

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Тихонова Ольга Геннадьевна

**Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов
переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt)
с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом**

1.4.1 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022 г.

Работа выполнена в Лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Шаповалов Сергей Сергеевич**, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией химии обменных кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Абрамов Павел Александрович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории синтеза комплексных соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

Защита состоится **8 июня 2022 г. в 11 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета ИОНХ 01.4.001.91 в конференц-зале ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д.31) и на сайте ИОНХ РАН, www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «04» мая 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Г.А. Бузанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. N-гетероциклические карбены (ННС), среди которых наиболее распространены производные имидазол-2-илидена, являются перспективными лигандами для комплексов, широко применяемых в гомогенном [1] и гетерогенном катализе [2], органическом синтезе [3] и в качестве предшественников неорганических материалов [4].

В связи с широким применением моноядерных соединений с ННС в гомогенном катализе внимание многих научных коллективов обращено на изучение координационной химии карбенов с обеспечивающими экранирование металла пространственно затрудненными ареновыми заместителями при атомах азота в гетероцикле. Использование карбенов с малыми заместителями, в частности метильными, позволяет отказаться от токсичных алифатических фосфинов в составе предшественников гетерогенных катализаторов.

В ряду предшественников гетерогенных катализаторов особое значение имеют гетерометаллические комплексы на основе платины, которые являются удобными прекурсорами для создания электрокатализаторов в топливных элементах [5]. Например, показано [6], что ряд катализаторов, синтезированных из биметаллических соединений платины, обладает преимуществами по сравнению с коммерческим катализатором для водород-воздушных топливных элементов.

Сведения о влиянии геометрии ННС на строение комплексов на их основе крайне малочисленны. Эффект объёма заместителя при атоме азота в ННС на строение и состав полученных карбеновых комплексов был проиллюстрирован на примере комплексов карбонила осмия [7]. В работе [8] указывается невозможность получения бискарбеновых комплексов кобальта в случае пространственно затрудненных карбенов (Mes_2Im , Dirr_2Im), в то время как такие комплексы были получены с использованием карбенов, обладающих меньшим размером заместителей. Также показано [9], что комплексы серебра в зависимости от размера карбенов могут вступать как в реакции переметаллирования, так и участвовать в образовании гетерометаллических соединений Ru-Ag. Однако не только карбены с ареновыми заместителями проявляют реакционную способность, отличную от Me_2Im . В реакции $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с R_2Im трискарбеновый комплекс никеля был получен только для Me_2Im , тогда как для $i\text{-Pr}_2\text{Im}$, $\text{Me}(i\text{-Pr})\text{Im}$ в этой реакции были выделены биядерные комплексы $[(\text{R}_2\text{Im})_2\text{Ni}]_2(\text{COD})$ [10].

Цель и задачи работы. Целью работы является выявление особенностей строения, свойств и реакционной способности комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im).

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) разработать подходы к синтезу комплексов переходных металлов с Me_2Im на примере халькогенидных комплексов железа и никеля;
- 2) установить закономерности термораспада гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами;
- 3) разработать подходы к синтезу гетерометаллических платиносодержащих комплексов с Me_2Im – предшественников гетерогенных катализаторов;
- 4) выявить сходства и различия в химических свойствах карбеновых и фосфиновых комплексов сходного строения.

Научная новизна. Разработаны подходы к получению комплексов железа(II) с Me_2Im . Показано влияние условий проведения синтеза на структуру получающихся комплексов. Впервые выявлены сходства и различия в строении и свойствах комплексов с Me_2Im и пространственно затрудненным карбеном Mes_2Im на примере комплексов Ni(II) сходного строения. Показано преимущество комплексов с Me_2Im для получения неорганических составов в сравнении с комплексами, содержащими пространственно затрудненный карбен. Установлены закономерности термораспада гетерометаллических комплексов с ННС и впервые определен интервал температур отщепления Me_2Im . Выявлены различия в реакционной способности фосфинового комплекса Pt(0) и карбенового комплекса Pt(0) сходного строения. Синтезированы гетерометаллические комплексы Pt, впервые получен триметаллический комплекс Pt-Sn-Mo. Всего получено и охарактеризовано 36 новых комплексов с N-гетероциклическим карбеном.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты исследования дополняют и расширяют представления об особенностях строения и свойствах комплексов переходных металлов с Me_2Im . Полученные гетерометаллические комплексы могут быть использованы в качестве предшественников неорганических составов, в том числе и для электрокатализаторов окисления спиртов.

Методология и методы исследования. Все манипуляции, связанные с синтезом, выделением и идентификацией соединений проводили в инертной атмосфере аргона по модифицированной технике Шленка с использованием абсолютных растворителей.

Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Скабицким И.В. Спектральные ЯМР исследования проведены д.х.н. Сахаровым С.Г., к.х.н. Скабицким И.В. Исследования

методом ТГА-ДСК выполнены к.х.н. Симоненко Н.П. Автором выполнен весь объем синтетических и ИК-спектральных исследований. Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1) оригинальные методики получения, структурные и спектральные данные 36 комплексов переходных металлов с ННС;

2) сравнительный анализ строения и свойств комплексов с Me_2Im и пространственно затрудненным карбеном Me_3Im на примере комплексов никеля сходного строения;

3) закономерности термораспада ряда гетерометаллических комплексов с ННС, в том числе интервал отщепления Me_2Im и преимущества комплексов с Me_2Im по сравнению с комплексами с пространственно затрудненным карбеном Me_3Im , для получения гетерометаллических составов;

4) сравнительный анализ реакционной способности карбеновых и фосфиновых комплексов сходного строения на примере комплексов железа и платины.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Результаты исследований были представлены на 8 конференциях: VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2016), VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), The Russian cluster of conferences on inorganic chemistry «InorgChem 2018» (Astrakhan, Russia, 2018), IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019), 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII) (Helsinki, Finland, 2019), X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2020), XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, Россия, 2020), XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2021).

Личный вклад автора заключается в постановке и осуществлении всех методик и способов синтеза; в непосредственном получении ИК-спектральных данных об исследуемых веществах; в получении монокристаллов синтезированных комплексов; в анализе, интерпретации и обобщении результатов представленной работы.

Публикация по теме исследования. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных и российских научных журналах из списка ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и 8 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 41 рисунок, 115 схем и 2 таблицы.

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90199.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность темы исследования и ее разработанность, научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи работы.

Глава 1 (Литературный обзор). В литературном обзоре рассмотрены виды карбенов, история их исследования и особенности строения. Рассмотрены и систематизированы основные подходы к синтезу комплексов переходных металлов с Me_2Im , описано влияние выбора синтетических стратегий на изомерию карбеновых комплексов. Систематизированы и изложены способы получения гетерометаллических карбен-содержащих комплексов, как со связью металл-металл, так и без неё.

Глава 2 (Экспериментальная часть). В данной главе описаны физико-химические методы анализа, использованные для идентификации полученных соединений и исследования их свойств (ИК, ЯМР спектроскопия, РСА, элементный анализ, ТГА-ДСК). Приведены методики синтеза и данные по характеризации соединений.

Глава 3 (Обсуждение результатов).

3.1. Комплексы железа с Me_2Im

Для введения карбенового лиганда в структуру комплекса железа были проведены реакции диметилимидазолий-2-карбоксилата (Me_2ImCO_2) с моноядерными комплексами типа $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{Cr} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{L} = \text{I}, \text{Cl}$) и $\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{MeCN})^+\text{PF}_6^-$. Однако в качестве продукта каждой из этих реакций был выделен димерный комплекс $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$, и это свидетельствует о том, что гетероциклический цвиттер-ион выступает в качестве восстановителя и получение карбенового комплекса таким путем невозможно. В результате реакции димера $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ с предшественником карбена Me_2ImCO_2 образуется биядерный ассиметричный монокарбеновый комплекс железа

$\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{Im})$ (**1**), причем при введении второго эквивалента Me_2ImCO_2 замещения второй карбонильной группы не происходит (схема 1).

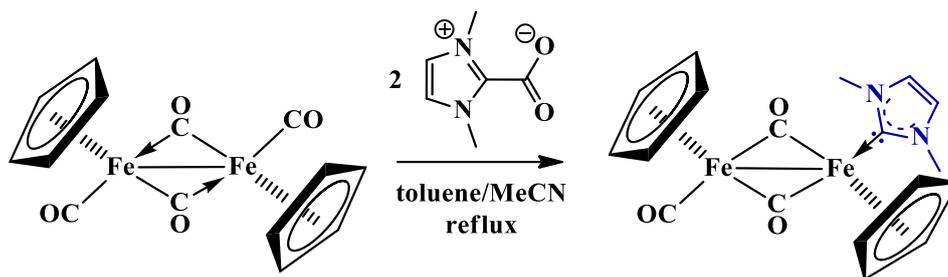


Схема 1. Получение комплекса 1.

Для получения моноядерного карбенового комплекса железа было проведено окисление комплекса **1** молекулярным иодом с образованием четырех металлоорганических продуктов реакции (схема 2).

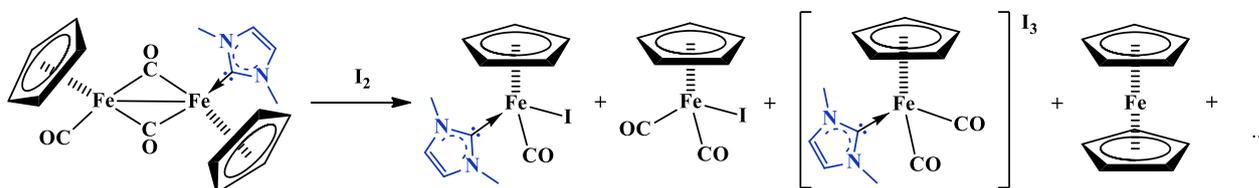


Схема 2. Окисление комплекса **1** молекулярным иодом.

