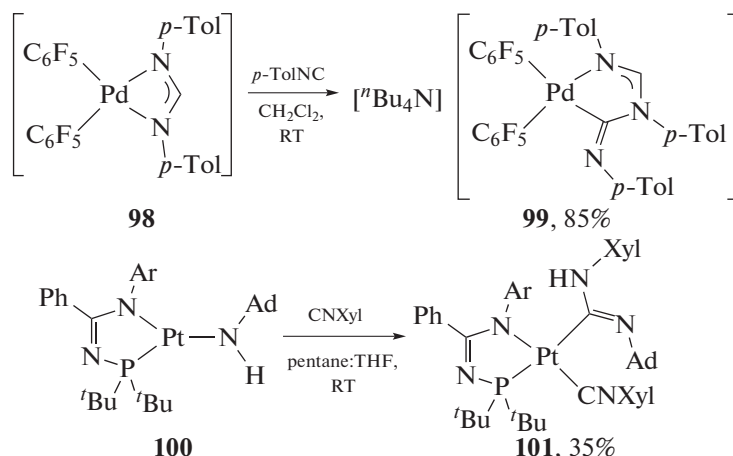


Схема 33. Получение депротонированных диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II) путем внедрения изоцианида по связи М–N в соответствующие амидные комплексы.

C,N-хелатный ADC комплекс платины(II) **102** был синтезирован из аминонитронного комплекса (схема 34) [244]. Реакция протекает формально путем внедрения изоцианида по связи Pt–N с последующей стадией деоксигенирования при помощи второй молекулы изоцианида. Недостатком данного метода является использование двухкратного избытка изоцианида и низкий препаративный выход продукта.

Пример синтеза ADC комплекса рутения(II) **106** представлен в работе [77] (схема 35). Синтетическая схема основана на N-металлировании ADC комплекса железа(II) **103** димером дихлорида рутения с последующим внедрением изоцианида по связи Ru–N. Гетеробиметаллический

комплекс содержит два диаминокарбеновых фрагмента, связанный с атомом рутения ациклический диаминокарбеновый фрагмент является частью пятичленного металл-N-гетероциклического карбена, связанного с железом.

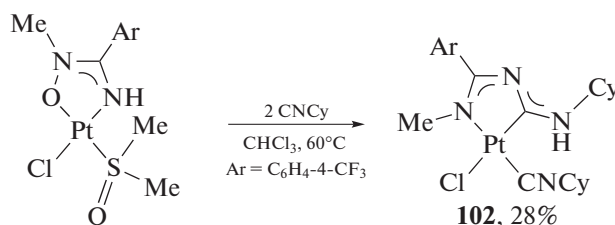


Схема 34. Синтез *C,N*-хелатного ADC производного платины(II) из исходного аминонитронного комплекса.

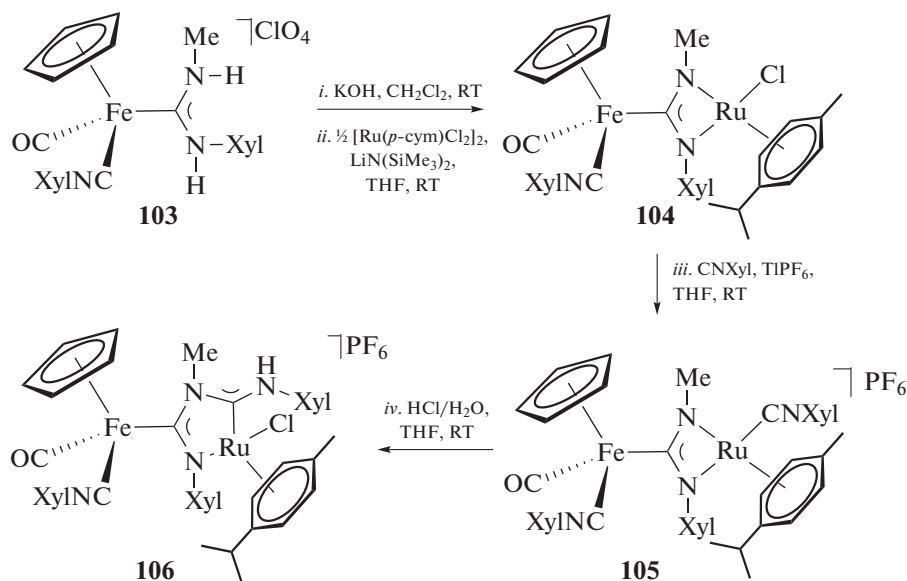


Схема 35. N-металлирование ADC комплекса железа(II) **103** димером дихлорида рутения с последующим внедрением изоцианида по связи Ru–N.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Применение в катализе органических процессов

Первые работы, в которых сообщалось о применении ациклических диаминокарбеновых комплексов в качестве катализаторов, были опубликованы в 2005 г. и посвящены разработке каталитических систем палладий-катализируемых реакций арилгалогенидов, а именно кросс-сочетания Сузуки и реакции Хека [131, 195]. В этих исследованиях наглядно продемонстрировано сходство каталитических свойств комплексов с ациклическими и гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами, что привело к лавинообразному росту исследований в области каталитического применения ациклических диаминокарбеновых комплексов. В то время как некоторые исследователи открыто отказывались признавать перспективность комплексов с ациклическими диаминокарбенами (“There is little hope that acyclic carbenes could find applications as ligands in transition metal catalysts” [245]), другие совершенствовали каталитические системы. В 2012 г. одновременно вышли две обзорные работы, подготовленные в группе акад. РАН В.Ю. Кукушкина [26] и в группе проф. Л.М. Слотера [27], в которых суммированы результаты исследования каталитической активности ациклических диаминокарбеновых комплексов в период с 2005 по 2011 г. Основные отличия циклических и ациклических диаминокарбеновых комплексов в свете каталитического применения, сделанные авторами упомянутых обзоров, заключаются в конформационной гибкости ациклических диаминокарбенов, позволяющей лиганду принимать несколько конформаций за счет вращения вокруг связей C–N, и в модульном методе синтеза, делающем синтетически доступной библиотеку M-ADC комплексов с широким набором донорных и стерических характеристик, а также функционализированных соединений. Для предотвращения дублирования информации в данном обзоре акцент сделан на рассмотрении опубликованных с 2012 г. по настоящее время каталитических систем.

Открытые в 70-х годах прошлого века палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания с участием металлоорганических соединений и арил/алкенилгалогенидов, позволяющие создавать связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ и $C_{sp^2}-C_{sp}$, а также связи $C_{sp^2}-X$ углерод-гетероатом, в настоящее время – один из наиболее используемых инструментов органического синтеза [246–248]. Несмотря на то, что ре-

акции кросс-сочетания могут катализироваться широким спектром катализаторов, в том числе соединениями менее дорогих металлов, таких как никель [249–253], кобальт [254], железо [255–257], катализ палладиевыми катализаторами обладает рядом преимуществ: более мягкие условия реакции, высокая селективность, возможность использования дезактивированных субстратов и проведения кооперативного катализа [258, 259].

Реакция кросс-сочетания Сузуки–Мияура (Suzuki–Miyaura), представляющая собой сочетание арилборных кислот с арил/алкенилгалогенидами, зарекомендовала себя как один из наиболее удобных и простых методов создания биарильных/арилалкенильных фрагментов [260, 261]. Борорганические соединения отличаются от литий-, магниевых- и цинкорганических соединений толерантностью к функциональным группам и большей устойчивостью, при этом их сочетание с арил/винилгалогенидами протекает с высоким выходом. В работах [222, 224] исследована каталитическая активность в реакции кросс-сочетания Сузуки смешанолигандных диаминокарбен/изоцианидных комплексов **57** и **60** и диаминокарбен/фосфиновых комплексов **107** (схема 36). Катализаторы **60** и **107** продемонстрировали схожую высокую каталитическую активность. В оптимизированных условиях (этанол, K_2CO_3 или Cs_2CO_3 , 2–2.5 ч, $80^\circ C$) выход биариллов составил 58–99%, при этом оборотные числа катализаторов достигали 5.8×10^4 для арилбромидов и 9.8×10^4 для замещенных арилиодидов. Как и в случае других каталитических систем на основе Pd-ADC [206], для систем на основе **60** и **107** отсутствуют различия между экспериментами, проведенными в сухом растворителе и в атмосфере инертного газа, с аналогичными экспериментами, проведенными на воздухе и в неосушенном EtOH. Таким образом, каталитические системы на основе **60** и **107** могут успешно использоваться на воздухе и в неосушенном растворителе, не требующем дополнительной дегазации и азеотропной осушки. Стоит отметить, что диаминокарбен/фосфиновые производные **107** являются более эффективными катализаторами реакций Сузуки по сравнению со структурно схожими диаминокарбен/изоцианидными производными **57**, которые содержат вместо фосфинового лиганда изоцианидный; кроме того, в условиях эксперимента катализаторы **107** на порядок активнее, чем *cis*-[PdCl₂(PPh₃)₂]. Комплексы палладия **49** [210], **50** [37], **51** [205] и **63** [31] также являются эффективными катализаторами реакции Сузуки.

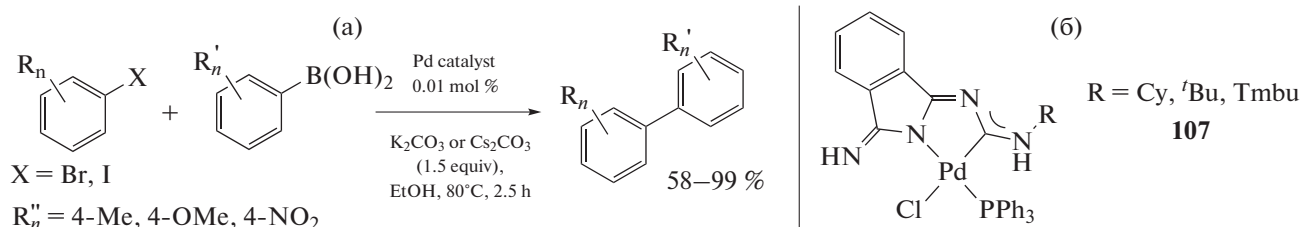


Схема 36. Кросс-сочетание Сузуки арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенолборными кислотами (а); каталитически высокоактивные производные палладия(II), содержащие диаминокарбен/фосфиновые лиганды (б).

Важная модификация реакции Сузуки – ее проведение в водной среде, что особенно важно для модификации биомолекул, а также перспективно с экономической и экологической точек зрения [262, 263]. В работе [37] описано использование катализаторов на основе Pd-ADC для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки в водной среде. Соединения **50** и **108** умеренно растворимы в воде (0.01–0.02 ммоль/л) и могут быть извлечены из водных растворов в неизменном виде, что свидетельствует об их гидролитической стабильности. Вероятно, причиной умеренной водорастворимости соединений **50** и **108** является их способность к внутримолекулярной циклизации в водных растворах с образованием производных, содержащих шестичленный C,O-хелатный цикл (схема 37) [264]. Кросс-сочетание арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенолборными кислотами протекает при использовании 0.01 мол. % палладиевых катализаторов **50** или **108** и приводит к биарильным производным с выходом до 98% (схема 38). Спектр применимости данной каталитической системы продемонстрирован на различных производных бромбензола и арилборных кислотах, в том числе на простран-

ственно-затрудненных. Активированные арилхлориды также могут быть превращены в диарилпроизводные в подобных условиях (100°C, 3 ч), в то же время неактивированные арилхлориды в реакцию не вступают даже при увеличении загрузки катализатора до 1 мол. %. Следует отметить, что на момент выхода указанной работы Pd-ADC катализаторы **50** и **108** – самые эффективные для проведения реакции Сузуки в водной среде [265–268]. Эти катализаторы могут применяться в спиртовой среде, демонстрируя сравнимую и более высокую каталитическую активность.

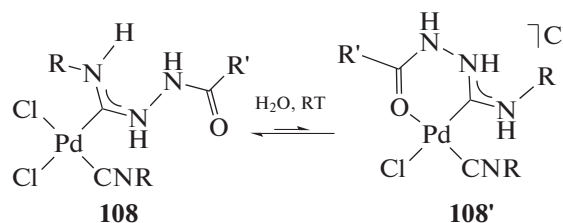


Схема 37. Водорастворимость диаминокарбеновых производных вследствие предполагаемой внутримолекулярной циклизации.

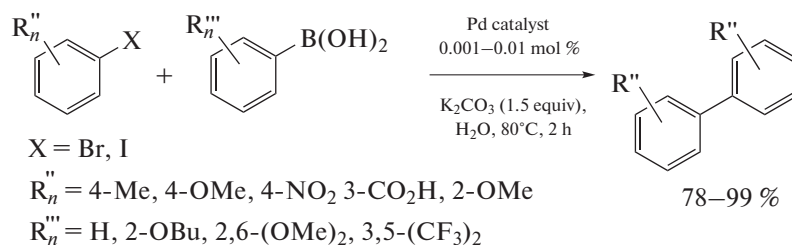


Схема 38. Кросс-сочетание Сузуки арилбромидов и арилиодидов с замещенными фенолборными кислотами, катализируемое водорастворимыми диаминокарбеновыми комплексами палладия(II).

