

*на правах рукописи*

Кинжалов  
Михаил Андреевич

СОЧЕТАНИЕ ИЗОЦИАНИДНЫХ ЛИГАНДОВ  
В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ(II) С  
АМБИДЕНТНЫМИ *N,N*- И *N,O*-НУКЛЕОФИЛАМИ

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Специальность 02.00.01 — Неорганическая химия

Научный руководитель:  
*д. х. н., доцент Боярский В.П.*

Санкт-Петербург  
2013

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Благодарности.....	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	7
1.1. Строение изоцианидных комплексов.....	7
1.2. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия с N-нуклеофилами ...	12
1.3. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия с полифункциональными нуклеофилами .....	16
1.3.1 Присоединение гидразина и замещенных гидразинов .....	17
1.3.2 Присоединение нуклеофилов, содержащих фрагмент N=C–N .....	20
1.3.4 Присоединение 1,2 и 1,3-диаминов.....	27
1.3.5 Присоединение других типов полинуклеофилов .....	29
1.4 Общая постановка задачи .....	30
2. Синтез и строение исходных <i>бис</i> (изоцианидных) комплексов палладия (II).....	31
3. Взаимодействие <i>бис</i> (изоцианидных) комплексов палладия(II) с полинуклеофилами, способными в результате реакции образовывать <i>C,N</i> -хелатные комплексы .....	35
3.1 Палладийпромотируемое сочетание <i>мета</i> - и <i>пара</i> -фенилендиаминов и изоцианидов .....	35
3.2 Палладийпромотируемое сочетание <i>орто</i> -фенилендиаминов и изоцианидов.....	40
3.2.1 Палладийпромотируемое сочетание <i>орто</i> -фенилендиаминов и изоцианидов с образованием монокарбеновых <i>C,N</i> -хелатных комплексов .....	40
3.2.2 Палладийпромотируемое сочетание <i>орто</i> -фенилендиаминов и изоцианидов с образованием <i>бис</i> (карбеновых) <i>бис</i> ( <i>C,N</i> -хелатных) комплексов.....	46
3.3 Палладийпромотируемое сочетание <i>орто</i> -аминофенола и <i>орто</i> -аминобензилового спирта с изоцианидами .....	52
4 Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия(II) с $\alpha$ -аминоазагетероциклами .....	55
4.1 Палладийпромотируемое сочетание ксилилизотиоцианида и $\alpha$ -аминоазагетероциклов со свободной аминогруппой .....	55
4.2 Палладийпромотируемое сочетание ксилилизотиоцианида и 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразола .....	59
4.3 Палладийпромотируемое сочетание ксилилизотиоцианида и метилового эфира 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты .....	62

5. Взаимодействие индазола с изоцианидными комплексами палладия(II) .....	65
6. Взаимодействие гидразидов с изоцианидными комплексами палладия(II) .....	71
6.1 Палладийпромотируемое сочетание карбо- и сульфогидразидов с изоцианидами .....	72
6.2 Изучение реакций лигандного обмена в гидразидоаминокарбеновых комплексах .....	77
6.3 Исследование физико-химических свойств и стабильности гидразидоаминокарбеновых комплексов .....	79
7. Исследование возможности применения аминокарбеновых комплексов палладия в качестве катализаторов реакций Сузуки и Соногаширы в спиртовой и водной средах .....	81
7.1 Исследование каталитической активности в реакции Сузуки в спиртовой среде.....	81
7.2. Исследование каталитической активности в реакции Сузуки в водной среде...	83
7.3. Исследование каталитической активности в реакции Соногаширы в спиртовой среде .....	88
8. Экспериментальная часть.....	91
8.1 Используемое оборудование и реактивы .....	91
8.2 Экспериментальная часть к главе 2.....	92
8.3 Экспериментальная часть к главе 3.....	94
8.4 Экспериментальная часть к главе 4.....	110
8.5 Экспериментальная часть к главе 5.....	117
8.6 Экспериментальная часть к главе 6.....	119
8.7 Экспериментальная часть к главе 7.....	133
Список сокращений .....	135
9. Основные результаты и выводы .....	136
Список литературы.....	137

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на Кафедре физической органической химии Химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета (2010–2013 гг.) при поддержке РФФИ (грант 11-03-00048-а), СПбГУ (грантов на проведение НИР в 2011–2013 и 2014–2015 гг.), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и Фонда науки и технологии Португалии (Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT, Portugal, научно-исследовательские проекты PTDC/QUI-QUI/098760/2008 и PTDC/QUI-QUI/109846/2009).

Автор признателен всем, кто способствовал выполнению данной работы, принимал участие в обсуждении результатов и оформлении статей. Автор благодарит научного руководителя *д.х.н., доцент* Боярского В. П., а также *член-корр. РАН, проф.* Кукушкина В. Ю. и *к.х.н.* Лузянина К. В. за общее руководство и курирование работы на всех ее этапах, проверку и обсуждение результатов, редакторскую правку.

Автор признателен сотрудникам ресурсного центра СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» за помощь в регистрации и анализе спектров ЯМР, *к.геол.-мин.н.* Старовой Г. Л. (ресурсный центр СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования»), *проф.* Хаукка М. (Университет города Ювяскюля, Финляндия) и *к.х.н.* Долгушину Ф. М. (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва) за проведение рентгеноструктурного анализа. Автор благодарит *к.х.н.* Мишарева А. Д. (ресурсный центр СПбГУ «Методы анализа состава вещества») и *к.х.н.* Гущина П. В. за помощь в съемке и анализе масс-спектров. Автор выражает признательность *проф.* Помбейро А. Ж. Л. (Технический университет Лиссабона, Португалия) за возможность выполнения части работы и некоторых физико-химических исследований в его лаборатории.

Диссертант благодарен всем членам научной группы Кафедры физической органической химии за участие в обсуждении результатов работы.

## ВВЕДЕНИЕ

Превращения лигандов в координационной сфере металлов являются предметом многих исследований. Реакции такого вида приводят к получению комплексов с лигандами, синтез которых недоступен или труднодоступен другими методами. В частности, нуклеофильное присоединение и диполярное циклоприсоединение к изоцианидным лигандам позволяют получать комплексы с ациклическими и гетероциклическими аминокарбеновыми лигандами, которые считаются одними из наиболее эффективных катализаторов органических процессов. Актуальность создания новых типов таких катализаторов связано с необходимостью расширения сферы применения известных реакций и круга используемых субстратов, а также разработки новых каталитических систем.

Поэтому значение ранее открытой реакции нуклеофильного присоединения органических аминов к изоцианидам в координационной сфере Pd(II) резко возросло после обнаружения того факта, что образующиеся в результате этого процесса комплексы палладия, несущие в координационной сфере ациклический диаминокарбеновый лиганд, обладают хорошими каталитическими свойствами в важнейших органических реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки), олефинами (реакция Хека), терминальными ацетиленами (реакция Соногаширы) и др. В результате последовал всплеск интереса к получению таких комплексов, выразившийся в появлении значительного числа работ, описывающих взаимодействие *бис*(изоцианидных) комплексов Pd(II) с самыми разными органическими *N*-нуклеофилами и *N,N*- и *N,O*-полинуклеофилами. При этом образуются моно- и биядерные комплексы различного строения, сильно отличающиеся по каталитической активности.

Накопленный в настоящее время в литературе материал по реакциям органических изоцианидов, находящихся в координационной сфере Pd(II), является разрозненным. Остаются невыясненными закономерности, связывающие структуру органического реагента, выступающего как нуклеофил и строение получающихся палладиевых комплексов с ациклическим диаминокарбеновым лигандом. Это, наряду с потребностями органической химии в получении все более активных,

стабильных и селективных каталитических систем, обусловило необходимость проведения данной работы.

Целью работы является исследование реакций сочетания *бис*(изоцианидных) комплексов палладия с *N,N*- и *N,O*-полинуклеофилами, выяснение факторов, определяющих структуру образующихся палладиевых комплексов, и изучение химических свойств этих частиц. Значительная часть работы посвящена исследованию каталитической активности этих частиц в органических реакциях кросс-сочетания.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

## 1.1. Строение изоцианидных комплексов

Изоцианиды представляют собой органические соединения с функциональной группой  $-\text{N}\equiv\text{C}$  [1]. Они относятся к немногочисленным лигандам, на атоме углерода которых имеется неподеленная электронная пара. Формально углерод в изоцианидах двухвалентен. Структуру изоцианидной группы можно представить как резонансный гибрид двух канонических форм — карбеновой с двухвалентным углеродом (I) и биполярной с отрицательным зарядом на атоме углерода (II) (Рисунок 1.1).

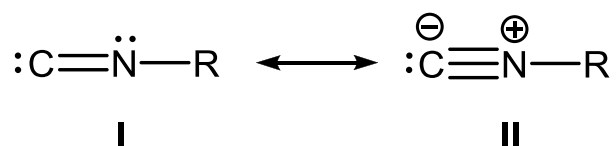


Рисунок 1.1 Строение алкилизоцианидов.

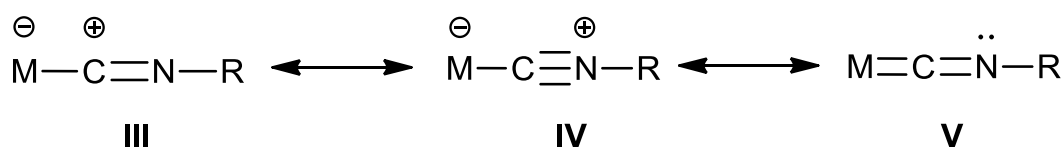
Карбеновая форма (I), предложенная Нефом [2], хорошо объясняет химические свойства молекулы, ее поведение при реакции с нуклеофилами и электрофилами.

В то же время, изоцианидная группа, подобно нитрильной, линейна, длина связи CN в изоцианидах (0,114 нм) также близка к длине нитрильной связи (0,113 нм) [3]. Близки и параметры ИК спектров: у свободных изоцианидов характеристическая полоса  $\nu(\text{CN})$  находится в области 2165–2110  $\text{cm}^{-1}$  [4], у нитрилов – в области 2260–2210  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Поэтому, в начале тридцатых годов прошлого века, Линдемманн (Lindemann) и Вигребе (Wiegerebe) предложили цвиттерионную структуру с тройной связью (II) по аналогии с монооксидом углерода [6].

На основании квантово-химических расчетов методом валентных связей с подвижным набором орбиталей (Breathing Orbital Valence Bond method) в работе [7] показано, что вклад структуры I более значителен, что объясняет электрофильность атома углерода. При этом карбеновая форма I, как и цвиттерионная форма II с тройной связью, является линейной, полностью соответствуя данным РСА.

В комплексах молекула изоцианида связана с атомом металла  $\sigma$ -связью за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары атома углерода и вакантной орбитали металла (**Рисунок 1.2**, структуры **III** и **IV**) [8]. В том случае, если металл имеет заполненные d-орбитали (которые в силу своей симметрии способны перекрываться с вакантными  $\pi$ -разрыхляющими орбиталями присоединенного лиганда), может происходить образование второй донорно-акцепторной связи  $\pi$ -типа (обратное  $\pi$ -донирование, **Рисунок 1.2**, структура **V**) [8].

При образовании  $\sigma$ -донорной связи лиганд–металл передача электронов от углерода к металлу приводит к уменьшению электронной плотности на лиганде и, следовательно, к увеличению его  $\pi$ -акцепторных свойств [9]. С другой стороны, перенос электронов с металла на разрыхляющую орбиталь изоцианида делает этот лиганд более электроотрицательным, в результате чего увеличивается  $\sigma$ -донорная способность изоцианида, что приводит к увеличению прочности связи M–C.



**Рисунок 1.2.** Строение изоцианидных комплексов.

Большую информацию о структуре изоцианидных комплексов и характере связывания в них дает метод ИК-спектроскопии, так как валентные колебания  $\nu(\text{CN})$  интенсивны, их частота находится в удобной для наблюдения области и весьма чувствительна к заселенности ее молекулярных орбиталей [10]. В изоцианидных комплексах, в которых наблюдается только  $\sigma$ -связывание, смещение электронной плотности от атома углерода к акцептору в результате донорно-акцепторного взаимодействия вызывает смещение  $\pi$ -электронной плотности от азота к углероду. Это приводит к увеличению кратности связи углерод-азот и увеличению колебательной частоты  $\nu(\text{CN})$ .

Перенос электронной плотности с металла на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали изоцианида вызывает уменьшение кратности, силовой постоянной и частоты валентных колебаний связи CN. Подобный перенос электронов от металла к изоцианиду особенно сильно проявляется в том случае, когда металл находится в низкой степени окисления [10]. Таким образом, повышение  $\nu(\text{CN})$  свидетельствует



об отсутствии или очень малом вкладе  $\pi$ -дативной связи металл–лиганд, а понижение  $\nu(\text{CN})$ , наоборот, говорит о значительной роли этого взаимодействия [8].

В то время как металлы IB и IIB групп (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg) и редкоземельные металлы образуют с изоцианидами только  $\sigma$ -связи, большинство других переходных металлов могут также участвовать в образовании  $\pi$ -связи [9].

Как уже отмечалось выше, на наличие и вклад  $\pi$ -связывания влияет не только тип металла, но и его степень окисления. Снижение  $\nu(\text{CN})$  тем больше, чем меньше степень окисления металла [8]. Это связано с более благоприятными условиями для образования  $\pi$ -дативной связи. При образовании комплексов изоцианидов с металлами нулевой валентности, такими как  $\text{Cr}^0$  или  $\text{Pd}^0$ , обратное донирование электронов от металла к лиганду значительно, и полоса валентного колебания  $\nu(\text{CN})$  смещается в сторону более низких частот (например, в  $\text{Cr}(\text{CNPh})_6$   $\nu(\text{CN}) = 2070, 2012, 1965 \text{ см}^{-1}$ , а в  $\text{Ni}(\text{CNPh})_4$   $\nu(\text{CN}) = 2050, 1990 \text{ см}^{-1}$ ) [9, 10]. В случае металлов со степенью окисления +1 и выше обратное  $\pi$ -донирование мало или вообще отсутствует, и полоса валентного колебания  $\nu(\text{CN})$  смещается к более высоким частотам (например, в  $\text{Fe}(\text{CNMe})_6^{2+}$   $\nu(\text{CN}) = 2234$  и  $2197 \text{ см}^{-1}$ .) [9, 10].

В дополнение к типу металла и его степени окисления, еще одним фактором, влияющим на перераспределение электронной плотности при координации свободного изоцианида к металлоцентру, является наличие во внутренней координационной сфере других лигандов  $\pi$ -акцепторного типа (например, CO или  $\text{PF}_3$ ). В смешанном комплексе  $\text{M}(\text{CNR})\text{L}_n$  степень обратного  $\pi$ -связывания изоцианидного лиганда зависит от  $\pi$ -акцепторных свойств лиганда L [9]. Так, например, в случае  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\pi$ -акцепторная сила CO настолько превосходит таковую у изоцианидного лиганда, что образование  $\pi$ -связи происходит только с монооксидом углерода. При этом изоцианидная группа связывается с металлоцентром только  $\sigma$ -донорной связью. Используя метод валентных связей, строение смешанного комплекса  $\text{M}(\text{CNR})(\text{CO})$  можно отобразить набором резонансных структур (Рисунок 1.3), среди которых структура VII вносит больший вклад, чем структура VI [9].

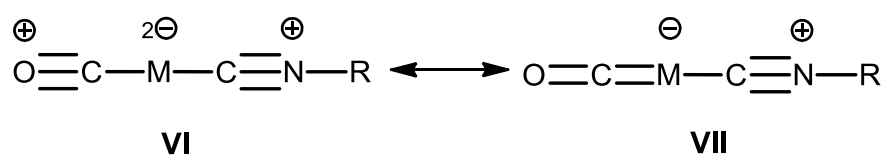
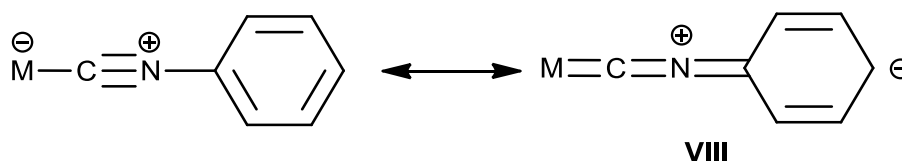


Рисунок 1.3. Строение смешанного комплекса  $\text{M}(\text{CNR})(\text{CO})$ .

В металлокомплексах с арилизоцианидами возможно сопряжение между ароматической системой и М–СN фрагментом (**Рисунок 1.4**, формула **VII**) [9]. В частности,  $\pi$ -акцепторные свойства у *para*-толилизотиоцианида выражены сильнее, чем у метилизоцианида, что приводит к бóльшему уменьшению частоты валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  в комплексах с *p*-TolNC по сравнению с комплексами с MeNC (например, в  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]\text{I}$  R = Me  $\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{коорд.}} - \nu(\text{CN})_{\text{свободн.}} = -13 \text{ см}^{-1}$ , R = 4-Tol  $\Delta\nu = -36/-101 \text{ см}^{-1}$ ) [9, 11].



**Рисунок 1.4.** Строение арилизоцианидов.

Электроноакцепторные заместители в *para*-положении бензольного кольца должны стабилизировать формулу **VIII** и тем самым понижать  $\nu(\text{CN})$ , в то время как донорные заместители должны иметь противоположный эффект, то есть повышать  $\nu(\text{CN})$ . Анализ ИК спектров комплексов качественно подтверждает эти теоретические представления [12, 13], однако реальные величины изменения  $\nu(\text{CN})$  меньше ожидаемых [11]. Это означает, что сопряжение  $\pi$ -электронов бензольного кольца и NC группы в комплексах слабое и вклад граничной структуры **VIII** в гибридную структуру изоцианидного комплекса мал [11].

Как следствие структурных изменений, происходящих при координации изоцианида к металлу, реакция способность и химические свойства свободного лиганда и его комплекса различны [9]. Взаимодействие внутрисферных изоцианидов с электрофильными реагентами охотнее протекает в комплексах с низкими степенями окисления центральных атомов – в таких комплексах вклад граничной структуры **V** выше [8]. Это вполне естественно, так как при понижении положительного заряда центрального атома нуклеофильные свойства координированного лиганда усиливаются. В то же время, координация изоцианидов к металлоцентрам, находящимся в высоких степенях окисления и обедненным электронами, как правило, увеличивает вклад граничных структур **III** и **IV** и тем самым делает возможной нуклеофильную атаку по координированному атому углерода изоцианида, имеющему в структуре **III** карбкатионный характер

[14]. Следует отметить, что данный тип реакционной способности более характерен для изоцианидов, находящихся в координированном состоянии, тогда как в свободном состоянии изоцианидный атом углерода обладает скорее нуклеофильным характером [15].

Хорошим показателем электрофильного характера (и, следовательно, способности подвергаться нуклеофильной атаке) изоцианидного лиганда в его металлокомплексах является силовая постоянная колебания связи CN, которая коррелирует с величиной относительного положительного заряда на атоме углерода. При этом чем выше силовая постоянная, тем больше положительный заряд. Поэтому считают, что атаке должен подвергаться комплекс, в котором  $\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{коорд.}} - \nu(\text{CN})_{\text{свободн.}} \geq 40 \text{ см}^{-1}$  [14].

Первым известным примером металлопрототируемого сочетания изоцианидов с нуклеофилами стала реакция присоединения гидразина к двум изоцианидным лигандам на платиновом металлоцентре, обнаруженная Чугаевым (Схема 1.1) [16]. Однако этим соединениям была приписана ошибочная формула, которая, впрочем, соответствовала уровню знаний того времени. Позднее было выяснено, что так называемая «оранжевая соль Чугаева» (Схема 1.1, соединение IX) представляет собой продукт нуклеофильного присоединения гидразина к двум координированным изоцианидным лигандам, находящимся в *цис*-положении друг относительно друга [17].

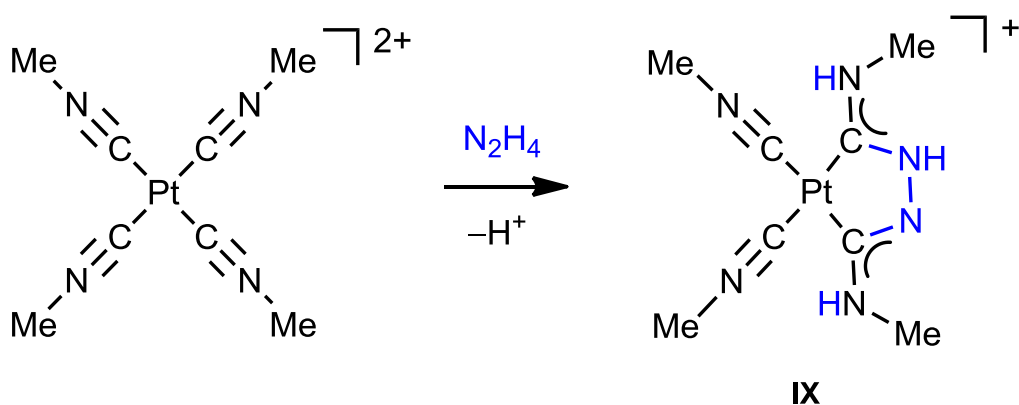
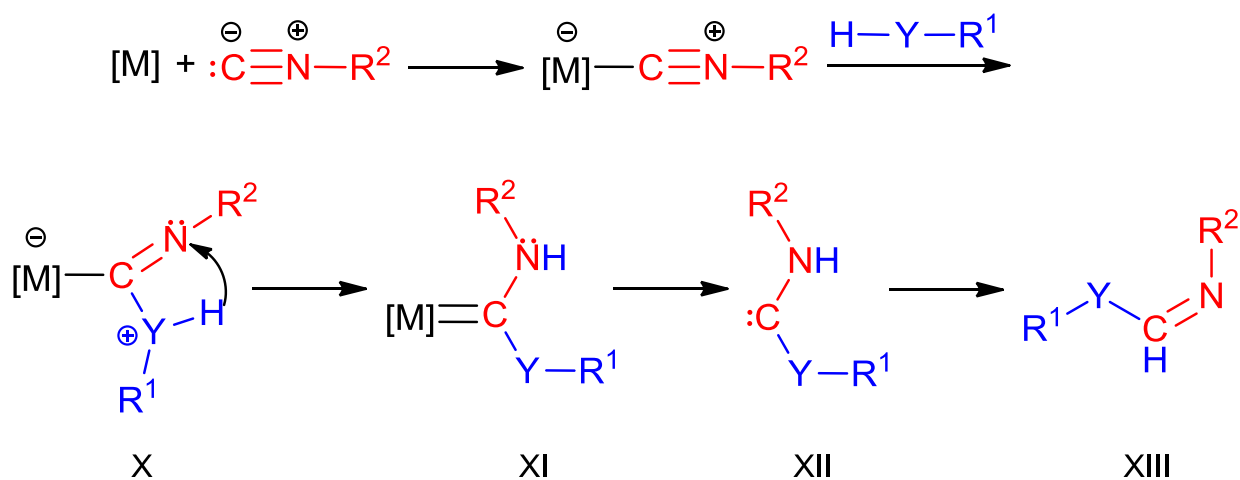


Схема 1.1. Образование соли Чугаева.

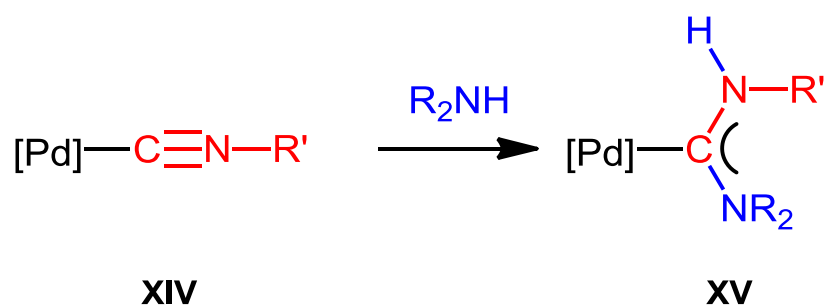
Позже, в научной группе Сегуса (Saegusa) обнаружили, что взаимодействие  $\text{H-Y-R}^1$  соединений ( $\text{Y}$  = гетероатом: O, N, P, Si и т.д.) с изоцианидами  $\text{CN-R}^2$  катализируется соединениями металлов группы IB и IIB (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg в

различных состояниях окисления) и приводит к соединениям вида  $R^1-Y-CH=N-R^2$  (**XIII**, **Схема 1.2**) [18–20].