Нейтральные комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ (**2**) и $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$, содержащие координированный иодидный лиганд, имеют полсэндричевую структуру с геометрией «трехногий табуретки». Катионный дикарбонильный комплекс $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{Im})]^+$ (**3**), содержащий координированный карбен, был закристаллизован с трииодидным анионом (рис. 2). Кроме того, в качестве четвертого продукта реакции был выделен ферроцен.

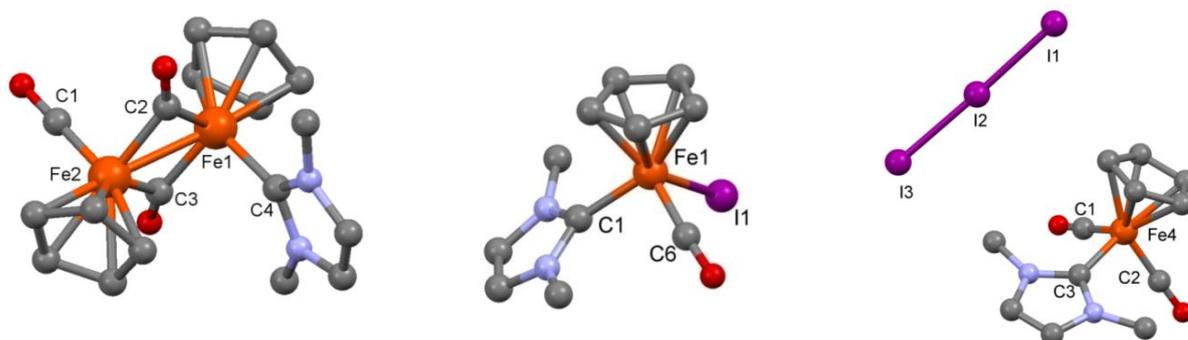


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1** (слева), **2** (по центру) и **3** (справа) (атомы водорода опущены для ясности).

Можно предположить, что механизм реакции иодирования комплекса **1** (схема 3) аналогичен механизму иодирования комплекса $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [11]. Электрофильная атака по связи железо-железо приводит к образованию ионного димера, содержащего мостиковый атом иода. Далее могут быть реализованы две возможности: нуклеофильная атака с образованием двух нейтральных комплексов с иодидными лигандами или

асимметричное расщепление с образованием продукта **3** и ферроцена. Образование комплекса **3**, содержащего карбеновый лиганд, обусловлено предпочтительной атакой нуклефила I по более электрофильному атому железа. Образовавшийся фрагмент [CrFe(CO)I] претерпевает декарбонилирование и разлагается на ферроцен и иодид железа. Похожее диспропорционирование на галогениды двухвалентного железа и соответствующие замещенные ферроцены было описано ранее [11] для комплексов состава [C₅R₅FeX]₂.

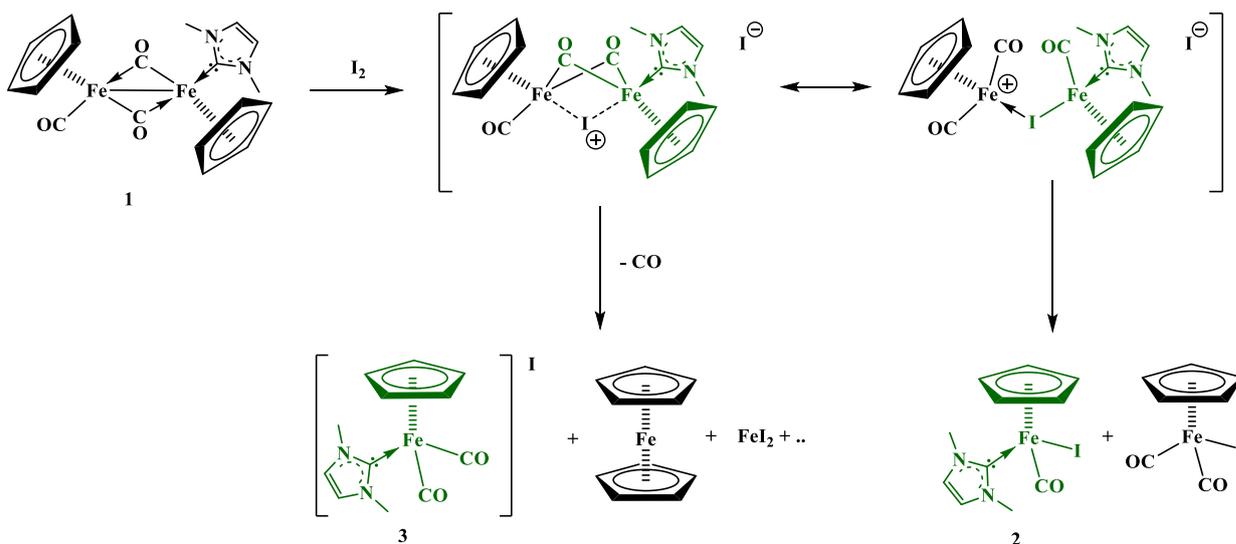


Схема 3. Предположительный механизм иодирования комплекса **1**.

Из вышеизложенного механизма следует, что условия проведения реакции влияют на выбор пути протекания реакции. Так, полярный растворитель скорее будет обеспечивать асимметричное расщепление исходного комплекса, стабилизируя первое переходное состояние с мостиковыми карбонильными группами, а неполярный растворитель будет способствовать протеканию реакции по второму пути. При варьировании таких факторов, как природа растворителя и температура проведения реакции, была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица. Выходы продуктов окисления комплекса **1** в зависимости от условий реакций.

Условия	Выход 2 , %	Выход CrFe(CO) ₂ I, %	Выход [3]I, %	Выход FcH, %
CH ₂ Cl ₂ ; 25 °С	16	18	54	12
Бензол; 4 °С	29	41	19	11
Толуол; -40 °С	39	40	14	7

Таким образом, варьирование условий иодирования карбенового биядерного комплекса **1** позволяет получать преимущественно один из карбеновых комплексов **2** или **3**.

Окисление комплекса **1** дифенилдихалькогенами приводит к получению карбеновых халькогенидных комплексов железа (схема 4). Также в реакциях получаются моноядерные комплексы $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{EPh})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и димерные продукты декарбонилирования этих комплексов.

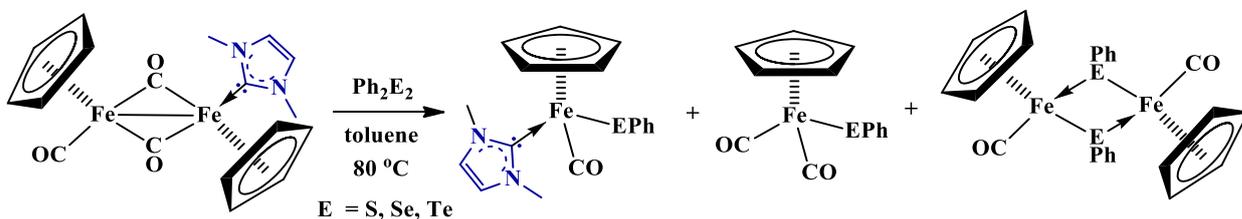


Схема 4. Окисление комплекса **1** дифенилдихалькогеном и образование карбеновых комплексов **4a-6**.

Структуры карбеновых комплексов $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SPh}$ (**4a**) и $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{SePh}$ (**5a**) установлены методом PCA, тогда как комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{TePh}$ (**6**) закристиллизовать не удалось.

При использовании в качестве исходного соединения $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (для получения халькогенидного моноядерного комплекса с NHC) формируется асимметричный комплекс **1**, что ведёт к теоретической потере половины количества вещества относительно $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$. Изменение порядка введения в комплекс карбенового и халькогенидного лиганда позволяет избежать такой потери. Реакция димеров $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{EPh}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) с Me_2ImCO_2 в смеси растворителей толуол/ацетонитрил (схема 5) приводит к образованию этих же комплексов, однако в процессе выдеения кристаллизуются другие полиморфные структуры, **4b** и **5b**, соответственно. Стоит отметить, что для $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{TePh}]_2$, согласно данным ИК-спектроскопии и ТСХ, реакции не происходит.

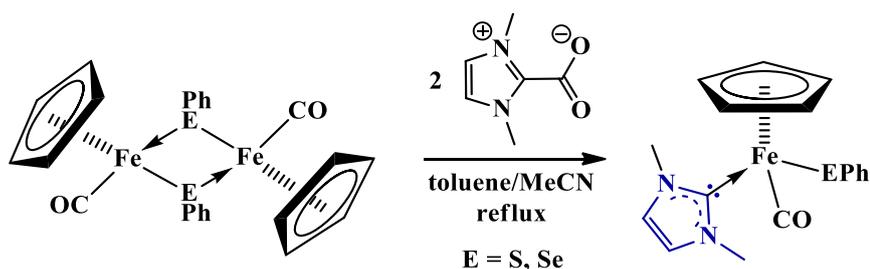


Схема 5. Образование комплексов **4b** и **5b** из халькогенидных димеров.

По данным PCA отличие этих полиморфных структур заключается в положении фенильного заместителя, что сказывается на изменении цвета кристаллов: кристаллы комплексов **4a** (рис. 2) и **5a** зеленого цвета, а кристаллы **4b** (рис. 2) и **5b** – коричневого.

Стоит отметить, что раствор обеих полиморфных структур окрашен в коричневый цвет. При проведении реакции $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{SPh})]_2$ с Me_2ImCO_2 в толуоле также была выделена полиморфная структура **4a**.