Катализируемая соединениями палладия реакция кросс-сочетания терминальных ацетиленов с арил/алкенилгалогенидами – реакция Соногаширы (Sonogashira) – удобный и эффективный метод синтеза интернальных алкинов и енинов [269–271]. Реакция Соногаширы в классическом варианте катализируется одновременно соединениями двух металлов, а именно палла-

дия и меди, однако использование такой биметаллической системы негативно сказывается на селективности реакции из-за образования побочного продукта гомосочетания – бутадиина [26, 27, 272]. Pd-ADC комплексы **60** и **108** проявили высокую каталитическую активность в реакции Соногаширы в “безмедном” исполнении (схема 39) [29]. Реакция протекает в неосушенном EtOH в

присутствии K_2CO_3 в качестве основания и при загрузке катализаторов **60** и **108** 0.01 мол. %. Арилоидные субстраты, включающие заместители с различными электронными и стерическими свойствами, вступают в реакцию с разнообразными терминальными алкинами, образуя соответ-

ствующие интернальные алкины. Таким образом, демонстрируется универсальность каталитической системы. Соединения палладия **49** [212], **51** [204] и **63** [227] также являются эффективными катализаторами реакции Соногаширы в схожих условиях.

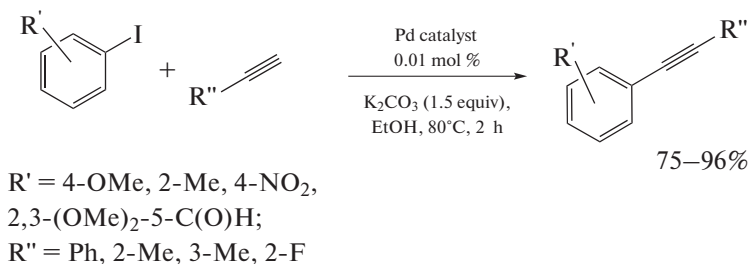


Схема 39. Высокая каталитическая активность Pd-ADC комплексов в реакции Соногаширы в “безмедном” исполнении.

Используемый в каталитических реакциях комплекс представляет собой вещество определенной структуры, однако в большинстве случаев реальная структура каталитически активных частиц неизвестна [273–275]. Исследования в работе [29] механизма каталитического процесса свидетельствуют о том, что в системе на основе соединений **60** и **108** каталитический цикл основан на молекулярном механизме (схема 40). образо-

вание каталитически активных частиц происходит с отрывом галогеновых лигандов, в то время как изоцианид и диаминокарбен выступают в качестве лигандов-стабилизаторов. Деактивация катализаторов связана с образованием каталитически неактивных палладиевых кластеров, стабилизированных диаминокарбеновыми и изоцианидными лигандами.

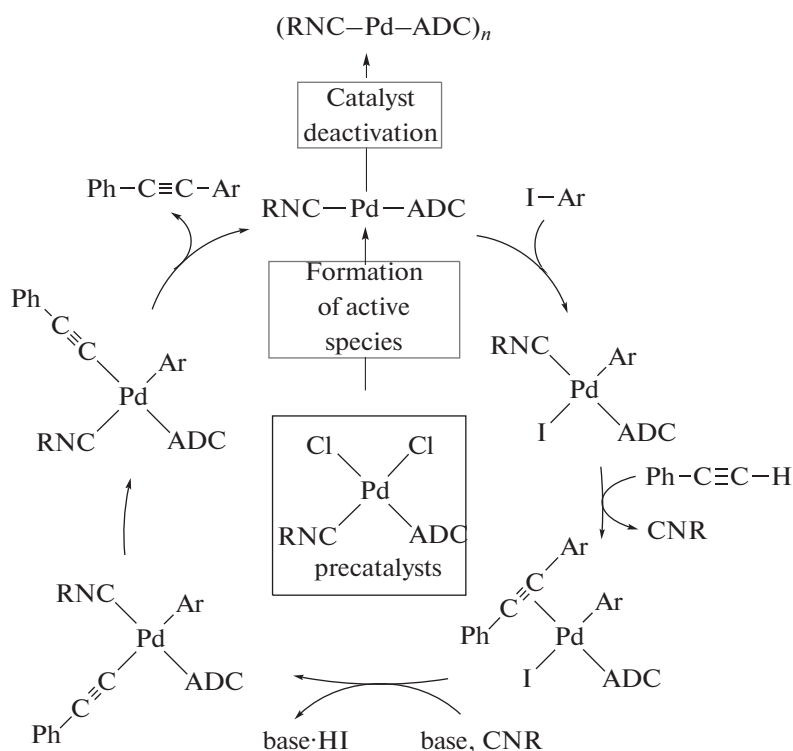


Схема 40. Предполагаемый механизм каталитической активности Pd-ADC комплексов в реакции Соногаширы в “безмедном” исполнении.

В работах [276, 277] исследована возможность получения Pd-ADC катализаторов *in situ* путем нуклеофильного присоединения NH-нуклеофилов к изоцианидным лигандам в комплексах палладия(II). На примере модельной реакции Сузуки с использованием 4-иоданизола или 4-броманизола и фенолборной кислоты продемонстрировано, что Pd-ADC комплексы, образованные *in situ* путем взаимодействия 4-нитрофенилгидразина (комплекс **49**), бензгидраза (комплекс **108a**, R = Cy, R' = Ph) и морфолина (комплекс **109**) с *cis*-[PdCl₂(CNCy)₂], позволяют проводить реакцию кросс-сочетания в мягких условиях (EtOH, кипячение с обратным холодильником в течение 2 ч в присутствии K₂CO₃) [277]. Синтезированные *in situ* Pd-ADC комплексы проявляют схожую каталитическую активность с предварительно полученным аналитически чистым соединением **109**; морфолин оказался лучшим среди изученных нуклеофилов для активации изоцианидного комплекса палладия(II) в реакции кросс-сочетания Сузуки. Тот же подход успешно применен для реакции кросс-сочетания Соногаширы с использованием 4-иоданизола и фенилацетилена; в этом

случае наибольший выход продукта кросс-сочетания достигнут при использовании бензгидраза в качестве “активатора” изоцианидного комплекса [276].

Реакция кросс-сочетания Хияма основана на использовании кремнийорганических соединений [278, 279] и может служить важным дополнением реакций Сузуки и Соногаширы. В работе [148] продемонстрировано, что Pd-ADC комплексы **110–112** могут быть использованы в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания Хияма. В оптимизированных условиях, а именно при использовании в качестве основания NaOH, а в качестве растворителя смеси 1,4-диоксан/вода (2 : 1 об.) каталитическая система позволяет получать замещенные ацетилены из иодбензола и различных триэтоксисилилалкинов (схема 41). Катализаторы **110–112** также могут применяться в тандемной реакции кросс-сочетания Хияма с последующей циклизацией между 2-иодфенолом и триэтоксисилилалкинами, обеспечивая удобный синтетический путь к биологически релевантным производным бензофурана.

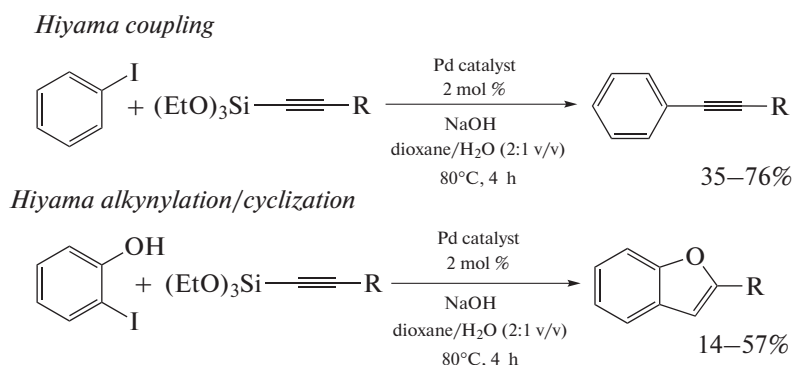


Схема 41. Применение Pd-ADC комплексов в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания Хияма.

Оптически активные Pd-ADC комплексы **113–115** исследованы в качестве катализаторов реакции межмолекулярного асимметричного аллильного алкилирования (схема 42) [145]. Использование катализатора **114** позволяет проводить каталитическую реакцию за короткое время с высоким выходом и умеренной энантиоселективностью (катализатор **113**: выход 87% (энантиомерный избыток (э. и.) 6%, S) через 18 ч; ката-

лизатор **114**: выход 100% (э. и. 45%, S) через 2 ч). Каталитическая активность *bis*-диаминокарбенового комплекса **115** в обеих реакциях оказалась существенно ниже, чем у **113** и **114**. Соединения **113** и **114** также оказались каталитически активными в реакции Сузуки с использованием замещенных бромбензолов (1 мол. % катализатора, комнатная температура, 20 ч, выход биарила 75–84%).

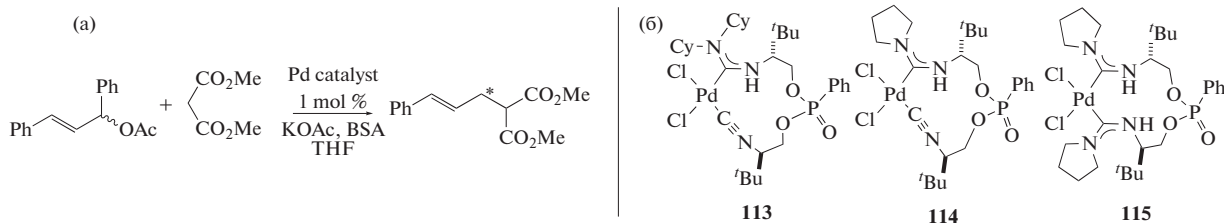


Схема 42. Применение диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в качестве катализаторов реакции межмолекулярного асимметричного аллильного алкилирования (а); структура соединений **113–115** (б).

Палладий-катализируемое взаимодействие арил- и алкенилгалогенидов с алкенами – реакция Хека (Некк) – является одним из лучших и продуктивных современных способов получения терминальных и интернальных алкенов [280, 281]. Диаминокарбеновые комплексы палладия(II) “чугаевского” типа предложены в качестве катализаторов реакции Хека (схема 43) [32]. Проведенный скрининг серии из 10 структурно похожих катализаторов в модельной реакции 4-бромацетона и стирола (1 мол. %, AcONa, ДМФ, 100°C)

выявил большие вариации каталитической активности в зависимости от структуры катализатора (выход стирьбена 16–98%). Комплексы дибромиды палладия (Y = Br) проявляют значительно большую каталитическую активность (36–98%) по сравнению с хлоридными аналогами (Y = Cl, 16–59%), что, по мнению авторов работы, связано с большей лабильностью бромидных лигандов в каталитических условиях. Pd-ADC комплекс **116a** (R, R' = Me) оказался наилучшим катализатором (выход стирьбена 98%).

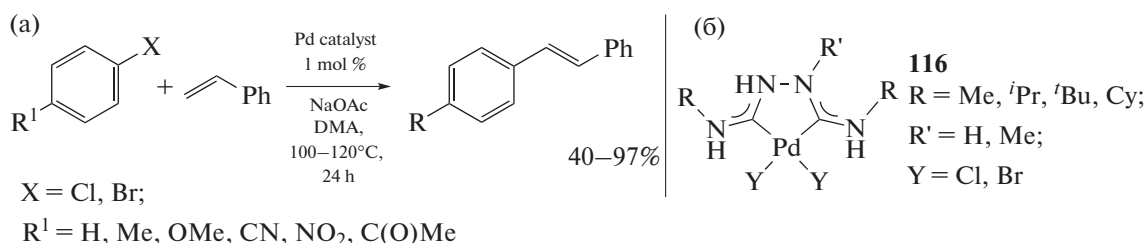


Схема 43. Применение диаминокарбеновых комплексов палладия(II) “чугаевского” типа в качестве катализаторов реакции Хека (а); Pd-ADC, обладающий наиболее высокой каталитической активностью (б).

Данную каталитическую систему можно использовать для арилбромидов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, которые могут быть преобразованы в соответствующие стирьбены с хорошим выходом. Активированные сильными электроноакцепторными заместителями арилхлориды (4-нитрохлоранилин) также могут быть превращены в соответствующие стирьбены. В то же время арилхлориды, содержащие менее электроноакцепторные заместители, приводят к продукту с низким выходом или не вступают в реакцию вовсе.

При проведении реакции в неосушенном и недеаэрированном растворителе выход целевых стирьбенов снижается на 34–40% по сравнению с реакциями, проводимыми в атмосфере азота и в предварительно осушенном растворителе. Отметим, что в отличие от каталитической системы для реакции Хека ранее опубликованная каталитическая система для реакции Сузуки, основан-

ная на соединениях **116**, не чувствительна к влаге и кислороду воздуха [197].

Эфиры арилборных кислот часто используются в органическом синтезе в реакциях кросс-сочетания для образования связей C–C, C–O, C–N и C–S [282]. Современным наиболее общим методом синтеза эфиров арилборных кислот является относительно недавно открытый метод, основанный на катализируемом комплексами палладия взаимодействии арилгалогенидов и производных диборана (борилирование по Мияура (Miyaura)) [283]. В работе [33] показана возможность использования Pd-ADC комплексов **117** в качестве катализаторов реакции борилирования арилбромидов методом Мияура (схема 44). Реакция протекает с хорошим выходом целевого арилборного эфира с практически полным отсутствием продуктов гомосочетания биариллов. Использованные в качестве катализатора комплексы **117** превзошли эталонный катализатор [PdCl₂(dppf)] как по активности, так и по селективности.