**Схема 1.2.** Металлопрототируемое взаимодействие  $H-Y-R^1$  с изоцианидами  $CNR^2$ .

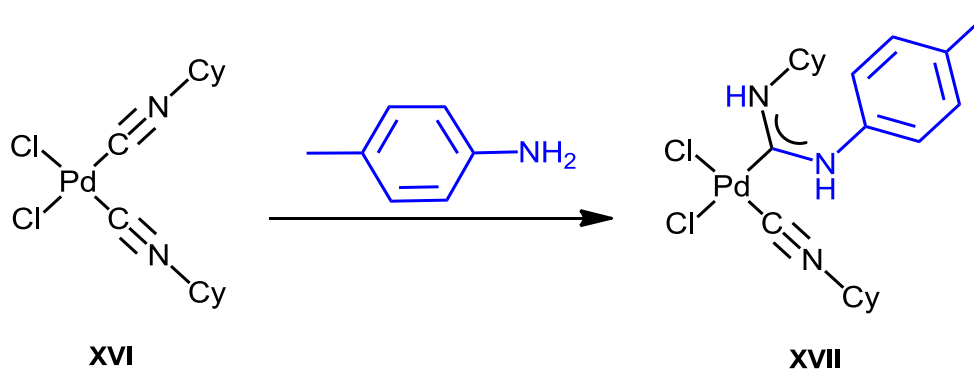
В случае использования таких металлоцентров, как платина(II) и палладий(II), образующиеся карбеновые комплексы **XI** стабильны и могут быть выделены из реакционной смеси. Использование N-нуклеофилов ( $Y = NR$ ) и Pd(II)-металлоцентров приводит к образованию ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия (Pd-ADC) **XV**. Эта реакция представляет собой перспективный путь синтеза таких соединений, зачастую труднодоступных другими методами (**Схема 1.2**) [21].



**Схема 1.2.** Образование диаминокарбеновых комплексов палладия.

## 1.2. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия с N-нуклеофилами

Первый целенаправленный синтез Pd-ADC (**XVII**) был осуществлен в 1970 году в научной группе Беллуко (Belluco) сочетанием ароматического амина и палладий(II)-координированного изоцианида (**Схема 1.3**) [12].



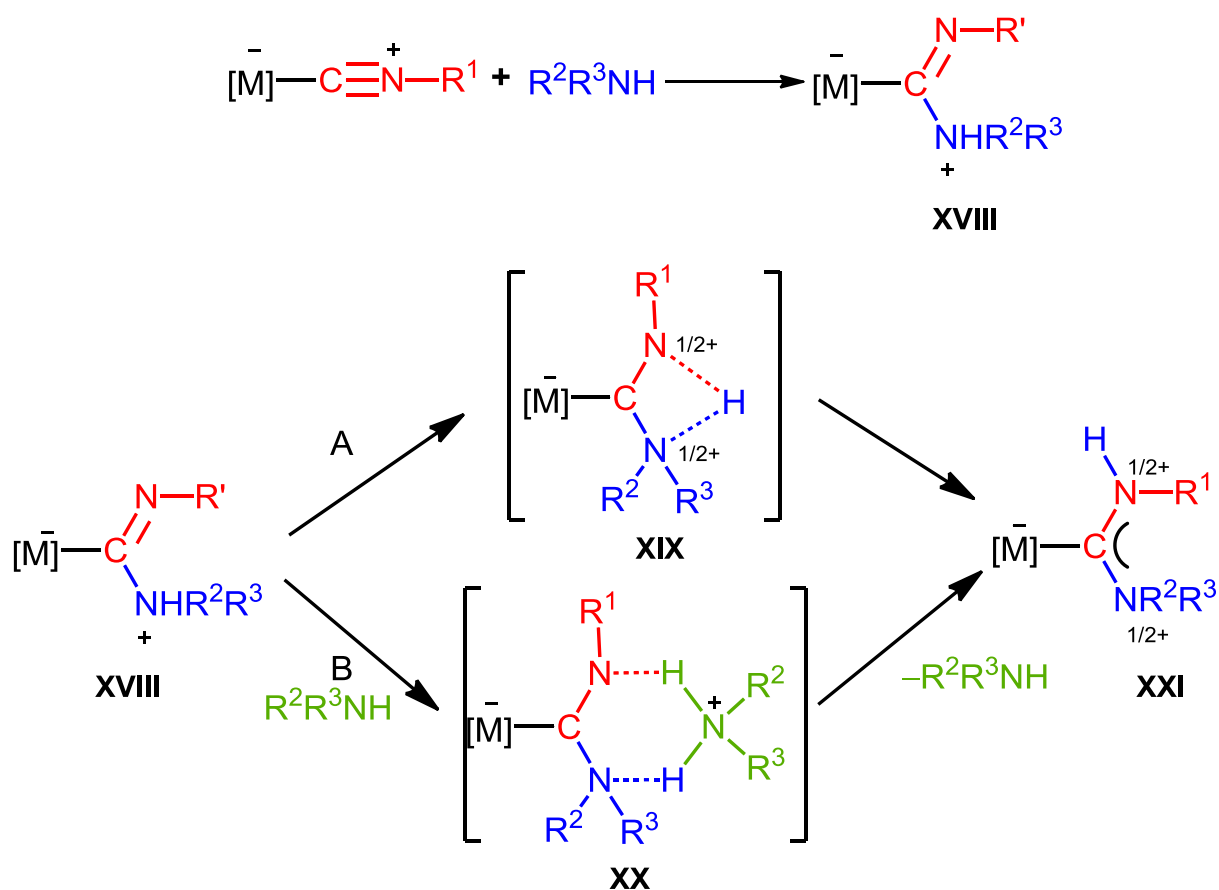
**Схема 1.3.** Первый целенаправленный синтез Pd-ADC.

Реакция протекает при кипячении в хлороформе в течение 10 минут, и при условии обеспечения жесткого контроля стехиометрического соотношения между изоцианидным комплексом **XVI** и нуклеофилом 1:1 позволяет избежать дополнительной стадии очистки [12].

Позже реакция была расширена на различные типы *N*-нуклеофилов, такие как алифатические [12, 13, 22, 23], ароматические [12, 13, 22–24] и циклические (азиридин, азетидин) [25, 26] амины, имины [27], гидразоны [28], а также амбидентные полинуклеофилы (см. раздел 1.3).

Беллуко (Belluco) с сотрудниками, обобщая экспериментальный материал по сочетанию координированных изоцианидов в комплексах платины(II) и палладия(II) с аминами, пришел к заключению, что реакция протекает ступенчато (**Схема 1.4**) [29]. Ключевой стадией является атака атомом азота молекулы амина атома углерода изоцианидного лиганда с образованием интермедиата **XVIII**. Затем происходит перенос протона и образование конечного продукта **XXI**. Перенос протона, приводящий к карбеновому комплексу **XXI**, может происходить как внутримолекулярно (через четырехцентровое переходное состояние **XIX**, **Схема 1.4**, путь А), так и межмолекулярно – с участием второй молекулы амина как катализатора, через шестичленное переходное состояние **XX** (**Схема 1.4**, путь В).

В работе [8] отмечено, что увеличение полярности растворителя сильно замедляет скорость реакции. Это связывают с увеличением стабилизации атакующего амина в более полярном растворителе. Скорость сочетания также зависит и от природы заместителей в изоцианидном лиганде и атакующем амине: введение электронакцепторных заместителей в молекулу изоцианида и/или электрондонорных в молекулу амина приводит к увеличению скорости [30].

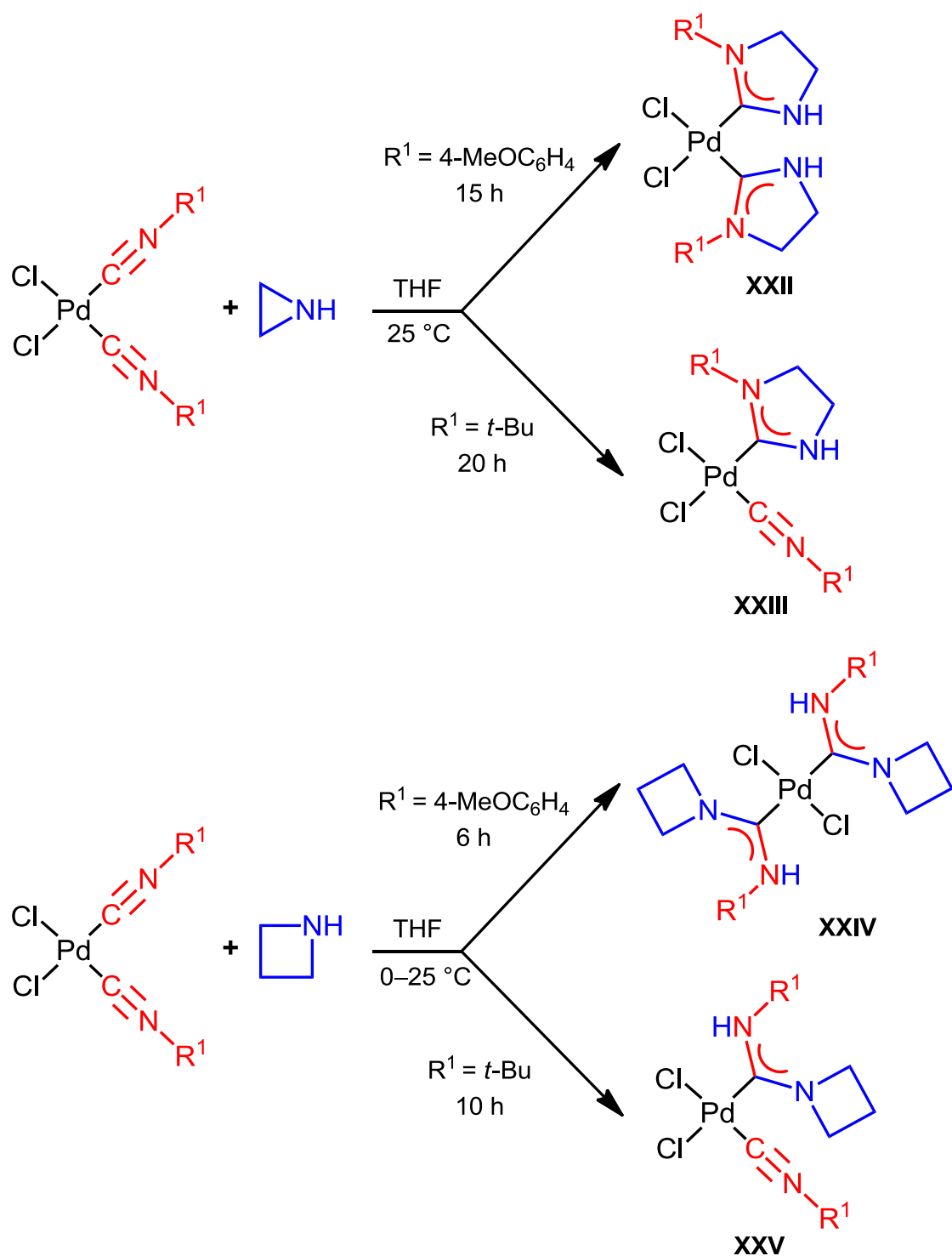


**Схема 1.4** Механизм взаимодействия координированных изоцианидов с аминами

Стоит отметить, что карбеновый лиганд является лучшим  $\sigma$ -донором и худшим  $\pi$ -акцептором, чем предшествующий ему изоцианидный лиганд [30]. Поэтому, в случае использования в реакции *бис*(изоцианидных) комплексов, присоединение первой молекулы нуклеофила приводит к уменьшению активирующего действия металлоцентра и затруднению реакции по второй изоцианидной группе. Так, в работах по сочетанию *бис*(изоцианидных) комплексов хлорида палладия(II) с *para*-толуидином [12], другими аминам [22, 29, 31, 32], бензофенонгидразоном [28] наблюдалось образование только монокарбеновых комплексов с неизменным вторым изоцианидным лигандом.

В то же время, характер присоединения насыщенных N-гетероциклов – азиридина [25] и азетидина [26] – зависит от природы заместителя в изоцианидной группе (Схема 1.5). При использовании *бис*(4-метоксифенилизотиоцианидного) комплекса в реакцию последовательно вступают оба изоцианидных лиганда, в то время как при сочетании *бис*(*трет*-бутилизотиоцианидных) комплексов палладия(II) (в которых более донорный и больший по объему алкильный заместитель

затрудняет присоединение нуклеофила к связи CN) реакция останавливается на продукте моносочетания. Соединению **XXIV** авторы приписывают *транс*-конфигурацию, однако, к сожалению, не объясняют причин *цис-транс* изомеризации [26].



**Схема 1.5.** Сочетание азиридина и азетидина с бис(изоцианидными) комплексами палладия(II).

Интересны и сами продукты сочетания азиридина и азетидина с изоцианидными комплексами палладия(II). Азетидин реагирует как обычный алифатический амин, образуя Pd-ADC **XXIV** и **XXV** [26]. В то же время, сочетание азиридина с изоцианидами приводит к циклическим диамнокарбеновым комплексам **XXII** и **XXIII** [25]. По-видимому, после атаки атомом азота молекулы азиридина атома углерода изоцианидного лиганда вместо переноса протона происходит раскрытие трехчленного цикла и образование конечного продукта типа **XXVII** (Схема 1.6) [25].

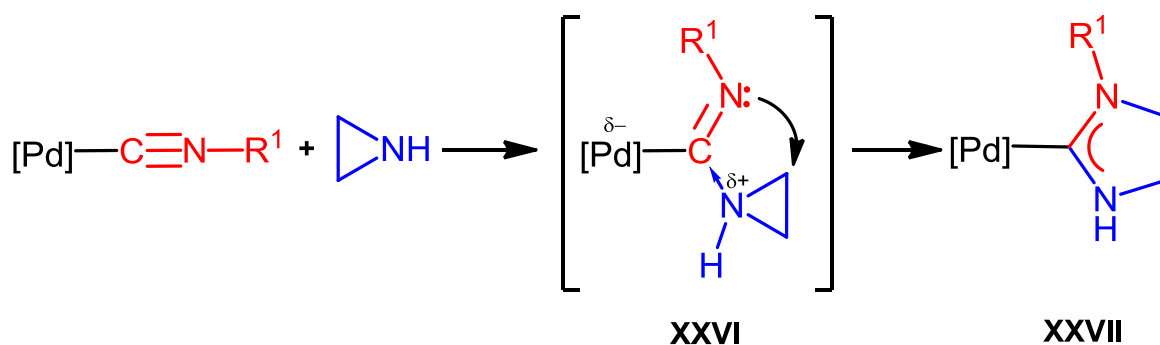


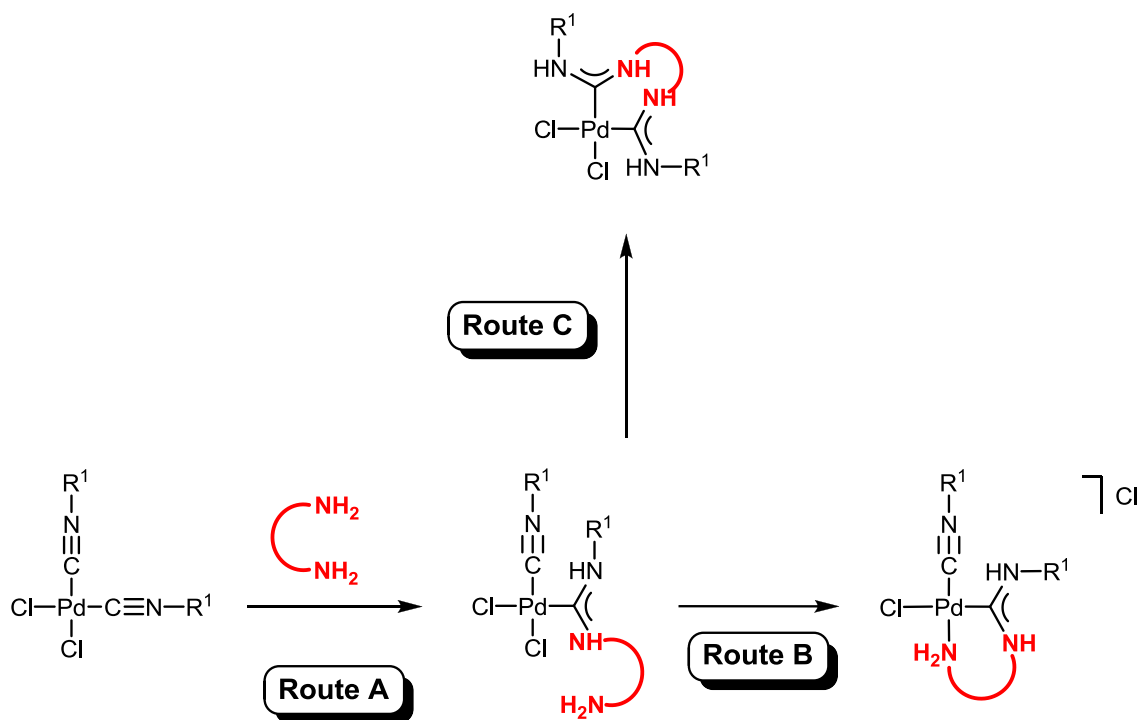
Схема 1.6. Сочетание азиридина с изоцианидными комплексами палладия(II).

### 1.3. Взаимодействие изоцианидных комплексов палладия с полифункциональными нуклеофилами

При наличии в молекуле присоединяющегося *N*-нуклеофила дополнительного *N'*-нуклеофильного центра возможно дальнейшее протекание реакции с образованием соединений более сложной структуры. В частности, можно предположить минимум два возможных пути дальнейшей трансформации образующихся комплексов: замещение одного из галогенидных лигандов оставшейся свободной нуклеофильной группой с образованием *C,N*-хелатного комплекса (Схема 1.6, путь В) и присоединение этой нуклеофильной группы по второму изоцианидному лиганду (Схема 1.6, путь С).

К настоящему времени накоплен определенный материал по сочетанию изоцианидных комплексов палладия с различными поли-*N*-нуклеофилами.

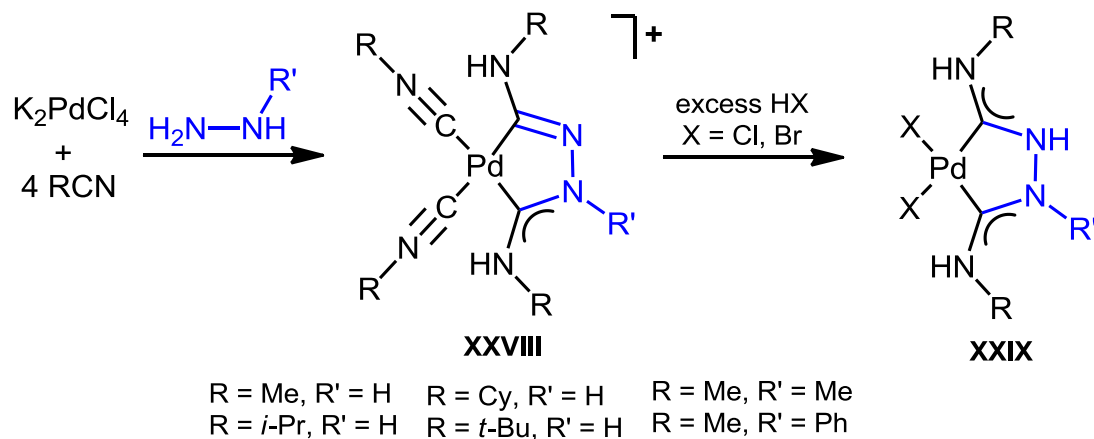




**Схема 1.6.** Возможные пути сочетания поли-*N*-нуклеофилов с *цис*-*бис*(изоцианидными) комплексами палладия(II).

### 1.3.1 Присоединение гидразина и замещенных гидразинов

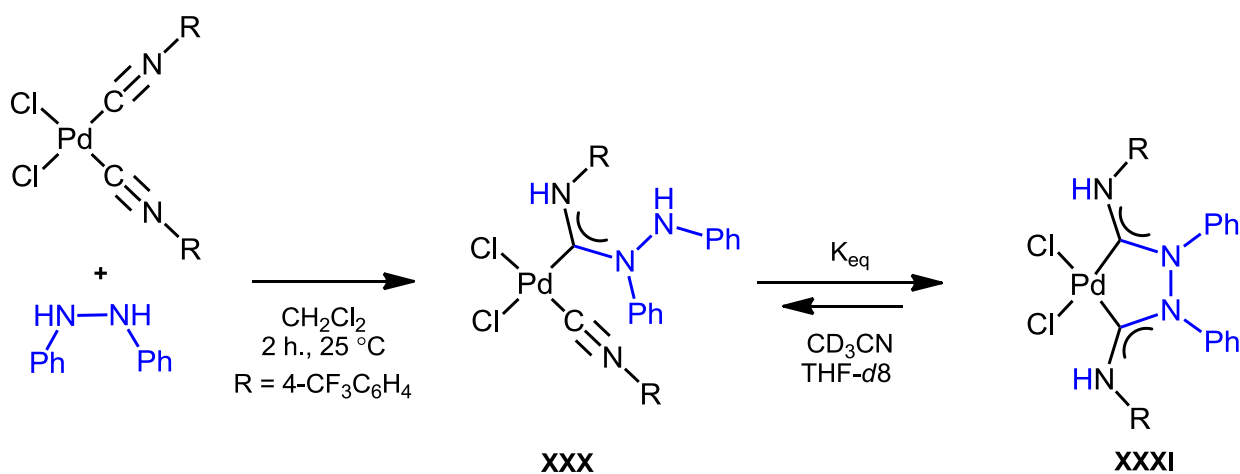
Дикарбеновые комплексы на палладиевом металлоцентре (комплексы «чугаевского типа») были синтезированы в 1970 году сочетанием гидразина и палладийкоординированного метилизоцианида (**Схема 1.7**, R = Me, R' = H) [33]. Как и в случае платинового аналога – «оранжевой соли Чугаева» – для образования *C,C*-хелатного *бис*(карбенового) лиганда во взаимодействие вступают два *цис*-расположенных изоцианидных лиганда и обе NH<sub>2</sub> группы гидразина.



**Схема 1.7.** Синтез комплексов палладия(II) «чугаевского типа».

Выше уже отмечалось, что при использовании *N*-нуклеофила сочетания второй изоцианидной группы обычно не происходит. Легкость образования *C,C*-хелатного продукта при использовании гидразина можно объяснить двумя факторами. Во-первых, нуклеофильность гидразина выше, чем у аминов и аммиака, что связано с  $\alpha$ -эффектом [34, 35]. Во-вторых, сочетание второй изоцианидной группы происходит как внутримолекулярный процесс, что облегчает реакцию. Кроме того, положительный заряд комплексного иона облегчает атаку нуклеофилов на изоцианидный лиганд [8].

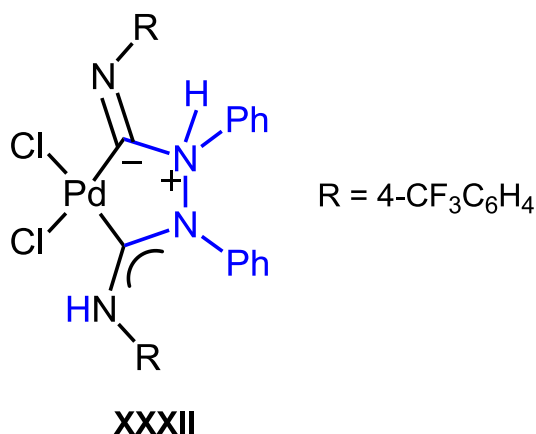
В 2005–2006 годах в группе Слотера (Slaughter) возобновили работы по этой теме и показали, что реакция может быть расширена на другие изоцианиды и замещенные гидразины. В работе [36] изучено взаимодействие 1,2-дифенилгидразина с *бис*(4-трифторметилфенил)изоцианидным комплексом хлорида палладия(II) (Схема 1.8). Проведение реакции при комнатной температуре в дихлорметане в течение двух часов приводит к комплексу **XXX**, содержащему один монодентатный аминогидразинокарбеновый лиганд и непрореагировавший арилизоцианидный лиганд.



**Схема 1.8.** Сочетание *бис*(изоцианидного) комплекса палладия(II) с 1,2-дифенилгидразином.

Нагревание раствора комплекса **XXX** в ацетонитриле в течение двух часов приводит к *C,C*-хелатному *бис*(карбеновому) продукту **XXXI** с выходом 67%. Авторами работы установлено, что растворимость комплекса **XXXI** в слабополярных растворителях типа хлористого метилена или ТГФ сильно превосходит такую для комплекса **XXX**, благодаря чему стало возможным их разделение.