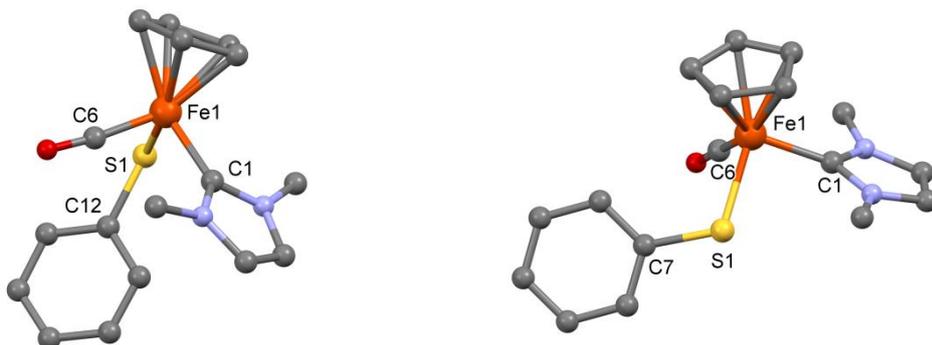


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **4a** (слева) и **4b** (справа).

Можно предположить, что на кристаллизацию той или иной полиморфной структуры влияет наличие ацетонитрила в реакционной смеси. Красно-коричневыми также являются сокристаллы комплексов с DITFB (1,4-диодтетрафторбензол) **4c** (рис. 3) и **5c**. Стоит отметить, что значения диэдральных углов $\text{C}_{\text{centroid}}\text{FeEC}_{\text{Ph}}$ в сокристаллах

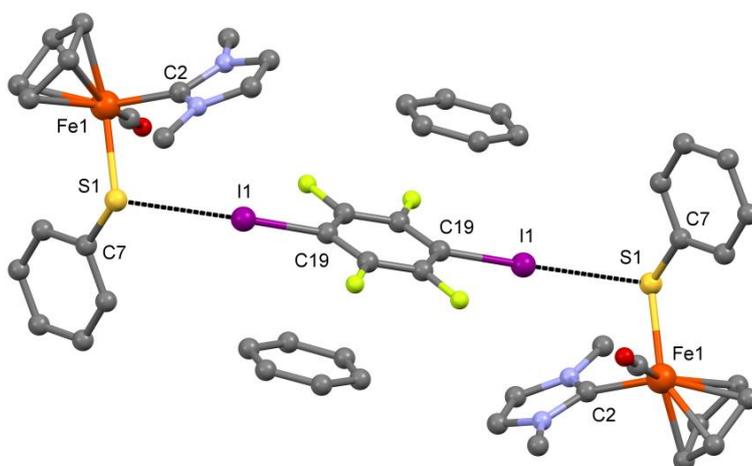


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса **4c**. Пунктирные линии связывают атомы S и I на расстояниях, меньших суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов [12].

(95.12° для **4c**, 86.88° для **5c**) близки значениям диэдральных углов полиморфов **4b** и **5b**.

В полученных сокристаллах одна молекула DITFB координирует две молекулы карбеновых комплексов с образованием галогенной связи между атомами иода и халькогена за счет донирования неподеленной *p*-электронной пары халькогена на разрыхляющую орбиталь связи I–C. Углы E–I–C_{DITFB} (175.63° для **4c**, 177.95° для **5c**) близки по значениям к 180° , а углы C_{Ph}–E–I – к 90° (95.90° для **4c**, 94.26° для **5c**). Расстояния халькоген-иод меньше сумм соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов [12] на 0.65 \AA .

Для косвенного подтверждения строения комплекса **6** была проведена реакция этого комплекса с молекулярным иодом (схема 6). В отличие от аналогичных комплексов **4** и **5**, для которых происходит замещение халькогенидных лигандов на иодид с образованием комплекса **2**, фенилтеллуридный комплекс **6** может присоединить к себе молекулу иода за счет меньшей электроотрицательности теллура и его склонности к образованию трехцентровых четырехэлектронных связей. Также комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})\text{TePhI}_2$ (**7**) (рис. 4) может быть получен в результате внедрения молекулы PhTeI по связи $\text{M} - \text{I}$ комплекса **2**.

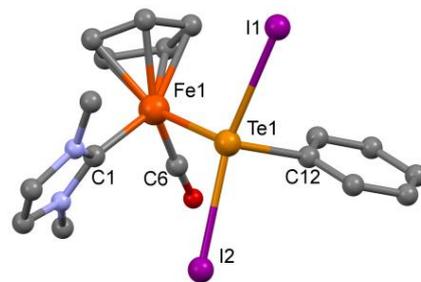


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса **7**.

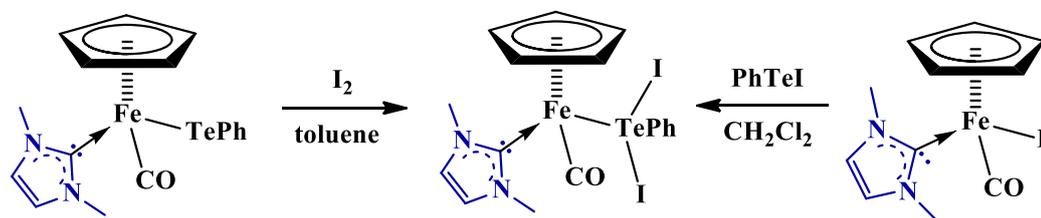


Схема 6. Получение комплекса **7**.

3.2. Гетерометаллические соединения на основе халькогенидных комплексов железа с Me_2Im

В результате взаимодействия комплекса **4** с продуктом облучения $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ в ТГФ был синтезирован гетерометаллический комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-SPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**8**) (схема 7).

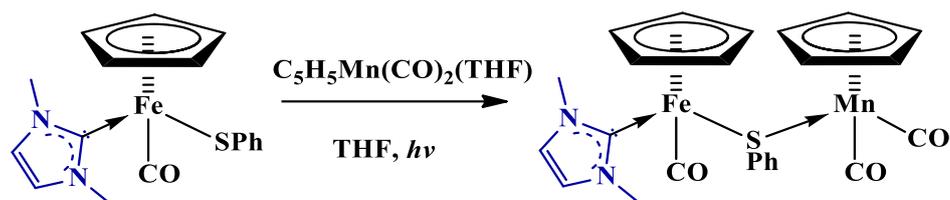


Схема 7. Получение комплекса **8**.

Комплекс **8** является результатом координации карбенового комплекса железа к металлофрагменту $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ металлоцентры за счет неподеленной пары тиолатного лиганда (рис. 5). По данным ТГА-ДСК комплекс **8** нельзя использовать как прекурсор гетерометаллических материалов из-за отщепления ферроцена в ходе пиролиза (схема 8). Ранее отщепление ферроцена было описано для термораспада $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$,

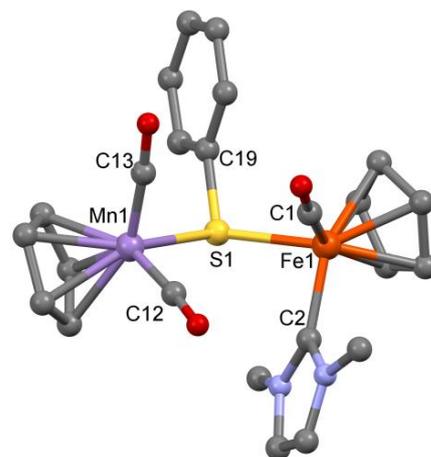


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса **8**.

$\text{CpFe(CO)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) [13] и $[\text{CpFe(CO)SPh}]_2$ [14]. По-видимому, из-за отщепления карбонильных групп возникает электронный дефицит на металлоцентрах, приводящий к перегруппировке лигандов, в результате которых становится возможным отщепление ферроцена как самостоятельной молекулы.

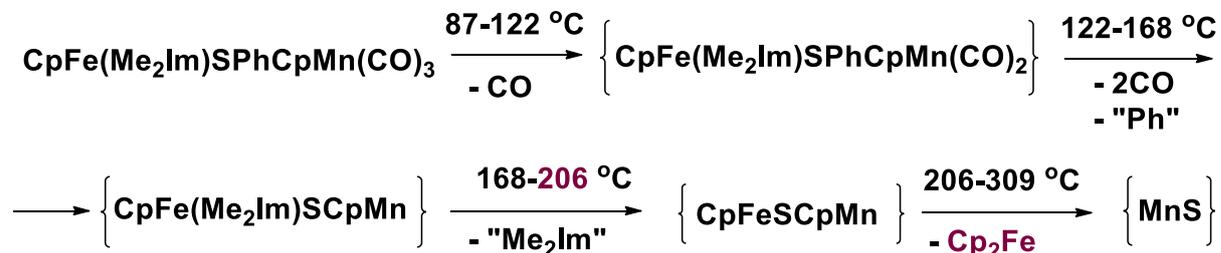


Схема 8. Предположительная схема термораспада комплекса **8**.

Реакции халькогенидных карбеновых комплексов железа **4** и **5** с аддуктом $\text{W(CO)}_5(\text{THF})$, полученным при УФ-облучении карбонила вольфрама в THF (схема 9), приводят к смесям пар биядерных комплексов: $\text{CpFe(CO)(Me}_2\text{Im)(}\mu\text{-EPh)W(CO)}_5$ (**9**, $\text{E} = \text{S}$, рис. 6; **10**, $\text{E} = \text{Se}$) и продуктам их декарбонилирования $\text{CpFe(CO)(}\mu\text{-EPh)(}\mu\text{-CO)W(Me}_2\text{Im)(CO)}_3$ (**11**, $\text{E} = \text{S}$, рис. 7; **12**, $\text{E} = \text{Se}$). В ходе реакции происходит потеря одной CO-группы, сопровождающаяся формированием связи Fe-W, а также внутримолекулярным переносом карбенового лиганда от атома железа к атому вольфрама. Ранее аналогичный перенос лиганда (органического фосфита) между металлоцентрами, наблюдался во время длительного нагревания $\text{CpM(CO)(P(OMe)}_3)(\mu\text{-SMe)W(CO)}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [15], а не в результате реакции тиолатного комплекса с аддуктом $\text{W(CO)}_5(\text{THF})$. Соотношения двух типов продуктов в выделенных смесях (соотношение **9** : **11** = 5 : 1, соотношение **10** : **12** = 2 : 1) установлены по данным ЯМР

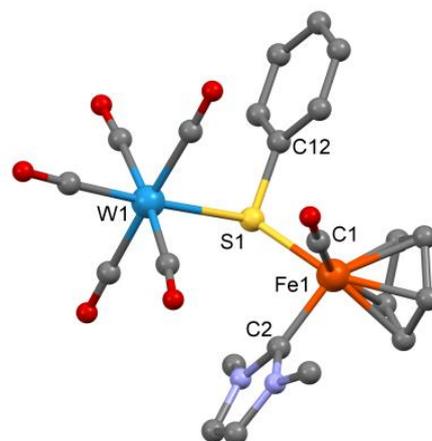


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса **9**.