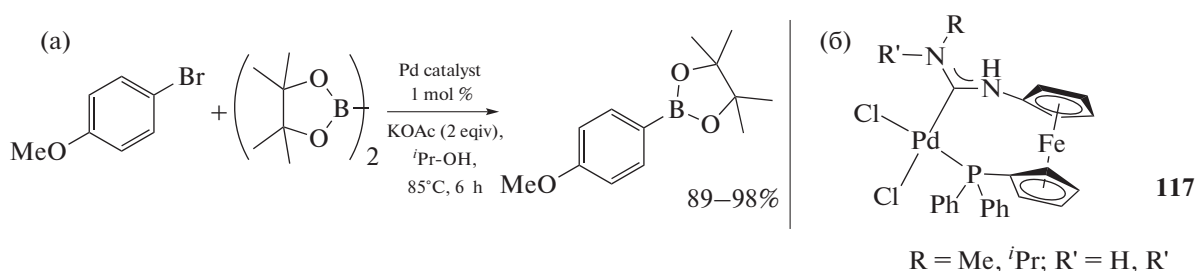


Схема 44. Катализируемое комплексами палладия взаимодействие арилгалогенидов и производных диборана (реакция Мияура) (а); высокоэффективный и селективный катализатор реакции Мияура, содержащий диаминокарбеновый лиганд (б).

Создание регенируемых катализаторов путем иммобилизации высокоактивных гомогенных комплексов на подходящем носителе является актуальным направлением исследований в области палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания [284, 285]. При использовании иммобилизованного катализатора возможно просто его удаление из реакционной смеси и повторное использование, при этом продукт не будет загрязнен соединениями переходного металла, что особенно важно при разработке лекарственных препаратов [286]. Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) **118**, иммобилизованные на полистирольном носителе, синтезированы в работе [101] по реакции присоединения NH_2 -группы коммерчески доступной бензгидриламидной полистирольной смолы к изоцианидному лиганду в комплексах $[\text{PdCl}_2(\text{CNR})_2]$ (13% модификации

аминогрупп носителя). Иммобилизованные соединения **118** апробированы в качестве катализаторов в реакции кросс-сочетания Сузуки с использованием ряда арилиодидов и арилбромидов (схема 45). Оптимальными условиями для проведения кросс-сочетания с использованием **118** являются система ДМФА–вода (5–10 об. % воды) в качестве растворителя и K_2CO_3 в качестве основания. Авторы показали возможность отделения иммобилизованных катализаторов фильтрованием и их многократного использования (до трех раз) без потери каталитической активности. Исследование катализаторов методом РФЭС до и после каталитических экспериментов показало сохранение степени окисления палладия, что является косвенным свидетельством сохранения структуры иммобилизованного комплекса в неизменном виде в процессе реакции.

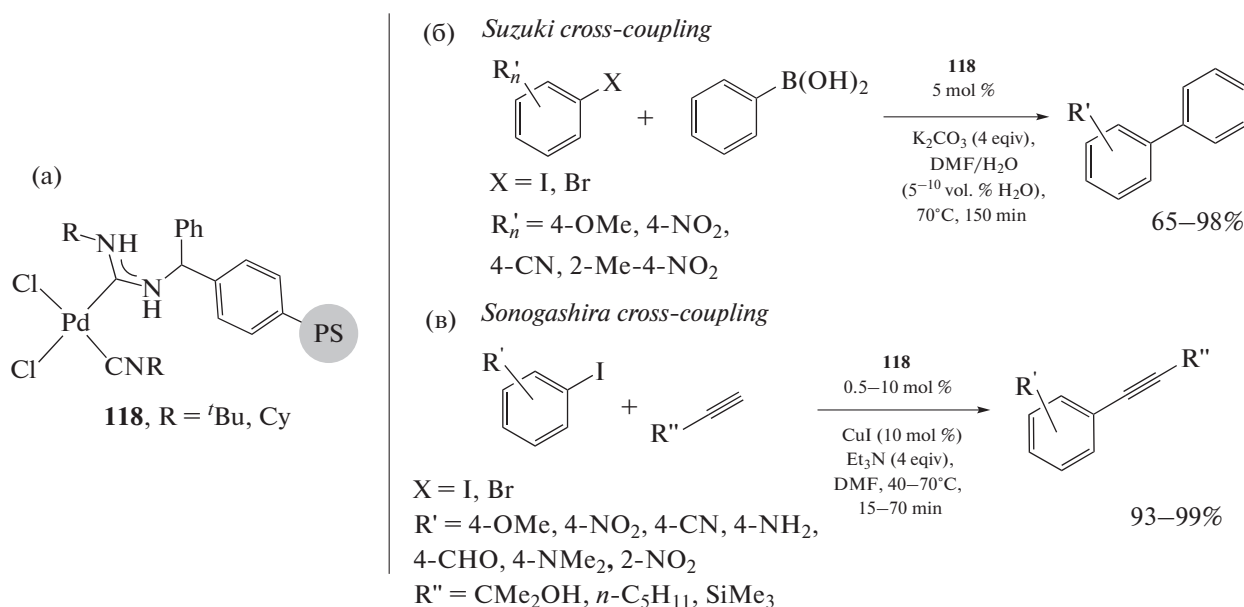


Схема 45. Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II), иммобилизованные на полистирольном носителе (а) в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания Сузуки (б) и Соногашеры (в).

Катализаторы **118** продемонстрировали также высокую каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Соногашеры для широкого набора субстратов (65–98%) с возможностью рецикла до 8 раз без значимой потери каталитической активности (схема 45). При исследовании образцов **118** методом РФЭС обнаружено, что после проведения реакции Соногашеры степень окисления иммобилизованного на носителе пал-

ладия изменяется от +2 до 0, таким образом, соединения **118** в этой реакции правильнее называть прекатализаторами.

В работе [119] сообщается о возможном применении Pd-ADC комплексов в реакции межмолекулярного аминирования алкинов, однако реакция протекает с низким выходом (20% гидроаминированного продукта при общей конверсии алкина 77%).

Гидросилилирование ненасыщенных соединений – один из фундаментальных подходов к лабораторному и промышленному синтезу кремнийорганических соединений [287, 288]. Pt^{II}-ADC комплексы **52** и **61** исследованы в качестве катализаторов реакции гидросилилирования терми-

нальных и интернальных алкинов с гидросиланами [34, 35]. Каталитическую реакцию проводили при 80–100°C в течение 3–6 ч в толуоле (схема 46); наибольшая каталитическая активность (выход 96%) была достигнута при использовании соединения **61a** (R = C₆H₃-2-Cl-6-Me; R'' = 3-Me).

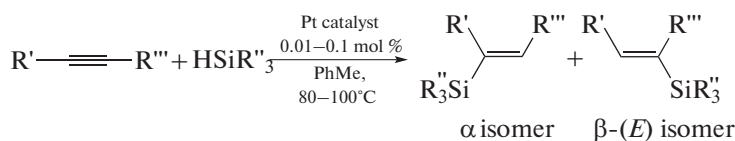


Схема 46. Реакция гидросилилирования терминальных и интернальных алкинов гидросиланами, катализируемая комплексами платины(II) с ADC лигандами.

Гидросилилирование терминальных алкинов (PhC≡CH, ^tBuC≡CH, 4-(^tBu)C₆H₄C≡CH) гидросиланами (Et₃SiH, Pr₃SiH, ⁱPr₃SiH, PhMe₂SiH) во всех случаях протекает с образованием смеси α/β-изомеров силилированных алкенов (соотношение α/β от 81 : 19 до 5 : 95) с суммарным выходом 48–96%. Соотношение изомеров α/β зависит от заместителей в обоих субстратах, например, реакция ⁱPr₃SiH с 4-(^tBu)C₆H₄C≡CH дает α-изомер силилированного алкена в качестве основного продукта (81 : 19), тогда как реакция PhMe₂SiH с ^tBuC≡CH дает β-изомер в качестве основного продукта (5 : 95). Гидросилилирование интернальных алкинов (PhC≡CPh, Me(CH₂)₂C≡C(CH₂)₂Me и PhC≡CMe) Et₃SiH и PhMe₂SiH приводит к соответствующим тризамещенным силилированным алкенам с выходом 86–94%. Комплексы платины **59** [36] также являются эффективными катализаторами реакции гидросилилирования алкинов в схожих условиях.

Реакции, протекающие под действием видимого света, стали мощным инструментом современного органического синтеза. В этом контексте в последние годы набирает популярность фотокатализ соединениями переходных металлов, в

котором металлокомплексный катализатор одновременно служит и светопоглощающим веществом, и каталитическим центром [289, 290]. Процесс образования/разрыва связи для этих индуцированных видимым светом превращений, катализируемых соединениями переходных металлов, происходит при непосредственном участии металлического центра. Превращения осуществляются в едином каталитическом цикле, где комплекс переходного металла выполняет две функции одновременно: поглощает свет и выступает каталитически активной частицей. Хотя преимущества каталитической системы последнего типа очевидны, точная настройка таких систем в данный момент затруднена по сравнению с кооперативными системами из-за ограниченного круга известных фотокаталитически активных лигандов и комплексов, а также из-за отсутствия знаний о механизме их каталитического действия.

В работе [38] впервые продемонстрировано, что комплексы платины(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами могут использоваться в качестве фотокатализаторов (рис. 10). Катализируемая фотоактивными соединениями **119** и **120** реакция гидросилилирования протекает

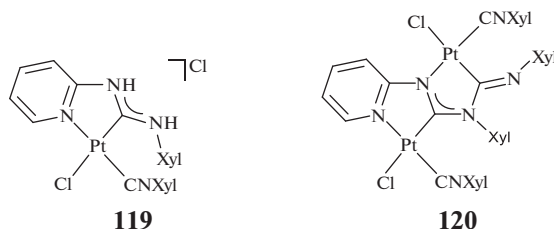


Рис. 10. Структура соединений **119** и **120**.

при облучении синим светом (400–500 нм, 36 Вт) и приводит к силилированным алкенам с хорошим выходом (59–96%).

Проведенные исследования механизма показали, что облучение видимым светом необходимо на двух стадиях каталитического цикла. Во-первых, облучение светом способствует диссоциации изоцианидных лигандов от **119** и **120**, делая металлоцентр способным к восстановлению силановым субстратом (схема 47). Окислительное присоединение силана приводит к продукту типа **121**. Обратимая фотодиссоциация пиридиновой части C,N-бидентатного аминокарбенового лиганда приводит к изменению координационного

режима на C-монодентатный, потенциально облегчая связывание субстрата в ходе катализа. За этим следует π -координация алкина, его 1,2-мигрирующее внедрение по связи Pt–H либо восстановительное отщепление соответствующих силилированных продуктов. Как в **121**, так и в **122** платиновый центр имеет степень окисления +2, что согласуется с начальной потерей изоцианидных и хлоридных лигандов из исходного предкатализатора **119** и восстановлением металлического центра до платины(0). Расчетный квантовый выход для фотокаталитического процесса равен 0.2, что исключает возможность радикального цепного пути.

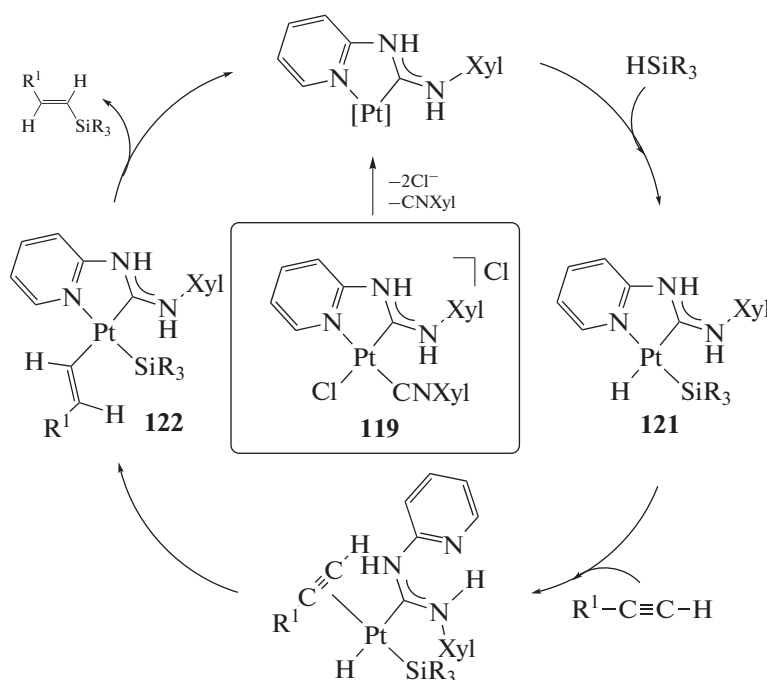


Схема 47. Предполагаемый механизм фотокаталитического действия комплексов платины(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами в реакции гидросилилирования алкинов.