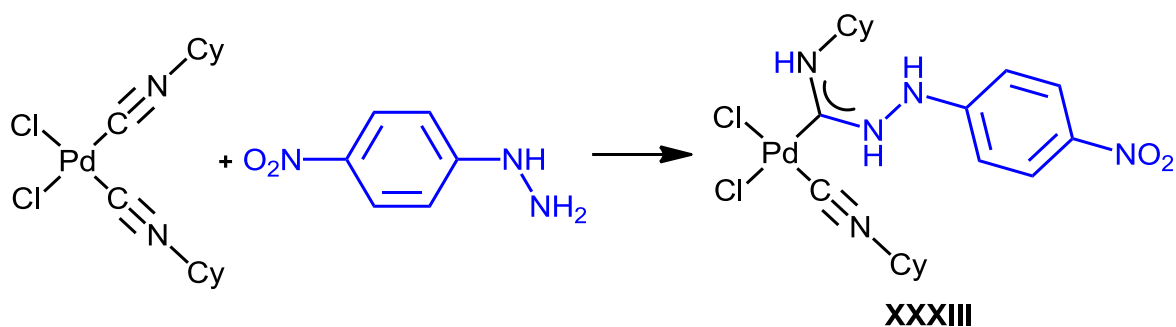
На основании данных анализа растворов комплексов **XXX** и **XXXI** в  $CD_3CN$  и ТГФ- $d_8$  методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  установлено наличие равновесия между ними в этих растворах. Так, в растворах комплекса **XXX** в  $CD_3CN$  и ТГФ- $d_8$  устанавливается равновесие в течение нескольких дней,  $K_{eq}=2.6$  и  $10$ , соответственно. Эти результаты означают, что увеличение полярности растворителя сдвигает равновесие в сторону монокарбенового комплекса **XXX**. Кроме того, в растворе комплекса **XXXI** в  $CD_3CN$  равновесие было достигнуто в течение 24 часов, в то время как в растворе в ТГФ- $d_8$  для установления равновесия потребовалось более 5 суток. Объясняя данную закономерность, авторы [36] предполагают, что более полярный растворитель лучше стабилизирует переходное состояние, ведущее к предполагаемому интермедиату **XXXII** (Рисунок 1.5).



**Рисунок 1.5.** Предполагаемый интермедиат **XXXII** в реакции превращения **XXX** в **XXXI**.

Авторы считают, что пространственные взаимодействия между объемными арильными заместителями в **XXXI** дестабилизируют *C,C*-хелатный комплекс и являются причиной равновесия [36].

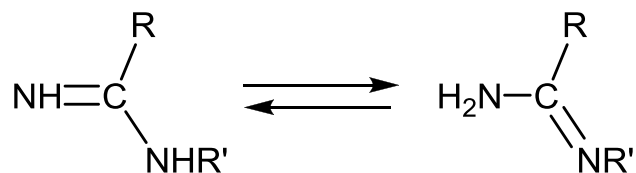
Введение электроакцепторной нитрогруппы в *para*-положение бензольного кольца фенилгидразина резко понижает нуклеофильность фенилзамещенного атома азота нуклеофила, и реакция протекает только по  $NH_2$ -группе [37, 38] (Схема 1.9).



**Схема 1.9.** Сочетание бис(изоцианидного) комплекса палладия(II) с 4-нитрофенилгидразином.

### 1.3.2. Присоединение нуклеофилов, содержащих фрагмент $N=C-N$

Другим типом полинуклеофилов, сочетание которых с изоцианидными комплексами палладия известно в литературе, являются соединения содержащие фрагмент  $N=C-N$ . К ним относятся 2-аминопиридин, 3-иминиизоиндолин-1-он, изоиндолин-1,3-диимин и амидины. В отличие от гидразинов и 1,2- и 1,3-диаминов, имеющих по два похожих  $NH$ -нуклеофильных центра, в таких соединениях нуклеофильные центры сильно различны по своей природе. У всех рассматриваемых соединений возможно таутомерное равновесие между имино- и амино-формами.

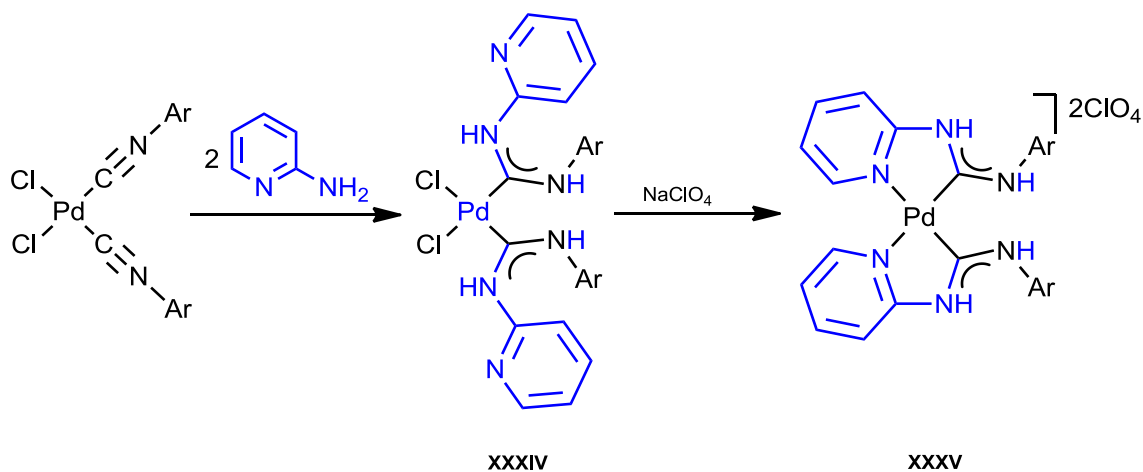


**Рисунок 1.7.** Таутомерное равновесие в соединениях содержащих  $N=C-N$  фрагмент.

### 2-аминопиридины

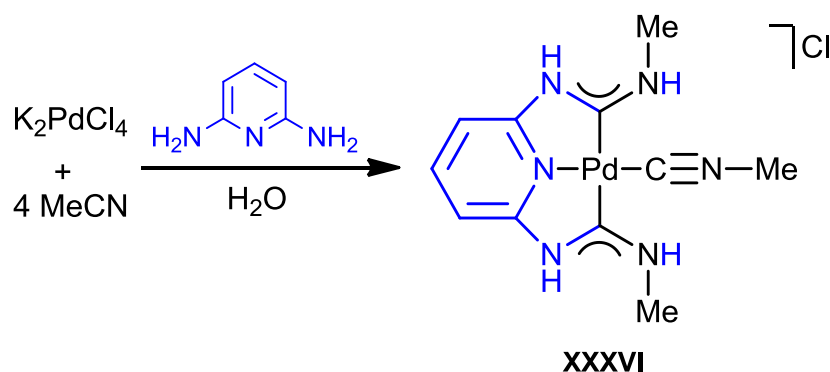
Впервые сочетание 2-аминопиридинов с палладий-координированными изоцианидами изучалось в работах группы Беллуко (Belluco) [32]. Они исследовали взаимодействие комплексов *цис*- $[PdCl_2(CNAr)_2]$  ( $Ar = Ph, 4-MeC_6H_4$ ) с избытком 2-аминопиридина и установили, что взаимодействие протекает по обеим изоцианидным группам. Методом ИК-спектроскопии ими установлено, что образующийся дикарбеновый продукт **XXXIV** имеет *цис*-конфигурацию, два оставшиеся места в координационной сфере заняты хлоридными лигандами. Под

действием  $\text{NaClO}_4$  осуществляется координация пиридиновых атомов азота к атому палладия, замыкание обоих 5-членных циклов и образование комплекса **XXXV** (Схема 1.13) [32].



**Схема 1.13.** Сочетание бис(изоцианидного) комплекса палладия(II) с 2-аминопиридином.

В работе [39] изучено взаимодействие 2,6-диаминопиридина с тетракис(метилизоцианидным) комплексом палладия(II), генерированным *in situ* (Схема 1.14).



**Схема 1.14.** Взаимодействие 2,6-диаминопиридина с тетракис(метилизоцианидным) комплексом палладия(II), генерированным *in situ*.

Реакция протекает по двум изоцианидным группам, расположенным в *транс*-положении относительно друг друга, с образованием комплекса с бис(карбеновым) лигандом пинцера типа (**XXXVI**).

В более поздней работе в научной группе Кукушкина были синтезированы монокарбеновые комплексы **XXXVII** сочетанием бис(изоцианидных) комплексов

палладия(II) ( $R^1 = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (Xyl),  $2\text{-Cl-6-Me-C}_6\text{H}_3$ , Cy) с 2-амино и 2,4-диаминопиридином (Схема 1.15) [40].

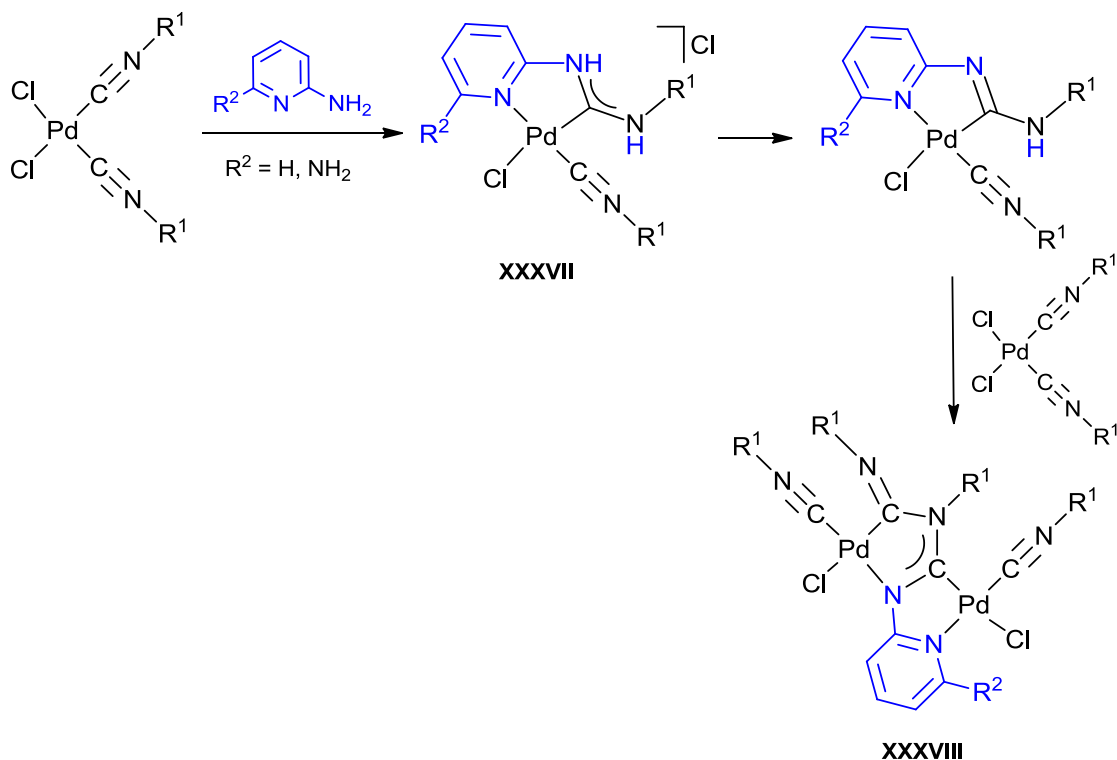
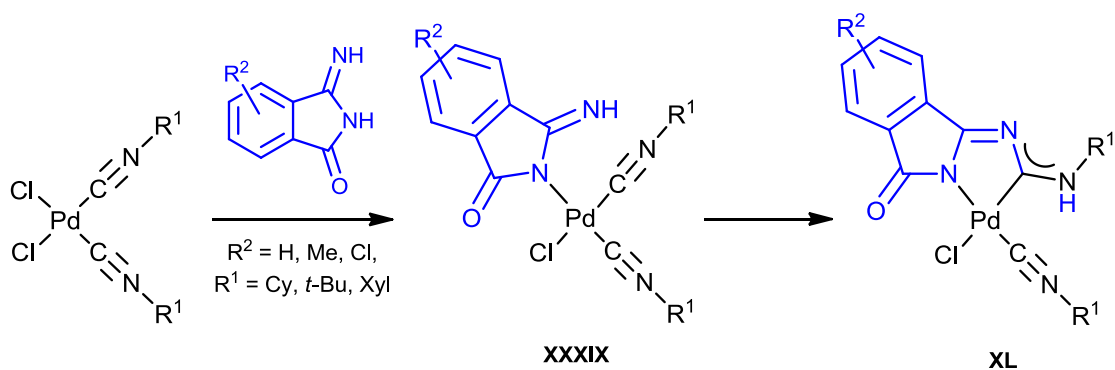


Схема 1.15. Присоединение 2-аминопиридинов к изоцианидным комплексам.

Полученные комплексы **XXXVII** при наличии в системе избытка основания депротонируются (Схема 1.16) и реагируют со второй молекулой изоцианидного комплекса, образуя биядерные комплексы **XXXVIII** [40]. Протеканию данного процесса способствует добавление  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , который депротонирует диаминокарбеновый комплекс [40].

### *3-иминоизоиндолин-1-оны и изоиндолин-1,3-диимин*

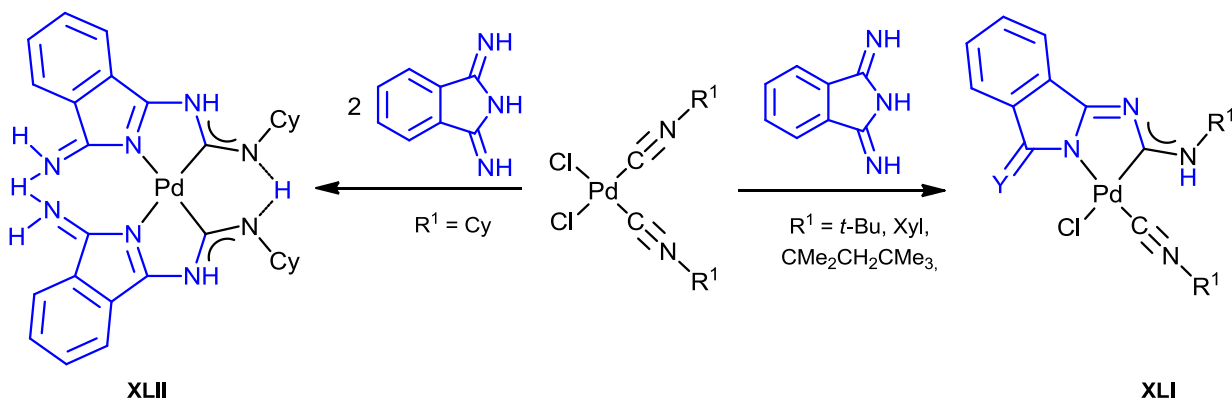
В работах [41, 42] изучено сочетание 3-иминоизоиндолин-1-она и замещенных 3-иминоизоиндолин-1-онов с бис(изоцианидными) комплексами палладия(II) (Схема 1.17).



**Схема 1.17.** Сочетание *бис*(изоцианидного) комплекса палладия(II) с 3-иминоизоиндолин-1-онами.

В работе [41] показано, что реакция протекает через промежуточное образование комплексов палладия с 3-иминоизоиндолин-1-онами **XXXIX** с последующей внутримолекулярной атакой и образованием комплекса **XL** с бидентатным карбеновым лигандом (выход 80–85%). Авторы исследовали зависимость выхода продукта сочетания **XL** от мольного соотношения реагентов и установили, что оптимальное соотношение – эквимолярное. Избыток 3-иминоизоиндолин-1-она (1:2, 1:3) не влияет на направление и скорость реакции, однако продукт загрязнен гидрохлоридом 3-иминоизоиндолин-1-она.

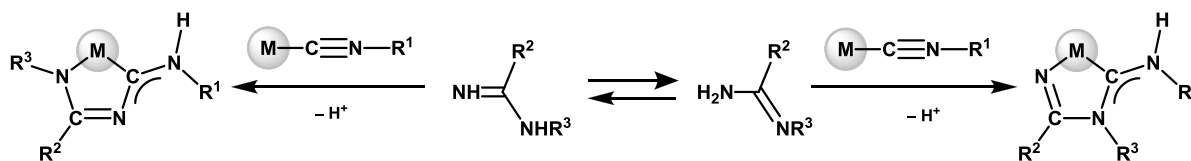
В то же время сочетание изоиндолин-1,3-диимина чувствительно к природе радикала в изоцианидном лиганде [43]. Взаимодействие *бис*(изоцианидных) комплексов палладия, содержащих *трет*-бутил-, 2,4-ксилил- или 2,4,4-триметилпент-2-илизоцианидные лиганды с изоиндолин-1,3-диимином приводит к образованию комплекса **XLI** с выходом 78–84% (Схема 1.18). Изменение соотношения реагентов не влияет на направление и скорость реакции. Строение комплекса **XLI** аналогично строению комплекса **XL**, полученному сочетанием изоцианидных комплексов с 3-иминоизоиндолин-1-оном. Реакция *цис*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNCy})_2]$  с двукратным избытком изоиндолин-1,3-диимина приводит к образованию *бис*(карбенового) комплекса **XLII** с выходом 82% (Схема 1.18). При использовании эквимолярного соотношения реагентов препаративный выход комплекса **XLII** падает до 40%, и реакционная смесь содержит примерно 33% исходного изоцианидного комплекса, других продуктов сочетания обнаружено не было.



**Схема 1.18.** Сочетание *бис*(изоцианидного) комплекса палладия(II) с изоиндолин-1,3-дииминном.

### *N*-фенилбензамидин

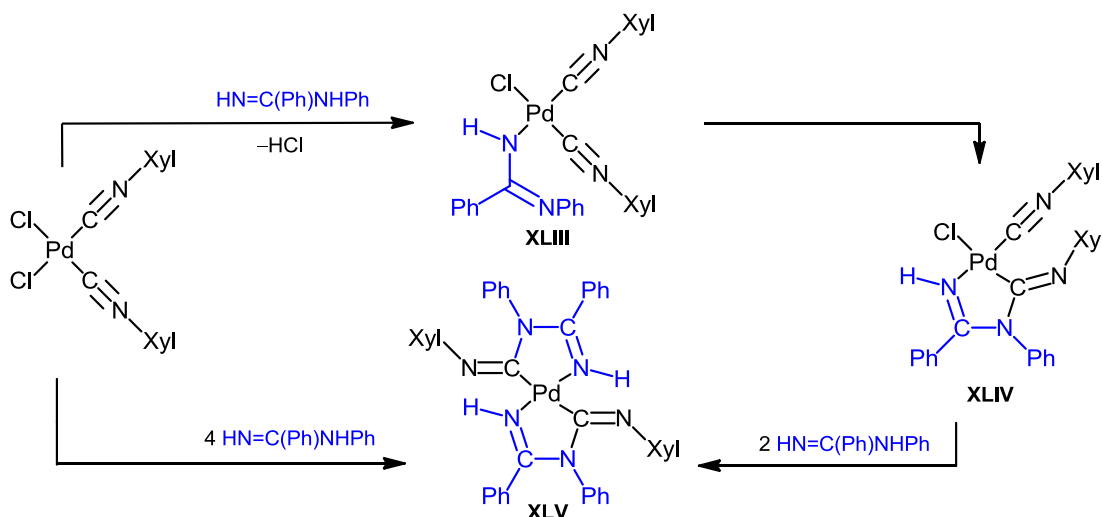
Несимметричные амидины, содержащие в своем составе два различных NH-центра, способны присоединяться к изоцианидам как одним, так и другим нуклеофильным центром, координируясь к металлоцентру своей другой донорной группой и образуя *C,N*-хелатный комплекс (Схема 1.19).



**Схема 1.19.** Различные пути присоединения несимметрично замещенных амидинов к координированным изоцианидам.

В работе [44] синтезированы комплексы, содержащие *C,N*-хелатные аминокарбеновые лиганды, которые образуются за счет реакции сочетания между несимметричным *N*-фенилбензамидином и одним или двумя изоцианидами в комплексах *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)] (R<sup>1</sup> = Xyl, *t*-Bu, Cy). Образование данных соединений, как и в случае с 3-иминоизоиндолин-1-онами, протекает в два этапа: сначала происходит координация *N*-фенилбензамидина к металлоцентру, а затем протекает внутримолекулярная нуклеофильная атака координированного амидина по тройной связи CN изоцианида. Авторы обнаружили, что направление сочетания *N*-фенилбензамидина и изоцианидов CNR<sup>1</sup> зависит от природы заместителя R<sup>1</sup>. При использовании ароматического изоцианида (R<sup>1</sup> = Xyl) амидин координируется к металлоцентру центром HN=C, а нуклеофильная атака осуществляется за счет центра NHR<sup>1</sup> амидина (Схема 1.20).



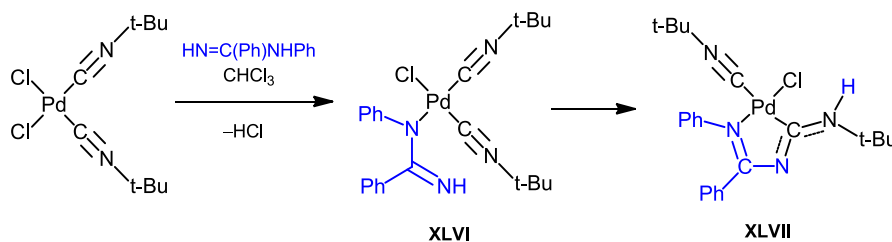


**Схема 1.20.** Взаимодействие *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] с *N*-фенилбензамидином.

Добавление амида к суспензии исходного комплекса в CHCl<sub>3</sub> при комнатной температуре приводит к единственному комплексу **XLIII** (ЯМР выход 95%, после выделения 85%), образование которого происходит за счет замещения хлорида депротонированным амидом. Кипячение комплекса **XLIII** в CHCl<sub>3</sub> в течение 4 ч приводило к образованию *C,N*-хелата **XLIV**, с выходом около 85%. Авторы утверждают, что использование двукратного мольного избытка *N*-фенилбензамидина при 25 °С не приводило к значительному увеличению скорости образования комплекса **XLIV**, а также к другим карбеновым комплексам.

Однако, кипячение комплекса *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] в хлороформе с *N*-фенилбензамидином в мольном соотношении 1:4 в течение 8 ч приводило к образованию *bis*(*C,N*-хелатного) комплекса **XLV** с выходом около 65%, сопровождающегося выпадением бесцветного гидрохлорида *N*-фенилбензамидина. Кипячение комплекса **XLIV** с двумя эквивалентами амида также приводит к образованию *bis*(*C,N*-хелата) **XLV**.

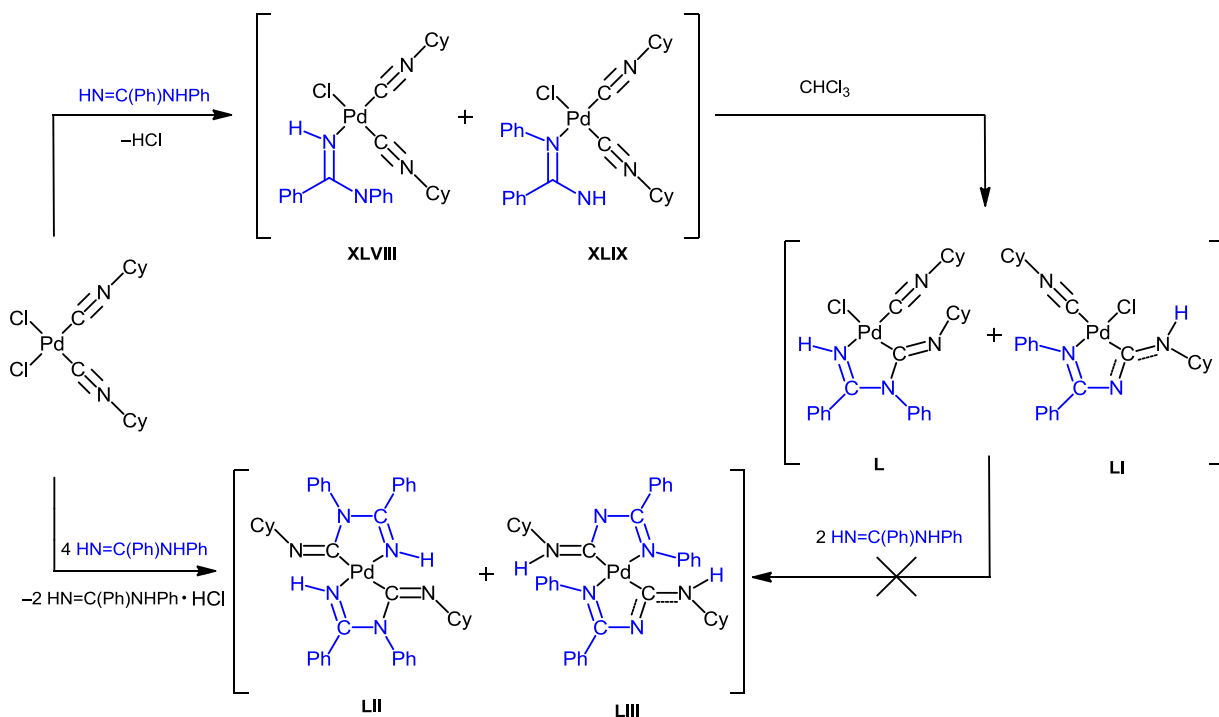
В случае, когда заместителем является *tert*-бутильная группа (R<sup>1</sup> = *t*-Bu), наблюдается обратная ситуация: координация амида происходит центром NHPH, а присоединение к изоцианиду нуклеофильным центром HN=C (Схема 1.21).



