

УДК 546.73:539.26

РАЗНОЛИГАНДНЫЙ АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС ПИВАЛАТА КОБАЛЬТА(II) С МОСТИКОВЫМ ТРИМЕТИЛСИЛОКСОЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2023 г. П. А. Петров^{a, *}, С. А. Николаевский^{b, **}, Д. С. Ямбулатов^b,
А. А. Старикова^c, Т. С. Сухих^a, М. А. Кискин^b, М. Н. Соколов^a, И. Л. Еременко^b

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

^cНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: panah@niic.nsc.ru

**e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

При взаимодействии пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ с иодидом 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-фенилимидазолия ($[\text{IPrPhH}]\text{I}$) и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ выделен разнолигандный анионный комплекс $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2]$ (I) и исследован методом РСА как в бессольватной форме, так и в виде сольвата с пентаном ($\text{I} \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$) (CCDC № 2257678–2257679). Моделирование вероятного механизма образования комплекса I и оценка обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в нем выполнены методами теории функционала плотности.

Ключевые слова: кобальт, карбоксилаты, N-гетероциклические карбены, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X23600998, EDN: YFRWMW

ВВЕДЕНИЕ

Синтез металлокомплексных соединений на основе N-гетероциклических карбенов (ННС) [1] и их тяжелых аналогов — силиленов [2–5], гермиленов [6–9], станниленов [10–14] и плюмбиленов [15, 16] является одной из наиболее интенсивно изучаемых областей на стыке химии координационных и элементоорганических соединений. Основной движущей силой развития этого направления исследований является потенциал применения низковалентных производных элементов 13 и 14 групп Периодической системы в качестве лигандов в молекулярном дизайне новых типов активаторов малых молекул и катализаторов органических реакций, имеющих как лабораторную, так и промышленную значимость [17–29].

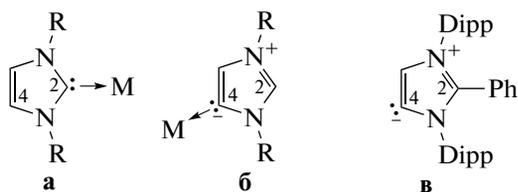
Наиболее изученными среди перечисленных классов лигандных систем являются N-гетероциклические карбены. Их комплексы с благородными металлами активно применяются в лабораторной практике в качестве гомогенных катализаторов широкого круга процессов, наиболее

важными из которых являются метатезис олефинов, протекающий с закрытием цикла (ring closing metathesis), кросс-метатезис и метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ring-opening metathesis polymerization) [30]. Несмотря на отсутствие в литературе достоверных данных об использовании гомогенных катализаторов на основе комплексов ННС в промышленности [31], наблюдается устойчивый рост фундаментального интереса к исследованию каталитических свойств соединений N-гетероциклических карбенов с благородными металлами [32, 33]. При этом комплексы переходных металлов четвертого периода с ННС-лигандами изучают значительно реже как в контексте потенциальных каталитических приложений [34–36], так и с целью поиска других функциональных свойств [37–40].

Несмотря на малое число комплексов кобальта с ННС по сравнению с комплексами других металлов, они часто характеризуются нетривиальной геометрией координационного узла и электронным строением [41–49]. Это приводит к значительному усилению собственной магнитной

анизотропии ионов Co(II) и проявлению свойств мономолекулярных магнитов (single molecule magnets, **SMM**) [50–53].

Хорошо известно, что N -гетероциклические карбены имидазолинового ряда способны проявлять два типа координации: нормальную (через атом C2) и абнормальную (через атом C4) (схема 1 (а, б)). При этом NHC -лиганды, координированные по абнормальному типу, являются более сильными σ -донорами. Можно ожидать, что разработка удобных подходов к синтезу комплексов Co(II) с абнормально координированными NHC -лигандами откроет новые перспективы получения **SMM** с улучшенными операционными параметрами.



IPrPh

Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃

Схема 1.

Один из вариантов координации NHC имидазолинового ряда исключительно по абнормальному типу может быть реализован с использованием предшественника карбена, содержащего заместитель во втором положении гетероцикла [54] (схема 1 (в)). Недавно нами была получена серия полиядерных комплексов пивалата кобальта(II) с карбеном **IPrPh** и установлено, что состав комплекса зависит от основания, используемого для генерации карбена. Для комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ввиду низкого качества монокристаллов удалось определить лишь структурную модель. Настоящая работа посвящена синтезу комплекса данного состава в виде пригодных для **РСА** монокристаллов, однако в результате получено новое соединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [55]. Пролиганд **IPrPh** · **HI** был получен по методике [54]. ИК-спектры в таблетках **KBr** записывали на приборе Scimitar FTS 2000. Элементный анализ был выполнен в Аналитической лаборатории ИХХ СО РАН.