Эластичные кремнийорганические полимеры, так называемые силиконовые эластомеры, в последние десятилетия находят широчайшее применение как в промышленности, так и в высокоточных приложениях благодаря тому, что затвердевшие силиконовые покрытия обладают значительной устойчивостью к термическому, коррозионному и фрикционному воздействию. Обычное приготовление силиконового покрытия включает катализируемое металлами гидросилилирующее сшивание винилена и полидиметилсилоксанов с водородными функциональными

группами. В идеале состав покрытия остается жидким при комнатной температуре, но быстро затвердевает при температуре выше 100°C, что позволяет использовать покрытое изделие в дальнейшей обработке без охлаждения. В работе [36] комплексы платины(II) **59** предложены в качестве эффективных катализаторов вулканизации силоксановых эластомеров, сшивка протекает при температуре 85°C в присутствии 5×10^{-5} – 1×10^{-3} М катализатора за 8–15 ч (схема 48). Производное платины(II) **59a** (R; Ar = C₆H₄–4–OMe) обладает наибольшей каталитической активностью.

стью, что, вероятно, связано с присутствием электронодонорного метоксильного заместителя. Кроме того, силиконовые материалы, полу-

ченные с использованием катализаторов **59**, обладают люминесцентными свойствами.

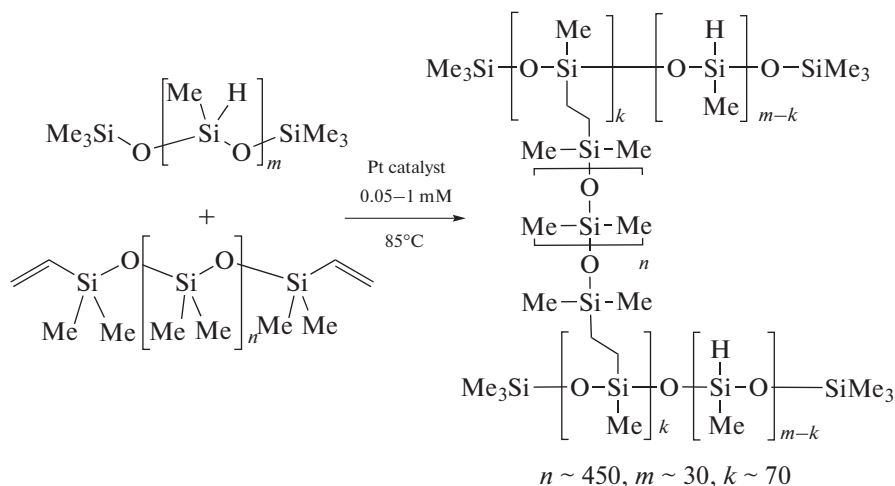


Схема 48. Вулканизация силиконовых эластомеров с использованием комплексов платины(II).

Люминесцентные системы

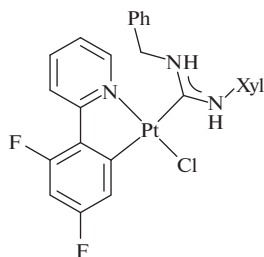
Координационные соединения металлов платиновой группы с органическими лигандами проявляют яркую и эффективную флуоресценцию, фосфоресценцию, а также термически активированную замедленную флуоресценцию. Наличие этих свойств делает указанные соединения привлекательными объектами для применения в различных областях оптоэлектроники, в том числе при создании эффективных OLED (релевантные обзорные работы по этой теме см. [291–299]). Несмотря на то, что люминесцентные свойства ациклических диаминокарбеновых комплексов детально проанализированы в недавно вышедшей работе [300], мы считаем, что настоящий обзор будет неполным без текущей главы, поэтому приведем тезисно ключевые моменты.

В то время как органические люминофоры преимущественно флуоресцентные (образующиеся триплетные экситоны дезактивируются тепловыми процессами), сильное спин-орбитальное взаимодействие в комплексах переходных металлов допускает переход из синглетного в триплетное состояние с последующей фосфоресцентной релаксацией. Триплетное возбужденное состояние может эффективно генерироваться за счет индуцированного тяжелыми атомами спин-орбитального взаимодействия, поэтому при использовании металлоорганических соединений удается создать фосфоресцирующие OLED (PHOLED), которые генерируют свет как от триплетного, так и от синглетного экситонов [301–303]. Среди комплексов переходных металлов фосфоресцирую-

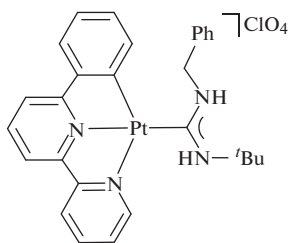
щие соединения иридия [304–306] и платины [307] наиболее эффективны из-за высокой заселенности триплетных возбужденных состояний, подвергающихся радиационному распаду.

Цвет эмиссии, а также ее эффективность во многом определяются природой органического лиганда, связанного с атомом металла. Однако для некоторых типов триплетных люминофоров могут происходить вредные процессы фоторазложения, протекающие в результате диссоциации лиганда после термического заселения металл-центрированных возбужденных состояний, расположенных по энергии выше эмиссионного уровня. Проблема наиболее существенна для синих люминофоров, у которых обозначенные состояния имеют близкую энергию. Внедрение в молекулу люминофора на основе комплекса переходного металла сильных σ -донорных лигандов, в частности диаминокарбенов, приводит к увеличению расщепления энергии d -орбиталей полем лигандов и позволяет получать фосфоресцирующие люминофоры с высоким квантовым выходом.

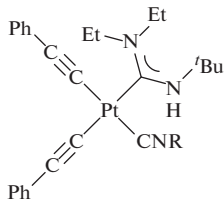
Фотофизические свойства диаминокарбеновых комплексов определяются не только выбором подходящего металлоцентра, но и балансом между донорными свойствами циклометаллированных и вспомогательных карбеновых лигандов. Для каждой области применения светоизлучающего устройства требуются люминофоры с различным набором параметров (свойств), которые подбирают, как правило, эмпирическим способом. Описанная в работе стратегия получения



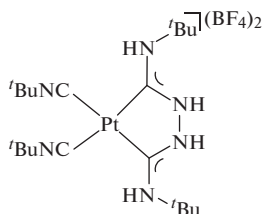
33a, solid,
emission λ_{\max} = 468 nm, Φ = 0.74



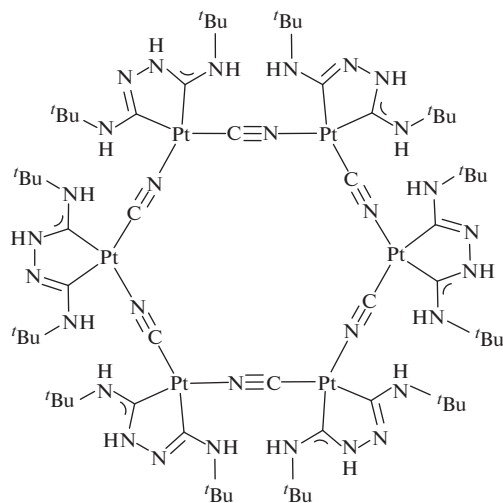
123, MeCN,
emission λ_{\max} = 545 nm, Φ = 0.08



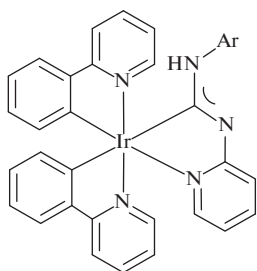
124, PMMA (2 wt. %),
emission λ_{\max} = 428 nm, Φ = 0.23



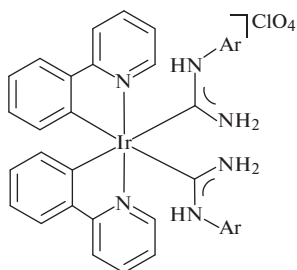
125, MeCN,
emission λ_{\max} = 461 nm



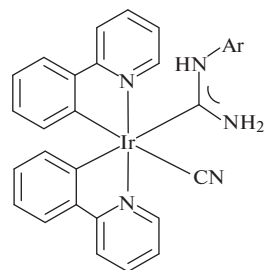
126, CH₂Cl₂,
emission λ_{\max} = 519 nm



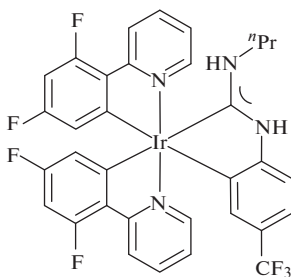
Ar = C₆H₄-4-Cl
73a, CH₂Cl₂,
emission λ_{\max} = 534 nm, Φ = 0.59



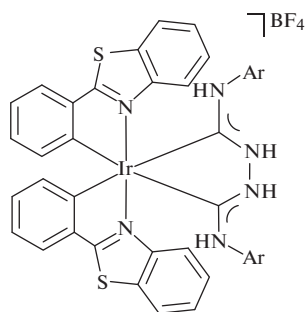
Ar = C₆H₄-4-Cl
40a, MeCN,
emission λ_{\max} = 473 nm, Φ = 0.43



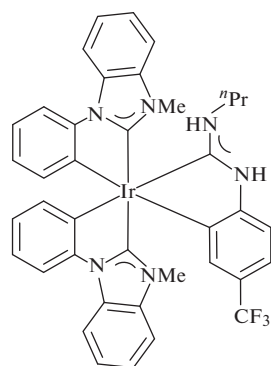
Ar = C₆H₄-4-Cl
41a, MeCN,
emission λ_{\max} = 473 nm, Φ = 0.45



44a, PMMA (2 wt. %),
emission λ_{\max} = 492 nm, Φ = 0.79



Ar = C₆H₄-4-CF₃
127, PMMA (2 wt. %),
emission λ_{\max} = 560 nm, Φ = 0.90



128, PMMA (2 wt. %),
emission λ_{\max} = 459 nm, Φ = 0.48

Рис. 11. Репрезентативные примеры люминесцирующих комплексов платины(II) и иридия(III) с основными характеристиками.

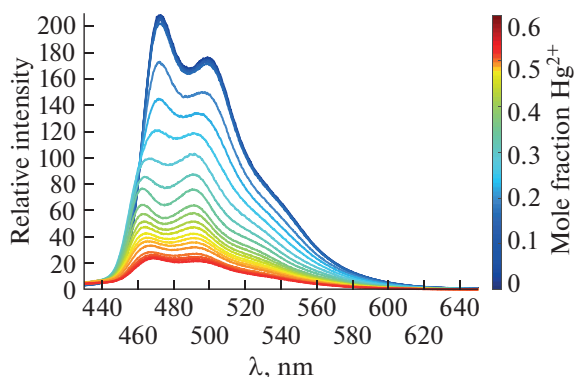


Рис. 12. Изменение интенсивности люминесценции при добавлении соединений ртути(II) к раствору диаминокарбенового комплекса иридия(III) **41**. Воспроизведено с разрешения из работы [39]. Авторское право (2020) Американское химическое общество.

ациклических диаминокарбеновых комплексов оказалась успешной в разработке металлоорганических люминофоров на основе соединений платины(II) и иридия(III) для применения в создании светоизлучающих систем, где необходима тонкая настройка фотофизических параметров; репрезентативные примеры люминесцирующих комплексов платины(II) [43, 47, 214, 308, 309] и иридия(III) [39–42, 121, 178, 199] и их основные характеристики приведены на рис. 11.

Сенсоры

Одними из наиболее чувствительных методов количественного анализа в химии являются методы, основанные на измерении люминесценции [310–314]. Высокая чувствительность люминесцентных методов анализа обуславливает их особую роль в количественном определении микропримесей в высокочистых веществах, в токсикологических исследованиях и в анализе фармацевтических препаратов. В контексте разработки хемосенсорных материалов металлоорганические фосфоресцентные эмиттеры обладают уникальными преимуществами, такими как 1) высокий квантовый выход люминесценции благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию вследствие “эффекта тяжелого атома”, 2) большое время жизни возбужденного состояния фосфоресценции, позволяющее отличить эмиссию хемосенсоров от фоновой флуоресценции образца и 3) большой Stokes shift, необходимый для эффективной дискриминации длин волн возбуждения и излучения.

В работе [39] предложен новый класс металлоорганических хемосенсоров для количественного определения ртути на основе ациклических диа-

минокарбеновых комплексов иридия. Комплексы **41** обладают эффективной фосфоресценцией в растворе ($\Phi = 0.45$), интенсивность которой линейно уменьшается при добавлении катионов ртути(II) вплоть до соотношения **41** : $\text{Hg}^{2+} = 1 : 2$, после чего дальнейшее добавление катионов ртути(II) практически не влияет на эмиссию. Предел обнаружения токсина составляет около 0.04 мг/л (2.63×10^{-7} М), присутствие катионов других тяжелых металлов (меди, цинка, свинца, кадмия, серебра и других) не сказывается на обнаружении катионов ртути. Исследование механизма показало, что тушение фосфоресценции при добавлении катиона ртути(II) происходит из-за образования биядерных комплексов иридия(III) **129** с мостиковым дицианортугтым фрагментом (схема 49, рис. 12).