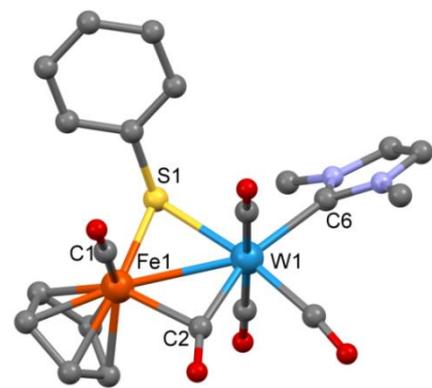


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **11**.

спектроскопии на ядрах ^1H . При взаимодействии комплексов **11** и **12** с CO в толуоле происходит образование продуктов первого типа **9** и **10**, соответственно. Такое обратимое декарбонилирование ранее было отмечено для комплексов металлов 6 группы ($\eta^5\text{-CpM(CO)}_3(\mu\text{-SR})\text{M}'(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$, $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

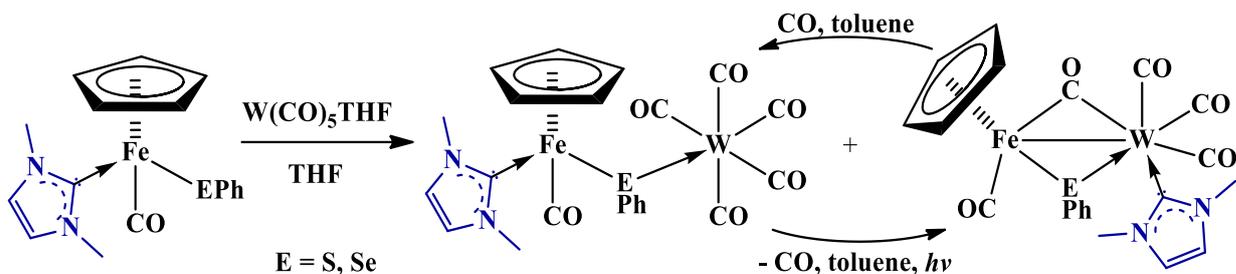


Схема 9. Взаимодействие комплексов **4** и **5** с $W(CO)_5(THF)$.

В отличие от комплексов **4** и **5**, реакция схожего фенилтеллуридного комплекса **6** с $W(CO)_5(THF)$ приводит к образованию единственного продукта первого типа $CpFe(CO)(Me_2Im)(\mu-TePh)W(CO)_5$ (**13**). Дальнейшее облучение комплекса не привело к появлению декарбонилированного продукта.

Для изучения особенностей переноса лигандов в гетерометаллических комплексах железа была проведена реакция $W(CO)_5(THF)$ с фосфиновым комплексом $CpFe(CO)(PPh_3)SPh$ (схема 10). В отличие от карбенового тиолатного комплекса **4** взаимодействие фосфинового комплекса $CpFe(CO)(PPh_3)SPh$ с $W(CO)_5(THF)$ приводит к формированию только одного продукта $CpFe(CO)(PPh_3)(\mu-SPh)W(CO)_5$ (**14**). При дальнейшем УФ-облучении происходит декарбонилирование **14** с образованием комплекса $CpFe(CO)(\mu-SPh)(\mu-CO)W(PPh_3)(CO)_3$ (**15**) со связью Fe-W, а также внутримолекулярный перенос лиганда PPh_3 от атома железа к атому вольфрама. Следует отметить, что декарбонилирование фосфинового комплекса **14** происходит дольше (1 час 40 мин), чем декарбонилирование карбеновых комплексов **9** и **10** (10 мин и 20 мин, соответственно). Перенос фосфина к атому вольфрама в **15** также подтверждается наличием КССВ $^{183}W-^{31}P$ (262 Hz) в спектре ^{31}P и КССВ $^{31}P-^{13}C$ для четырех из пяти различных сигналов карбонильных групп в спектре ^{13}C ЯМР.

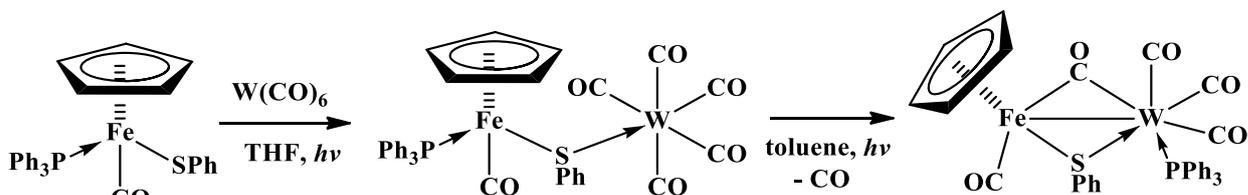


Схема 10. Последовательное образование комплексов **14** и **15**.

3.3. Карбеновые комплексы никеля

Тиолатный комплекс никеля с Me_2Im синтезировали тем же способом, что и комплексы железа: взаимодействием Me_2ImCO_2 с димерным тиолатным комплексом (схема 11). Мономерный комплекс $CpNi(Me_2Im)SPr$ (**16**), полученный в виде коричневого масла, быстро окисляется с образованием сульфонового комплекса $CpNi(Me_2Im)S(O)_2Pr$ (**17**), который выделяется в виде желто-коричневых кристаллов.

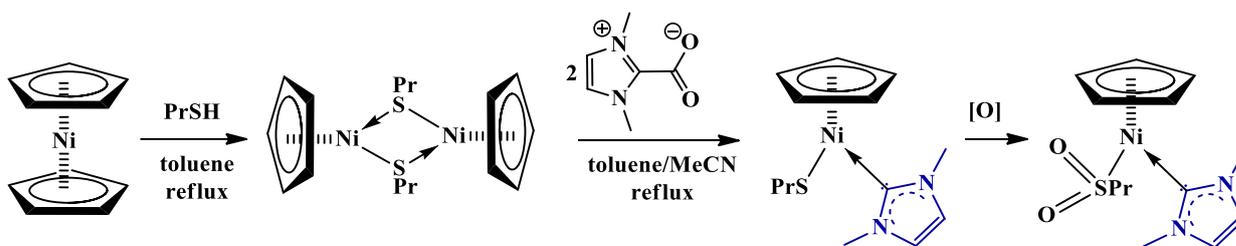


Схема 11. Получение карбеновых комплексов никеля **16** и **17**.

Для выявления сходств и различий в строении, химических свойствах комплексов с пространственно различными карбенами был синтезирован аналог комплекса никеля **16** с пространственно затрудненным карбеном Mes_2Im . Комплекс $\text{CpNi}(\text{Mes}_2\text{Im})\text{SPr}$ **18**, содержащий карбеновый и халькогенидный лиганды, был получен в две стадии: сначала с помощью реакции окислительного присоединения был введен карбен [16], затем атом хлора заместили на тиолатную группу $-\text{SPr}$ действием *n*-пропилтиола в присутствии триэтиламина (схема 12). Эта реакция была проведена по аналогии с реакциями для арилмеркаптанов [17]. Использование алкилмеркаптана существенно увеличило время реакции (с 2 ч до 48 ч). Также стоит отметить, что комплекс **18** в отличие от его арильного аналога неустойчив в хлорорганике: растворение комплекса в хлористом метиле приводит к последующим выдерживанием получившегося раствора в течение 24 ч приводит к замещению тиолатной группы на хлорид с количественным выходом исходного хлорида (67%). Для комплекса **16** с Me_2Im такая реакция не протекает.

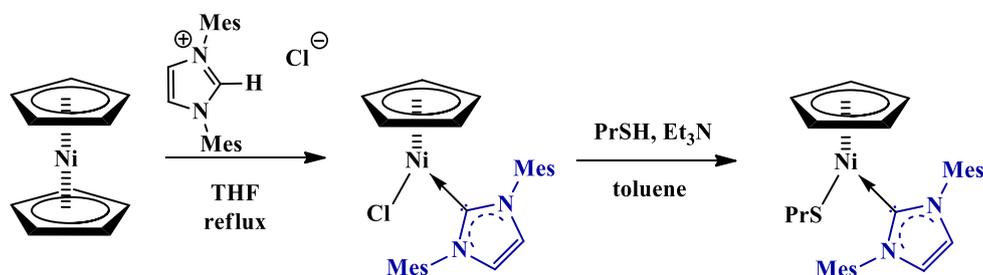


Схема 12. Получение комплекса **18**.

Взаимодействие комплексов **16** и **18** с аддуктом $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$, полученным при облучении карбонила вольфрама в ТГФ, приводит к единственным гетерометаллическим продуктам состава $\text{CpNi}(\text{NHC})(\mu\text{-SPr})\text{W}(\text{CO})_5$ (комплексы **19** и **20**, соответственно; рис.8) (схема 13). При дальнейшем облучении этих комплексов не происходит образование декарбонилированных продуктов, как для комплексов железа **9**, **10** и **14**. Это отличие в реакционной способности комплексов, содержащих изоглобальные фрагменты, может быть объяснено отсутствием в комплексах **16** и **18** координированной к атому никеля карбонильной группы, отщепление которой инициировало бы процесс образования декарбонилированных производных.