**Схема 1.21.** Взаимодействие комплекса *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] с *N*-фенилбензамидином.

В случае *трет*-бутилизоцианидных лигандов реакции сочетания протекают значительно медленнее, чем в случае ксилизоцианидных. Добавление одного эквивалента *N*-фенилбензамидина к раствору *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] в CHCl<sub>3</sub> приводит к образованию комплекса **XLVI** (выход 95% ЯМР, 85% после выделения) за счет замещения одного хлорида депротонированным амидином. При дальнейшем кипячении комплекса **XLVI** в CHCl<sub>3</sub> в течение 4 ч образуется *C,N*-хелат **XLVII** (выход 85%). Использование избытка амидина (двукратного или четырехкратного) в реакции с комплексом *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] не влияет на скорость присоединения амидина. Попытки авторов синтезировать *бис*(*C,N*-хелатный) комплекс, аналогичный соединению **XLV**, не привели к успеху.

При использовании циклогексилизоцианида (CyNC) наблюдается промежуточная ситуация: в системе присутствуют два различных изомерных карбеновых комплекса **L** и **LI** (Схема 1.22). Их образование происходит из комплексов **XLVIII** и **XLIX** полученных за счет координации амидина двумя разными нуклеофильными центрами. В то же время, использование 4-х кратного избытка амидина приводит к образованию смеси изомерных *бис*(карбеновых) комплексов **LII** и **LIII**.



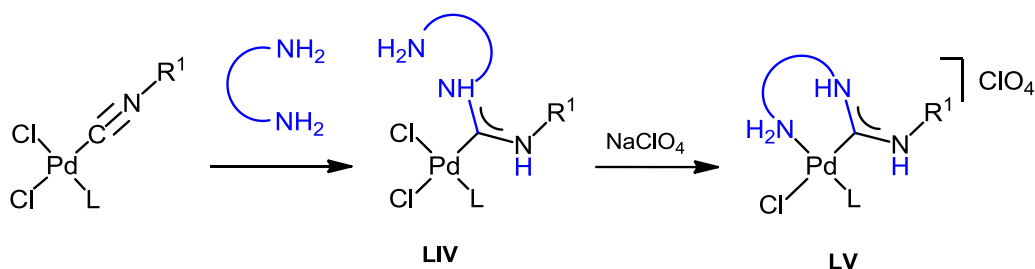
**Схема 1.22.** Взаимодействие комплекса *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNCy)<sub>2</sub>] с *N*-фенилбензамидином.

В соединениях, полученных исходя из комплекса с алифатическим изоцианидным лигандом *t*-BuNC, присутствует делокализация во фрагменте PdCN<sub>2</sub>, и карбеновый лиганд можно отнести к классическим диаминокарбенам [44]. Соединения, полученные исходя из комплекса с ароматическим лигандом XylNC, содержат одну двойную и одну простую связи вокруг фрагмента PdCN<sub>2</sub> и представляют собой пример комплексов с карбеноподобными лигандами.

#### 1.3.4. Присоединение 1,2 и 1,3-диаминов

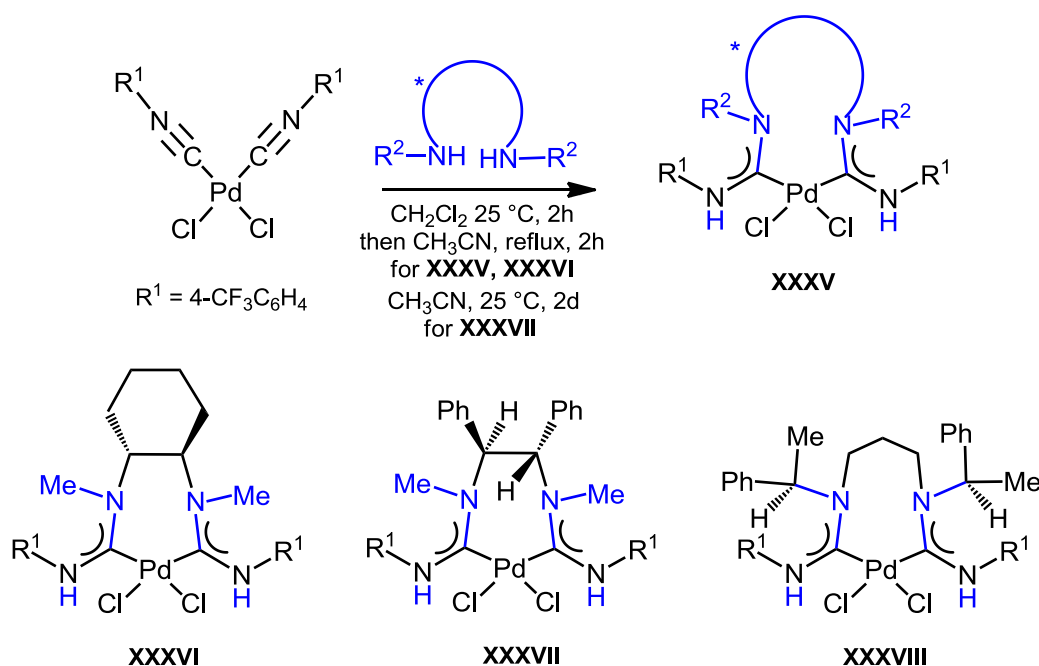
В отличие от гидразина и замещенных гидразинов, в которых оба нуклеофильных центра непосредственно соединены между собой, в молекулах 1,2- и 1,3-диаминов нуклеофильные центры расположены у различных атомов углерода. С одной стороны, разделение нуклеофильных центров атомами углерода уменьшает взаимное влияние их друг на друга. С другой стороны, структура становится более гибкой, и количество возможных путей трансформации увеличивается.

В ранних работах научной группы Беллуко (Belluco) [32] изучено взаимодействие комплексов типа *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)L] (R<sup>1</sup> = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, L = CNPh, PPh<sub>3</sub>) с *орто*-фенилендиамином и 1,2-этилендиамином. На основании данных элементного анализа и ИК спектроскопии авторы утверждают, что *о*-фенилендиамин и 1,2-этилендиамин реагируют с эквимолярным количеством исходных комплексов с образованием карбеновых комплексов, в которых вторая NH<sub>2</sub>-группа свободна (не координирована к металлоцентру) (Схема 1.10). Координация свободной аминогруппы к атому палладия и замыкание 6-членного цикла осуществляется под действием NaClO<sub>4</sub> или AgBF<sub>4</sub>.



**Схема 1.10.** Взаимодействие комплексов *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)L] с *орто*-фенилендиамином и 1,2-этилендиамином.

В работе отмечено, что в случае использования *бис*(изоцианидного) комплекса *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNPh)<sub>2</sub>] в реакцию вступает только одна изоцианидная группа, и образование комплексов «чугаевского типа» не наблюдалось. В более жестких условиях возможно протекание внутримолекулярной реакции с участием второго изоцианидного лиганда. В научной группе профессора Слотера (Slaughter) был осуществлен одностадийный синтез хиральных *бис*(карбеновых) комплексов палладия(II) сочетанием изоцианидных комплексов с хиральными замещенными 1,2-диаминоэтаном [13, 45] и 1,3-диаминопропаном (Схема 1.11) [46].

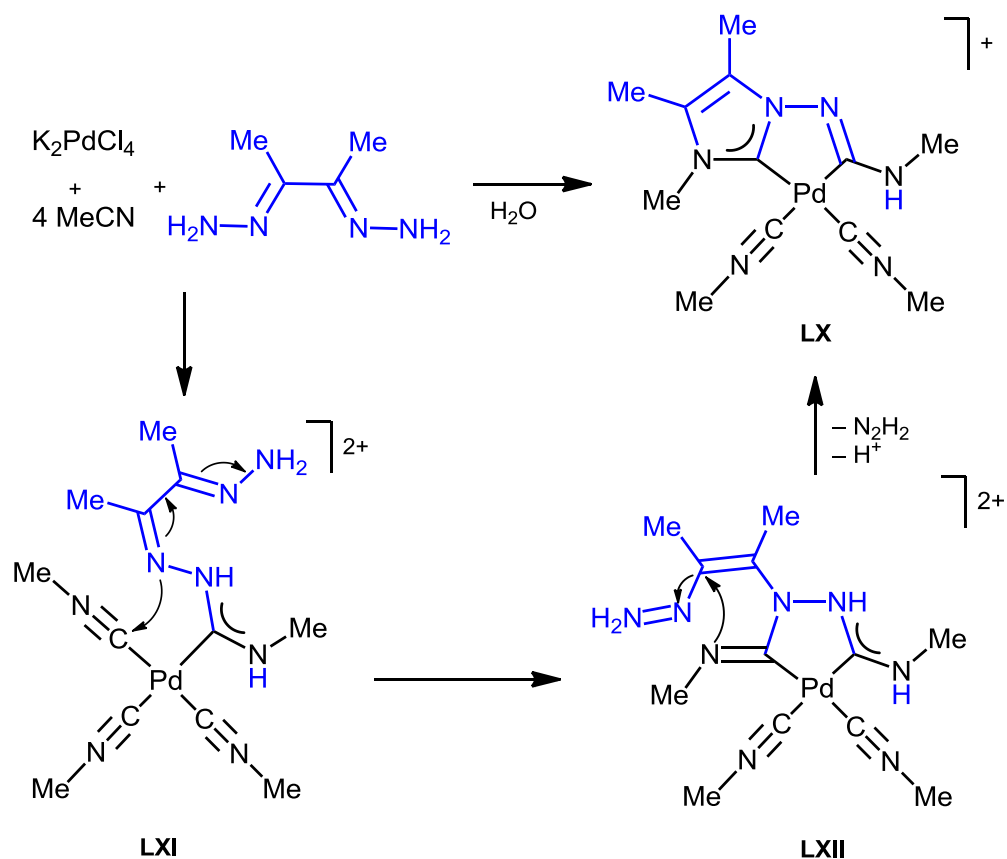


**Схема 1.11.** Синтез комплексов палладия(II) «чугаевского типа» с хиральными лигандами.

Для этой цели они использовали комплекс дихлорида палладия(II) с двумя *para*-трифторметилфенилизотиоцианидными лигандами. Преимущество в использовании арилизоцианидов, содержащих электроакцепторные группы (такие, как трифторметил), вместо алкилизотиоцианидов заключается в том, что первые увеличивают электрофильность изоцианидного атома углерода, стимулируя, таким образом, быструю нуклеофильную атаку амином. В отличие от сочетания гидразинов, сочетание 1,2- и 1,3-диаминов с изоцианидными комплексами с образованием комплексов «чугаевского типа» требует более жестких условий реакции (повышенная температура, большее время).

### 1.3.5. Присоединение других типов полинуклеофилов

В работе [39] изучено взаимодействие бутан-2,3-дилиденбис(гидразина) (иначе биацетилгидразон) с *тетраakis*(метилизоцианидным) комплексом палладия(II), генерированным *in situ* (Схема 1.23). В реакции происходит образование комплекса **LX**, содержащего одновременно имидазольное кольцо и палладоцикл.



**Схема 1.23.** Взаимодействие биацетилгидразона с *тетраakis*(метилизоцианидным) комплексом палладия(II), генерированным *in situ*.

Авторы полагают, что реакция может происходить через ряд последовательных превращений, показанных на **Схеме 1.23**. Вначале протекает металлопрототируемое сочетание изоцианида и гидразона с образованием интермедиата **LXI**. Интермедиат **LXI** внутримолекулярно циклизуется по средством атаки атома азота второй гидразоновой группы на атом углерода соседнего изоцианидного лиганда с образованием интермедиата **LXII**. Выброс протона и отщепление диимина от интермедиата **LXII** приводит к комплексу **LX**.

#### 1.4 Общая постановка задачи

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что координация к металлоцентру активирует изоцианиды в реакциях с нуклеофилами. Это открывает возможность получения очень интересного и перспективного класса соединений – комплексов переходных металлов с ациклическими диаминокарбенами. Особенно большое значение среди них приобрели комплексы палладия(II), которые являются эффективными катализаторами различных органических реакций.

Приведенные в литературе данные свидетельствуют о сложной зависимости структуры образующихся в результате металлопрототируемой реакции комплексов от природы реагента. В частности, в случае реакций *N,N*- и *N,O*-амбидентных нуклеофилов закономерности получения комплексов с той или иной структурой практически не изучены. Поэтому целью данной работы стало выявление закономерностей сочетания изоцианидных лигандов в комплексах палладия(II) с полинуклеофилами, позволяющих связать строение образующегося комплекса и исходного нуклеофила.

В рамках обозначенной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучение взаимодействия *бис*(изоцианидных) комплексов палладия(II) с *орто*-фенилендиаминами – полинуклеофилами, способными в результате реакции образовывать *C,N*-хелатные комплексы;
2. Проведение реакции сочетания *бис*(изоцианидных) комплексов палладия(II) с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами и определение зависимости образования моно- или биядерных карбеновых комплексов от их структуры;
3. Получение диаминокарбеновых комплексов палладия в результате сочетания палладий-координированных изоцианидов с ароматическими азагетероциклами, где роль *NH*-нуклеофильного центра играет атом азота пиррольного типа;
4. Проведение сочетания *бис*(изоцианидных) комплексов палладия(II) с *NH*-нуклеофилами, в которых атом азота включен в гидразидный фрагмент;
5. Выявление каталитической активности полученных новых аминокарбеновых комплексов в реакциях кросс-сочетания.

## 2. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ИСХОДНЫХ БИС(ИЗОЦИАНИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

В рамках диссертационной работы в качестве исходных веществ использованы известные изоцианидные комплексы палладия(II)  $[\text{PdX}_2(\text{CNR}^1)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Cy}$  **1**,  $t\text{-Bu}$  **2**,  $\text{Xyl}$  **3**,  $2\text{-Cl}, 6\text{-Me-C}_6\text{H}_3$  **4**;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Cy}$  **5**,  $\text{Xyl}$  **6**).

Исходные изоцианидные комплексы дихлорида палладия(II) *цис*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNR}^1)_2]$  **1–4** синтезированы по известным методикам в результате замещения ацетонитрильных лигандов на изоцианидные (Схема 2.1) [12, 25, 47–49]. Реакция проводилась в хлороформе при комнатной температуре, после перекристаллизации выход целевых комплексов составил 80–90%. Из литературы известно, что в кристаллическом состоянии комплексы **1–4** существуют в *цис*-конфигурации [40, 50–52]. В работе [53], выполненной в нашей научной группе, показано, что в растворе комплекса **1** в хлороформе наблюдается равновесие между *цис*- и *транс*-изомерами (соотношение изомеров при 25 °C 2:1).

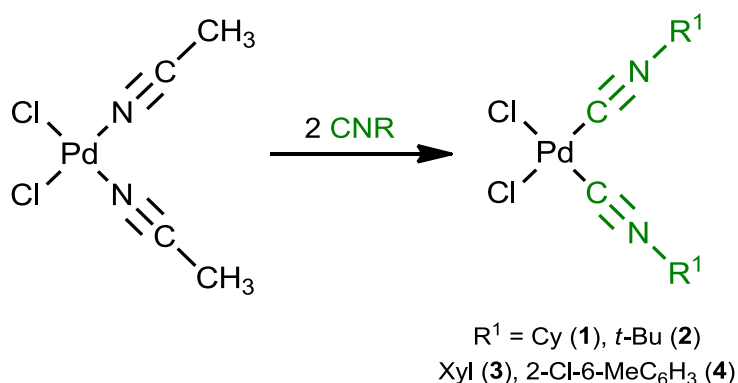
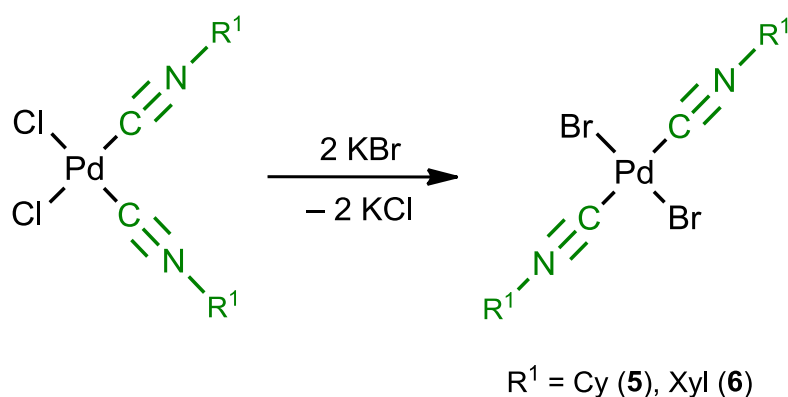


Схема 2.1. Синтез исходных комплексов **1–4**.

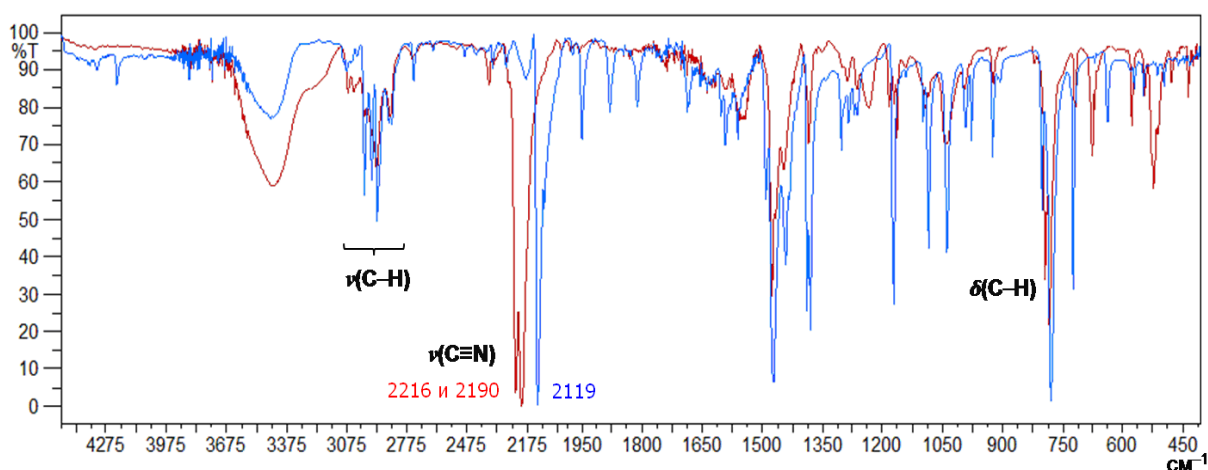
Исходные изоцианидные комплексы дибромида палладия(II) синтезированы по обменной реакции между изоцианидными комплексами дихлорида палладия(II) и бромидом калия (Схема 2.2). Реакция проводилась при интенсивном перемешивании исходных комплексов с 10-ти кратным избытком бромида калия в ацетоне при комнатной температуре в течение 4 дней. Комплексы **5** и **6** хорошо растворимы в дихлорметане, хлороформе, спиртах (этанол и метанол) и малорастворимы в диэтиловом эфире.



**Схема 2.2.** Синтез комплексов *транс*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].

Нами установлено, что в твердой фазе и в растворе в CDCl<sub>3</sub> дибромидные комплексы **5** и **6** находятся в *транс*-конфигурации.

В ИК-спектрах комплексов **1–6**, по сравнению со спектрами соответствующих свободных изоцианидов, наблюдалось смещение полосы поглощения валентных колебаний тройной связи C≡N в область более высоких частот ( $\Delta\nu \approx 90 \text{ см}^{-1}$ ) (**Рисунок 2.1, Таблица 2.1**). Увеличение частоты колебаний  $\nu(\text{CN})$  при переходе изоцианида из свободного состояния в координированное указывает на увеличение электрофильного характера изоцианидного атома углерода и, таким образом, косвенно свидетельствует о возрастании реакционной способности по отношению к нуклеофилам.



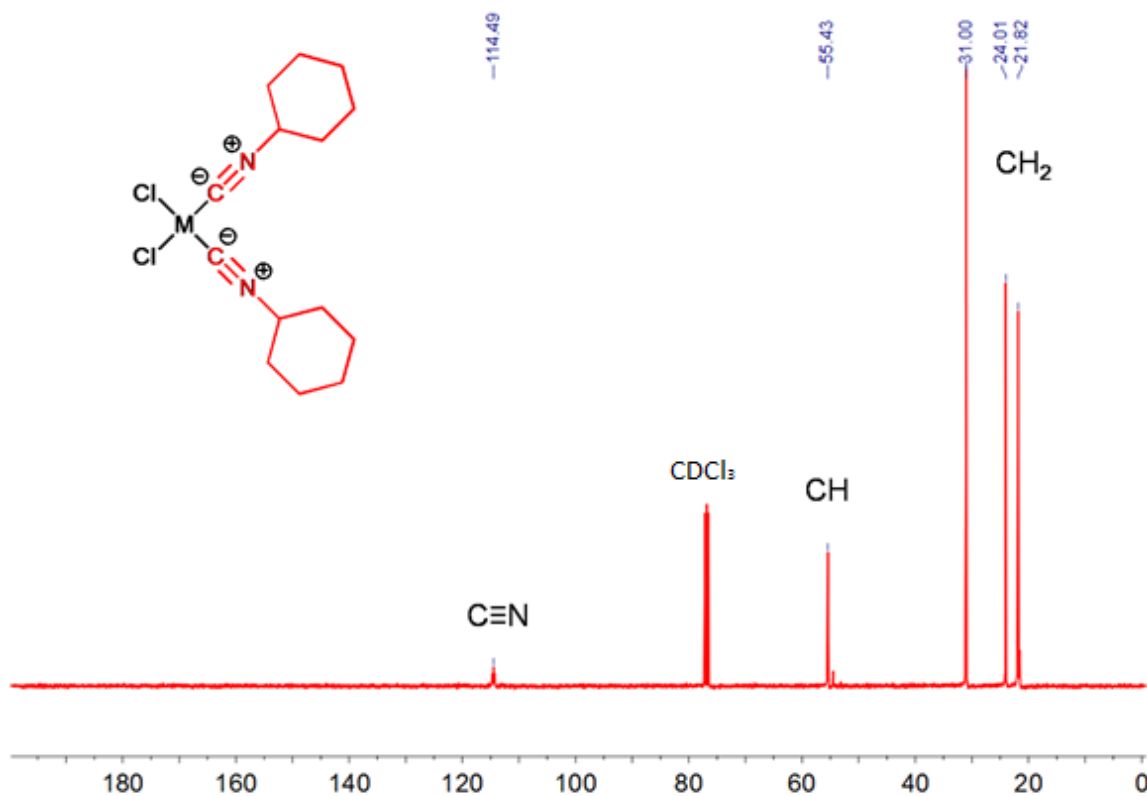
**Рисунок 2.1.** ИК-спектр комплекса *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] (**3**) (красный) и свободного изоцианида CNXyl (синий) в области от 4400 до 400 см<sup>-1</sup>.



**Таблица 2.1.** Частоты валентных колебаний тройной связи CN в свободных изоцианидах и их палладиевых комплексах.

R	$\nu(\text{CN}), \text{cm}^{-1}$		
	Свободный изоцианид	<i>цис</i> - [PdCl <sub>2</sub> (CNR <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	<i>транс</i> - [PdBr <sub>2</sub> (CNR <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]
Cy	2140 [4]	2248 и 2230	2231
<i>t</i> -Bu	2136 [4]	2250 и 2233	–
Xyl	2119 [4]	2216 и 2190	2207
2-Cl-6-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2122 [54]	2233 и 2208	–

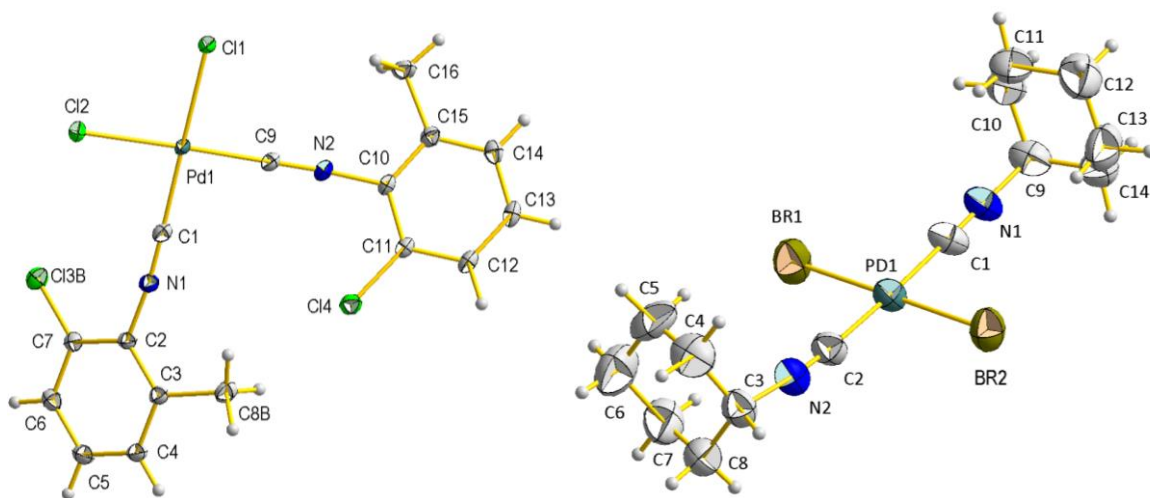
В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  бис(изоцианидных) комплексов характерным сигналом является малоинтенсивный пик, расположенный в диапазоне 110–130 м.д. и соответствующий углероду изоцианидного фрагмента  $\text{C}\equiv\text{N}$  (Рисунок 2.2). Из-за спин-спинового взаимодействия атомов углерода изоцианида с квадрупольным ядром  $^{14}\text{N}$  их сигналы имеют тонкую структуру и состоят из трех линий равной интенсивности [4].