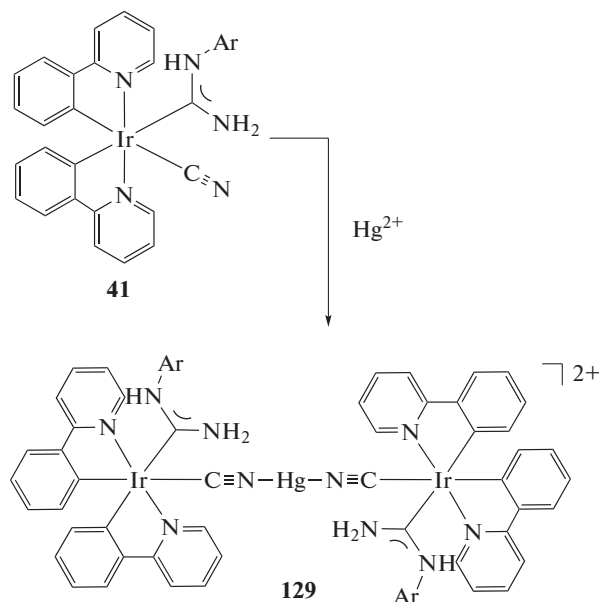


Схема 49. Тушение фосфоресценции при добавлении катиона ртути(II), происходящее из-за образования биядерных комплексов иридия(III) **41** с мостиковым дицианортугтым фрагментом.

Примерами фосфоресцентных pH-сенсоров являются диаминокарбеновые комплексы “чугаевского типа”. Комплекс платины(II) **130**, содержащий монодепротонированный *C,S*-хелатный бис-диаминокарбеновый лиганд, проявляет слабоинтенсивную фосфоресценцию в растворе (MeCN , $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм, $\Phi < 5 \times 10^{-4}$) [43]. При увеличении кислотности среды происходит протонирование диаминокарбенового фрагмента (схема 50), приводящее к увеличению донорных свойств последнего, что сопровождается изменением его фотофизических свойств, а именно увеличением интенсивности эмиссии в 12 раз с одновременным коротковолновым сдвигом полосы фосфоресценции ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 48$ нм). Изменение фо-

тофизических свойств является обратимым, и добавление основания к **131** приводит к регенерации соединения **130**. Зависимая от pH флуоресценция характерна также для других комплексов “чугаевского типа”, а именно комплексов платины(II) **125** [43] и иридия(III) **127** [199].

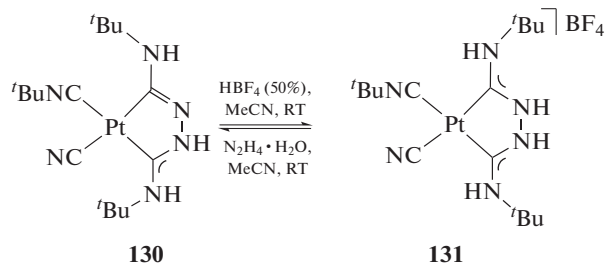


Схема 50. Пример флуоресцентных pH-сенсоров на основе диаминокарбеновых комплексов “чугаевского типа”.

Противоопухолевые препараты

Разработка препаратов на основе комплексов переходных металлов для клинической терапии рака началась с открытия американским химиком Розенбергом (Barnett Rosenberg) в 1969 г. цитотоксического действия соединений платины [315], а именно соли Пейроне — *цис*-диамминдихлороплатины(II). Препараты на основе соединений платиновых металлов считаются одними из наиболее эффективных из используемых для терапии онкологических заболеваний, однако лечение известными препаратами платины всегда сопровождается (помимо возникновения внутренней или приобретенной резистентности) тяжелыми побочными эффектами вследствие неселективности действия и высокой общей токсичности [316, 317]. Поэтому перспективна разработка новых стратегий для улучшения направленности действия на опухоль (и, следовательно, уменьшения побочных эффектов) препаратов платины, а также их аналогов на основе других переходных металлов.

Устойчивость в физиологических условиях — критически важный параметр для создаваемого препарата. Особенно важна стабильность в физиологических условиях для металлоорганических препаратов, так как они могут быть склонны к реакциям лигандного обмена с биомолекулами. В этом отношении комплексы с диаминокарбеновыми лигандами перспективны для создания металлоорганических противораковых препаратов ввиду прочной связи металл—карбен [318, 319]. Хотя ННС комплексы активно исследовались в течение приблизительно двух десятилетий как потенциальные антибактериальные и противоопухолевые препараты (релевантные обзоры [20–22, 24, 320–322]), АСД комплексы изучены в существенно меньшей степени. В литературе известно

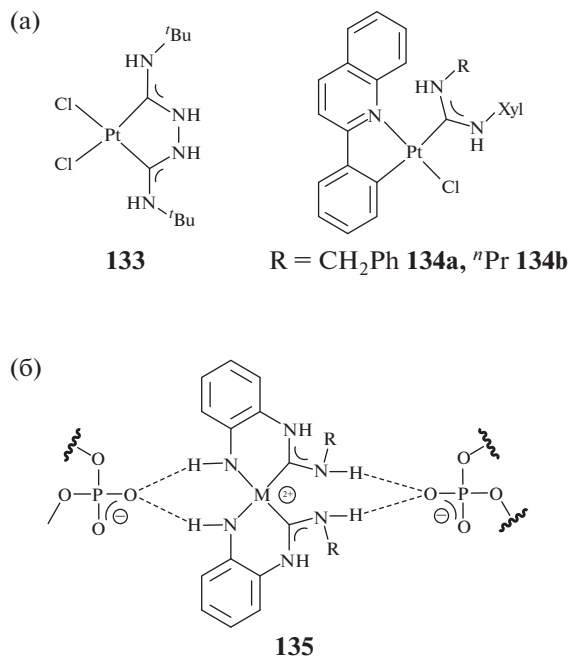


Рис. 13. АСД комплексы платины(II), проявляющие цитотоксическую активность; нековалентное взаимодействие АСД комплексов с ДНК (б).

всего несколько примеров потенциальных терапевтических агентов на основе АСД комплексов платины(II) [36, 45–47], палладия(II) [46] и золота(I/III) [323–325].

В работе [45] изучена противоопухолевая активность АСД комплекса платины(II) “чугаевского” типа. Соединение **133** (рис. 13а) обладает схожей цитотоксической активностью с цисплатином по отношению к аденокарциномным клеткам протоков молочной железы человека (MCF7, $IC_{50} = 4.5$ мкМ; $IC_{50} = 4.9$ мкМ для цисплатина), однако его активность в 5 раз ниже, чем цисплатина, в случае линии клеток с фенотипом множественной лекарственной устойчивости (MCF7R, $IC_{50} = 14.6$ мкМ для **133**; $IC_{50} = 3.1$ мкМ для цисплатина). На основе экспериментов по взаимодействию комплекса **133** с гуанидином и ДНК авторы предполагают, что первоначальное связывание с биомолекулами происходит за счет образования водородных связей между биомолекулой и диаминокарбеновыми (NH) атомами водорода, после чего реализуется замена лабильных хлоридных лигандов на тиольные фрагменты белков.

Противоопухолевый потенциал комплексов палладия(II) **76** и платины(II) **77** изучен на трех линиях раковых клеток человека (HT-29, MDA-MB-231, MCF-7) в работе [46]. Все протестированные соединения оказались цитотоксичными по отношению к опухолевым клеткам, однако ксилзамещенные комплексы **76a** ($R = Xyl$, $R' = H$) и **77a** ($R = Xyl$, $R' = H$) проявили наиболее

высокую цитотоксическую активность ($IC_{50} = 10$ мкМ для клеточной линии MCF-7) по отношению ко всем изученным клеточным линиям.

С помощью спектроскопических и гидродинамических методов установлено, что комплексы **76a** и **77a** взаимодействуют с ДНК преимущественно с образованием монофункциональных аддуктов в основной бороздке макромолекулы. Взаимодействие происходит посредством комбинации нековалентного и ковалентного связывания. Нековалентное взаимодействие ADC комплексов с ДНК реализуется через нековалентное связывание с фосфатными группами, известное как “фосфатный зажим” (рис. 13б) [326] и ранее описанное для плоскоквадратных комплексов тетраамминплатины(II) [327]. Один фрагмент $O=P$ фосфатной группы ДНК действует как акцептор двух водородных связей, образованных с участием атомов водорода (по одному от каждого из двух *цис*-ориентированных диаминокарбеновых лигандов) [328]. Соединения **76a** и **77a** также способны образовывать межспиральные перекрестные сшивки. Ковалентное связывание комплексов **76a** и **77a** с ДНК происходит за счет нуклеофильного замещения азотистыми основаниями ДНК лабильных групп NH_2 , ослабленных сильным трансвливанием ADC лигандов. Как подтверждают результаты исследования протонирования ДНК, координация металлоцентра происходит по атому N7 гуанина. Соединение **76a** взаимодействует с ДНК намного быстрее, чем **77a**, что можно объяснить более быстрым обменом лигандами с соединением **76a**.

Антипролиферативное действие *C,N*-циклометаллированных комплексов платины(II) **33** и **134** с ациклическим диаминокарбеновым лигандом исследовано в работе [47]. Комплексы проявляют сопоставимую с цисплатином цитотоксическую активность на клеточных линиях карциномы легкого (A549) и шейки матки (HeLa). Соединения с бензильным заместителем **33a** (рис. 11) и **134a** (рис. 13) демонстрируют лучшую цитотоксическую активность по сравнению с соединениями **33b** (схема 10, $R = nPr$) и **134b**, содержащими пропильный заместитель. Интересно отметить, что варьирование циклометаллированного лиганда не оказывает влияния на значение цитотоксической активности. Лучшие показатели наблюдаются для соединения **134b** ($IC_{50} = 4.47$ (A549), 4.44 мкМ (HeLa)), которое оказалось более цитотоксично, чем цисплатин ($IC_{50} = 6.45$ (A549), 13.60 мкМ (HeLa)). Электрофоретические исследования указывают на то, что комплексы **33a**, **33b** и **134a** могут изменять третичную структуру ДНК, поэтому ДНК может быть возможной целью этих комплексов. Напротив, добавление **134b** к ДНК не вызывает конформационные изменения ДНК, это позволяет предположить, что

цитотоксический эффект данного комплекса не основан на связывании с ДНК.

Цитотоксические свойства диаминокарбеновых комплексов платины(II) **59** изучены *in vitro* в работе [36]. Соединения обладают цитотоксичностью по отношению к клеточным линиям тератоканцинома яичника (CH1/PA-1), карциномы толстой кишки (SW480) и аденокарциномы альвеолярных базальных эпителиальных клеток человека (A549), однако их эффективность в несколько раз ниже, чем цисплатина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном обзоре мы постарались максимально полно систематизировать опубликованные литературные данные, касающиеся синтеза и изучения свойств комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами. Уникальные σ -донорные свойства аминокарбенов (ADC и NHC) приводят к прочной связи металл–лиганд, обуславливая высокую устойчивость их комплексов. В то же время отсутствие в ADC ковалентного фрагмента, связывающего оба атома азота, как в случае NHC, допускает вращение заместителей вокруг связей $C_{\text{карбен}}-N$, обуславливая уникальные стерические свойства этих лигандов.

Свободные ациклические диаминокарбены (ADC) могут быть синтезированы в лаборатории и использованы для прямой координации к металлоцентрам в той же степени, что и их гетероциклические аналоги (NHC). В то же время наибольшее распространение получил подход, основанный на металлопромотируемом нуклеофильном присоединении к координированным изоцианидам и приводящий к получению диаминокарбеновых комплексов металлов без выделения свободного карбена. Атом-экономичное присоединение N-нуклеофилов к координированным изоцианидам позволяет получать широкую гамму диаминокарбеновых комплексов, включая монодентатные, хелатные и пинцерные производные, в зависимости от количества донорных центров и их взаимного расположения в структуре нуклеофила.

Наибольшее применение данный подход нашел в синтезе комплексов поздних переходных металлов, в частности металлов платиновой группы, во многих случаях это обусловлено последующим применением указанных соединений. Комплексы палладия с диаминокарбеновыми лигандами зарекомендовали себя как высокоактивные катализаторы в реакциях кросс-сочетания и реакции Хека; при этом функционализация диаминокарбенового лиганда позволила сделать такие соединения водорастворимыми с сохранением их высокой каталитической активности. Значительная кинетическая устойчивость комплексов пла-

тины с диаминокарбеновыми лигандами позволила их использовать в качестве удобной модели для изучения каталитических процессов, в том числе металлокатализируемых органических процессов с участием изоцианидов и азот-центрированных нуклеофилов, многие из которых протекают через образование ациклического диаминокарбенового фрагмента. Уникальная способность платины к взаимодействию с π -системами непредельных соединений, в частности алкенов и алкинов, делает Pt-ADC комплексы перспективными катализаторами гидросилилирования кратных связей, в том числе в условиях фотокатализа видимым светом.

Несмотря на многообразие комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами, их потенциальная биологическая активность изучена в меньшей степени. Тем не менее на известных примерах установлено, что комплексы палладия(II) и платины(II) активны как противоопухолевые препараты; ациклический диаминокарбеновый фрагмент выступает центром связывания металлоорганических соединений с биомолекулами. В этом направлении целесообразно провести более систематические исследования с целью установления корреляции структура–свойство и создания новых фармацевтических препаратов.