Синтез (IPrPhH)[Co₂(μ-Piv)₂(μ-OSiMe₃)(Piv)₂] (I). Смесь $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ (88 мг, 0.337 ммоль), **IPrPh** · **HI** (200 мг, 0.337 ммоль) и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (67 мг, 0.336 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и

охлаждении ~20 мл **ТГФ**. После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, затем охлаждали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл бензола, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Γ -образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы получали темносиние кристаллы **I**, пригодные для **РСА** (стандартная методика кристаллизации в Γ -образной ампуле детально описана в работе [56] и наглядно проиллюстрирована в дополнительном материале к ней). Выход составил 35 мг (10%). Кристаллы сольвата **I** · 0.75C₅H₁₂ были получены аналогично при использовании для кристаллизации пентана вместо бензола.

ИК-спектр (**KBr**, ν , cm^{-1}): 3086 сл., 2966 с., 2927 ср., 2872 ср., 1590 с., 1564 с., 1483 ср., 1459 ср., 1420 ср., 1373 ср., 1358 ср., 1327 ср., 1224 ср., 1058 сл., 920 ср., 895 ср., 837 ср., 807 ср., 760 ср., 692 ср., 611 ср., 544 сл.

Найдено, %:	C	H	N
Для C ₅₆ H ₈₆ Co ₂ N ₂ O ₉ Si	61.85;	7.95;	2.65.
вычислено, %:	62.37;	8.05;	2.60.

РСА. Все измерения проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS Photon III и микрофокусным источником μS 3.0 (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, фокусирующие зеркала Монтеля) при температуре 150 К. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных выполнена с помощью пакета программ Apex3 [57]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [58] и уточнены с помощью программы SHELXL [59] с программной оболочкой Olex2 [60]. Неводородные атомы, за исключением принадлежащих сольватным молекулам, уточнены анизотропно. Для разупорядоченных сольватных молекул пентана и *трет*-бутильных фрагментов наложены ограничения на связевые и угловые расстояния C–C, а также на параметры атомного смещения. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 2257678 и 2257679 и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [61] методом теории функционала плотности (**DFT**) с использованием функционала B3LYP [62] и базисного набо-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и I · 0.75C₅H₁₂

Параметр	I	I · 0.75C ₅ H ₁₂
Брутто-формула	C ₅₆ H ₈₆ Co ₂ N ₂ O ₉ Si	C _{59.75} H ₉₅ Co ₂ N ₂ O ₉ Si
<i>M</i>	1077.21	1131.32
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, <i>P2₁2₁2₁</i>	Моноклинная, <i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	13.7991(4)	18.0595(5)
<i>b</i> , Å	16.2146(5)	17.8450(6)
<i>c</i> , Å	27.0485(10)	22.1630(6)
α, град	90	90
β, град	90	111.143(1)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	6052.0(3)	6661.7(3)
<i>Z</i>	4	4
μ, мм ⁻¹	0.619	0.565
<i>F</i> (000)	2304.0	2430.0
Размер кристалла, мм	0.2 × 0.16 × 0.08	0.15 × 0.14 × 0.11
Область сбора данных 2θ, град	3.314–50.054	3.324–48.814
Диапазон индексов <i>h, k, l</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] отражений	40855, 10679, 9103	64484, 10969, 8950
<i>R</i> _{int}	0.0700	0.0657
Число уточняемых параметров	679	774
Число ограничений	36	114
GOOF	1.017	1.153
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0442, 0.0892	0.0710, 0.1661
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (все отражения)	0.0550, 0.0947	0.0857, 0.1738
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.30/–0.29	0.71/–0.39

ра Def2-SVP. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Параметры обменного взаимодействия (*J*, см⁻¹) вычисляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [63] с использованием формулы Yamaguchi [64]. Механизм модельной реакции изучали посредством поиска всех стационарных точек на реакционном пути. Локализацию

переходных состояний (transition states, TS) выполняли с использованием стандартной методики программы Gaussian (opt = (ts, calcfc)). Принадлежность найденных переходных состояний обсуждаемому реакционному пути была установлена методом наискорейшего спуска (движением по градиентной линии) из седловой точки до соседней стационарной точки по положительному и отрицательному направлениям переходного вектора, который имеет мнимое собственное значение (частоту) [65]. Графические изображения молеку-

лярных структур получали при помощи программы ChemCraft [66].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, взаимодействие $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ и $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ в ТГФ с последующей кристаллизацией продукта из гексана приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ с умеренным выходом [67]. Качество монокристаллов синтезированного продукта оказалось недостаточным для получения массива дифракционных данных, соответствующего требованиям к публикации кристаллографической информации (файл кристаллографической информации, содержащий структурную модель, депонирован в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) как частное сообщение под номером 2216723). Попытка кристаллизации продуктов той же реакции из бензола привела к иному результату — образованию с небольшим выходом анионного комплекса $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2]$ (I), исследованного методом РСА (рис. 1, схема 2). Комплексный анион представляет собой нецентросимметричный димер, в котором два атома Co соединены двумя мостиковыми пивалатными лигандами,