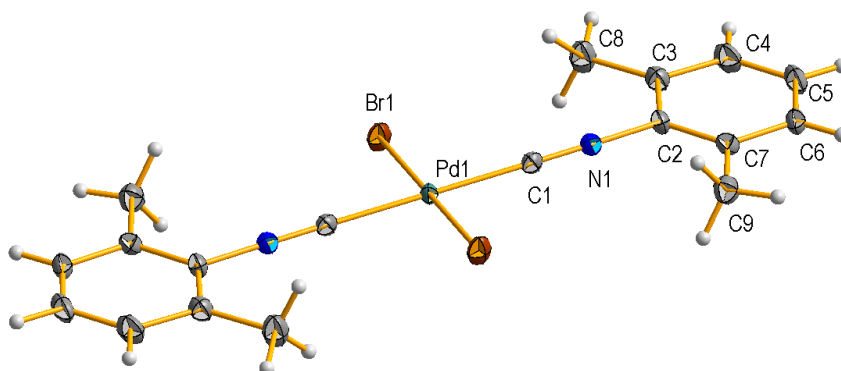
**Рисунок 2.2.** ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектр комплекса **1** в  $\text{CDCl}_3$ .

В ходе тестовых испытаний методами ИК-спектроскопии и ЭСМС установлено, что комплексы *транс*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] **5** и **6** инертны по отношению к реакции нуклеофильного сочетания (нуклеофил – *пара*-толуидин, хлороформ, 60 °С, 5 суток).

Комплексы **4**, **5** и **6** впервые охарактеризованы в данной работе с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Молекулярные структуры соединений **4**, **5** и **6** изображены на **Рисунках 2.3** и **2.4** соответственно. Параметры ячейки, некоторые значения длин связей и валентных углов приведены в экспериментальной части.



**Рисунок 2.3.** Структура комплексов **4** (слева) и **5** (справа) с нумерацией атомов.



**Рисунок 2.4.** Структура комплекса **2.6** с нумерацией атомов.

Таким образом, на основании экспериментальных и литературных данных установлено, что стереохимия *бис*(изоцианидных) дигалогенидов палладия(II) определяется природой галогена. В твердой фазе дибромидные комплексы находятся в *транс*-конфигурации, в то время как дихлоридные комплексы существуют в *цис*-форме.

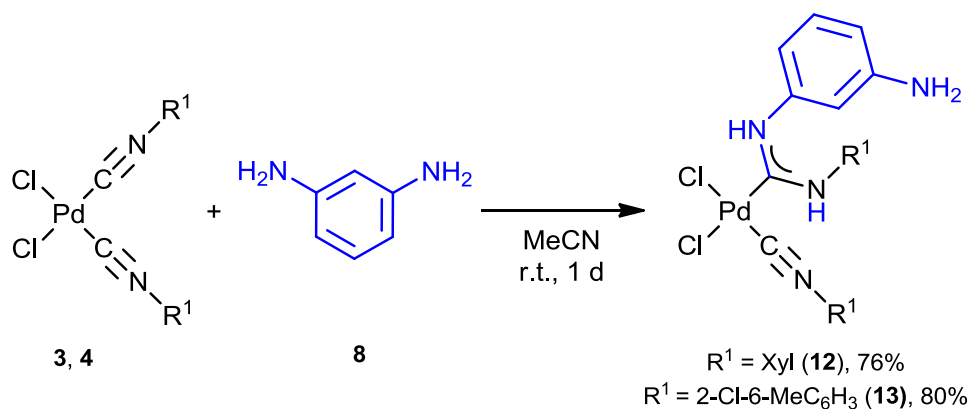
### **3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИС(ИЗОЦИАНИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИНУКЛЕОФИЛАМИ, СПОСОБНЫМИ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВЫВАТЬ C,N-ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ**

Специфика всех полинуклеофилов, сочетание которых с Pd(II)-координированными изоцианидами описано в литературном обзоре, является то, что взаимное расположение нуклеофильных центров в них приводит к образованию комплексов с C,N- или N,N'-хелатными лигандами. В работах [41, 44] даже высказано предположение, что взаимодействие 3-иминоизоиндолин-1-она и N-фенилбензамидина с изоцианидными комплексами палладия начинается с замещения этим нуклеофилом одного из хлоридных лигандов с последующей внутримолекулярной атакой на координированный изоцианид.

Для выяснения роли внутримолекулярных взаимодействий в сочетании полинуклеофилов с изоцианидными комплексами палладия(II) и проверки предположения о предварительном обмене лигандов мы провели сочетание комплексов *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = Cy **1**, Xyl **3**, 2-Cl-6-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **4**) с *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминами (бензол-1,2-диамин **5**, 4,5-диметилбензол-1,2-диамин **6**, 4,5-дихлорбензол-1,2-диамин **7**, бензол-1,3-диамин **8**, бензол-1,4-диамин **9**), а также с *орто*-аминофенолом (**10**) и *орто*-аминобензиловым спиртом (**11**) и сравнили реакционную способность и структуру образующихся комплексов. При этом прежде всего были исследованы полинуклеофилы, взаимное расположение нуклеофильных центров в которых не может приводить к образованию хелатных комплексов (*мета*- и *пара*-фенилендиамины), а затем с помощью остальных нуклеофилов был изучен фактор внутримолекулярности.

#### **3.1 Палладийпромотируемое сочетание *мета*- и *пара*-фенилендиаминов и изоцианидов**

Взаимодействие эквимольных количеств *мета*-фенилендиамина (**8**) и комплексов **3**, **4** протекает при комнатной температуре в растворе в ацетонитриле в течение суток и приводит к образованию комплексов **12** и **13** (Схема 3.1).



**Схема 3.1.** Сочетание *мета*-фенилендиамина (**8**) с *цис*-бис(изоцианидными) комплексами палладия(II) **3** и **4**

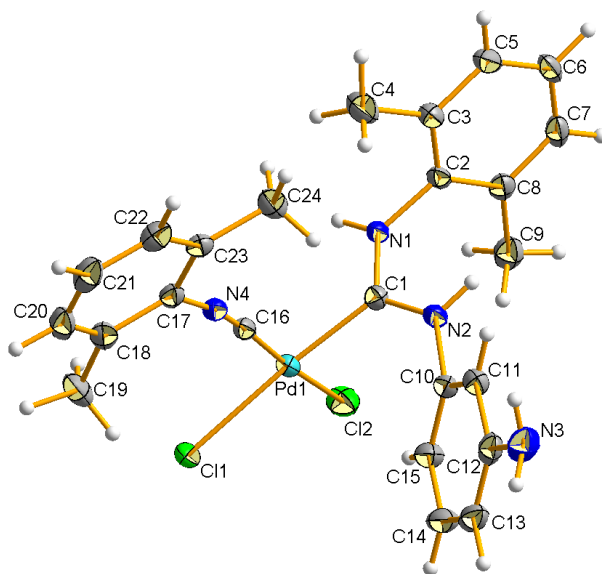
*Идентификация комплексов 12 и 13.* Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Структура комплекса **12** дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные C, H, N элементного анализа комплексов **12** и **13** дают хорошее соответствие с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  и  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . Пики имеют характерное изотопное распределение, что указывает на количество атомов палладия и хлора в ионе, соответствующее этому сигналу.

В ИК-спектрах комплексов **12** и **13** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , максимум которой расположен при 2197 и 2198  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. В то же время в спектрах исходных комплексов **3** и **4** наблюдаются две частично перекрывающиеся полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , располагающиеся в интервале 2270–2150  $\text{cm}^{-1}$  [12, 47–49, 55]. Это соответствует наличию только одного изоцианидного фрагмента в соединениях **12** и **13**. Полосы колебаний  $\nu(\text{N}-\text{H})$  расположены в диапазоне 3416–3067  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как максимум поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  в этих фрагментах расположен около 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Это полностью соответствует известным из литературы данным о положении подобных полос поглощения в спектрах Pd-ADC [23, 28, 40, 43, 46]. Таким образом, предполагаемая карбеновая структура комплексов **12** и **13** полностью согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Аналогичный вывод о строении образующихся комплексов следует и из анализа данных спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  карбеновых комплексов **12** и **13** наблюдаются два уширенных синглета в диапазонах  $\delta$  9.4–9.8 м.д. и  $\delta$  10.7–11.1 м.д., соответствующие  $\text{C}_{\text{карбен}}=\text{NH}$  протонам. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присоединение аминогруппы фенилендиамина к координированному изоцианиду сопровождается резким изменением химического сдвига четвертичного углеродного атома одного из изоцианидных фрагментов, преобразующегося в карбеновый углеродный атом. В соединениях **12** и **13** карбеновые атомы углерода NCN в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  резонируют при 178 м.д., что приблизительно на 65 м.д. больше, чем резонансные сигналы изоцианидных атомов углерода в исходных комплексах **1–4** (так, например, в комплексе **1** сигнал атома углерода  $\text{C}\equiv\text{N}$  находится при 115 м.д.). Такое положение сигнала атома углерода NCN группы в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  характерно для Pd-ADC комплексов ( $\text{Pd}-\text{C}_{\text{карбен}}$   $\delta_{\text{C}}$  160–224 м.д.) [13, 24, 28, 40, 41]. Наблюдаемый сигнал этих атомов углерода в комплексах **12** и **13** сдвинут в область более высоких частот по сравнению с координированными *N*-гетероциклическими карбенами, для которых данные сигналы наблюдаются в интервале 157–159 м.д. [56, 57].

Для доказательства структур комплекса **12** в твердой фазе был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении новых соединений (**Рисунок 3.1**). Параметры ячейки, некоторые длины связей и валентные углы приведены в Экспериментальной части.

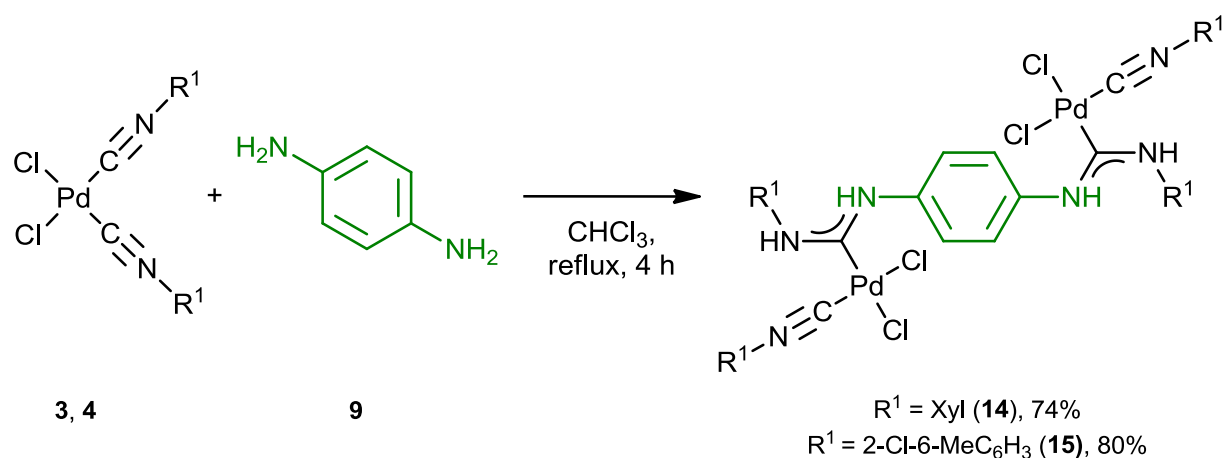


**Рисунок 3.1.** Структура продукта **12** с нумерацией атомов.

Из данных РСА следует, что комплекс **12** имеет практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с *цис*-расположенными хлоридными лигандами, одним изоцианидным и одним карбеновым лигандами. Значения длин обеих CN связей в карбеновом фрагменте близки по величине (N1–C1 1.312(6); N2–C1 1.326(6) Å) и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в иминах [3]). Это указывает на эффективное  $\pi$ - $\pi$  сопряжение, характерное для Pd-ADC [28, 43, 46]. Все прочие длины связей в соединении **12** находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в других палладиевых(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

Полученные данные свидетельствуют, что *мета*-фенилендиамин (**8**) взаимодействует с изоцианидными комплексами **3** и **4**, реагируя только по одной аминогруппе, вторая при этом остается незатронутой. При этом образуются карбеновые комплексы **12** и **13**. Даже использование двукратного избытка **3** не приводит к протеканию реакции по второй аминогруппе: в этом случае в реакционной смеси наблюдалось наличие комплекса **12** и избытка **3**.

В то же время реакция *пара*-фенилендиамина (**9**) и комплексов **3** и **4** протекает с независимым участием обеих аминогрупп. При наличии в системе двух эквивалентов изоцианидного комплекса, сочетание *пара*-фенилендиамина с ним реализуется при кипячении в хлороформе в течение 4 часов с образованием комплексов **14** и **15** (Схема 3.2).



**Схема 3.2.** Сочетание *пара*-фенилендиамина (**9**) с *цис*-*бис*(изоцианидными) комплексами палладия(II) **3** и **4**

*Идентификация комплексов 14 и 15.* Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа (С, Н, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Структура комплекса **15** дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные С, Н, N элементного анализа комплексов **14** и **15** дают хорошее соответствие с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  и  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^{2+}$ . Пики имеют характерное изотопное распределение, что указывает на количество атомов палладия и хлора в ионе, соответствующее этому сигналу.

В ИК-спектрах комплексов **14** и **15** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , максимум которой расположен около  $2200\text{ см}^{-1}$ , что соответствует наличию только одного изоцианидного фрагмента в этих соединениях. Полосы колебаний  $\nu(\text{N}-\text{H})$  расположены в диапазоне  $3286\text{--}3180\text{ см}^{-1}$ , в то время как максимум поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  в этих фрагментах расположен между  $1550$  и  $1544\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, предполагаемая карбеновая структура комплексов **14** и **15** полностью согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Аналогичный вывод о строении образующихся комплексов следует и из анализа данных спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  карбеновых комплексов **14** и **15** наблюдаются два уширенных синглета около  $10.0$  м.д. и  $11.2$  м.д., соответствующие  $\text{C}_{\text{карбен}}=\text{NH}$  протонам. Атомы углерода групп  $\text{NCN}$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  резонируют около  $180$  м.д., что характерно для Pd-ADC комплексов (Pd- $\text{C}_{\text{карбен}}$   $\delta_{\text{C}}$   $160\text{--}224$  м.д.) [13, 24, 28, 40, 41].

Для доказательства структуры комплекса **15** в твердой фазе был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении новых соединений (**Рисунок 3.2**). Параметры ячейки, некоторые длины связей и валентные углы приведены в Экспериментальной части.

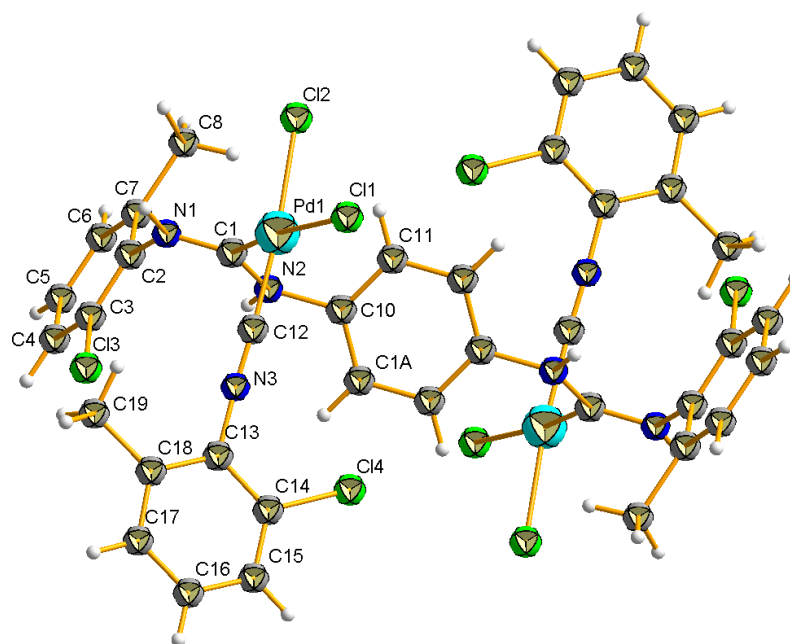


Рисунок 3.2. Структура продукта **15** с нумерацией атомов.

Из данных РСА следует, что комплекс **15** имеет практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентров с *цис*-расположенными хлоридными лигандами, одним изоцианидным и одним карбеновым лигандами. Значения длин обеих CN связей в карбеновых фрагментах близки по величине (N1–C1 1.320(3), N2–C1 1.329(4) Å) и находятся в диапазоне между длинами простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в иминах [3]). Все прочие длины связей в соединении **15** находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в других палладиевых(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

### 3.2 Палладийпромотируемое сочетание *орто*-фенилендиаминов и изоцианидов

#### 3.2.1 Палладийпромотируемое сочетание *орто*-фенилендиаминов и изоцианидов с образованием монокарбеновых C,N-хелатных комплексов

Взаимодействие эквимольных количеств *орто*-фенилендиаминов **5–7** и изоцианидных комплексов палладия **1, 3** и **4** протекает при комнатной температуре в хлороформе в течение 1 часа и приводит к образованию карбеновых комплексов **16–24** (Схема 3.3, Таблица 3.1). Сочетание протекает с участием одного координированного изоцианидного лиганда и одной аминогруппы фенилендиамина. После удаления растворителя соединения **16–24** были выделены в виде бесцветных



или светло-желтых кристаллов с выходами 69–82%. В твердой фазе комплексы имеют катионный характер с внешнесферным анионом хлора.

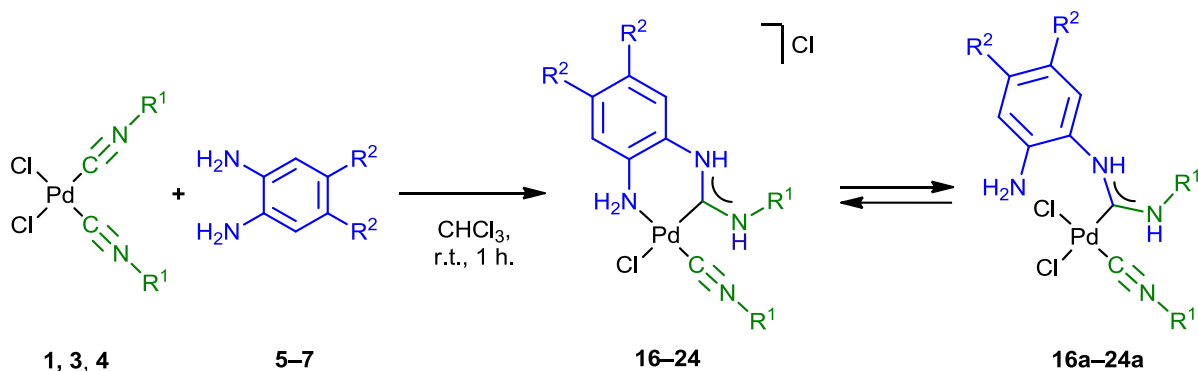


Схема 3.3. Образование комплексов 16–24.

Таблица 3.1. Нумерация комплексов 16–24.

R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>		
	Cy	Xyl	2-Cl-6-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
H	16	17	18
Me	19	20	21
Cl	22	23	24

Для исследования внутримолекулярных взаимодействий в комплексах 16–24 и определения их состояния в растворе были измерены соответствующие эквивалентные ( $\kappa$ ) и молярные ( $\Lambda_M = \kappa/C$ ) электропроводности. Растворы комплексов 16–24 в метаноле ( $C = 1 \times 10^{-3}$  М) обладают хорошей электропроводностью ( $\Lambda_M = 69–87 \text{ } \Omega^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$ ), что свидетельствует о существовании комплексов 16–24 в виде ионных соединений в растворе в выбранном растворителе. В то же время эти значения электропроводности ниже, чем характерные значения для электролитов типа [A][Q] в метаноле ( $\Lambda_M = 80–115 \text{ } \Omega^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$  [60]). Полученные данные согласуются с предположением о том, что в растворе комплексов 16–24 часть вещества находится в виде катионных комплексов, а другая представляет собой открытоцепные незаряженные соединения 16a–24a (Схема 3.3).

Кипячение растворов комплексов 16–24 в хлороформе или ацетонитриле в течение суток не приводит к дальнейшим превращениям. Однако после

длительного стояния при комнатной температуре из растворов комплексов **21** и **24** в ацетонитриле удалось выделить несколько кристаллов комплексов «чугаевского типа» **25** и **26**. Они были извлечены из реакционной смеси и исследованы методами ИК-спектроскопии и РСА. Комплексы **25** и **26** содержат бис(карбеновый) *C,C*-хелатный лиганд. Их образование может происходить через открытоцепные незаряженные формы **21a** или **24a** соответственно, что также подтверждает наличие равновесия в растворах комплексов **16–24** между заряженной и незаряженной формами (Схема 3.4).

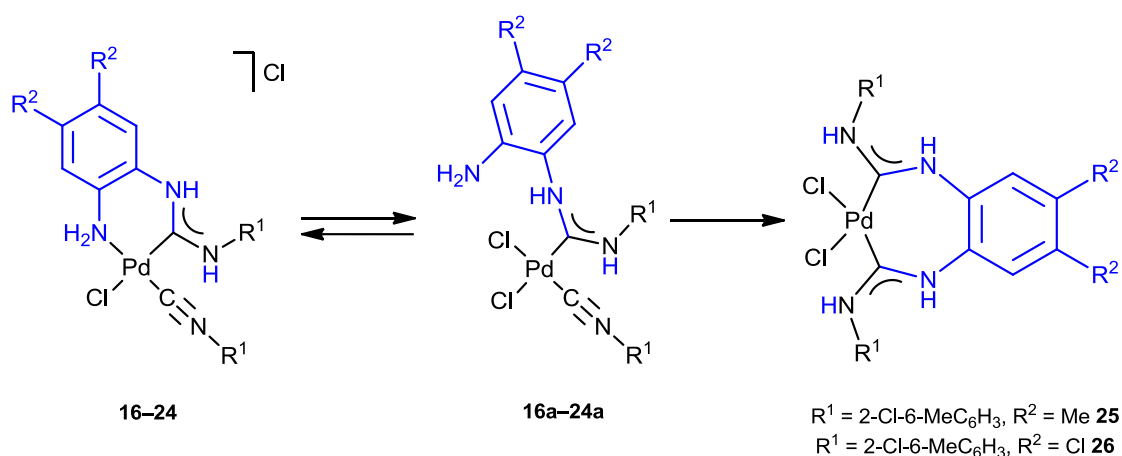
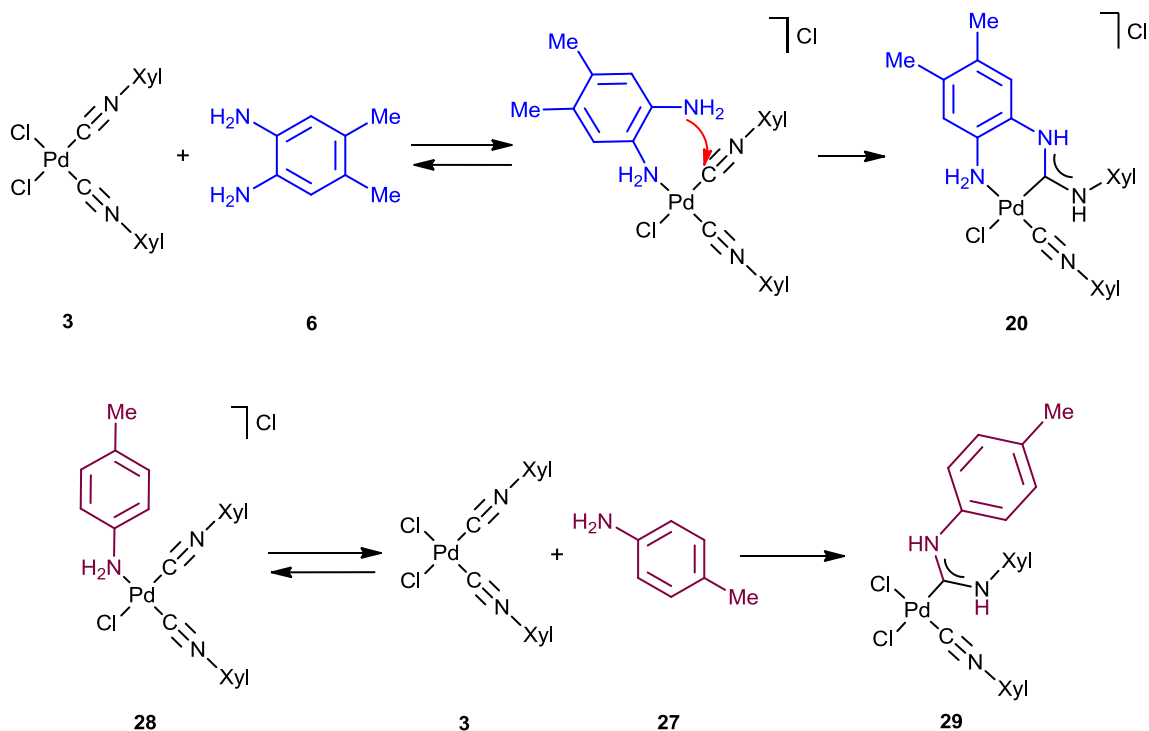


Схема 3.4. Образование комплексов «чугаевского типа».