Химия ациклических диаминокарбеновых комплексов металлов является динамически развивающимся направлением, поэтому нет сомнений, что в ближайшие годы появятся еще более впечатляющие примеры использования этих соединений как в области фундаментальных исследований, так и в решении прикладных задач. В связи с этим авторы надеются, что представленный обзор окажется полезным исследователям, работающим в областях металлоорганической химии, металлокомплексного катализа и бионеорганической химии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Подготовка обзорной работы поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по программе “Экспансия” (проект 20-13-50324).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bourissou D., Guerret O., Gabbaï F., Bertrand G.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 39.
<https://doi.org/10.1021/cr940472u>
- Huynh H.V.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9457.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00067>
- Kuwata S., Hahn F.E.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9642.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00176>
- Nesterov V., Reiter D., Bag P. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9678.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00079>
- Sipos G., Dorta R.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.019>
- Trose M., Nahra F., Cazin C.S.J.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 355. P. 380.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.013>
- Danopoulos A.A., Simler T., Braunstein P.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3730.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00505>
- Zhang L., Hou Z.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 3395.
<https://doi.org/10.1039/C3SC51070K>
- Lazreg F., Nahra F., Cazin C.S.J.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.12.019>
- Gafurov Z.N., Kantuykov A.O., Kagilev A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. P. 1529.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1920-7>
- Gardiner M.G., Ho C.C.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 373.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.003>
- Iglesias M., Oro L.A.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2772.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00743D>
- Peris E.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9988.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00695>
- Roland S., Suarez J.M., Sollogoub M.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 12464.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801278>
- Wang W., Cui L., Sun P. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 9843.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00057>
- Mercs L., Albrecht M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 1903.
<https://doi.org/10.1039/B902238B>
- Visbal R., Gimeno M.C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 3551.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60466G>
- Elie M., Renaud J.L., Gaillard S.* // Polyhedron. 2018. V. 140. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.045>
- Bonfiglio A., Mauro M.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 3427.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000509>
- Gautier A., Cisnetti F.* // Metallomics. 2012. V. 4. P. 23.
<https://doi.org/10.1039/C1MT00123J>
- Ott I.* Metal N-heterocyclic carbene complexes in medicinal chemistry // Medicinal Chemistry / Eds. Sadler P.J., VanEldik R. 2020. P. 121.
- Patil A., Hoagland A.P., Patil S.A., Bugarin A.* // Future Med. Chem. 2020. V. 12. P. 2239.
<https://doi.org/10.4155/fmc-2020-0175>
- Smith C.A., Narouz M.R., Lummis P.A. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 4986.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00514>

24. Liu W., Gust R. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 329. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.004>
25. Ibáñez S., Poyatos M., Peris E. // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 1401.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00312>
26. Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2029.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.022>
27. Slaughter L.M. // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1802.
<https://doi.org/10.1021/cs300300y>
28. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 399. P. 213014.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213014>
29. Timofeeva S.A., Kinzhalov M.A., Valishina E.A. et al. // *J. Catal.* 2015. V. 329. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.001>
30. Mikhaylov V., Sorokoumov V., Liakhov D. et al. // *Catalysts.* 2018. V. 8. P. 141.
<https://doi.org/10.3390/catal8040141>
31. Fang Y., Wang S.-Y., Ji S.-J. // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. P. 9679.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.033>
32. Owusu M.O., Handa S., Slaughter L.M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2012. V. 26. P. 712.
<https://doi.org/10.1002/aoc.2915>
33. Škoch K., Schulz J., Císařová I., Štěpnička P. // *Organometallics.* 2019. V. 38. P. 3060.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00398>
34. Rocha B.G.M., Valishina E.A., Chay R.S. et al. // *J. Catal.* 2014. V. 309. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.003>
35. Chay R.S., Rocha B.G.M., Pombeiro A.J.L. et al. // *ACS Omega.* 2018. V. 3. P. 863.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01688>
36. Afanasenko A.M., Chulkova T.G., Boyarskaya I.A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 923. P. 121435.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121435>
37. Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P. et al. // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 5212.
<https://doi.org/10.1021/om4007592>
38. Gee J.C., Fuller B.A., Lockett H.-M. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 9450.
<https://doi.org/10.1039/C8CC04287J>
39. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 2209.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02833>
40. Na H., Lai P.N., Cañada L.M., Teets T.S. // *Organometallics.* 2018. V. 37. P. 3269.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00446>
41. Na H., Teets T.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 6353.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b02416>
42. Na H., Cañada Louise M., Wen Z. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 6254.
<https://doi.org/10.1039/C9SC01386E>
43. Lai S.-W., Chan M.C.W., Wang Y. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 617–618. P. 133.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00723-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00723-3)
44. Ng C.-O., Cheng S.-C., Chu W.-K. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 7969.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01017>
45. Alves G., Morel L., El-Ghozzi M. et al. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 7830.
<https://doi.org/10.1039/C1CC12228B>
46. Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A., Bakulev V. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 5762.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00060D>
47. Moreno M.T., Lalinde Peña E., Martínez-Junquera M. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 4539.
<https://doi.org/10.1039/D1DT00480H>
48. McNaught A.D., Wilkinson A., IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology.* Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
49. Нефедов О.М., Иоффе А.И., Мечников Л.Г. *Химия карбенов.* М.: Химия, 1990.
50. Hoffmann R., Zeiss G.D., Vandine G.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 1485.
<https://doi.org/10.1021/ja01008a017>
51. Gleiter R., Hoffmann R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 5457.
<https://doi.org/10.1021/ja01022a023>
52. Moss R.A., Mallon C.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 344.
<https://doi.org/10.1021/ja00835a020>
53. Koda S. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 55. P. 353.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)87037-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)87037-7)
54. Baird N.C., Taylor K.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 1333.
<https://doi.org/10.1021/ja00473a001>
55. Schoeller W.W. // *Chem. Commun.* 1980. P. 124.
<https://doi.org/10.1039/c39800000124>
56. Pauling L. // *Chem. Commun.* 1980. P. 688.
<https://doi.org/10.1039/c39800000688>
57. Irikura K.K., Goddard W.A., Beauchamp J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 48.
<https://doi.org/10.1021/ja00027a006>
58. Alder R.W., Blake M.E. // *Chem. Commun.* 1997. V. P. 1513.
<https://doi.org/10.1039/a703610h>
59. Moss R.A., Wlostowski M., Shen S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 4443.
<https://doi.org/10.1021/ja00221a071>
60. Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1996. V. 35. P. 1121.
<https://doi.org/10.1002/anie.199611211>
61. Wallbaum L., Weismann D., Löber D. et al. // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. P. 1488.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805307>
62. Alder R.W., Butts C.P., Orpen A.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 11526.
<https://doi.org/10.1021/ja9819312>
63. Frémont P., Marion N., Nolan S.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 862.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.018>
64. Jacobsen H., Correa A., Poater A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 687.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.06.006>

65. *Crabtree R.H.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 5451.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.099>
66. *Antonova N.S., Carbo J.J., Poblet J.M.* // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 4283.
<https://doi.org/10.1021/om900180m>
67. *Lee M.T., Hu C.H.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. P. 976.
<https://doi.org/10.1021/om0341451>
68. *Herrmann W.A., Ofele K., von Preysing D., Herdtweck E.* // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 684. P. 235.
[https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(03\)00754-x](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(03)00754-x)
69. *Fischer H., Schleu J., Troll C.* // *J. Organomet. Chem.* 1994. V. 464. P. 83.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)87013-6](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)87013-6)
70. *Ruiz J., Perandones B.F.* // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 830.
<https://doi.org/10.1021/om800888r>
71. *Ruiz J., Sol D., Mateo M.A., Vivanco M.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 6279.
<https://doi.org/10.1039/C8DT01200H>
72. *Ruiz J., García L., Mejuto C. et al.* // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 6420.
<https://doi.org/10.1021/om3006454>
73. *Balch A.L., Miller J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 417.
<https://doi.org/10.1021/ja00757a019>
74. *Costanzo L.L., Giuffrida S., De Guidi G. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1985. V. 289. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(85\)88029-3](https://doi.org/10.1016/0022-328X(85)88029-3)
75. *Angelici R.J., Christian P.A., Dombek B.D., Pfeffer G.A.* // *J. Organomet. Chem.* 1974. V. 67. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82356-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82356-6)
76. *Yu I., Wallis C.J., Patrick B.O. et al.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 6065.
<https://doi.org/10.1021/om100841j>
77. *Ruiz J., Garcia L., Vivanco M. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 10387.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02049J>
78. *Johnson B.V., Shade J.E.* // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 179. P. 357.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91751-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91751-0)
79. *Paulus B.C., Nielsen K.C., Tichnell C.R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 8086.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c02451>
80. *Werner H., Heiser B., Otto H.* // *Chem. Ber.* 1985. V. 118. P. 3932.
<https://doi.org/doi:10.1002/cber.19851181006>
81. *Hirsch-Weil D., Snead D.R., Inagaki S. et al.* // *Chem. Commun.* 2009. P. 2475.
<https://doi.org/10.1039/b821169h>
82. *Schöllkopf U., Gerhart F.* // *Angew. Chem.* 1967. V. 6. P. 990.
<https://doi.org/10.1002/ange.19670792232>
83. *Tolman C.A.* // *Chem. Rev.* 1977. V. 77. P. 313.
<https://doi.org/10.1021/cr60307a002>
84. *Wolf S., Plenio H.* // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. P. 1487.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.12.047>
85. *Kelly R.A., III, Clavier H., Giudice S. et al.* // *Organometallics* 2008. V. 27. P. 202.
<https://doi.org/10.1021/om701001g>
86. *Martin D., Canac Y., Lavallo V., Bertrand G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5023.
<https://doi.org/10.1021/ja412981x>
87. *Denk K., Sirsch P., Herrmann W.A.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 649. P. 219.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01133-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01133-6)
88. *Collins M.S., Rosen E.L., Lynch V.M., Bielawski C.W.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 3047.
<https://doi.org/10.1021/om1004226>
89. *Meier M., Tan T.T.Y., Hahn F.E., Huynh H.V.* // *Organometallics*. 2017. V. 36. P. 275.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00736>
90. *Huynh H.V., Han Y., Jothibasu R., Yang J.A.* // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 5395.
<https://doi.org/10.1021/om900667d>
91. *Singh C., Kumar A., Huynh H.V.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 8451.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00886>
92. *Jacobsen H., Correa A., Costabile C., Cavallo L.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691. P. 4350.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.01.026>
93. *Liske A., Verlinden K., Buhl H. et al.* // *Organometallics*. 2013. V. 32. P. 5269.
<https://doi.org/10.1021/om400858y>
94. *Schulz T., Weismann D., Wallbaum L. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 14107.
<https://doi.org/10.1002/chem.201502315>
95. *Rosen E.L., Sanderson M.D., Saravanakumar S., Bielawski C.W.* // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 5774.
<https://doi.org/10.1021/om7007925>
96. *Jazzar R., Soleilhavoup M., Bertrand G.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 4141.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00043>
97. *Siemeling U., Färber C., Bruhn C. et al.* // *Chem. Sci.* 2010. V. 1. P. 697.
<https://doi.org/10.1039/C0SC00451K>
98. *Alder R.W., Blake M.E., Oliva J.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. P. 11200.
<https://doi.org/10.1021/jp9934228>
99. *Pazio A., Woźniak K., Grela K., Trzaskowski B.* // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 563.
<https://doi.org/10.1021/om5006462>
100. *Anisimova T.B., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 15861.
<https://doi.org/10.1039/c4dt01917b>
101. *Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Korvinson K.A. et al.* // *Organometallics*. 2016. V. 35. P. 1684.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00144>
102. *Zhang L., Yu W., Liu C. et al.* // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 5697.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00746>
103. *Kinzhilov M.A., Timofeeva S.A., Luzyanin K.V. et al.* // *Organometallics*. 2016. V. 35. P. 218.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00936>
104. *Kinzhilov M.A., Novikov A.S., Chernyshev A.N., Suslov V.V.* // *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* 2017. V. 232.