координированными по $\kappa^2\text{-O,O}'$ -типу, а также мостиковым лигандом OSiMe_3^- . Дополнительно к каждому атому Co координировано по κ^2 -типу по одному терминальному пивалат-аниону. Расстояние $\text{Co1}\cdots\text{Co2}$ составляет $3.001(3) \text{ \AA}$. Терминальные пивалат-анионы связаны с СН-группами в положениях 4 и 5 имидазолиевого катиона водородными связями ($\text{C26}\cdots\text{O2}$ $3.028(5) \text{ \AA}$, $\angle\text{C26H26O2}$ 167.2° ; $\text{C27}\cdots\text{O8}$ $3.050(6) \text{ \AA}$, $\angle\text{C27H27O8}$ 168.3°). Согласно данным РСА, комплекс I содержит именно триметилсилильную группу: замена в структурной модели атома Si на C приводит к увеличению R_1 до 8.92%, при этом на указанном атоме появляется большая остаточная электронная плотность, а параметры атомного смещения для него становятся отрицательными. Расстояние Si1-O9 в комплексе I ($1.627(4) \text{ \AA}$) хорошо соответствует структурам с $\mu\text{-OSiMe}_3^-$, найденным в КБСД (средн. $1.64(4) \text{ \AA}$). Кристаллизация продукта реакции из пентана привела к выделению того же комплекса в виде сольвата $(\text{IPrPhH})[\text{Co}_2(\mu\text{-Piv})_2(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{Piv})_2] \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$ ($\text{I} \cdot 0.75\text{C}_5\text{H}_{12}$). Геометрические характеристики комплекса в виде сольвата и в бессольватной форме различаются незначительно.

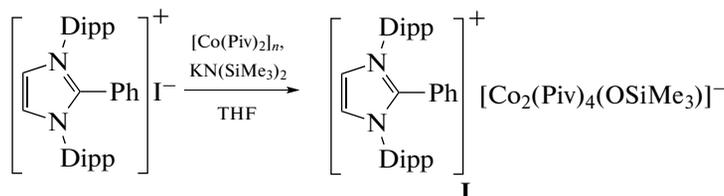


Схема 2.

В КБСД имеются сведения о 355 структурах с триметилсилоксалигандом, в том числе о 175 комплексах переходных металлов, среди которых восемь комплексов кобальта [68–73]. Типичным методом их получения является обмен лигандов (как правило, галогенидных) в металлокомплексах на анион OSiMe_3^- . Образование этого аниона в нашем случае менее очевидно. Можно предположить, что реакция образования карбена IPrPh из $\text{IPrPh} \cdot \text{HI}$ конкурирует с нуклеофильной атакой

$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ на пивалат-анион (схема 3), что приводит к невысокому выходу обоих продуктов.

Примеры реакций $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ в качестве нуклеофила описаны в [74], хотя конкурирующие реакции силиламида как нуклеофила и как основания нам неизвестны. В этой связи заслуживает упоминания работа, в которой описаны конкурирующие реакции элиминирования протона и триметилсилильной группы 2,7-ди-*трет*-бутил-9-триметилсилилфлуорена [75].

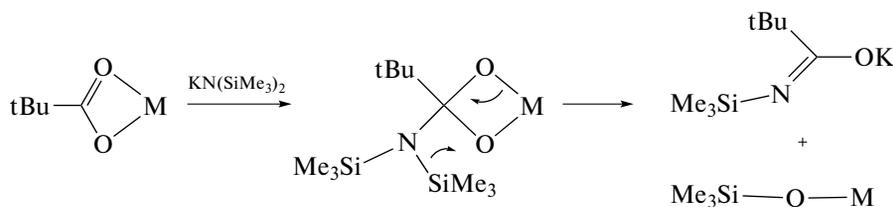


Схема 3.