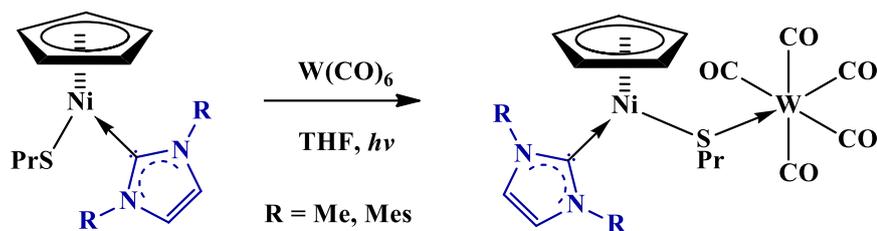


Схема 13. Получение гетерометаллических комплексов Ni-W.

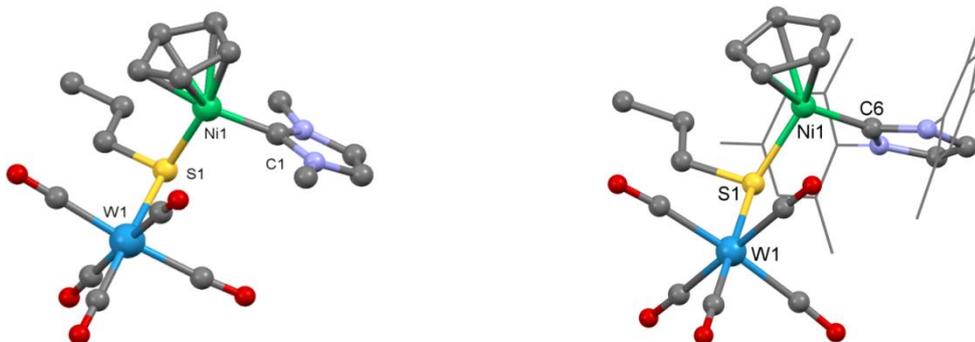


Рис.8. Молекулярная структура комплекса **19** (слева) и **20** (справа). Показана только одна из независимых молекул.

С целью установления закономерностей термораспада и выявления возможности получения гетерометаллического состава в результате термического разложения были проведены исследования комплексов **19** и **20** методом ТГА–ДСК. Пиролиз комплекса **19** происходит ступенчато (схема 14), но без четко выраженных границ. Судя по потерям массы, в ходе термораспада происходит полная потеря органических лигандов с образованием неорганического остатка {NiWS} (46.38%, 44.36% – теоретически).

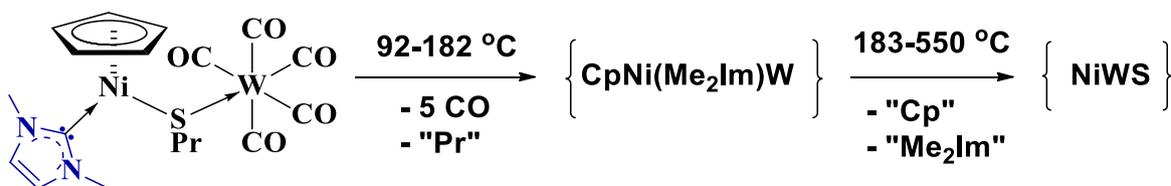


Схема 14. Предполагаемая схема термораспада комплекса **19**.

По данным ТГА–ДСК термораспад комплекса **20** тоже протекает ступенчато (схема 15). Однако, судя по потере массы, полного отщепления органических лигандов не происходит. Остаток (46.85%), предположительно, может состоять из сульфидов никеля и вольфрама ({NiWS}, 33.19%), загрязненных продуктами пиролиза органических лигандов (13.66%).

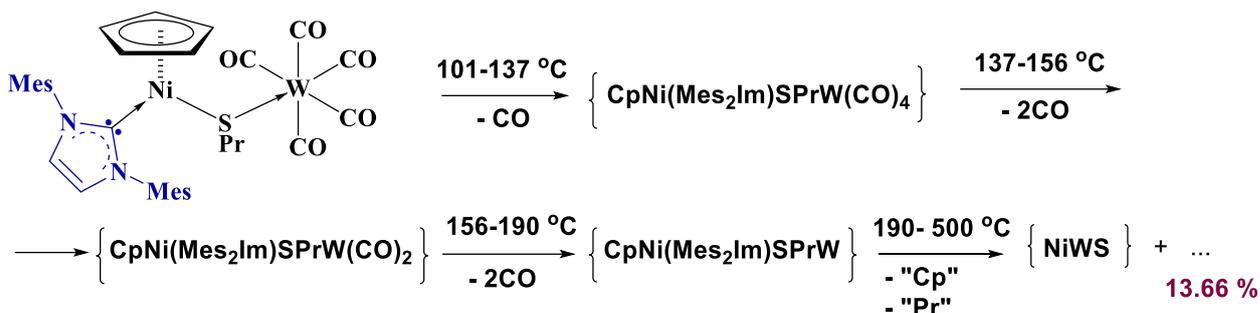


Схема 15. Предполагаемая схема термораспада комплекса **20**.

Также гетерометаллические комплексы с тиолатными мостиковыми лигандами синтезированы при взаимодействии комплексов **16** и **18** с $\text{CpMn(CO)}_2(\text{THF})$, полученным при облучении раствора CpMn(CO)_3 в THF УФ-светом (схема 16).

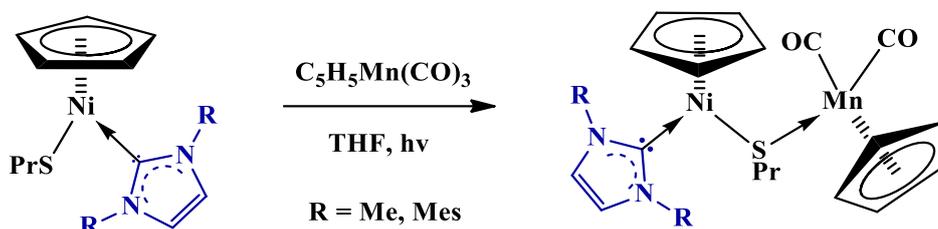


Схема 16. Получение гетерометаллических комплексов Ni-Mn.

Комплексы $\text{CpNi(Me}_2\text{Im)(}\mu\text{-SPr)Mn(CO)}_2\text{Cp}$ (**21**) и $\text{CpNi(Mes}_2\text{Im)(}\mu\text{-SPr)Mn(CO)}_2\text{Cp}$ (**22**) обладают сходным строением (рис. 9). По данным PCA связи Ni-S, Ni-C_{sp2} и Mn-S в **21** короче, чем аналогичные связи в **22**, что может быть объяснено большей электронной донорностью Me₂Im по сравнению с Mes₂Im, а также стерическими эффектами, которые выражаются в разнице значений углов Ni-S-Mn (112.33(3)° для **21** и 122.11(4)° для **22**).

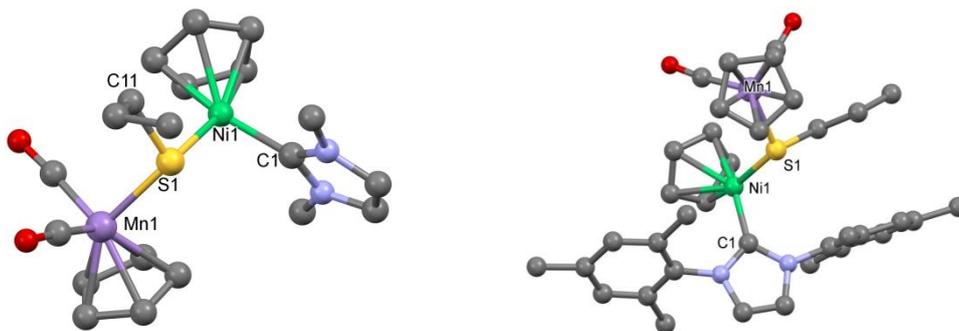


Рис. 9. Молекулярные структуры комплексов **21** (слева) и **22** (справа).

Термическое разложение комплекса **21** также как и комплекса **19** происходит без выраженных границ и с полным отщеплением органических лигандов предположительно до неорганического остатка {NiMnS} (28.89%, теоретически – 30.93%). Стоит отметить достаточно невысокие температуры, при которых происходит формирование неорганического состава (схема 17).

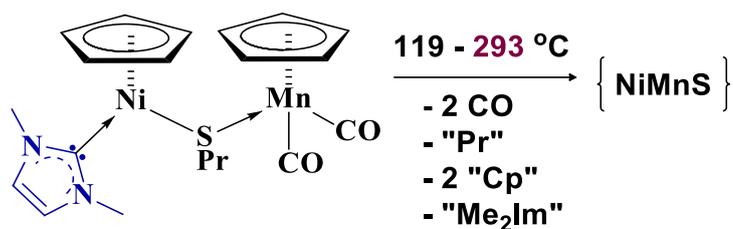


Схема 17. Предполагаемая схема термораспада комплекса **21**.

Термораспад комплекса **22** происходит также без выраженных границ (схема 18), однако остаток (34.94%), судя по потерям массы, состоит из сульфидов никеля и марганца ($\{\text{NiMnS}\}$, 21.44%), загрязненных продуктами пиролиза лигандов (13.50%).

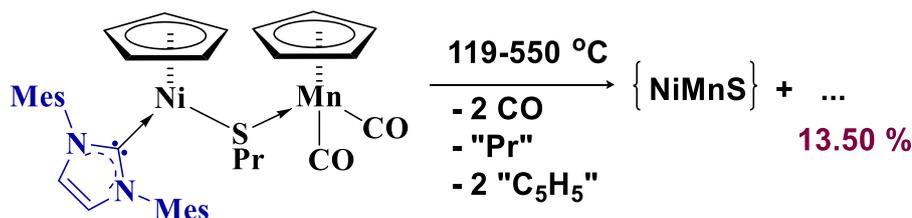


Схема 18. Предполагаемая схема термораспада комплекса **22**.