Кажущееся на первый взгляд отличие полученных данных от результатов группы Беллуко, приведенных в литературном обзоре, объясняется недостаточным оснащением лабораторий того времени. В работе [32] структуру продуктов определяли методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Последним методом по полосам поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$  были детектированы открытоцепные комплексы типа **16–24a**, в то же время информации о наличии или отсутствии в системе изомерных им *C,N*-хелатных комплексов используемые методы не дают.

Было проведено сравнение относительных скоростей реакции комплекса **3** с 4,5-диметилбензол-1,2-диамином (**6**) и *para*-толуидином (**27**). В обоих нуклеофилах аминогруппы схожи по основности, однако, только в случае диамина **6** атака координированного изоцианида может быть внутримолекулярной при условии предварительного протекания реакции обмена хлоридного лиганда на амин (Схема 3.5). Установлено, что **6** реагирует более чем в 100 раз быстрее, чем **27**. Эти данные позволяют предположить, что при сочетании изоцианидных

комплексов с анилинами на первой стадии реакции происходит обратимое замещение хлоридного лиганда, после чего в случае *орто*-фенилендиамина нуклеофильное присоединение происходит внутримолекулярно.



**Схема 3.5.** Сравнение скорости реакций комплекса **3** с 4,5-диметилбензол-1,2-диамином (**6**) и *para*-толуидином (**27**).

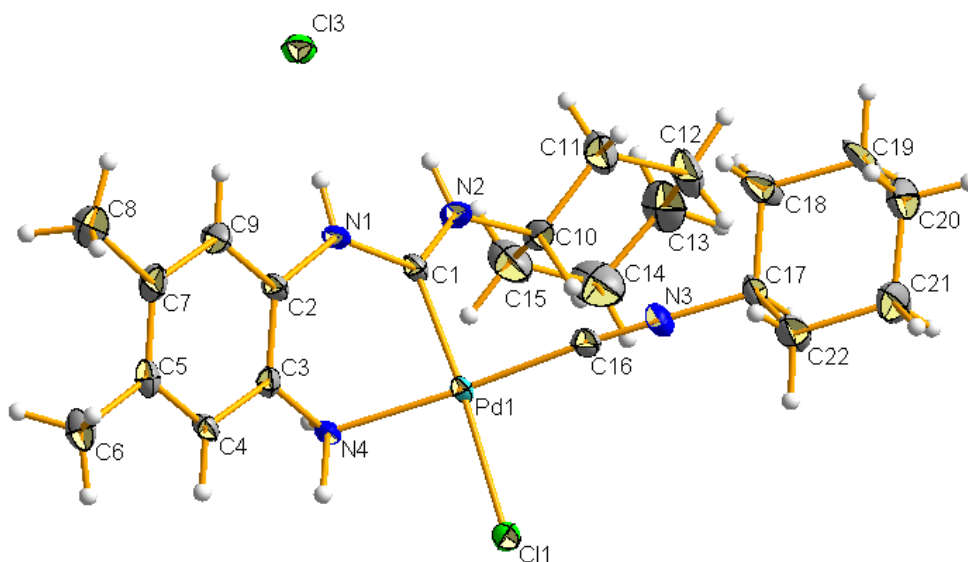
*Идентификация комплексов 16–26.* Комплексы **16–24** охарактеризованы с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HSQC}/^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HMBC}$ . Структура комплексов **19**, **21** и **23** дополнительно подтверждена методом РСА. Комплексы **25**, **26** охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, их структура дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные C, H, N элементного анализа комплексов **16–24** дают хорошее соответствие с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  и  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . Все пики имеют характерное изотопное распределение. В ИК-спектрах комплексов **16–24** наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ , максимум которой расположен между  $2240$  и  $2203\text{ см}^{-1}$ , что соответствует наличию только одного изоцианидного фрагмента в этих соединениях. В ИК спектрах комплексов **25** и **26** наблюдается

отсутствие полос поглощения между 2250 и 2200  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии изоцианидных фрагментов в них. В ИК-спектрах комплексов **16–26** максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  фрагментов NCN расположены между 1570 и 1565  $\text{см}^{-1}$ , в то время как полосы поглощения колебания связей  $\nu(\text{N}-\text{H})$  расположены в диапазоне 3483–3012  $\text{см}^{-1}$ .

В соединениях **16–24** карбеновые атомы углерода NCN в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  резонируют при 173–184 м.д. и расположены в том же частотном диапазоне, что и аналогичные сигналы в комплексах **12–15** (178–180 м.д.). Наблюдаемые сигналы атомов углерода этих групп в комплексах **16–24** немного сдвинуты в область более низких частот по сравнению с другими координированными *C,N*-хелатными ациклическими диаминокарбеновыми лигандами  $[\text{PdCl}\{\underline{\text{C}}(\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{CON}))=\text{N}(\text{H})\text{R}^1\}\{\underline{\text{C}}\text{NR}^1\}]$ , для которых данные сигналы наблюдаются в интервале 191–201 м.д. [41].

Для доказательства структур комплексов **19, 21, 23, 25** и **26** в твердой фазе был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении новых соединений (**Рисунки 3.3–3.7**).



**Рисунок 3.3.** Структура продукта **19** с нумерацией атомов.

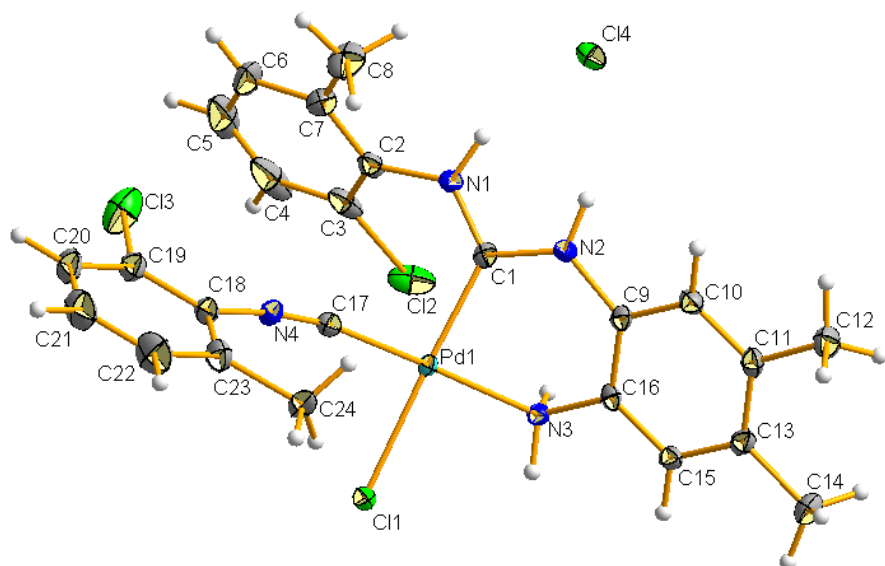


Рисунок 3.4. Структура продукта **21** с нумерацией атомов.

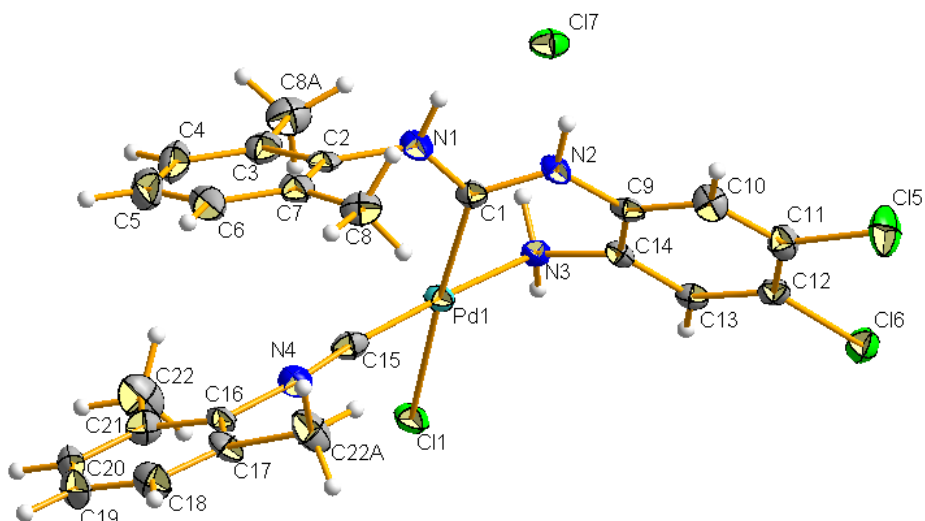


Рисунок 3.5. Структура продукта **23** с нумерацией атомов.

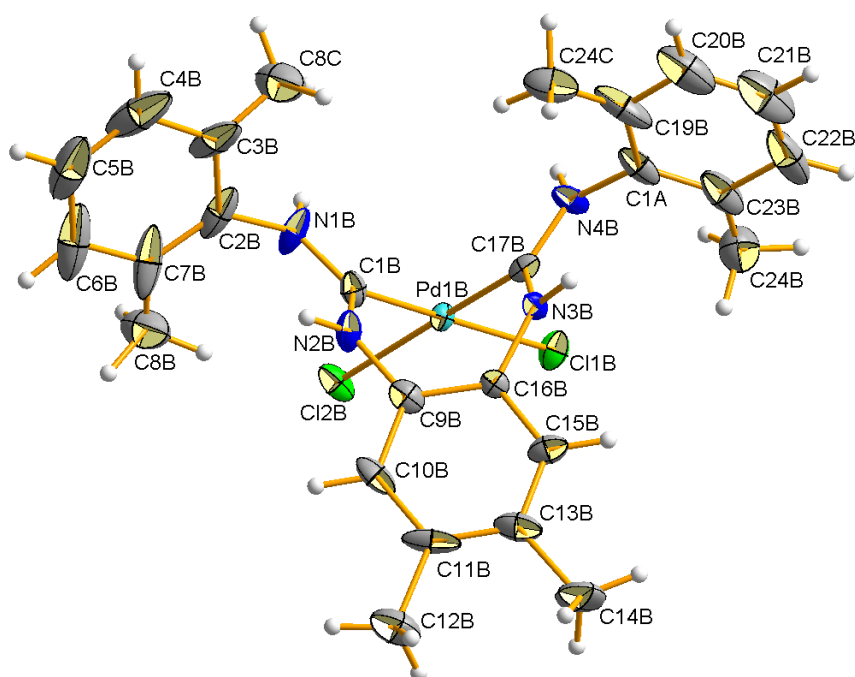
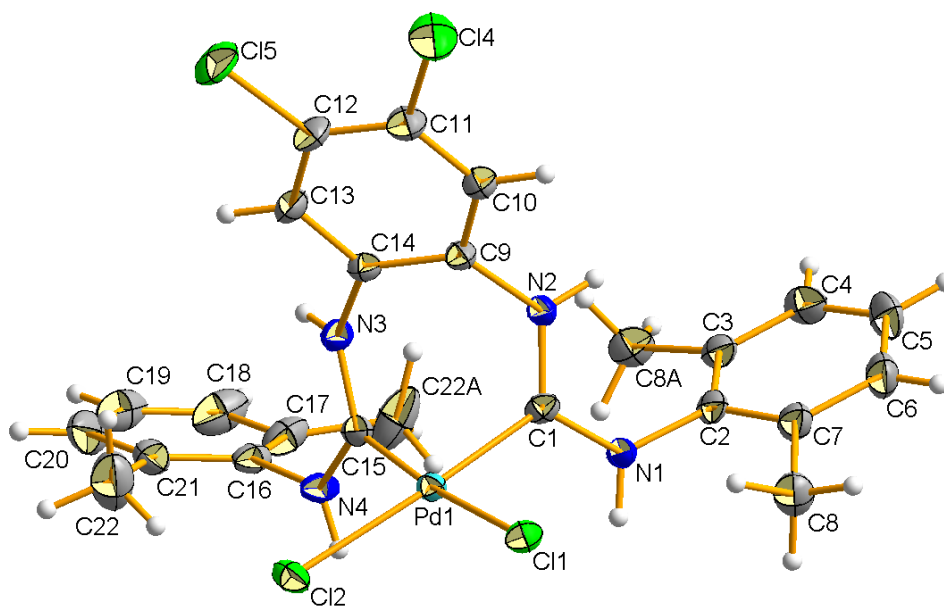


Рисунок 3.6. Структура продукта **25** с нумерацией атомов.



**Рисунок 3.7.** Структура продукта **326** с нумерацией атомов.

Из данных РСА следует, что комплексы **19**, **21**, **23**, **25** и **26** имеют практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентров. Как и в случае комплексов **12–15** значения длин обеих CN связей в карбеновых фрагментах близки по величине (N1–C1 1.337(6), N2–C1 1.327(6) для **19**; N1–C1 1.339(3), N2–C1 1.332(3) для **21**; N1–C1 1.334(7), N2–C1 1.331(7) для **23**; N1B–C1B 1.314(10), N2B–C1B 1.338(10), N3B–C17B 1.343(8), N4B–C17B 1.310(10) для **25**; N1–C1 1.320(4), N2–C1 1.338(4), N3–C15 1.334(4), N4–C15 1.325(5) для **26**) и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в имидах [3]). Все прочие длины связей находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в других палладиевых(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

### 3.2.2 Палладийпромотируемое сочетание орто-фенилендиаминов и изоцианидов с образованием бис(карбеновых)бис(C,N-хелатных) комплексов

Добавление двукратного избытка фенилендиаминов **5** или **6** к раствору (**1**) или суспензии (**3** и **4**) изоцианидных комплексов в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к немедленному изменению окраски с бледно-желтой на ярко-желтую. Суспензия (при ее наличии) растворяется в течение 5 минут, после чего происходит лавинообразное образование мелко-кристаллического осадка комплексов **30–35** (Схема 3.6, Таблица 3.2).

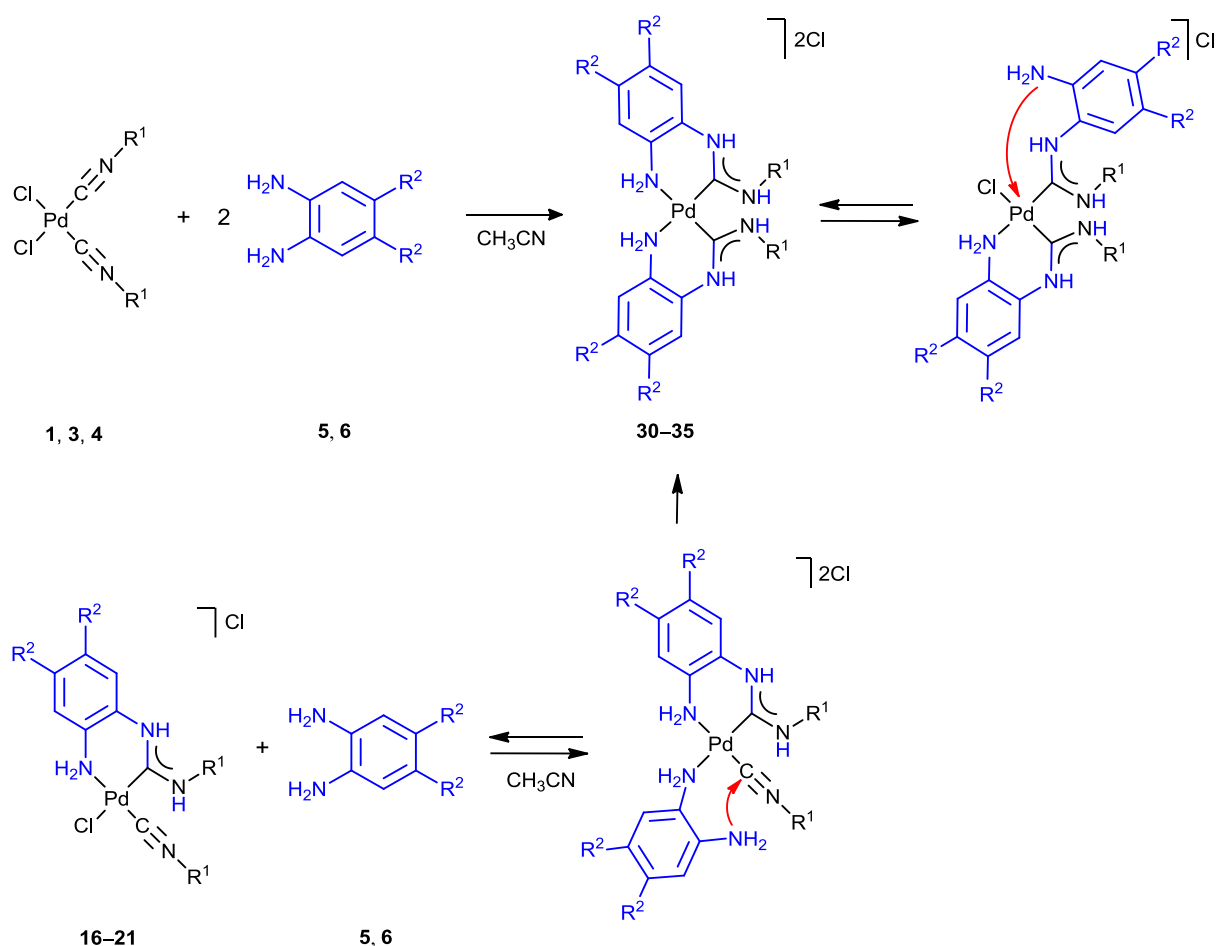


Схема 3.6. Образование комплексов 30–35.

Таблица 3.2. Нумерация комплексов 30–35.

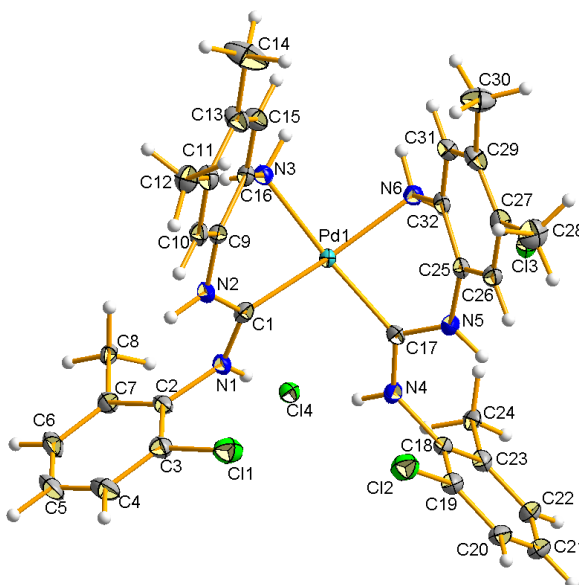
R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>		
	Cy	Xyl	2-Cl-6-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
H	30	31	32
Me	33	34	35

Комплексы 30–35 также были получены взаимодействием комплексов 16–21 с эквивалентным количеством фенилендиаминов 5 или 6 в ацетонитриле при комнатной температуре. В то же время взаимодействие изоцианидных комплексов 1, 3, 4 с двумя эквивалентами 4,5-дихлорфенилендиамина 7 в ацетонитриле приводит только к продуктам моноприсоединения 22–24. Продолжительное кипячение комплексов 1, 3, 4 с 4-кратным избытком 7 в ацетонитриле в течение суток не привело к образованию бис(С,N-хелатныхкарбеновых) комплексов.

*Идентификация комплексов 30–35.* Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа (С, Н, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Структура комплекса **35** дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные С, Н, N элементного анализа комплексов **30–35** дают хорошее соответствие с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  и  $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}]^+$ . Пики имеют характерное изотопное распределение, что указывает на количество атомов палладия и хлора в ионе, соответствующее этому сигналу. В ИК-спектрах комплексов **30–35** наблюдается отсутствие полос поглощения между 2300 и 2150  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на отсутствие изоцианидных фрагментов в этих соединениях. Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  фрагментов NCN расположены между 1565 и 1545  $\text{cm}^{-1}$ , как и в предыдущих случаях. В соединениях **30–35** карбеновые атомы углерода NCN в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  резонируют при 183–188 м.д., что приблизительно на 5–10 м.д. больше, чем резонансные сигналы карбеновых атомов углерода в комплексах **16–24**.

Для доказательства структуры комплекса **35** в твердой фазе был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении новых соединений (**Рисунок 3.8**). Параметры ячейки, некоторые длины связей и валентные углы приведены в Экспериментальной части.



**Рисунок 3.8.** Структура продукта **35** с нумерацией атомов.

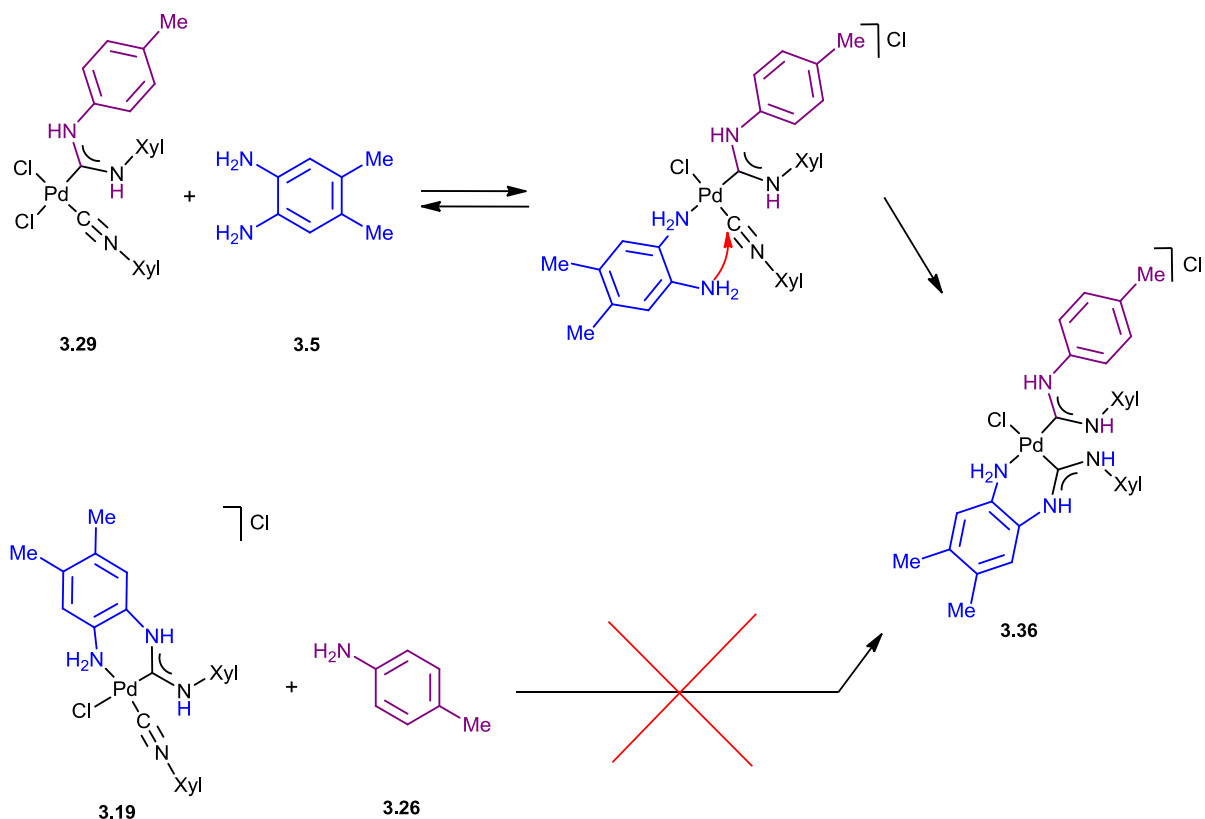


Из данных РСА следует, что комплекс **35** имеет практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с двумя *цис*-расположенными карбеновым лигандами. Как и в предыдущих случаях, значения длин обеих CN связей в карбеновых фрагментах близки по величине (N2–C1 1.332(4), N1–C1 1.329(4), N4–C17 1.331(4), N5–C17 1.333(4) Å) и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в имидах [3]). Все прочие длины связей находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в других палладиевых(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

Для исследования внутримолекулярных взаимодействий в комплексах **30–35** и определения их состояния в растворе были измерены соответствующие эквивалентные ( $\kappa$ ) и молярные ( $A_M = \kappa/C$ ) электропроводности. Растворы комплексов **30–35** в метаноле ( $C = 1 \times 10^{-3}$  М) обладают хорошей электропроводностью ( $A_M = 107–127 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ ), что свидетельствует о существовании комплексов **30–35** в виде ионных соединений в метанольном растворе. В то же время эти значения молярной электропроводности ниже, чем характерные значения для электролитов типа  $[A][Q]_2$  в том же растворителе ( $A_M = 160–220 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$  [60]). Это свидетельствует о том, что в растворе комплексов **30–35** часть вещества находится в виде бикатионных комплексов, а другая (большая) – в виде монокатионных соединений.