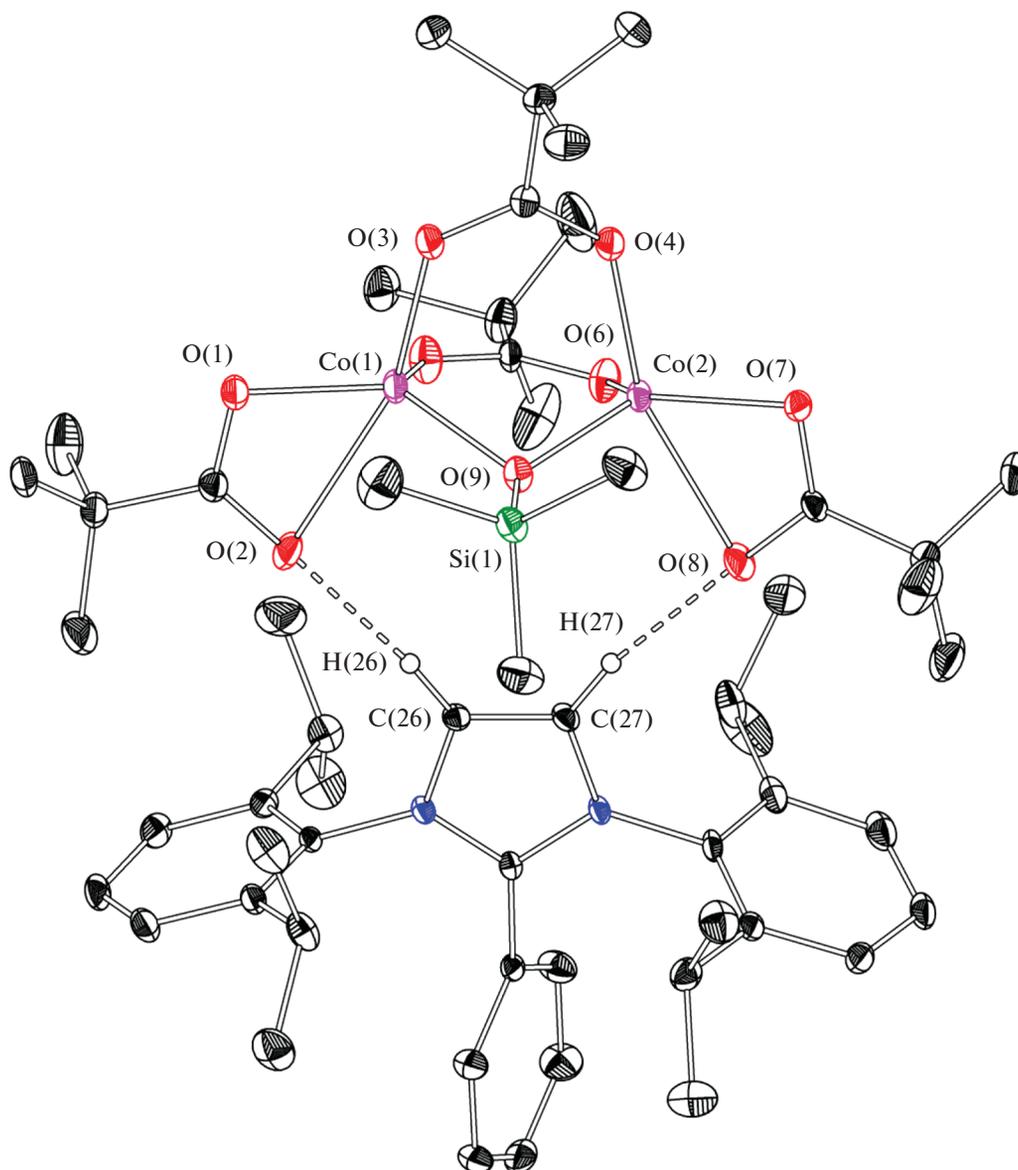


Рис. 1. Строение комплекса I. Изображены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности; атомы водорода, за исключением H(26) и H(27), не показаны.

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E) и значение оператора квадрата спина (S^2) в комплексе I, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP

Структура	S	E , ат. ед.	S^2
I	3	-6025.293239	12.008
I BS	0	-6025.294785	2.988
I (single-point)*	3	-6023.935050	12.008
I BS (single-point)*	0	-6023.936551	2.990

* Рассчитаны для геометрии, полученной в результате PCA.

Как следует из результатов квантово-химических расчетов, в исследованном комплексе I ионы двухвалентного кобальта находятся в высокоспиновом состоянии, на что указывают вычисленные значения спиновой плотности ($q_s^M = 2.79$). Обменные взаимодействия между спинами неспаренных электронов металлоцентров носят антиферромагнитный характер ($J = -38 \text{ см}^{-1}$), что обусловлено наличием эффективного канала антиферромагнитного обмена, образованного перекрыванием орбиталей металлов и мостикового атома кислорода (табл. 2, рис. 2). Одноточечные (single-point) расчеты обменных взаимодействий в комплексе I при использовании геометрии,

найденной в результате РСА, согласуются с данными, полученными для оптимизированной геометрии ($J = -37 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о незначительном влиянии эффектов упаковки на магнитные свойства соединения I.

С целью изучения возможного механизма образования соединения I, обусловленного взаимодействием пивалатного фрагмента с силилаמיד-