Таким образом, можно отметить, что для обоих гетерометаллических комплексов **20** и **22**, содержащих пространственно затрудненный карбен Mes_2Im , не происходит полного отщепления органических лигандов в ходе термического разложения, в то время как для аналогичных комплексов с Me_2Im , органические лиганды отщепляются полностью при относительно невысоких температурах. Это позволяет заключить, что комплексы с Me_2Im обладают преимуществами перед комплексами с пространственно затрудненными карбенами для создания неорганических гетерометаллических составов.

3.4. Перенос карбенового лиганда

Как было показано для комплексов **8** и **21**, карбеновые комплексы могут образовывать гетерометаллические соединения, реагируя с полусэндвичевыми комплексами марганца, имеющими структуру типа «трехногий табуретки». Однако в реакции комплекса **4** и катионного комплекса $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ вместо ожидаемого гетерометаллического продукта был выделен карбеновый комплекс марганца $\text{CpMn}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})(\text{NO})\text{PF}_6$ (**23**). Взаимодействие того же исходного реагента $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с карбеновым комплексом никеля **16** также не привело к получению гетерометаллического комплекса. В качестве одного из продуктов реакции был выделен тот же карбеновый комплекс марганца **23** (схема 19).

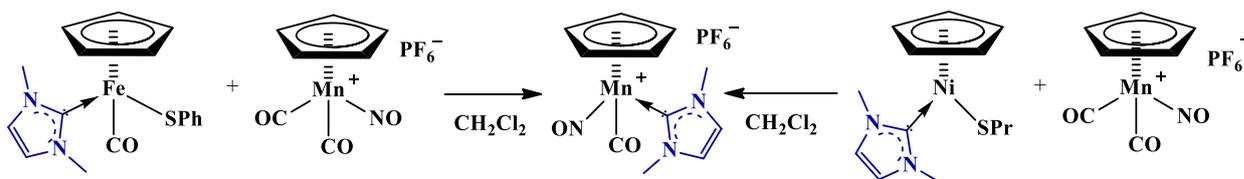


Схема 19. Получение комплекса **23** из комплексов **4** и **16**.

Комплекс **23** представляет (рис. 10) собой продукт формального замещения карбонильной группы на Me_2Im . Таким образом, можно зафиксировать перенос карбенового лиганда от атома железа к атому марганца.

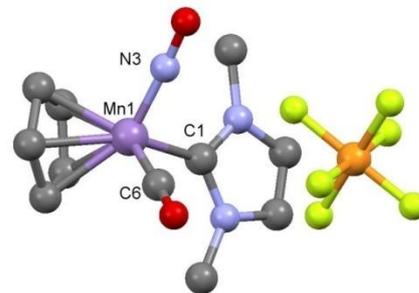


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса **23**.

Попытка целенаправленного синтеза комплекса **23** путем взаимодействия $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ с Me_2ImCO_2 не привела к выделению какого-либо продукта. Однако комплекс **23** был получен с помощью альтернативного способа введения карбенового лиганда: через переметаллирование бискарбенового комплекса серебра (схема 20).

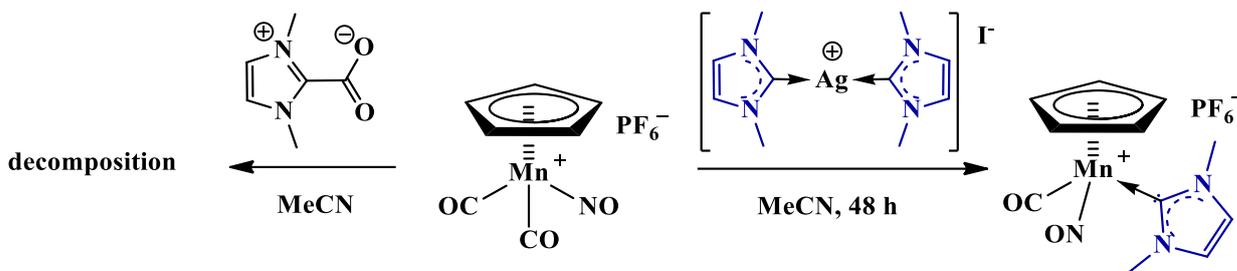


Схема 20. Попытки прямого синтеза карбенового комплекса марганца **23**.

Таким образом, карбеновые комплексы проявляют реакционную способность, отличную от фосфиновых комплексов сходного строения. За счет переноса карбенового лиганда могут быть синтезированы комплексы, получение которых другими способами затруднено.

3.5. Платиносодержащие комплексы с Me_2Im

Для синтеза гетерометаллических комплексов платины – предшественников гетерогенных катализаторов – активно используются комплексы нульвалентной платины. Новый карбеновый комплекс платины $(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ (**24**) был получен действием Me_2ImCO_2 на бисфосфосфиновый комплекс платины(0) (схема 21). Стоит отметить, что даже при использовании избытка 1,3-диметилимидазол-2-карбоксилата образующийся в реакции декарбоксилирования карбен замещает только один из фосфиновых лигандов.

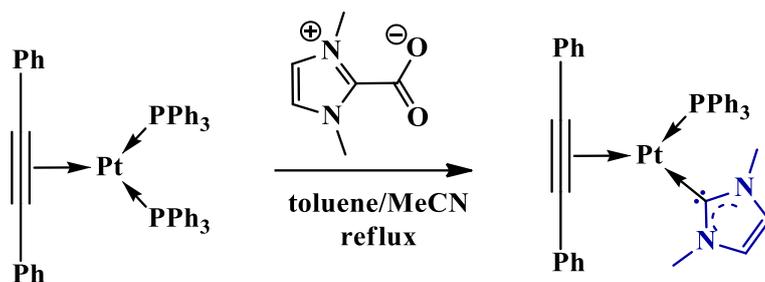


Схема 21. Получение карбенового комплекса платины **24**.

Ранее [19] на основе $(PPh_3)_2Pt(PhC\equiv CPh)$ был получен гетерометаллический трехъядерный комплекс с соотношением металлов Mo : Pt = 1 : 2 и дифенилацетиленом, координированным к трем металлоцентрам. В реакции схожего карбенового комплекса платины **24** с $Sr'Mo(CO)_3Cl$ также был выделен трехъядерный комплекс $Sr'Mo(CO)_2(C_2Ph_2)Pt_2(Me_2Im)_2(PPh_3)Cl$ (**25**) в качестве минорного продукта, однако основным продуктом является биядерный комплекс $Sr'Mo(CO)_3Pt(Me_2Im)(PPh_3)Cl$ (**26**) (схема 22).

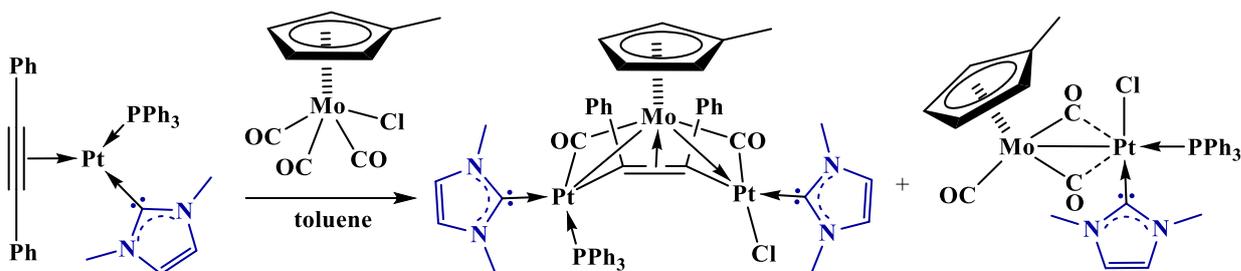


Схема 22. Взаимодействие карбенового комплекса платины **24** с $Sr'Mo(CO)_3Cl$.

Структура трехъядерного комплекса **25** (рис. 11) с двумя связями Mo-Pt, стабилизированными координированным дифенилацетиленом, похожа на продукт взаимодействия бисфосфинового комплекса платины с $Sr'Mo(CO)_3Cl$. Основной продукт – комплекс **26** (рис. 11) – представляет собой результат внедрения фрагмента - $Pt(Me_2Im)(PPh_3)$ по связи металл-галоген, при этом образованная связь Mo-Pt стабилизируется двумя полумостиковыми карбонильными лигандами. Атом платины имеет слабо искаженную плоскочетырёхугольную конфигурацию: угол Mo-Pt-P составляет 175° , и P-Pt-C_{NHC} на 3° приблизился к 90° по сравнению с аналогичным углом в исходном комплексе **24**.

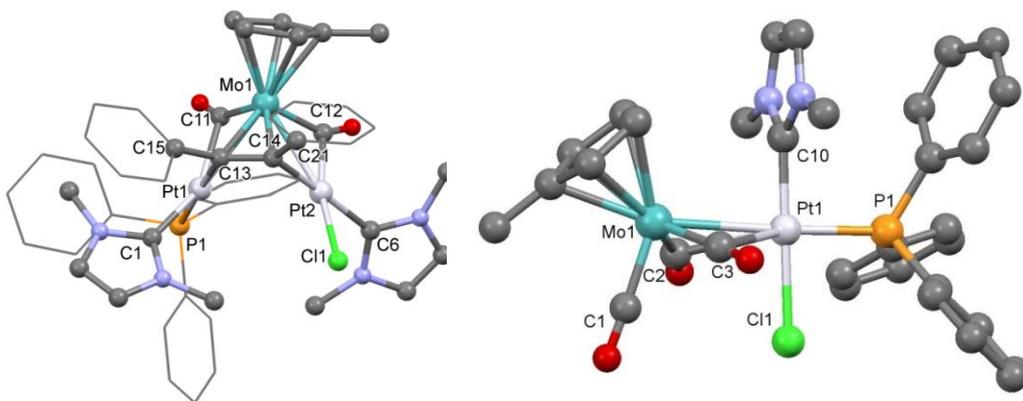


Рис. 11. Молекулярная структура комплекса **25** (слева) и **26** (справа).