- P. 299.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2016-2018>
105. *Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 1353.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01754>
106. *Mikherdov A.S., Novikov A.S., Kinzhalov M.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 3420.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00190>
107. *Ramiro Z., Bartolomé C., Espinet P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. P. 5499.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402744>
108. *Wang Y.-M., Kuzniewski C.N., Rauniyar V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 12972.
<https://doi.org/10.1021/ja205068j>
109. *Bartolomé C., Carrasco-Rando M., Coco S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 1616.
<https://doi.org/10.1021/ic702201e>
110. *Bartolomé C., Carrasco-Rando M., Coco S. et al.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 2700.
<https://doi.org/10.1021/om0601753>
111. *Bartolomé C., Ramiro Z., Pérez-Galán P. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 11391.
<https://doi.org/10.1021/ic801446v>
112. *Bartolomé C., García-Cuadrado D., Ramiro Z., Espinet P.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 9758.
<https://doi.org/10.1021/ic101059c>
113. *Shi Y.-C., Wang S., Xie S.* // *J. Coord. Chem.* 2015. V. 68. P. 3852.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1079312>
114. *Rosen E.L., Sung D.H., Chen Z. et al.* // *Organometallics.* 2010. V. 29. P. 250.
<https://doi.org/10.1021/om9008718>
115. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 6722.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01027>
116. *Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Novikov A.S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 912. P. 121174.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121174>
117. *Popov R.A., Mikherdov A.S., Novikov A.S. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 4. P. 1785.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ05386D>
118. *Eberhard M.R., van Vliet B., Durán Páchon L. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 2009. P. 1313.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200801067>
119. *Marchenko A., Koidan G., Hurieva A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. P. 652.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701342>
120. *Marchenko A., Koidan G., Hurieva A. et al.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 1967.
<https://doi.org/10.1039/C5DT02250A>
121. *Han J., Tang K.-M., Cheng S.-C. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 786.
<https://doi.org/10.1039/C9QI01278H>
122. *Handa S., Slaughter L.M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 2912.
<https://doi.org/10.1002/anie.201107789>
123. *Scattolin T., Nolan S.P.* // *Trends in Chemistry.* 2020. V. 2. P. 721.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.001>
124. *Benhamou L., Chardon E., Lavigne G. et al.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2705.
<https://doi.org/10.1021/cr100328e>
125. *Vignolle J., Catton X., Bourissou D.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 3333.
<https://doi.org/10.1021/cr800549j>
126. *Herrmann W.A., Schutz J., Frey G.D., Herdtweck E.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 2437.
<https://doi.org/10.1021/om0600801>
127. *Alder R.W., Blake M.E., Bufali S. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 2001. P. 1586.
<https://doi.org/10.1039/b104110j>
128. *Alder R.W., Chaker L., Paolini F.P.V.* // *Chem. Commun.* 2004. P. 2172.
<https://doi.org/10.1039/B409112D>
129. *Schultz X., Gerber T.I.A., Hosten E.C.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 68. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.03.020>
130. *Bulak E., Dogan I., Varnali T. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 2021. P. 2425.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100277>
131. *Kremzow D., Seidel G., Lehmann C.W., Furstner A.* // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. P. 1833.
132. *Snead D.R., Inagaki S., Abboud K.A., Hong S.* // *Organometallics.* 2010. V. 29. P. 1729.
<https://doi.org/10.1021/om901112n>
133. *Snead D.R., Chiviriga I., Abboud K.A., Hong S.* // *Org. Lett.* 2009. V. 11. P. 3274.
<https://doi.org/10.1021/ol9013156>
134. *Michelin R.A., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 218. P. 75.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00358-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00358-7)
135. *Boyarskiy V.P., Bokach N.A., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 2698.
<https://doi.org/10.1021/cr500380d>
136. *Chugaev L., Skanavy-Grigorjeva M.J.* // *Russ. Chem. Soc.* 1915. V. 47. P. 776.
137. *Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L.* Carbene complexes derived from metal-bound isocyanides // *Isocyanide chem.* / Ed. Nenajdenko V. Wiley-VCH, 2012, P. 531.
138. *Kinzhalov M.A., Boyarskii V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 2313.
<https://doi.org/10.1134/S1070363215100175>
139. *Fehlhammer W.P., Bartel K., Metzner R., Beck W.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. V. 634. P. 1002.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200700540>
140. *Crociani B., Boschi T., Belluco U.* // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. P. 2021.
<https://doi.org/10.1021/ic50091a013>
141. *Arias J., Bardají M., Espinet P.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 3559.
<https://doi.org/10.1021/ic701831v>
142. *Michelin R.A., Zanutto L., Braga D. et al.* // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 85.
<https://doi.org/10.1021/ic00274a019>
143. *Canovesi L., Visentin F., Uguagliati P., Crociani B.* // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 543. P. 145.
[https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(97\)00095-8](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(97)00095-8)
144. *Badley E.M., Chatt J., Richards R.L., Sim G.A.* // *Chem. Commun.* 1969. P. 1322.
<https://doi.org/10.1039/c29690001322>

145. *Knorn M., Lutsker E., Reiser O.* // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 4515.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00516>
146. *Rassadin V.A., Yakimanskiy A.A., Eliseenkov E.V., Boyarskiy V.P.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V. 61. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.08.008>
147. *Hashmi A.S.K., Lothschütz C., Böhling C., Rominger F.* // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 2411.
<https://doi.org/10.1021/om200141s>
148. *Singh C., Prakasham A.P., Gangwar M.K. et al.* // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 1740.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01974>
149. *Hashmi A.S.K., Lothschütz C., Böhling C. et al.* // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352. P. 3001.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201000472>
150. *Riedel D., Wurm T., Graf K. et al.* // *Adv. Synth. Catal.* 2015. V. 357. P. 1515.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201401131>
151. *Lothschütz C., Wurm T., Zeiler A. et al.* // *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. P. 342.
<https://doi.org/10.1002/asia.201500353>
152. *Kinzhalov M.A., Kashina M.V., Mikherdov A.S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 12785.
<https://doi.org/10.1002/anie.201807642>
153. *Baikov S.V., Trukhanova Y.A., Tarasenko M.V., Kinzhalov M.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 1892.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220100126>
154. *Kinzhalov M.A., Starova G.L., Boyarskiy V.P.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 455. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.014>
155. *Zhang S.-W., Motoori F., Takahashi S.* // *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 574. P. 163.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)00937-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00937-1)
156. *Zhang S.-W., Ishii R., Motoori F. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 1997. V. 265. P. 75.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)05673-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05673-9)
157. *Zhang S.-W., Kaharu T., Pirió N. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 489. P. C62.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)05287-L](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)05287-L)
158. *Bertani R., Mozzon M., Benetollo F. et al.* // *Dalton Trans.* 1990. V. 1990. P. 1197.
<https://doi.org/10.1039/dt9900001197>
159. *Fehlhammer W.P., Metzner R., Luger P., Dauter Z.* // *Chem. Ber.* 1995. V. 128. P. 1061.
<https://doi.org/10.1002/cber.19951281102>
160. *Zhang S.-W., Takahashi S.* // *Organometallics*. 1998. V. 17. P. 4757.
<https://doi.org/10.1021/OM9805077>
161. *Golubev P., Krasavin M.* // *Tetrahedron Lett.* 2018. V. 59. P. 3532.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.08.025>
162. *Fehlhammer W.P., Metzner R., Sperber W.* // *Chem. Ber.* 1994. V. 127. P. 829.
<https://doi.org/10.1002/cber.19941270507>
163. *Moderhack D.* // *Tetrahedron*. 2012. V. 68. P. 5949.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.04.099>
164. *Giustiniano M., Basso A., Mercalli V. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 1295.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00444J>
165. *Goldberg S.Z., Eisenberg R., Miller J.S.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 1502.
<https://doi.org/10.1021/ic50172a053>
166. *Miller J.S., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 2069.
<https://doi.org/10.1021/ic50115a017>
167. *Stork J.R., Rios D., Pham D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 3466.
<https://doi.org/10.1021/ic048333a>
168. *Zeiler A., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 11065.
<https://doi.org/10.1002/chem.201500025>
169. *Tanase T., Urabe M., Mori N. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 879. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.10.005>
170. *Steinmetz A.L., Johnson B.V.* // *Organometallics*. 1983. V. 2. P. 705.
<https://doi.org/10.1021/om00078a002>
171. *Anding B.J., Ellern A., Woo L.K.* // *Organometallics*. 2014. V. 33. P. 2219.
<https://doi.org/10.1021/om500081w>
172. *Boschi T., Licocchia S., Paolesse R. et al.* // *Organometallics*. 1989. V. 8. P. 330.
<https://doi.org/10.1021/om00104a010>
173. *Wong K.-H., Cheung W.-M., Sung H.H.Y. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 2020. P. 2085.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000208>
174. *Na H., Maity A., Teets T.S.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 5008.
<https://doi.org/10.1039/C7DT00694B>
175. *Maity A., Le L.Q., Zhu Z. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 2299.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02691>
176. *Katlenok E.A., Kinzhalov M.A., Eremina A.A. et al.* // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 122. P. 723.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X17050113>
177. *Islamova R.M., Dobrynin M.V., Vlasov A.V. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 5843.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02013A>
178. *Kinzhalov M.A., Eremina A.A., Smirnov A.S. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 7571.
<https://doi.org/10.1039/C9DT01138B>
179. *Canovese L., Visentin F., Uguagliati P. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1997. V. 535. P. 69.
[https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(96\)06943-4](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(96)06943-4)
180. *Crociani B., Boschi T., Nicolini M., Belluco U.* // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 1292.
<https://doi.org/10.1021/ic50112a028>
181. *Calligaro L., Uguagliati P., Crociani B., Belluco U.* // *J. Organomet. Chem.* 1975. V. 92. P. 399.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)85689-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)85689-2)
182. *Belluco U., Michelin R.A., Uguagliati P., Crociani B.* // *J. Organomet. Chem.* 1983. V. 250. P. 565.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(83\)85078-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85078-5)
183. *Crociani B., Uguagliati P., Belluco U.* // *J. Organomet. Chem.* 1976. V. 117. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)87271-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87271-X)

184. *Kuznetsov M.L., Kukushkin V.Y.* // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 1141. <https://doi.org/10.3390/molecules22071141>
185. *Zhang X., Wu X., Lei Y.* // *J. Mol. Model*. 2019. V. 25. P. 261. <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4145-x>
186. *Casella G., Casarin M., Kukushkin V.Y., Kuznetsov M.L.* // *Molecules*. 2018. V. 23. P. 2942. <https://doi.org/10.3390/molecules23112942>
187. *Tamm M., Ekkehardt Hahn F.* // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 182. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00233-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00233-1)
188. *Burke A., Balch A.L., Enemark J.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 2555. <https://doi.org/10.1021/ja00711a063>
189. *Rouschias G., Shaw B.L.* // *J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys. Theor.* 1971. P. 2097. <https://doi.org/10.1039/J19710002097>
190. *Butler W.M., Enemark J.H., Parks J., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 451. <https://doi.org/10.1021/ic50120a042>
191. *Stork J.R., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 6512. <https://doi.org/10.1021/ja050014a>
192. *Stork J.R., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 849. <https://doi.org/10.1021/ic051252+>
193. *Balch A.L., Parks J.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 4114. <https://doi.org/10.1021/ja00820a009>
194. *Butler W.M., Enemark J.H.* // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 2416. <https://doi.org/10.1021/ic50105a010>
195. *Moncada A.I., Khan M.A., Slaughter L.M.* // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. P. 1399. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.01.033>
196. *Moncada A.I., Tanski J.M., Slaughter L.M.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 6247. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.019>
197. *Moncada A.I., Manne S., Tanski J.M., Slaughter L.M.* // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 491. <https://doi.org/10.1021/om050786f>
198. *Wanniarachchi Y.A., Slaughter L.M.* // *Organometallics*. 2008. V. 27. P. 1055. <https://doi.org/10.1021/om700866p>
199. *Na H., Maity A., Morshed R., Teets T.S.* // *Organometallics*. 2017. V. 36. P. 2965. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00428>
200. *Usón R., Laguna A., Villacampa M.D. et al.* // *Dalton Trans.* 1984. P. 2035. <https://doi.org/10.1039/DT9840002035>
201. *Edwards J.O., Pearson R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 16. <https://doi.org/10.1021/ja00860a005>
202. *Carey F.A., Sundberg R.J.* *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*. Berlin: Springer, 2007.
203. *Кукушкин Ю.Н.* Реакционная способность координационных соединений. Ленинград: Химия, 1987.
204. *Valishina E.A., Guedes da Silva M.F.C., Kinzhalov M.A. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 395. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.018>
205. *Valishina E.A., Buslaeva T.M., Luzyanin K.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. P. 1361. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0193-z>
206. *Luzyanin K.V., Tskhovrebov A.G., Carias M.C. et al.* // *Organometallics*. 2009. V. 28. P. 6559. <https://doi.org/10.1021/om900682v>
207. *Yakimanskiy A., Boyarskaya I., Boyarskiy V.* // *J. Coord. Chem.* 2013. V. 66. P. 3592. <https://doi.org/10.1080/00958972.2013.847185>
208. *Boyarskaya D.V., Kinzhalov M.A., Suslonov V.V., Boyarskiy V.P.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 458. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.01.008>
209. *Tšupova S., Rudolph M., Rominger F., Hashmi A.S.K. et al.* // *Adv. Synth. Catal.* 2016. V. 358. P. 3999. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600615>
210. *Miltsov S.A., Karavan V.S., Boyarskiy V.P. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54. P. 1202. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.060>
211. *Ryabukhin D.S., Sorokoumov V.N., Savicheva E.A. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2013. V. 54. P. 2369. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.086>
212. *Savicheva E.A., Kurandina D.V., Nikiforov V.A., Boyarskiy V.P.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. V. 55. P. 2101. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.02.044>
213. *Kinzhalov M.A., Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 10394. <https://doi.org/10.1039/c3dt51335a>
214. *Lai S.-W., Chan M.C.-W., Cheung K.-K., Che C.-M.* // *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 3327. <https://doi.org/10.1021/om990256h>
215. *Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Dolgushin F.M. et al.* // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 3362. <https://doi.org/10.1021/om2002574>
216. *Kinzhalov M.A., Luzyanin K.V., Boyarskiy V.P. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. P. 758. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0103-4>
217. *Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 14129. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09133>
218. *Mikherdov A., Novikov A., Kinzhalov M. et al.* // *Crystals*. 2018. V. 8. P. 112. <https://doi.org/10.3390/cryst8030112>
219. *Mikherdov A.S., Orekhova Y.A., Boyarskiy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. P. 2119. <https://doi.org/10.1134/s1070363218100158>
220. *Mikherdov A.S., Tiufiakov N.Y., Polukeev V.A., Boyarskiy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. P. 713. <https://doi.org/10.1134/s1070363218040151>
221. *Singh C., Prakasham A.P., Gangwar M.K., Ghosh P.* // *Chem. Select.* 2018. V. 3. P. 9361. <https://doi.org/10.1002/slct.201801667>
222. *Chay R.S., Luzyanin K.V.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2012. V. 380. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.09.047>
223. *Luzyanin K.V., Pombeiro A.J.L., Haukka M., Kukushkin V.Y.* // *Organometallics*. 2008. V. 27. P. 5379. <https://doi.org/10.1021/om800517c>