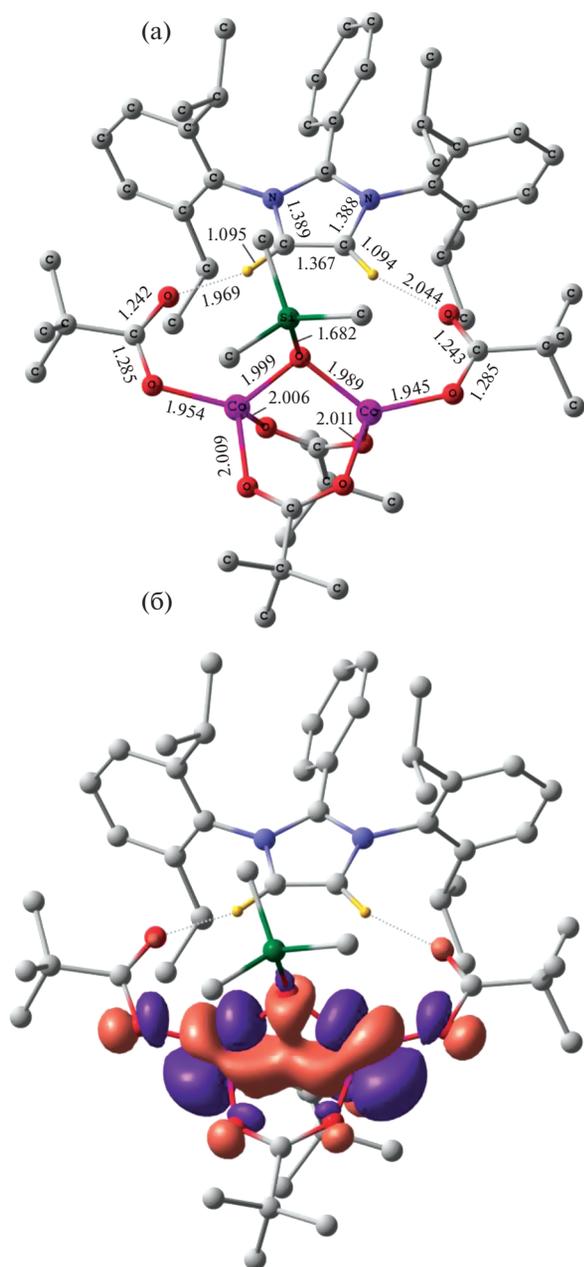


Рис. 2. Оптимизированная геометрия (а) и форма натуральной магнитной орбитали (б) комплекса I, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP. Здесь и на рис. 3 атомы водорода, кроме участвующих в образовании водородных связей, не показаны; длины связей даны в Å.

ным анионом, рассмотрена модельная система I', состоящая из $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ (табл. 3, рис. 3). По данным расчетов, на начальном этапе происходит присоединение атома азота силиламида к карбонильному атому углерода с образованием интермедиата II', стабилизированного относительно суммы изолированных частиц на 6.9 ккал/моль. Указанная реакция осуществляется через переходное состояние $\text{TS}_{\text{I}'-\text{II}'}$ с преодолением барьера в 5.0 ккал/моль. Последующая координация атома кремния силиламида к атому кислорода пивалата кобальта происходит через четырехчленное переходное состояние $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ с преодолением энергетического барьера в 9.5 ккал/моль (2.6 ккал/моль относительно исходной системы I'). В структуре $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ расстояния C–N и Si–O сокращаются до 1.383 и 1.743 Å, при этом исходные связи N–Si и C–O удлиняются до 2.460 и 1.573 Å соответственно. Градиентный спуск по переходному вектору из $\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$ преобразует реакцию систему в соединение III'. Стабилизация комплекса III' относительно начального состояния I' более чем на 50 ккал/моль указывает на существенный энергетический выигрыш обсуждаемого взаимодействия $\text{Co}(\text{Piv})_2$ с силиламидным анионом. Далее возможен отрыв $(\text{tBu})(\text{Me}_3\text{SiN})\text{CO}^-$ от металлсодержащего фрагмента $\text{Co}(\text{Piv})\text{OSiMe}_3$ и переход системы (через $\text{TS}_{\text{III}'-\text{IV}'}$) в ассоциат IV', образованный слабым взаимодействием Co–O (3.980 Å). Таким образом, формирование новой связи Si–O (1.643 Å) является термодинамически выгодным и происходит с преодолением небольшого энергетического барьера (рис. 4). Невысокий выход продукта I можно объяснить тем, что при рассмотрении модельной реакции не учтены все возможные частицы (ионы калия с координированными молекулами растворителя, второй бис-пивалат ко-

Таблица 3. Полная энергия (E^{ZPE}) и относительная энергия (ΔE^{ZPE}) с учетом энергии нулевых колебаний структур I'–IV' и переходных состояний между ними, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP

Структура	E^{ZPE} , ат. ед.	ΔE^{ZPE} *, ккал/моль
I'	–2947.562614	0.0
$\text{TS}_{\text{I}'-\text{II}'}$	–2947.554621	5.0
II'	–2947.573557	–6.9
$\text{TS}_{\text{II}'-\text{III}'}$	–2947.558550	2.6
III'	–2947.648235	–53.7
$\text{TS}_{\text{III}'-\text{IV}'}$	–2947.591432	–18.1
IV'	–2947.591977	–18.4

* Рассчитаны относительно I' (суммы энергий $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$).