Чтобы получить гетерометаллический кластер, провели реакцию комплекса **26** с хлоридом олова(II). Несмотря на теоретическую возможность протекания реакции по двум положениям: внедрение по связи металл-металл и/или внедрение по связи металл-галоген – реализуется только внедрение по связи Mo–Pt с образованием $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_2)\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**27**), как в случае эквимольного соотношения реагентов, так и в реакции с избытком SnCl_2 (схема 23). Данные кванто-механических расчетов показали, что присоединение SnCl_2 по связи Mo–Pt выгоднее, чем по связи Pt–Cl: энергия образования изомера, обнаруженного в кристалле, ниже на 8.8 – 14.0 ккал/моль соответствующих значений для гипотетического продукта внедрения SnCl_2 по связи платина – хлор. Кроме того, выигрыш по энергии внедрения второй молекулы SnCl_2 (32.0 ккал/моль) оказывается заметно меньше выигрыша в энергии внедрения первой молекулы (43.6 ккал/моль), поэтому внедрения второго эквивалента SnCl_2 в структуру комплекса не происходит.

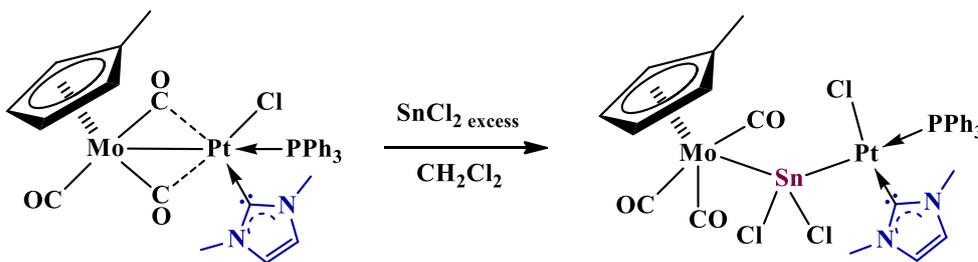


Схема 23. Получение комплекса **27** из комплекса **28**.

В структуре комплекса **27** атом платины имеет плоскочватратную конфигурацию (рис. 12). Введение SnCl_2 в структуру приводит к удлинению связи P–Pt (2.3115(16) Å для **27**, 2.2745(9) Å для **26**), что объясняется сильным транс-влиянием олово-содержащих лигандов [20]. Угол Pt–Sn–Mo (125.57(2)°) сильно больше тетраэдрического, а угол Cl–Sn–Cl (94.73(6)°) меньше тетраэдрического угла, что подчиняется закономерности, согласно которой значения валентных углов уменьшаются в порядке $\text{M-Sn-M} > \text{M-Sn-R} > \text{R-Sn-R}$ [20].

В результате реакции получения комплекса **26** было установлено, что карбеновый комплекс платины является **24** донором фрагмента $(\text{Me}_2\text{Im})\text{Pt}(\text{PPh}_3)$, который может внедряться по связи металл-галоген. Однако попытка присоединения фрагмента $(\text{Me}_2\text{Im})\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ по связи Ni-I в комплексе $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ не привела к ожидаемому гетерометаллическому комплексу. В качестве результата взаимодействия был выделен бискарбеновый комплекс никеля $[\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})_2]^+$ (**28 a**) с I⁻ на внешней сфере (схема 24).

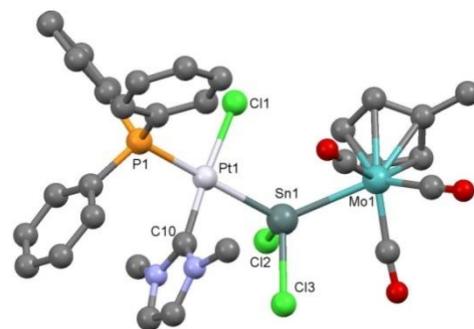


Рис. 12. Молекулярная структура комплекса **27**.

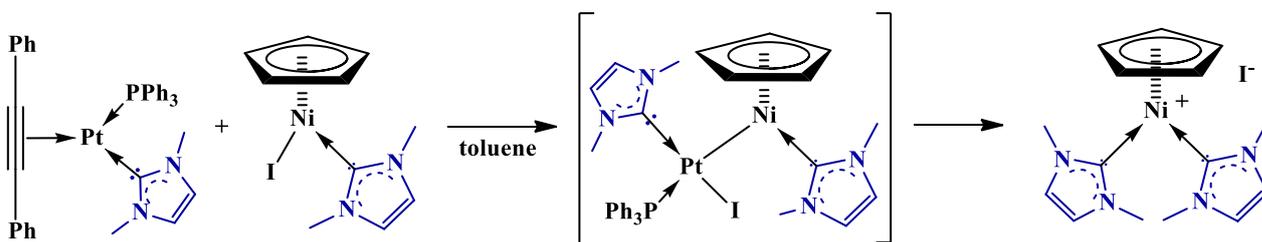


Схема 24. Реакция комплекса **24** с $\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$ с образованием комплекса **28**.

Для целевого получения катиона $[\text{CpNi}(\text{Me}_2\text{Im})_2]^+$ (**28b**) удобнее использовать другую синтетическую стратегию: протонирование никелоцена одним эквивалентом метансульфоновой кислоты с последующей обработкой предшественником карбена Me_2ImCO_2 .

Реакция комплекса **24** с пентакарбонилем железа приводит к образованию смеси продуктов, содержащих координированный дифенилацетилен: трехъядерных комплексов $\text{FePt}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})_2$ (**29**), $\text{FePt}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{Im})$ (**30**) и биядерного комплекса $\text{FePt}(\text{COC}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})$ (**31**) в качестве основного продукта (схема 25).

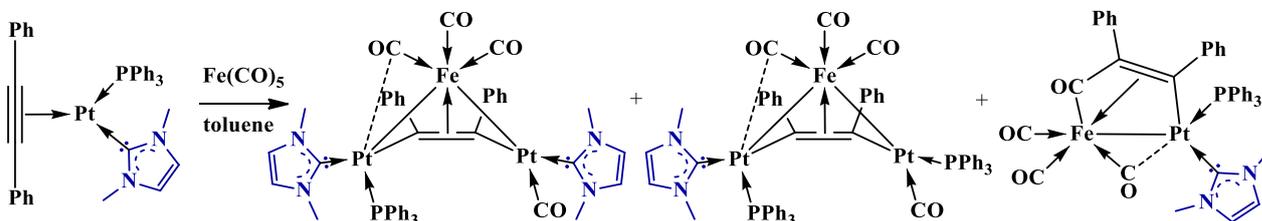


Схема 25. Взаимодействие карбенового комплекса платины **25** и пентакарбонила железа с образованием комплексов **29** – **31**.

Трехъядерные продукты **29** и **30** (рис. 13), выделенные в результате реакции карбенового комплекса платины **24** с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, состоят из бисплатинаацетиленового фрагмента $\text{Pt}_2(\text{Me}_2\text{Im})\text{L}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-PhCCPh})$ ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Im}, \text{PPh}_3$), координированного к $\text{Fe}(\text{CO})_3$ с образованием 46-электронной структуры. Различие в составе обуславливает

структурное различие комплексов. В комплексе с двумя карбенами в составе большая разница длин связей Fe-Pt, чем в комплексе с двумя фосфинами. Кроме того, в комплексе **29** расстояние Pt-Pt (3.098 Å) меньше, чем в комплексе **30** (3.281 Å). Стоит также обратить внимание на положение карбенового лиганда во фрагменте Pt(Me₂Im)(PPh₃): в комплексе **29** карбен расположен напротив связи Pt-C дифенилацетиленового лиганда, тогда как в комплексе **30** это положение занимает фосфин.

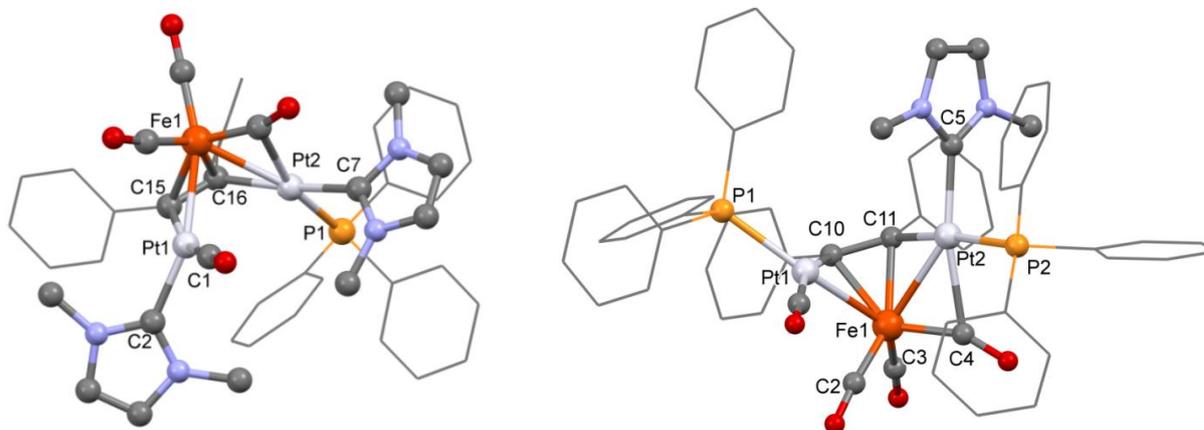


Рис. 13. Молекулярная структура комплекса **29** (слева) и **30** (справа).

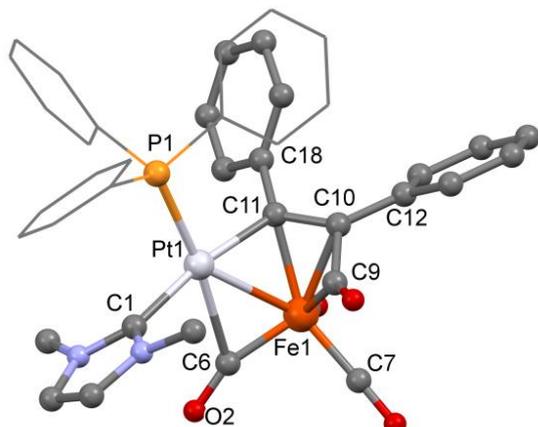


Рис. 14. Молекулярная структура комплекса **31**.