Стоит отметить, что при сочетании комплексов типа *цис*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNR}^1)_2]$  с *NH*-нуклеофилами в реакцию вступает обычно только один изоцианидный лиганд. Это связано с тем, что образующийся карбеновый лиганд является более сильным донором, чем изоцианидный, и дезактивирует второй изоцианидный лиганд в реакциях нуклеофильного присоединения [61]. В случае сочетания *орто*-фенилендиаминов – полинуклеофилов способных в результате реакции образовывать *C,N*-хелатные комплексы – присоединению второй молекулы нуклеофила к комплексам **16–21** с образованием соединений **30–35** может способствовать два фактора: положительный заряд комплексного иона и возможность внутримолекулярной атаки. Для ответа на вопрос какой из этих факторов наиболее важен, и проверки предположения о механизме сочетания, было проведено сравнение реакционной способности 4,5-диметилбензол-1,2-диамина (**6**) и *пара*-толуидина (**27**) в реакции с изоцианидкарбеновыми комплексами палладия.

Мы обнаружили, что комплекс **29** легко реагирует с **6** с образованием смешанного бис(карбенового) комплекса **36** (комнатная температура, хлороформ, 1 день). В тоже время подобное взаимодействие катионного комплекса **19** с **27** не протекает (Схема 3.5). Взаимодействия между комплексом **29** и избытком **27** также не наблюдалось.

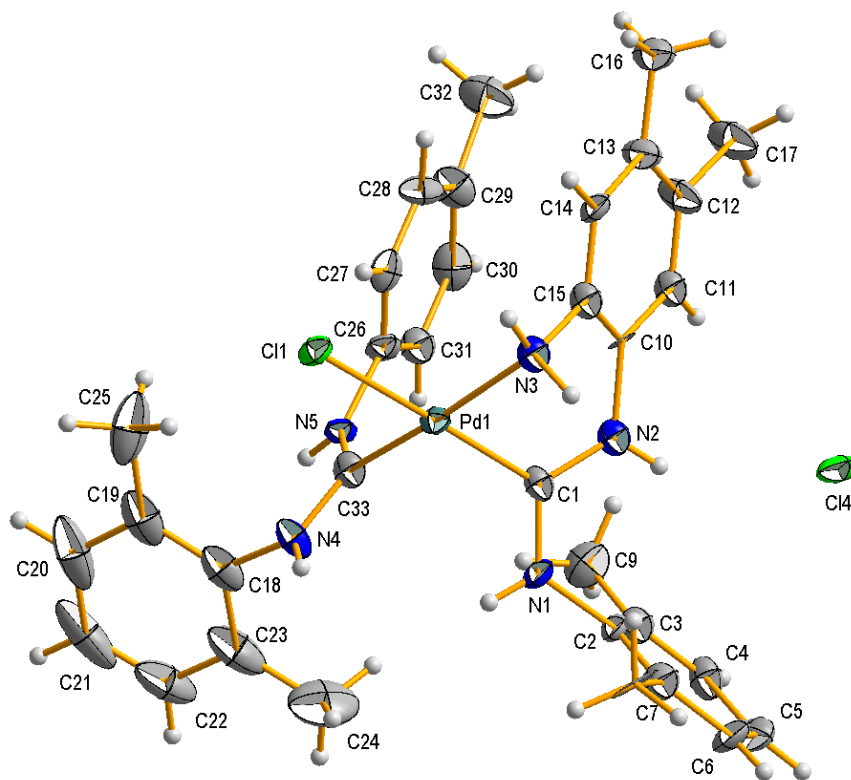


**Схема 3.7.** Реакция образования смешанного бис(карбенового) комплекса **36**.

*Идентификация комплекса 36.* Соединение **36** охарактеризовано комплексом физико-химических методов анализа, его структура комплекса дополнительно подтверждена методом РСА.

В ИК-спектре комплекса **26** наблюдается отсутствие полос поглощения между  $2300$  и  $2100\text{ см}^{-1}$ , что указывает на отсутствие изоцианидных фрагментов в этом соединении. Максимум поглощения очень интенсивной полосы валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  фрагмента  $\text{NCN}$  расположен при  $1541\text{ см}^{-1}$ . В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР комплекса **36** присутствуют сигналы двух неэквивалентных карбеновых атомов углерода при  $184.7$  и  $191.0$  м.д.

Для дополнительного доказательства структуры комплекса **36** в твердой фазе был использован метод РСА (Рисунок 3.9). Параметры ячейки, значения некоторых длин связей и валентных углов приведены в экспериментальной части.



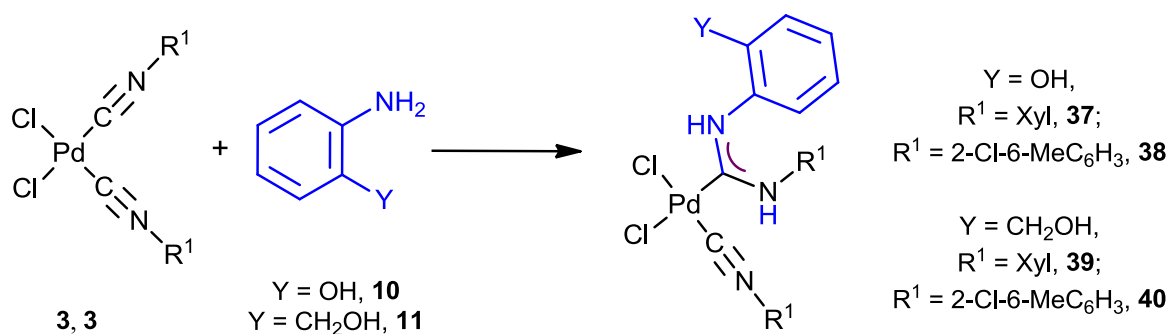
**Рисунок 3.9.** Структура продукта **36** с нумерацией атомов.

Комплекс **36** имеет практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с двумя *цис*-расположенными карбеновым лигандами. Как и в предыдущих случаях, в комплексе **36** значения длин обеих связей CN в карбеновых фрагментах близки по величине (N1–C1 1.32(17), N2–C1 1.34(17), N4–C33 1.32(18); N5–C33 1.34(17) Å) и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в иминах [3]). Все прочие длины связей находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в других палладиевых(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

Результаты сравнения реакционной способности диамина **6** и *para*-толуидина (**27**) в реакции с изоцианидкарбеновыми комплексами палладия свидетельствуют о том, что при образовании *бис*(карбеновых) комплексов **30–35** катионный характер промежуточных комплексов **16–21** не является причиной их взаимодействия со второй молекулой нуклеофила. Образование *бис*(карбеновых) комплексов **30–35** инициируется замещением хлоридного лиганда в комплексах **16–21** на *орто*-фенилендиаминовый, с последующей внутримолекулярной атакой аминогруппы на изоцианид.

### 3.3 Палладийпромотируемое сочетание *орто*-аминофенола и *орто*-аминобензилового спирта с изоцианидами

Для дальнейшего исследования были выбраны нуклеофилы, содержащие нуклеофильные центры с различными атомами (N и O) – *орто*-аминофенол **10** и *орто*-аминобензиловый спирт **11**. Взаимодействие эквимольных количеств **10** и **11** и комплексов **3** и **4** протекает при комнатной температуре в ацетонитриле в течение суток и приводит к образованию открытоцепных монокарбеновых комплексов **37–40** (Схема 3.8). Даже при использовании четырехкратного избытка нуклеофила и проведения реакции в жестких условиях, образование *бис*(карбеновых) комплексов не наблюдалось.



**Схема 3.8.** Сочетание *орто*-аминофенола **10** и *орто*-аминобензилового спирта **11** с *цис*-*бис*(изоцианидными) комплексами палладия(II) **3** и **4**

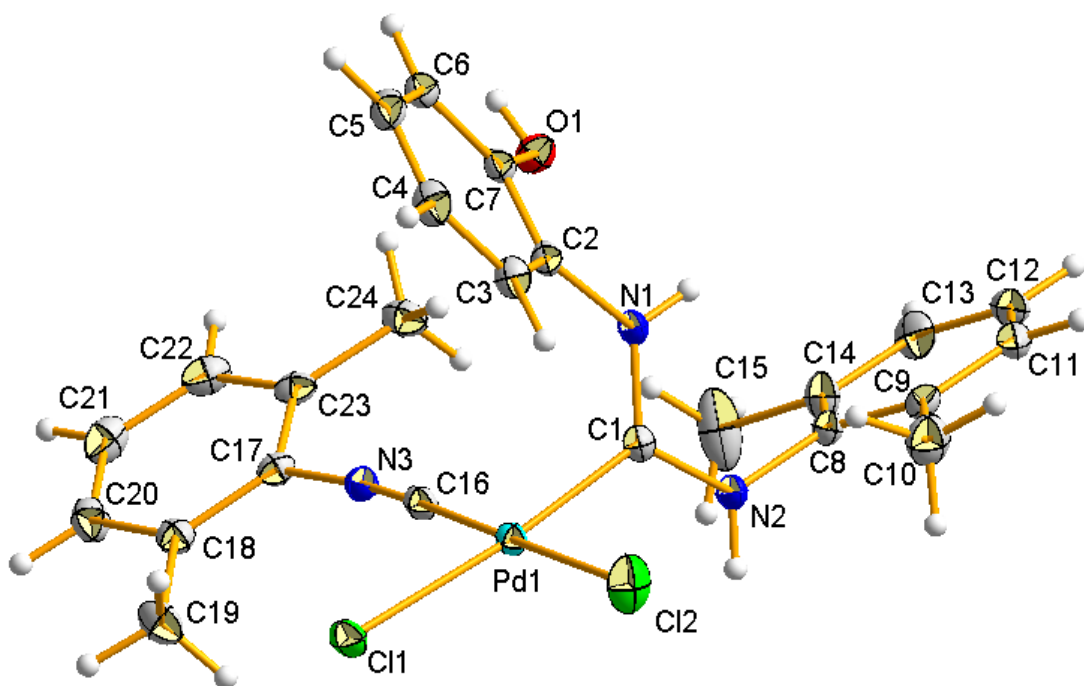
В реакции образования комплексов **37–40** участвует один изоцианидный лиганд и аминогруппа ариламина. Таким образом, свойства *орто*-аминофенола и *орто*-аминобензилового спирта в реакции нуклеофильного сочетания с координированными изоцианидами сходны со свойствами обычных ароматических аминов.

*Идентификация комплексов 37–40.* Комплексы **37–40** охарактеризованы с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. Структуры комплексов **37** и **39** дополнительно подтверждены методом РСА.

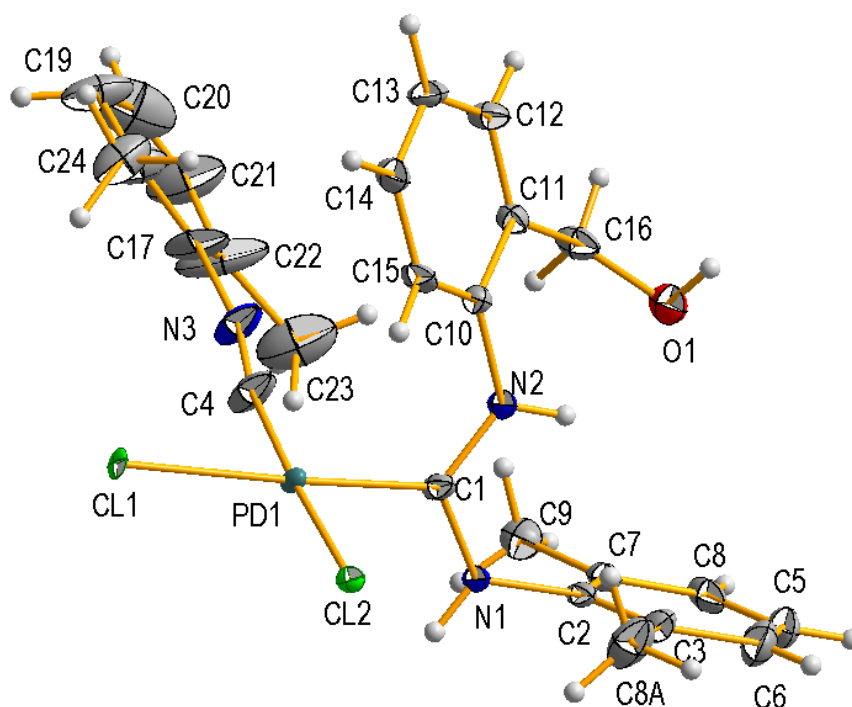
Данные C, H, N элементного анализа комплексов **37–40** дают хорошее соответствие с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона [M – Cl]<sup>+</sup> и [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. В ИК-спектрах комплексов **37–40** наблюдается интенсивная полоса поглощения

валентных колебаний связи  $C\equiv N$ , максимум которой расположен около  $2200\text{ см}^{-1}$ , что соответствует наличию только одного изоцианидного фрагмента в этих соединениях. Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(C=N)$  фрагментов  $NCN$  расположены между  $1553$  и  $1545\text{ см}^{-1}$ . В соединениях **37–40** карбеновые атомы углерода  $NCN$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  резонируют при  $178\text{--}180$  м.д. и расположены в том же частотном диапазоне, что и аналогичные сигналы в комплексах с фенилендиаминами.

Для доказательства структур комплексов **37** и **39** в твердой фазе был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении новых соединений (**Рисунки 3.10 и 3.11**). Параметры ячейки, длины связей и валентные углы приведены в экспериментальной части.



**Рисунок 3.10.** Структура продукта **37** с нумерацией атомов.



**Рисунок 3.11.** Структура продукта **39** с нумерацией атомов.

В целом, проведенные исследования показали, что фактор внутримолекулярности играет определяющую роль в сочетании *N,N*-полинуклеофилов с координированными изоцианидами. Реакция с такими нуклеофилами начинается с частичного обратимого обмена хлоридного лиганда на амин, с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой второго *N*-нуклеофильного центра на координированный изоцианид. Это ускоряет образование монокарбеновых комплексов и делает возможным синтез продуктов более сложной структуры, например, *бис*(карбеновых) комплексов. В то же время для вовлечения в реакцию менее активного *O*-нуклеофильного центра в *N,O*-полинуклеофилах этого фактора оказывается недостаточно.

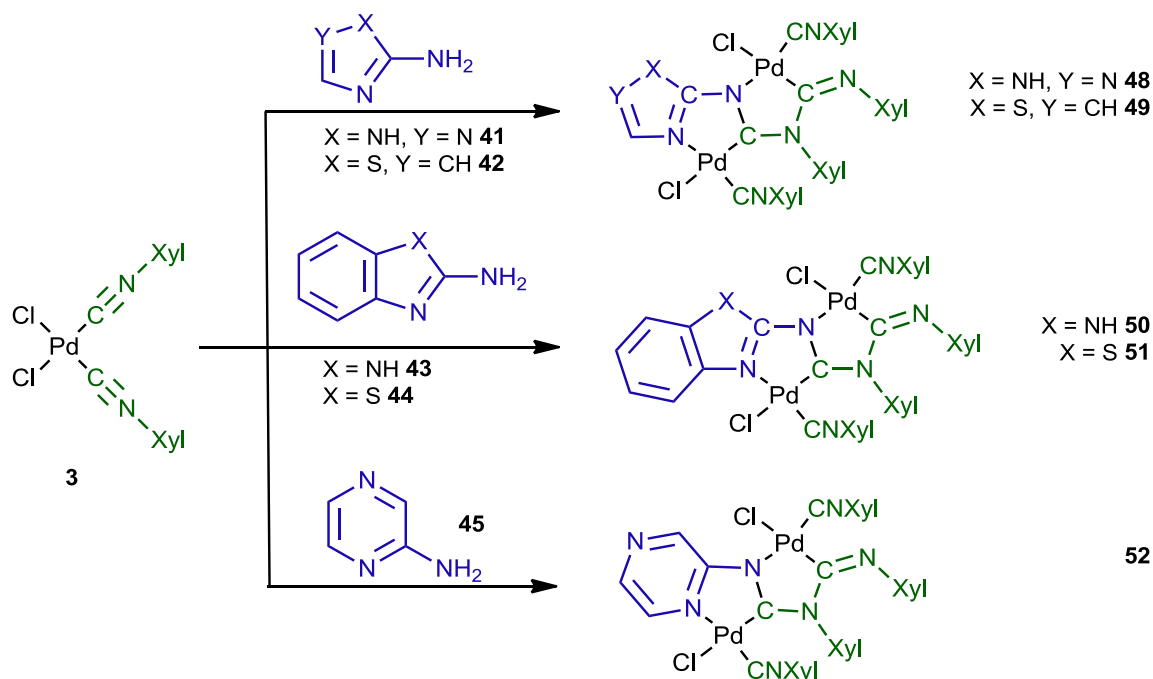
## 4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С $\alpha$ -АМИНОАЗАГЕТЕРОЦИКЛАМИ

В литературном обзоре отмечено, что сочетание изоиндолин-1,3-дииминов и 3-иминоизоиндолин-1-онов с изоцианидными комплексами палладия(II) приводит к моноядерным комплексам, содержащим один или два *C,N*-хелатных карбеновых лиганда. В то же время в случае сочетания 2-аминопиридинов с изоцианидными комплексами Pd(II) образующиеся карбеновые комплексы сами являются нуклеофилами и способны атаковать еще один изоцианидный комплекс с образованием биядерных соединений. Это влечет за собой необходимость изучения причин такого различия и определения круга  $\alpha$ -аминоазагетероциклов, способных образовывать необычные биядерные комплексы металлов в результате такой реакции.

Для поиска закономерностей образования моно- или биядерного карбенового комплекса в зависимости от структуры  $\alpha$ -аминоазагетероцикла при таком типе сочетания было изучено взаимодействие между комплексом *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] (**3**) и различными реагентами со свободной аминогруппой (1*H*-3-амино-1,2,4-триазол (**41**), 2-аминотиазол (**42**), 2-аминобензтиазол (**43**), 2-аминобензимидазол (**44**) и 2-аминопиразин (**45**)) и с аминогруппой, вовлеченной во внутримолекулярную водородную связь (3-амино-4-ацетил-5-метилпиразол (**46**) и метиловый эфир 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты (**47**)).

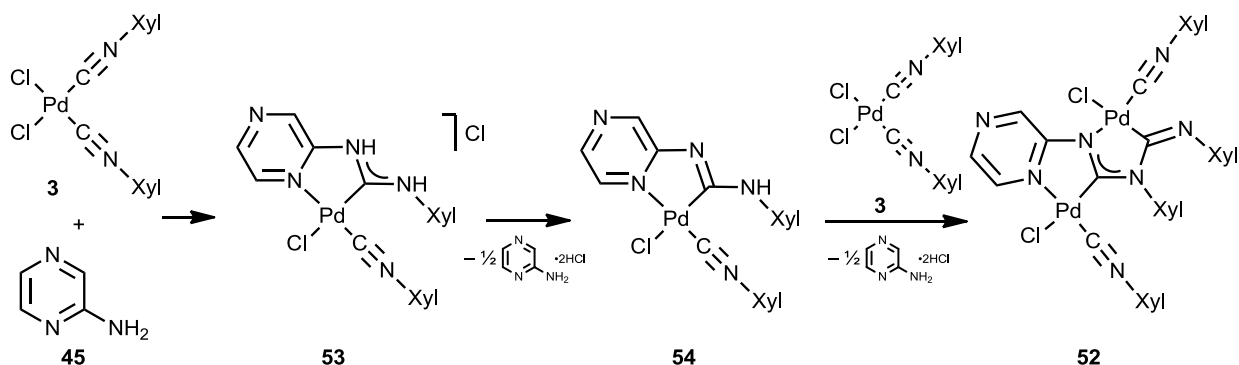
### 4.1 Палладийпромотируемое сочетание ксилилизотиоцианида и $\alpha$ -аминоазагетероциклов со свободной аминогруппой

Добавление эквимольного количества  $\alpha$ -аминоазагетероцикла (**41–45**) к суспензии комплекса **3** в хлороформе при комнатной температуре приводит к изменению окраски раствора от слабо желтой к лимонной с последующим растворением твердого нуклеофила. После 24 ч взаимодействия в растворе образуются комплексы **48–52**, которые в дальнейшем не претерпевают изменений (Схема 4.1). Комплексы **48–52** содержат два палладацикла с общей стороной. Во всех случаях реакция одинаково протекает по N=C–NH<sub>2</sub> фрагменту и не зависит от природы гетероциклического кольца.



**Схема 4.1.** Взаимодействие между  $\alpha$ -аминозагетероциклами **41–45** и комплексом **3**, приводящее к образованию биядерных комплексов **48–52**.

На примере 2-аминопиразина был изучен механизм реакции. Мы предположили, что реакция протекает через промежуточное образование диаминокарбенового комплекса **53** и далее комплекса **54**, который, сам являясь нуклеофилом, присоединяется ко второй молекуле изоцианидного комплекса **3** (Схема 4.2). Образование биядерного комплекса **52** происходит без добавления дополнительного основания, в отличие от известной реакции с аминопиридином (в последнем случае для образования биядерного комплекса требуется добавление в реакционную смесь эквивалентного количества карбоната калия) [40]. Очевидно, в реакции **3** и **45** роль основания выполняет вторая молекула аминопиразина, способного образовывать дигидрохлорид [62].



**Схема 4.2.** Механизм образования биядерного комплекса **52**.



Мы осуществили взаимодействие комплекса **3** с избытком **45** в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре, контролируя протекание реакции методами спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР и ЭСМС. При использовании начального соотношения **3** и **45** 1:2 реакция приводит к смеси комплексов **54** и **52** с преобладанием первого из них. Причиной этого является недостаток изоцианидного комплекса **3** в системе. При добавлении к реакционной смеси, содержащей комплекс **54**, дополнительного количества **3** протекает дальнейшая реакция. Комплекс **54** при этом количественно переходит в димер **52**, согласуясь с механизмом его образования, приведенным на Схеме 4.2.

Как и в случае сочетания с фенилендиаминами, описанного в предыдущей главе, сочетание аминокетероциклов **41–47** и ксилизоцианида ( $\text{XylNC}$ ) является металлопрототируемым. Эксперимент, проведенный нами в идентичных условиях в отсутствие палладия(II), показал, что некоординированный  $\text{XylNC}$  не взаимодействует с **45**.

*Идентификация комплексов 48–52.* Комплексы **48–52** охарактеризованы с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HSQC}/^1\text{H}, ^{13}\text{C}\text{-HMBC}$ . Структура комплекса **52** дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные C, H, N элементного анализа комплексов **48–52** дают хорошее соответствие с брутто-формулами, полученными на основании предполагаемых структур. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . Пики имеют характерное изотопное распределение, что указывает на количество атомов палладия и хлора в ионах, соответствующее предположенной структуре. В ИК-спектрах наблюдаются две частично или полностью перекрывающихся интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{N}$ , максимум которых расположен около  $2200\text{ см}^{-1}$ . Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  фрагментов  $\text{NCN}$  расположены в интервале от  $1600$  до  $1570\text{ см}^{-1}$ .

Присоединение  $\alpha$ -аминоазакетероцикла к координированному изоцианиду сопровождается резким изменением химического сдвига четвертичных углеродных атомов изоцианидных фрагментов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которые превращаются в карбеновые углеродные атомы. При этом химические сдвиги атомов углерода двух образовавшихся групп  $\text{NCN}$  в соединениях **48–52** различны. Сигналы одного

расположены в районе 160 м.д., другого – около 200 м.д. Это свидетельствует о том, что две группы NCN в биядерных комплексах существенно различаются по своей структуре: одна из них имеет амидиновый, а другая – диаминокарбеновый характер.