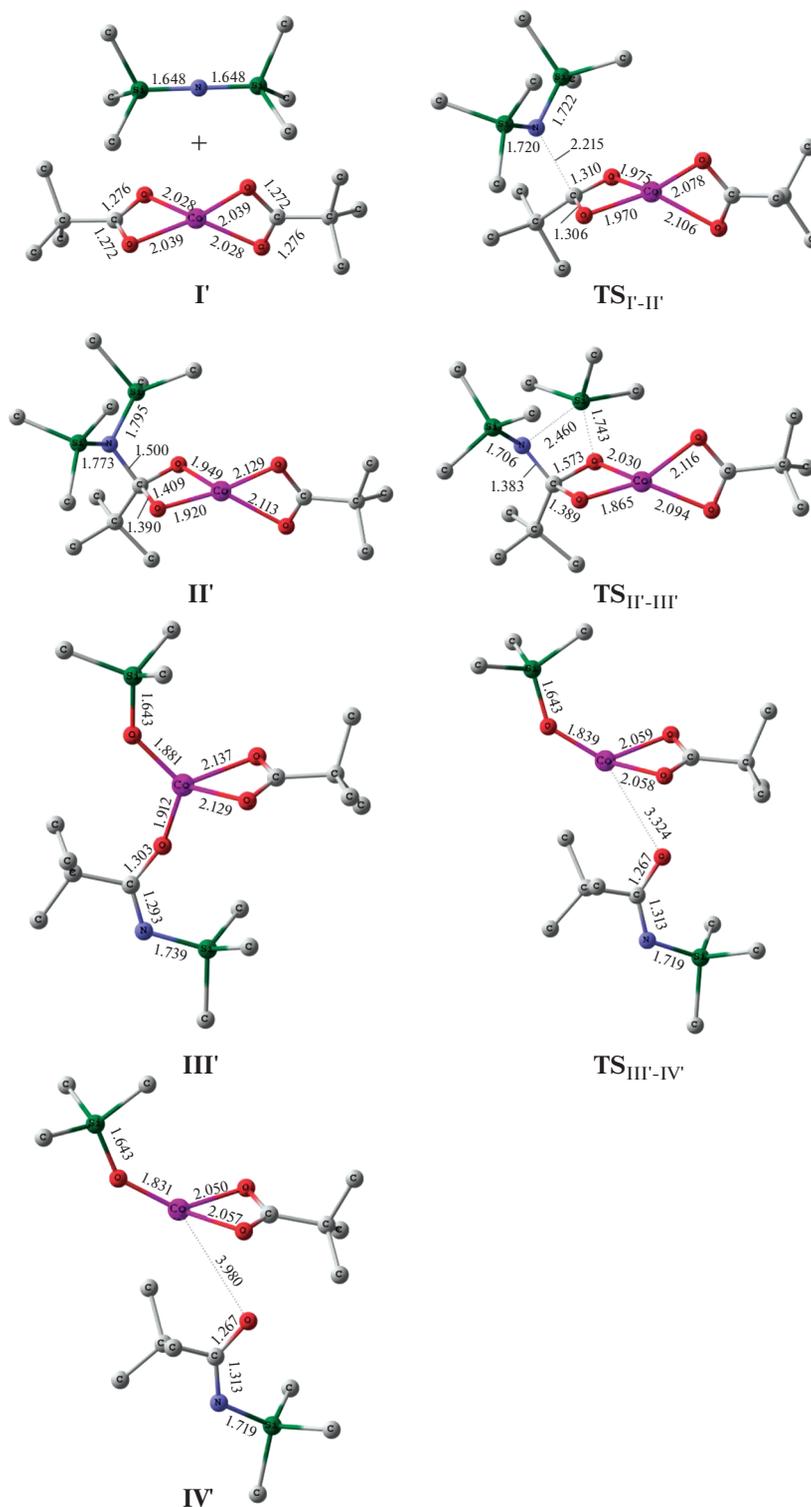


Рис. 3. Оптимизированные геометрии структур I'–IV' и переходных состояний между ними, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP.

бальта, IPrPh · HI и ТГФ), а также различные конкурентные процессы с их участием. Однако можно полагать, что ключевой этап обсуждаемого меха-

низма, а именно переход системы через TS_{II'–III'}, не зависит в значительной степени от присутствия в системе других участников реакции.