По данным РСА комплекс **31** (рис. 14) можно рассматривать как координацию металлоорганического лиганда (Me₂Im)(PPh₃)Pt(COC₂Ph₂) к Fe(CO)₃. В биядерном комплексе **31** связь Fe-Pt стабилизирована сложным мостиковым лигандом, полученным конденсацией CO и C₂Ph₂, а атом платины имеет плоскочетырёхугольное окружение, если принимать во внимание четыре связи: Pt-PPh₃, Pt-Me₂Im, Pt-(μ₂-CO) и Pt-(CPh).

Карбонильная группа, координированная к атомам железа и платины, является полумостиковой: угол Fe-C-O равен 156.3(8) (161.4(8))°, а длина связи Fe-CO (1.79 Å ср.) сопоставима с длинами связей Fe-CO в этом соединении (1.76-1.80 Å). Хотя комплекс **31** можно рассматривать как диметаллациклопентенон или как мостиковый карбен с кетеновым заместителем, сравнение длин связей C-C в образованном металлоцикле свидетельствует о том, что фактическая структура приближена к диметаллоциклопентенону, хотя может наблюдаться электронная делокализация.

ВЫВОДЫ

1) Разработаны методики синтеза 36 новых комплексов переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами (Me_2Im и Mes_2Im), в том числе гетерометаллических комплексов железа, никеля и платины.

2) Для ряда халькогенидных гетерометаллических комплексов установлены закономерности термораспада. Выявлено, что полное отщепление лигандов при относительно невысокой температуре пиролиза является преимуществом комплексов с Me_2Im по сравнению с подобными комплексами, содержащими пространственно затрудненный карбен Mes_2Im , для получения гетерометаллических составов.

3) Показана возможность переноса карбенового лиганда Me_2Im с одного металлоцентра на другой. Внутримолекулярный перенос обнаружен для гетерометаллических комплексов Fe-W. Продукты межмолекулярного переноса выделены в реакциях карбеновых комплексов железа и никеля с $\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$ и карбенового комплекса платины с $\text{CrNi}(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$. Перенос карбенового лиганда открывает путь к синтезу комплексов, получение которых другими способами затруднено.

4) Выявлены различия в реакционной способности бисфосфинового и карбенового комплексов платины сходного строения. Установлено, что наличие в составе комплекса карбенового лиганда Me_2Im позволяет получать биядерные гетерометаллические продукты, возникновение которых в случае применения фосфиновых комплексов затруднено.

Публикации по теме работы:

1) Shapovalov S.S., Pasynskii A.A., Skabitskii I.V., **Tikhonova O.G.**, Kolos A.V., and Grigor'eva M.O., Chalcogenide Complexes of Cyclopentadienylnickel with Heterocyclic Carbene, *Russ. J. Coord. Chem.*, 44 (2018) 647–652, DOI: 10.1134/S1070328418110076;

2) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Григорьева М.О., Скабицкий И.В., Симоненко Н.П., Синтез, строение и термораспад комплексов металлов с N-гетероциклическим лигандом, *Коорд. химия*, **45** (2019) 611–616, DOI: 10.1134/S0132344X19100062;

3) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Колос А.В., Сахаров С.Г., Торубаев Ю.В., Окисление комплекса железа с ННС-лигандом молекулярным иодом, *Журн. Неорг. Химии*, **64** (2019) 1191–1197, DOI: 10.1134/S0044457X19110187;

4) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Симоненко Н.П., Синтез, строение и термораспад гетерометаллических комплексов никеля с N-гетероциклическим карбеном, *Коорд. химия*, **47** (2021) 484–488, DOI: 10.31857/S0132344X21080077;

5) **Тихонова О.Г.**, Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А., Синтез и структура N-гетероциклических комплексов никеля(II) и платины(II) // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 12-15 2016 Москва, Россия, сборник тезисов, с. 213;

6) **Тихонова О.Г.**, Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Реакции переноса лигандов в карбеновых комплексах железа (II) и никеля (II) // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 10–13 2018, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 82;

7) **Tikhonova O.**, Shapovalov S., Pasynskii A., Ligand transfer reactions in iron(II) and nickel(II) NHC complexes // The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Astrakhan, September 17-21, report abstracts, p. 110;

8) **Тихонова О.Г.**, Колос А.В., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Карбеновые комплексы переходных металлов со станниленовыми лигандами // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 9–12 2019, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 123;

9) **Tikhonova O.G.**, Shapovalov S.S., Skabitsky I.V., Sakharov S.G., Ligand Transfer Reactions in Iron(II) and Nickel(II) NHC-Complexes // 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII), 16 - 20 June 2019, Helsinki, Finland, book of abstracts, PO 84, p. 174;

10) **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Шаповалов С.С., NHC Комплексы переходных металлов: строение и особенности реакционной способности // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2020, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 217;

11) **Тихонова О.Г.**, Шаповалов С.С., Халькогенидные гетерометаллические комплексы с NHC карбенами и их термораспад // XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений", сентябрь 10-13 2020, Туапсе, Россия, сборник тезисов, с. 317;

12) **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Шаповалов С.С., Гетерометаллические комплексы платины(0) с NHC карбеном // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 6-9 2021, Москва, Россия, сборник тезисов, с.63.

Список литературы

1. Boeda F., Nolan S.P. N-Heterocyclic carbene-containing complexes in catalysis // *Annu. Reports Prog. Chem. Sect. B.* 2008. Vol. 104. P. 184–210.
2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 1. P. 28–126.
3. Enders D., Niemeier O., Henseler A. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107, № 12. P. 5606–5655.
4. Visbal R., Gimeno M.C. N-Heterocyclic carbene metal complexes: Photoluminescence and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 10. P. 3551–3574.
5. Майорова Н.А. et al. Наноструктурные катализаторы электроокисления метанола на основе сплавов платина-рутений-палладий и платина-рутений-иридий, полученных из координационных соединений // *Координационная химия.* 2018. Vol. 44, № 6. P. 376–382.
6. Grinberg V.A. et al. Nanoscale catalysts of oxygen reduction based on bimetallic clusters in hydrogen–air fuel cell operating conditions // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2019. Vol. 55, № 2. P. 277–282.
7. Cabeza J.A. et al. Reactivity of $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ with N-heterocyclic carbenes: A combined experimental and DFT computational study // *Organometallics.* 2010. Vol. 29, № 17. P. 3828–3836.
8. Hering F. et al. Synthesis and thermal properties of novel NHC-stabilized cobalt carbonyl nitrosyl complexes // *Organometallics.* 2016. Vol. 35, № 17. P. 2806–2821.
9. Cesari C. et al. Sterically driven synthesis of ruthenium and ruthenium-silver N-heterocyclic carbene complexes // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 46. P. 17240–17243.
10. Schaub T., Backes M., Radius U. Nickel(0) complexes of N-alkyl-substituted N-heterocyclic carbenes and their use in the catalytic carbon-carbon bond activation of biphenylene // *Organometallics.* 2006. Vol. 25, № 17. P. 4196–4206.
11. Haines R.J., du Preez A.L. Reactions of metal carbonyl derivatives. Part III. The mechanism of halogenation of tetracarbonylbis- π -cyclopentadienyldi-iron and its derivatives // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 2341–2346.
12. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.
13. Hallam B.F., Pauson P.L. 588. Ferrocene derivatives. Part III. Cyclopentadienyliron carbonyls // *J. Chem. Soc.* 1956. P. 3030.
14. Максимов Ю.В. et al. Мессбауэровское исследование термического распада комплекса $[\text{FeCr}(\text{SPh})\text{CO}]_2$ и его взаимодействие с поверхностью активированного силикагеля // *Известия Академии Наук СССР. Серия химическая.* 1991. Vol. 4. P. 771–778.
15. Le Quéré J.L. et al. Reactions of bimetallic group VI complexes // *J. Organomet. Chem.* 1983. Vol. 249, № 1. P. 127–135.
16. Abernethy C.D., Cowley A.H., Jones R.A. Reaction of nickelocene with 1,3-dimesitylimidazolium chloride // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 596, № 1–2. P. 3–5.

17. Malyshev D.A. et al. Homogeneous nickel catalysts for the selective transfer of a single arylthio group in the catalytic hydrothiolation of alkynes // *Organometallics*. 2006. Vol. 25, № 19. P. 4462–4470.
18. Пасынский А.А. et al. Синтез, молекулярная структура и термораспад гетерометаллических гетерохалькогенмтиларсидных кластеров // *Координационная Химия*. 2009. Vol. 35, № 2. P. 113–121.
19. Pasynskii A.A. et al. Oxidative addition of the Mo-Cl bond to the Pt⁰ complex. Synthesis and structure of Cp^{*}Mo(μ-CO)₂(C₂Ph₂)Pt₂(PPh₃)₂(CO)Cl // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. Vol. 35, № 6. P. 401–404.
20. Holt M.S., Wilson W.L., Nelson J.H. Transition metal-tin chemistry // *Chem. Rev.* 1989. Vol. 89, № 1. P. 11–49.

Благодарности

Диссертационная работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90199.

Помимо соавторов опубликованных работ автор выражает благодарность:

Шаповалову С.С. за руководство;

Скабицкому И.В. за проведение РСА и ЯМР исследований, квантово-химических расчетов, а также неоценимую помощь в подготовке текста диссертации;

Пасынскому А.А., создателю лаборатории, определившего стиль и направление её исследовательской деятельности, принявшего автора в коллектив;

Козерожец И.В. за ценную моральную поддержку;

Колосу А.В. лично и всему коллективу лаборатории химии обменных кластеров за помощь в работе и поддержку;

Семье, близким и друзьям за веру в способности автора, вдохновение и мотивацию на пути к завершению работы, особенно отцу, Тихонову Геннадию Викторовичу – первому читателю диссертации, за ценные комментарии и правки.