224. Chay R.S., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. et al. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 2379. <https://doi.org/10.1021/om300020j>
225. Boyarskaya D.V., Chulkova T.G. // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. P. 1937. <https://doi.org/10.1134/S107042802011007X>
226. Boyarskaya D.V., Bulatov E., Boyarskaya I.A. et al. // *Organometallics*. 2019. V. 38. P. 300. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00725>
227. Tskhovrebov A.G., Luzyanin K.V., Kuznetsov M.L. et al. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 863. <https://doi.org/10.1021/om101041g>
228. Katkova S.A., Kinzhalov M.A., Tolstoy P.M. et al. // *Organometallics*. 2017. V. 36. P. 4145. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00569>
229. Mikherdov A.S., Popov R.A., Kinzhalov M.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 514. P. 120012. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120012>
230. Vicente J., Abad J.-A., López-Serrano J. et al. // *Organometallics*. 2005. V. 24. P. 5044. <https://doi.org/10.1021/om050451y>
231. Fehlhammer W.P. // *Z. Naturforsch., B*. 1994. V. 49. P. 494. <https://doi.org/doi:10.1515/znb-1994-0411>
232. Wanniarachchi Y.A., Kogiso Y., Slaughter L.M. // *Organometallics*. 2008. V. 27. P. 21. <https://doi.org/10.1021/om701029j>
233. Wanniarachchi Y.A., Slaughter L.M. // *Chem. Commun.* 2007. V. 31. P. 3294. <https://doi.org/10.1039/B703769D>
234. Wanniarachchi Y.A., Subramaniam S.S., Slaughter L.M. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. P. 3297. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.06.007>
235. Qiu G., Ding Q., Wu J. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5257. <https://doi.org/10.1039/C3CS35507A>
236. Altundas B., Marrazzo J.-P.R., Fleming F.F. // *Org. Biomol. Chem.* 2020. V. 18. P. 6467. <https://doi.org/10.1039/D0OB01340D>
237. Lang S. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 4867. <https://doi.org/10.1039/C3CS60022J>
238. Suginome M., Ito Y. // *Polymer Synthesis*. 2004. V. 171. P. 77. <https://doi.org/10.1007/b95531>
239. Collet J.W., Roose T.R., Ruijter E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 540. <https://doi.org/10.1002/anie.201905838>
240. Vlaar T., Ruijter E., Maes B.U.W., Orru R.V.A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 7084. <https://doi.org/10.1002/anie.201300942>
241. Martínez-Martínez A.J., Chicote M.T., Bautista D., Vicente J. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 3711. <https://doi.org/10.1021/om300201s>
242. Usón R., Fornies J., Espinet P., Lalinde E. // *J. Organomet. Chem.* 1987. V. 334. P. 399. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(87\)80102-X](https://doi.org/10.1016/0022-328X(87)80102-X)
243. Kelly C.M., Kwon D.-H., Ferguson M.J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 14498. <https://doi.org/10.1002/anie.201506871>
244. Il'in M.V., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. V. 490. P. 267. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.026>
245. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 8810. <https://doi.org/10.1002/anie.201000165>
246. Johansson Seechurn C.C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 5062. <https://doi.org/10.1002/anie.201107017>
247. Rayadurgam J., Sana S., Sasikumar M., Gu Q. // *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. P. 384. <https://doi.org/10.1039/d0qo01146k>
248. Buskes M.J., Blanco M.J. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 3493. <https://doi.org/10.3390/molecules25153493>
249. Diccianni J.B., Diao T.N. // *Trends in Chemistry*. 2019. V. 1. P. 830. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.08.004>
250. Tasker S.Z., Standley E.A., Jamison T.F. // *Nature*. 2014. V. 509. P. 299. <https://doi.org/10.1038/nature13274>
251. Phapale V.B., Cardenas D.J. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1598. <https://doi.org/10.1039/b805648j>
252. Han F.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5270. <https://doi.org/10.1039/c3cs35521g>
253. Soliev S.B., Astakhov A.V., Pasyukov D.V., Chernyshev V.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 683. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2818-3>
254. Cahiez G., Moyeux A. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 1435. <https://doi.org/10.1021/cr9000786>
255. Gudmundsson A., Bäckvall J.E. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 1349. <https://doi.org/10.3390/molecules25061349>
256. Furstner A. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021. V. 94. P. 666. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200319>
257. Furstner A., Leitner A., Mendez M., Krause H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 13856. <https://doi.org/10.1021/ja027190t>
258. Kantchev E.A.B., O'Brien C.J., Organ M.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 2768. <https://doi.org/10.1002/anie.200601663>
259. Fortman G.C., Nolan S.P. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5151. <https://doi.org/10.1039/c1cs15088j>
260. Martin R., Buchwald S.L. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 1461. <https://doi.org/10.1021/ar800036s>
261. Kotha S., Lahiri K., Kashinath D. // *Tetrahedron*. 2002. V. 58. P. 9633. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(02\)01188-2](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(02)01188-2)
262. Polshettiwar V., Decottignies A., Len C., Fihri A. // *ChemSusChem*. 2010. V. 3. P. 502. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900221>
263. Hooshmand S.E., Heidari B., Sedghi R., Varma R.S. // *Green Chem.* 2019. V. 21. P. 381. <https://doi.org/10.1039/c8gc02860e>
264. Kinzhalov M.A., Borozdinova A.M., Boyarskaya I.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. P. 2138. <https://doi.org/10.1134/S1070363214110164>

265. *Casalnuovo A.L., Calabrese J.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 4324.
266. *Wei J.-F., Jiao J., Feng J.-J. et al.* // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. P. 6283.
267. *Moseley J.D., Murray P.M., Turp E.R. et al.* // *Tetrahedron.* 2012. V. 68. P. 6010.
268. *Godoy F., Segarra C., Poyatos M., Peris E.* // *Organometallics.* 2011. V. 30. P. 684.
269. *Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N.* // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 6885.
<https://doi.org/10.1039/d0ra10575a>
270. *Kanwal I., Mujahid A., Rasool N. et al.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 443.
<https://doi.org/10.3390/catal10040443>
271. *Chinchilla R., Najera C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5084.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15071e>
272. *Murashkina A.V., Mitrofanov A.Y., Beletskaya I.P.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. P. 1445.
<https://doi.org/10.1134/s1070428019100014>
273. *Eremin D.B., Ananikov V.P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>
274. *Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Eremin D.B. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 213860.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213860>
275. *Chernyshev V.M., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P.* // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 6957.
<https://doi.org/10.1039/d0sc02629h>
276. *Boyarskii V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 1663.
<https://doi.org/10.1134/s1070363217080035>
277. *Boyarskaya D.V., Boyarskii V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 2033.
<https://doi.org/10.1134/s1070363216090085>
278. *Handy C.J., Manoso A.S., McElroy W.T. et al.* // *Tetrahedron.* 2005. V. 61. P. 12201.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.08.057>
279. *Rendler S., Oestreich M.* // *Synthesis.* 2005. V. 2005. P. 1727.
280. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 3009.
<https://doi.org/10.1021/cr9903048>
281. *Paul D., Das S., Saha S. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. 14. P. 2057.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.202100071>
282. *Kadu B.S.* // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 1186.
<https://doi.org/10.1039/D0CY02059A>
283. *Ishiyama T., Murata M., Miyaura N.* // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 60. P. 7508.
<https://doi.org/10.1021/jo00128a024>
284. *Molnár Á.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2251.
<https://doi.org/10.1021/cr100355b>
285. *Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Balova I.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. P. 459.
<https://doi.org/10.1070/rcr4715>
286. *Magano J., Dunetz J.R.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2177.
<https://doi.org/10.1021/cr100346g>
287. *Beletskaya I.P., Najera C., Yus M.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. P. 250.
<https://doi.org/10.1070/rcr4916>
288. *Nakajima Y., Shimada S.* // *RSC Advances* 2015. V. 5. P. 20603.
<https://doi.org/10.1039/C4RA17281G>
289. *Parasram M., Gevorgyan V.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 6227.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00226B>
290. *Chuentragool P., Kurandina D., Gevorgyan V.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 11586.
<https://doi.org/10.1002/anie.201813523>
291. *Lee S., Han W.-S.* // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 2396.
<https://doi.org/10.1039/D0QI00001A>
292. *Chi Y., Chou P.-T.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 638.
<https://doi.org/10.1039/B916237B>
293. *To W.P., Wan Q.Y., Tong G.S.M., Che C.M.* // *Trends Chem.* 2020. V. 2. P. 796.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.004>
294. *Bai R.B., Meng X.W., Wang X.X., He L.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 1907169.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201907169>
295. *Zhuang Y.L., Guo S., Deng Y.J. et al.* // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 3791.
<https://doi.org/10.1002/asia.201901209>
296. *Housecroft C.E., Constable E.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.016>
297. *Zhang Q.-C., Xiao H., Zhang X. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>
298. *Henwood A.F., Zysman-Colman E.* // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s41061-016-0036-0>
299. *Colombo A., Dragonetti C., Guerchais V. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213293>
300. *Kinzhhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V.* // 2021. V. -. P. in press.
301. *Baldo M.A., Lamansky S., Burrows P.E. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 4.
<https://doi.org/10.1063/1.124258>
302. *O'Brien D.F., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 442.
<https://doi.org/10.1063/1.123055>
303. *Vlcek A., Zalis S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 258.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.05.021>
304. *Yang X.H., Neher D., Hertel D., Daubler T.K.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 161.
<https://doi.org/10.1002/adma.200305621>
305. *Yang X., Xu X., Zhou G.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 913.
<https://doi.org/10.1039/C4TC02474E>
306. *Yang X., Zhou G., Wong W.-Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 8484.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00424A>

307. Baldo M.A., O'Brien D.F., You Y. et al. // Nature. 1998. V. 395. P. 151.
<https://doi.org/10.1038/25954>
308. Lai S.W., Cheung K.K., Chan M.C.W., Che C.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 182.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980202\)37:1/2<182::AID-ANIE182>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<182::AID-ANIE182>3.0.CO;2-X)
309. Wu Y., Wen Z., Wu J.I.-C., Teets T.S. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 16028.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002775>
310. Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 155.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004380>
311. Bren V.A. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 1017.
<https://doi.org/10.1070/RC2001v070n12ABEH000667>
312. Shi H., Wang Y., Lin S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 6410.
<https://doi.org/10.1039/D1DT00592H>
313. Ma D.-L., Lin S., Wang W. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 878.
<https://doi.org/10.1039/C6SC004175B>
314. Ramón-Márquez T., Marín-Suárez M., Fernández-Gutiérrez A. et al. Iridium Complexes in the Development of Optical Sensors, in Iridium(III) // Optoelectronic and Photonics Applications / Ed. E. Zysman-Colman. John Wiley & Sons, 2017. 479 p.
315. Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. // Nature. 1965. V. 205. P. 698.
<https://doi.org/10.1038/205698a0>
316. Rottenberg S., Disler C., Perego P. // Nat. Rev. Cancer. 2021. V. 21. P. 37.
<https://doi.org/10.1038/s41568-020-00308-y>
317. Kelland L. // Nat. Rev. Cancer. 2007. V. 7. P. 573.
<https://doi.org/10.1038/nrc2167>
318. Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 5219.
<https://doi.org/10.1039/C2CC30678F>
319. Hillard E.A., Jaouen G. // Organometallics. 2011. V. 30. P. 20.
<https://doi.org/10.1021/om100964h>
320. Hussaini S.Y., Haque R.A., Razali M.R. // J. Organomet. Chem. 2019. V. 882. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.01.003>
321. Budagumpi S., Haque R.A., Endud S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 4367.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201300483>
322. Hindi K.M., Panzner M.J., Tessier C.A. et al. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 3859.
<https://doi.org/10.1021/cr800500u>
323. Montanel-Perez S., Elizalde R., Laguna A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 39-40. P. 44273.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900606>
324. Montanel-Pérez S., Herrera R.P., Laguna A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9052.
<https://doi.org/10.1039/C5DT00703H>
325. Bertrand B., Romanov A.S., Brooks M. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 15875.
<https://doi.org/10.1039/C7DT03189K>
326. Farrell N.P. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8773.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00201J>
327. Komeda S., Moulaei T., Chikuma M. et al. // Nucleic Acids Res. 2010. V. 39. P. 325.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkq723>
328. Komeda S., Moulaei T., Woods K.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 16092.
<https://doi.org/10.1021/ja062851y>