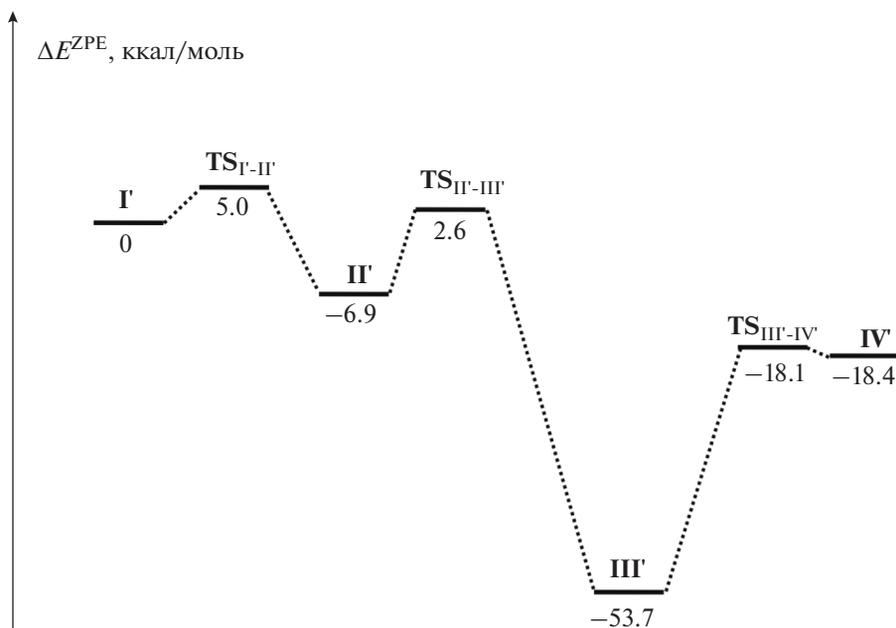


Рис. 4. Энергетический профиль модельной реакции взаимодействия $\text{Co}(\text{Piv})_2$ и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$, рассчитанный методом B3LYP/Def2-SVP.

Таким образом, получен разнолигандный комплекс кобальта с триметилсилоксалигандом, образующимся, по-видимому, в результате нуклеофильной атаки $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ на координированный пивалат-анион. Согласно результатам квантово-химических расчетов, спины неспаренных электронов ионов кобальта в соединении I связаны антиферромагнитно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00436-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diez-Gonzalez S. (Ed.) // N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools.* Croydon: The Royal Society of Chemistry, 2016.
2. *Zhang Y., Wu L., Wang H. // Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 477. P. 214942. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214942>
3. *Takahashi S., Frutos M., Baceiredo A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 37. P. e202208202. <https://doi.org/10.1002/anie.202208202>
4. *Nougué R., Takahashi S., Baceiredo A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. № 4. P. e202215394. <https://doi.org/10.1002/anie.202215394>
5. *Yadav R., Sun X., Köppe R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 47. P. e202211115. <https://doi.org/10.1002/anie.202211115>
6. *Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Жеребцов М.А. и др. // Коорд. Химия.* 2022. Т. 48. № 8. С. 458. *Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Zherebtsov M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 8. P. 464. <https://doi.org/10.1134/S1070328422070016>
7. *Пискунов А.В., Арсеньева К.В., Климашевская А.В. и др. // Коорд. Химия.* 2022. Т. 48. № 5. С. 277. *Piskunov A.V., Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 5. P. 278. <https://doi.org/10.1134/S1070328422050074>
8. *Arsenyeva K.V., Chegerev M.G., Cherkasov A.V. et al. // Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 3. P. 330. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.04.016>
9. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 2. P. 205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.025>
10. *Krätschmer F., Sun X., Gillhuber S. et al. // Chem. Eur. J.* 2023. P. e202203583. <https://doi.org/10.1002/chem.202203583>
11. *Пискунов А.В., Цыс К.В., Чегерев М.Г. и др. // Коорд. химия.* 2019. Т. 45. № 9. С. 527. *Piskunov A.V., Tsys K.V., Chegerev M.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 9. P. 626. <https://doi.org/10.1134/S1070328419090069>
12. *Arsenyeva K.V., Ershova I.V., Chegerev M.G. et al. // J. Organomet. Chem.* 2020. V. 927. P. 121524. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121524>
13. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Pashanova K.I. et al. // Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 490. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.024>

14. *Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 6. P. 875. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801383>
15. *Timofeeva V., Baeza J.M.L., Nougé R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 44. P. e202201615. <https://doi.org/10.1002/chem.202201615>
16. *Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 5. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.026>
17. *Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 35. P. 8259. <https://doi.org/10.1002/chem.201900517>
18. *Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Baranov E.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 25. P. 8899. <https://doi.org/10.1039/D1DT01199E>
19. *Pankov R.O., Prima D.O., Kostyukovich A.Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 13. P. 4122. <https://doi.org/10.1039/D2DT03665G>
20. *Astakhov A.V., Chernenko A.Y., Kutyrev V.V. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2023. V. 10. № 1. P. 218. <https://doi.org/10.1039/D2Q101832B>
21. *Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 54. P. 7475. <https://doi.org/10.1039/D0CC03270K>
22. *Zhang Y., Dodonov V.A., Chen W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 16. P. 6288. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04297>
23. *Dodonov V.A., Skatova A.A., Fedushkin I.L.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 5. P. 582. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.004>
24. *Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 38. P. 14962. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01296>
25. *Krahfuss M.J., Radius U.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 20. P. 6752. <https://doi.org/10.1039/D1DT00617G>
26. *Arsenyeva K.V., Pashanova K.I., Trofimova O.Y. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 26. P. 11758. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01644J>
27. *Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2022. V. 36. № 4. P. e6593. <https://doi.org/10.1002/aoc.6593>
28. *Shangin P.G., Akyeva A.Y., Vakhrusheva D.M. et al.* // *Organometallics.* 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c0060>
29. *Rzhevskiy S.A., Philippova A.N., Chesnokov G.A. et al.* // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 46. P. 5686. <https://doi.org/10.1039/D1CC01837J>
30. *Bantreil X., Nolan S.P.* // *Nat. Protoc.* 2011. V. 6. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.1038/nprot.2010.177>
31. *Cazin C.S.J. (Ed.)* // *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis.* Dordrecht: Springer, 2011. 220 p.
32. *Jayaraj A., Raveedran A.V., Latha A.T. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 478. P. 214922. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.21492>
33. *Nair P.P., Jayaraj A., Swamy S.A.* // *ChemistrySelect.* 2022. V. 7. № 4. P. e202103517. <https://doi.org/10.1002/slct.20210351>
34. *Simler T., Danopoulos A.A., Braunstein P.* // *Compr. Organomet. Chem. IV.* Oxford: Elsevier, 2022. P. 632. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820206-7.00109-8>
35. *Bera S.S., Szostak M.* // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 5. P. 3111. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05869>
36. *Epping R.F.J., Vesseur D., Zhou M. et al.* // *ACS Catal.* 2023. P. 5428. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00591>
37. *Mercs L., Albrecht M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 6. P. 1903. <https://doi.org/10.1039/B902238B>
38. *Oehninger L., Rubbiani R., Ott I.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 10. P. 3269. <https://doi.org/10.1039/C2DT32617>
39. *Liu W., Gust R.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 329. P. 191. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.004>
40. *Mora M., Gimeno M.C., Visbal R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. № 2. P. 447. <https://doi.org/10.1039/C8CS00570>
41. *Wang D., Leng X., Ye S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 19. P. 7731. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03726>
42. *Sinha N., Pfund B., Wegeberg C. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 22. P. 9859. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02592>
43. *Smith J.M., Long J.R.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 23. P. 11223. <https://doi.org/10.1021/ic1018407>
44. *Zolnhofer E.M., Käß M., Khusniyarov M.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 42. P. 15072. <https://doi.org/10.1021/ja508144j>
45. *Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. P. 119643. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119643>
46. *Bellan E.V., Poddel'sky A.I., Protasenko N.A. et al.* // *ChemistrySelect.* 2016. V. 1. № 11. P. 2988. <https://doi.org/10.1002/slct.201600506>
47. *Massard A., Braunstein P., Danopoulos A.A. et al.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. № 11. P. 2429. <https://doi.org/10.1021/om501178p>
48. *Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Y.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 3. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.010>
49. *Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.011>
50. *Danopoulos A.A., Braunstein P., Monakhov K.Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 4. P. 1163. <https://doi.org/10.1039/C6DT03565E>
51. *Meng Y.-S., Jiang S.-D., Wang B.-W. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 11. P. 2381. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00222>
52. *Meng Y.-S., Mo Z., Wang B.-W. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. № 12. P. 7156. <https://doi.org/10.1039/C5SC02611C>
53. *Yao X.-N., Du J.-Z., Zhang Y.-Q. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 1. P. 373. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11043>

54. *Ghadwal R.S., Reichmann S.O., Herbst-Irmer R.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 11. P. 4247. <https://doi.org/10.1002/chem.20140592>
55. *Gordon A.J., Ford R.A.* // The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. N.Y.: Wiley, 1972.
56. *Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.03.033>
57. Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison, WI: Bruker AXS Inc., 2017.
58. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
59. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
60. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
61. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Wallingford CT 2016. P. Gaussian 16.
62. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1372. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
63. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
64. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023>
65. *Миняев Р.М.* // Russ. Chem. Rev. 1994. V. 63. № 11. P. 883. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n11ABEH000124>
Миняев Р.М. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 11. С. 939.
66. Chemcraft, version 1.8 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>
67. *Петров П.А., Николаевский С.А., Ямбулатов Д.С. и др.* // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 398. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22600527>
68. *Olmstead M.M., Sigel G., Hope H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 26. P. 8087. <https://doi.org/10.1021/ja00312a049>
69. *Kownacki I., Kubicki M., Marciniak B.* // Polyhedron. 2001. V. 20. № 24. P. 3015. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00914-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00914-7)
70. *Yoshimitsu S., Hikichi S., Akita M.* // Organometallics. 2002. V. 21. № 18. P. 3762. <https://doi.org/10.1021/om020268u>
71. *Asadi A., Eaborn C., Hill M.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 4. P. 944. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.10.043>
72. *Ehle S., Brüser V., Lorenz V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. № 9. P. 1451. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201060>
73. *Matveeva R., Blasius C.K., Wadepohl H. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 20. P. 6802. <https://doi.org/10.1039/D1DT00277E>
74. *Behrens H.* // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60305-6](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60305-6)
75. *Selikhov A.N., Lapshin I.V., Cherkasov A.V. et al.* // Organometallics. 2021. V. 40. № 17. P. 3042. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00406>