Для доказательства структуры комплекса **52** в твердой фазе был использован метод РСА (Рисунок 4.1). Отдельные значения длин связей и валентных углов приведены в экспериментальной части.

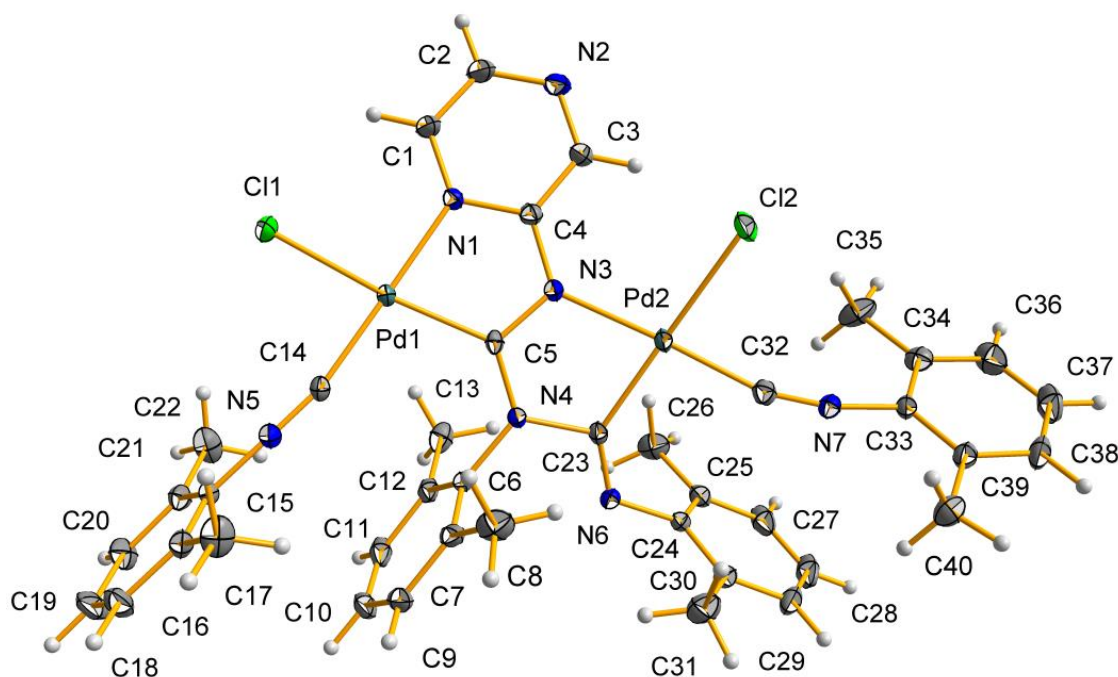


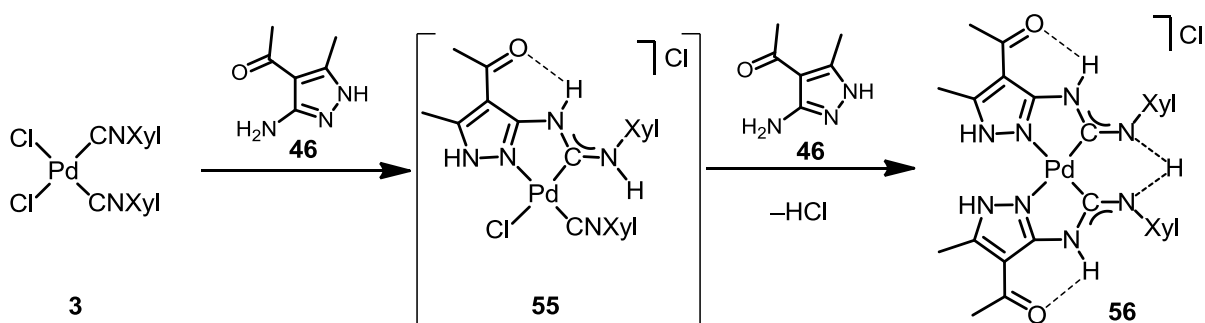
Рисунок 4.1. Структура продукта **52** с нумерацией атомов.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что координационный полиэдр имеет несколько искаженное плоскочелюстное строение. В обоих металлоциклах значения углов у Pd центров находятся в интервале 79.14(9)–79.78(9)°, практически совпадая с величиной углов в моноядерных палладиевых пятичленных *C,N*-хелатных комплексах [Pd(phen)(C(O)NPhC(O)NPh)] (80.14°) [63], [PdI(CNXyl)(C(2-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)=NXyl)] (82.89°) [64], описанных в литературе. Оба конденсированных палладацикла (первый, который содержит группу C<sup>5</sup>=(N<sup>3</sup><sub>2-аминопиразин</sub>)N<sup>4</sup>Xyl и присутствует также в комплексах **53** и **54**, и второй, содержащий группу C<sup>23</sup>=(N<sup>4</sup>Xyl)N<sup>6</sup>Xyl, который образуется при получении соединения **52**) планарны. В первом цикле величины длин связей C–N равны в пределах 3σ (C5–N3 1.346(3), C5–N4 1.341(3) Å) и занимают промежуточное положение между типичными значениями для простой связи C–N в аминах

(1.469(10) Å [3]) и двойной связи C=N в имидах (1.279(8) Å [3]). Во втором фрагменте длина связи C23–N4 1.465(3) Å близка по значению к длине простой C–N связи, а длина связи C23–N6 1.259(3) Å – к длине двойной C=N связи. Таким образом, данные РСА, как и приведенные выше данные ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , свидетельствуют в пользу различного строения фрагментов NCN в димере **52**. Все прочие длины связей в этом соединении являются типичными и согласуются со значениями для подобных палладиевых комплексов.

#### 4.2 Палладийпрототируемое сочетание ксилулизоцианида и 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразола

Взаимодействие 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразола (**46**) и комплекса **3** протекает при комнатной температуре в хлороформе в течение 4 суток и приводит к образованию бис(*C,N*-хелатного) катионного карбенового комплекса **56**. При кипячении образование **56** происходит в течение 3 ч. Сочетание комплекса **3** протекает с участием обоих изоцианидных лигандов и аминогрупп двух молекул **46**, а атомы азота пиридинового типа хелатируются по атому палладия с образованием 5-членных циклов. Один из образующихся карбеновых фрагментов депротонируется и становится аминоинокарбанионным лигандом, а другой остается диаминокарбеновым лигандом, и комплекс в силу этого несет единичный положительный заряд (Схема 4.3).



**Схема 4.3.** Взаимодействие между 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразолом (**48**) и комплексом *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNXyl})_2]$  (**3**), приводящее к образованию комплекса **56**.

*Идентификация комплекса.* Комплекс **56** охарактеризован с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H},^{13}\text{C}\text{-HSQC}/^1\text{H},^{13}\text{C}\text{-HMBC}$ . Структура комплекса дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные C, H, N элементного анализа комплекса **56** хорошо соответствуют с расчетными значениями, полученными на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> **56** наблюдается пик, соответствующий продукту фрагментации с отщеплением хлорид-аниона [M–Cl]<sup>+</sup>. В ЭСМС<sup>–</sup> зафиксированы пик иона [M–H]<sup>–</sup> и пик, соответствующий продукту фрагментации с отщеплением протона и HCl [M–Cl–2H]<sup>–</sup>. Все пики имеют характерное изотопное распределение. В ИК-спектре продукта **56** отсутствует полоса поглощения валентного колебания связи  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , что указывает на вступление в реакцию обоих изоцианидных фрагментов, исходного комплекса **3**. Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и  $\nu(\text{C}=\text{O})$  расположены между 1646 и 1528 см<sup>–1</sup>.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H комплекса **56** наблюдаются три резонансных сигнала в области 2.1–2.8 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1:1 (соответствующие четырем метильным группам) и сигналы ароматических атомов водорода ксилильного фрагмента. Также в спектре ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют два синглета N–H протонов фрагмента NCN при  $\delta_{\text{H}}$  7.29 м.д. и  $\delta_{\text{H}}$  8.46 м.д. (соотношение интенсивностей 1:2) и синглет при  $\delta_{\text{H}}$  14.96 м.д., соответствующий протонам N–H пиразольных колец. Такое высокочастотное расположение сигнала этих протонов обусловлено, скорее всего, сильным нековалентным взаимодействием между ними и анионом хлора в растворе, что также наблюдалось в случае других комплексов переходных металлов, содержащих несколько диазольных колец (например, пиразолхлоридные комплексы Pt(II и IV) [65]). Отнесение сигналов NH протонов в спектре ЯМР <sup>1</sup>H проводили на основании данных корреляционных спектров, с помощью которых были зафиксированы ближние (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> – HSQC) и дальние (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> и <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> – HMBC) C–H взаимодействия.

Присоединение **46** к координированному изоцианиду сопровождается резким изменением химического сдвига четвертичных углеродных атомов изоцианидных фрагментов в спектре ЯМР <sup>13</sup>C. Они преобразуются в углеродные атомы групп NCN. В растворе соединения **56** эти атомы углерода магнитно эквивалентны и резонируют при  $\delta_{\text{C}}$  170 м.д., что приблизительно на 50 м.д. больше, чем резонансные сигналы изоцианидных атомов углерода в исходном комплексе **3**. Эквивалентность групп NCN в растворе, также как и положение сигнала в спектре, свидетельствует о быстром в шкале времени ЯМР таутомерном перемещении

протона между двумя фрагментами NCN. Наблюдаемый сигнал атомов углерода этих групп в комплексе **56** сдвинут в область более высоких частот по сравнению с координированными *C,N*-хелатирующими *N*-гетероциклическими карбенами, для которых данные сигналы наблюдаются в интервале 157–159 м.д. [56, 57], и в область более низких частот по сравнению с описанными ранее монодентатно координированными ациклическими диаминокарбенами (177–185 м.д.) [28].

Для доказательства структуры комплекса **56** был также использован метод РСА (Рисунок 4.2). Комплекс имеет практически идеальное плоскоквадратное строение металлоцентра с *цис*-расположенными пиразольными фрагментами (угол C1–Pd–C16 94.54°). Также можно отметить, что вся молекула находится в одной плоскости, за исключением ксилильных колец, которые перпендикулярны к этой плоскости. В металлоциклах значения углов у Pd центра попадают в интервал 79.34(9)–80.45(9)°. Данные значения близки к величинам аналогичных углов в димере **52**. Обе связи Pd–C имеют сходную длину (Pd1–C1 1.988(2), Pd1–C16 1.995(2) Å) и подобны аналогичным связям в соединении **52**.

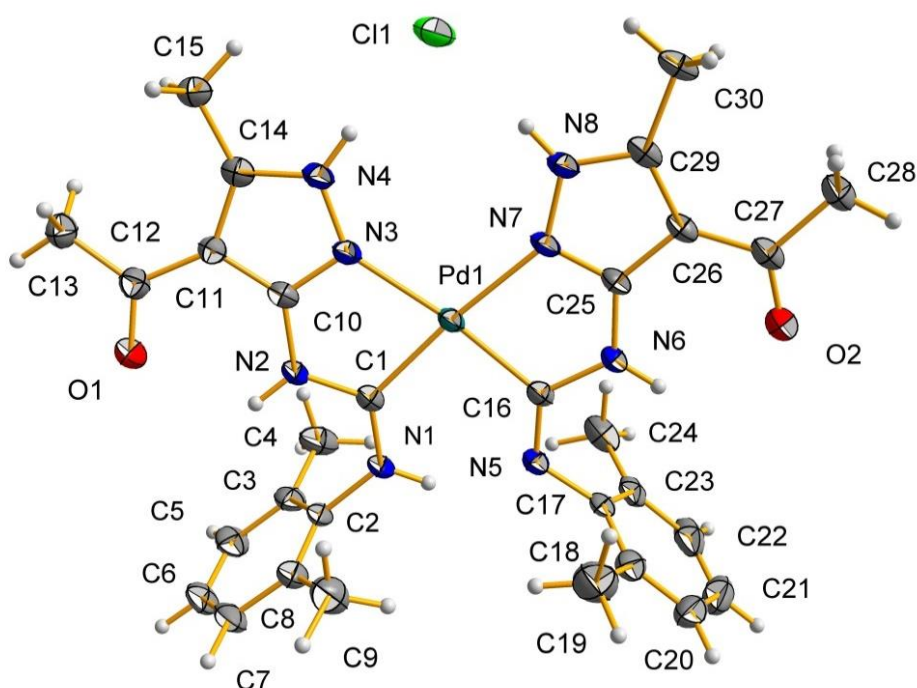


Рисунок 4.2. Структура продукта **56** с нумерацией атомов.

Данные РСА подтверждают предположение о том, что один из образовавшихся фрагментов NCN депротонирован, а второй сохраняет диаминокарбеновый характер. В фрагменте с депротонированным атомом азота,

связанным с ксилильной группой, значения длин обеих связей C–N различаются. Длина связи C16–N5 (1.285(3) Å) близка по значению к длине двойной связи C=N (1.279(8) Å) [3], длина другой связи C16–N6 имеет промежуточное значение (1.399(3) Å) между длиной двойной связи C=N и простой связи C–N (1.469(10) Å) [3], причем ближе к простой. В другом из образовавшихся фрагментов NCN значения длин обеих связей C–N близки по величине и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N и двойной связи C=N. Это указывает на эффективное  $n-\pi$  сопряжение, характерное для диаминокарбенов, описанных в литературе [66].

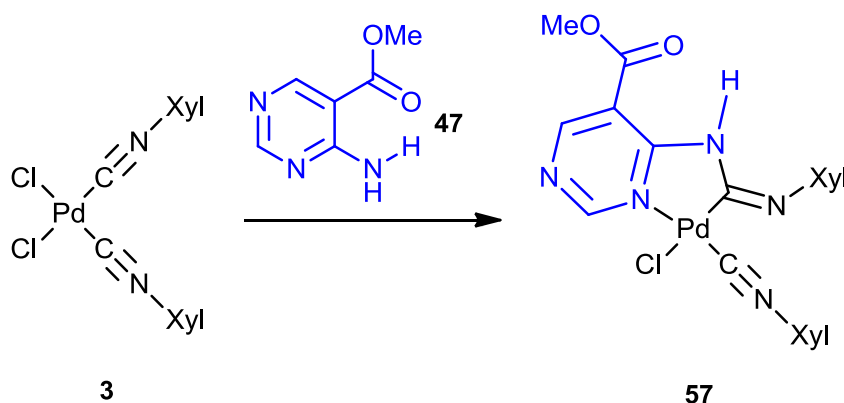
Данные РСА свидетельствуют о наличии в продукте **56** внутримолекулярных водородных связей N–H...O=C. Это может служить причиной, по которой сочетание **3** с нуклеофилом **46** не приводит к образованию биядерного комплекса подобного комплексам типа **48–52**. Очевидно, наличие внутримолекулярной водородной связи в промежуточно образующемся соединении **55** (Схема 4.3) препятствует его депротонированию и превращению его в нуклеофил. В то же время сохраняющийся катионный характер **55** активизирует оставшийся изоцианидный лиганд и позволяет ему вступать в реакцию со второй молекулой нуклеофила **46**.

Комплекс **56** проявляет себя как анионный рецептор, что подтверждается сильным межмолекулярным взаимодействием между протонами NH обоих пиразольных колец и анионом хлора. Контакты N...Cl в **56** (N4–H...Cl1 3.061(2), N8–H...Cl1 3.046(2) Å) примерно на 0.25 Å меньше чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов для Cl+N (3.30 Å) [67], в то время как расположение атомов во фрагментах N–H...Cl близко к линейному (угол N4–H...Cl1 176.4°, N8–H...Cl1 176.3°). Такого рода взаимодействия имеют место и в других комплексах переходных металлов, например, содержащих два пиразиновых лиганда [65] или 2,2'-биимидазольный лиганд [68].

#### **4.3 Палладийпромотируемое сочетание ксилилизоцианида и метилового эфира 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты**

Взаимодействие метилового эфира 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты (**47**) и комплекса **3** протекает при комнатной температуре в хлороформе в течение 4 суток и приводит к образованию *C,N*-хелатного карбенового комплекса **57**.

В комплексе **3** реагирует только один изоцианидный лиганд. Сочетание с координированными изоцианидами протекает с участием аминогруппы молекулы **57**, а атом азота пиридинового типа хелатируется по атому палладия с образованием 5 членного цикла. Последующее депротонирование образующегося карбенового фрагмента превращает комплекс из катионного в нейтральный (Схема 4.4).



**Схема 4.4.** Взаимодействие между метиловым эфиром 4-аминопиридин-5-карбоновой кислоты (**47**) и комплексом *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] (**3**).

*Идентификация комплекса 57.* Комплекс **57** охарактеризован с помощью элементного анализа (С, Н, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии. Структура комплекса дополнительно подтверждена методом РСА. Растворимость комплекса **57** оказалось недостаточной для регистрации качественных спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.

Данные С, Н, N элементного анализа комплекса **57** хорошо соответствуют брутто-формуле, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> полученного соединения **57** наблюдается пик, соответствующий продукту фрагментации с отщеплением хлорид-аниона [M – Cl]<sup>+</sup>. В ИК-спектре **57** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения валентного колебания ν(C≡N), расположенная при 2206 см<sup>-1</sup>. Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей ν(C=N) и ν(C=O) расположены между 1704 и 1610 см<sup>-1</sup>.

Для подтверждения структуры комплекса **57** был использован метод РСА (Рисунок 4.3). Комплекс имеет практически идеальное плоскоквадратное строение металлоцентра. Также можно отметить, что вся молекула находится в одной плоскости, за исключением ксилильных колец, которые перпендикулярны к этой плоскости. Данные РСА подтверждают предположение о том, что образовавшийся фрагмент NCN депротонирован. Значения длин обеих связей С–N в нем

различаются: длина связи C11–N1 (1.265(2) Å) близка по значению к длине двойной связи C=N (1.279(8) Å) [3], длина другой связи C11–N2 имеет значение (1.426(3) Å) близкое к длине простой связи C–N (1.469(10) Å) [3]. Данные РСА свидетельствуют о наличии в комплексе **57** внутримолекулярных водородных связей N–H...O=C. Как и в случае амина **46**, это может служить причиной, по которой сочетание **3** с нуклеофилом **47** не приводит к образованию биядерного комплекса подобного комплексам типа **48–52**.

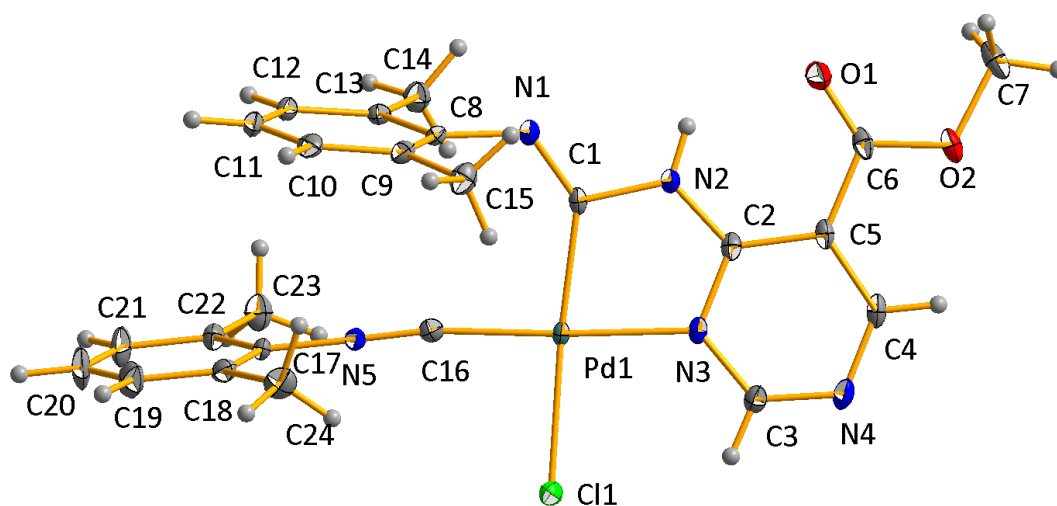


Рисунок 4.3. Структура продукта **57** с нумерацией атомов.

Таким образом, взаимодействие *цис*-дихлоробис(2,6-ксилил-изоцианид)палладия(II) (**3**) с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами (**41–47**) приводит к комплексам различного типа (**48–52**, **56**, **57**) в зависимости от используемого нуклеофила. В случае реакции с  $\alpha$ -аминоазагетероциклами со свободной аминогруппой (соединения **41–45**) наблюдается образование необычных биядерных комплексов **48–52**, в которых один из атомов металла входит в состав палладациклического лиганда. В то же время сочетание **3** с 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразолом (**46**) или метиловым эфиром 4-аминопиримидин-5-карбоновой кислоты (**47**) протекает с образованием мооядерных аминокарбеновых комплексов палладия **56** и **57**. Причиной различия в результатах сочетания с этими нуклеофилами может служить наличие в случае двух последних соединений внутримолекулярной водородной связи в образующихся комплексах **55** и **57**, препятствующей их дальнейшему депротонированию.



## 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНДАЗОЛА С ИЗОЦИАНИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)

Как было показано в литературном обзоре, присоединение к тройной связи  $C\equiv N$  координированных изоцианидов известно только для аминогетероциклов, имеющих не включенный в ароматическую систему NH-центр. В этой главе представлены результаты исследования сочетания палладийкоординированных изоцианидов с нуклеофилом, у которого NH-центр включен в ароматическую систему. Образующийся в результате лиганд, будучи формально диаминокарбеновым, по своей структуре будет ближе к ариламинокарбенам, синтез которых представляет весьма сложную задачу.

В качестве таких нуклеофилов в работе были использованы индазол и замещенные индазолы. Взаимодействие эквимольных количеств комплекса *cis*- $[PdCl_2(CNCy)_2]$  (**1**) и индазола (HInd, **58**) или 5-метилиндазола (HInd<sup>Me</sup>, **59**) протекает в растворе в  $CDCl_3$  при 20–25 °С в течение 4 дней (по данным  $^1H$  ЯМР спектроскопии) с образованием аминокарбеновых комплексов *cis*- $[PdCl_2\{C(Ind)=N(H)Cy\}(CNCy)]$  (**60**) или *cis*- $[PdCl_2\{C(Ind^{Me})=N(H)Cy\}(CNCy)]$  (**61**), соответственно (Схема 5.1).

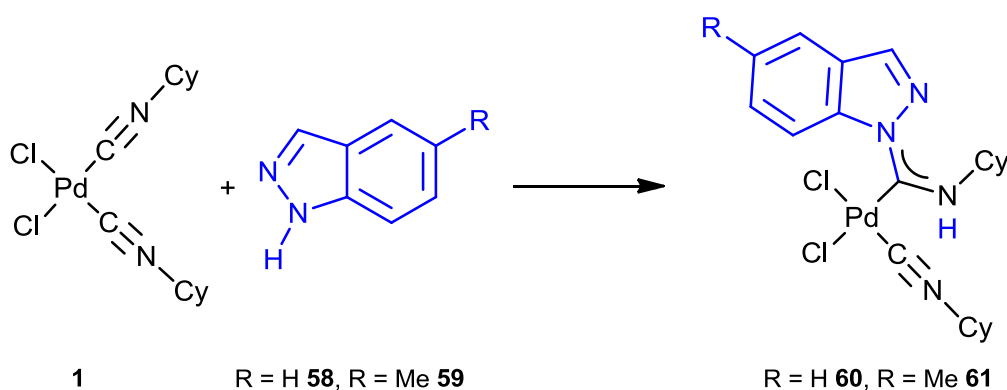


Схема 5.1. Взаимодействие между *cis*- $[PdCl_2(CNCy)_2]$  (**1**) и индазолами **58**, **59**.

При кипячении в хлороформе эти реакции реализовывались за 6 часов. Полученные комплексы были очищены перекристаллизацией из смеси  $CH_2Cl_2/Et_2O$ , препаративные выходы составили: 72% для сольвата **60**· $CH_2Cl_2$  и 83% для комплекса **61**.

Процесс присоединения индазола к тройной связи  $C\equiv N$  изоцианида является металлопромотируемым. Так, например, кипячение в хлороформе в течение суток свободного изоцианида  $CNCu$  с индазолом **58** не приводило к образованию продуктов нуклеофильного присоединения.

Нами была предпринята попытка вовлечь второй изоцианидный лиганд в подобное сочетание. Однако взаимодействие комплекса **1** с 4-х кратным избытком индазола **58** приводит к образованию только продукта типа **60**. Превращение второго изоцианидного лиганда в соответствующий аминокарбеновый не было зафиксировано даже после кипячения этой реакционной смеси в хлороформе в течение суток.

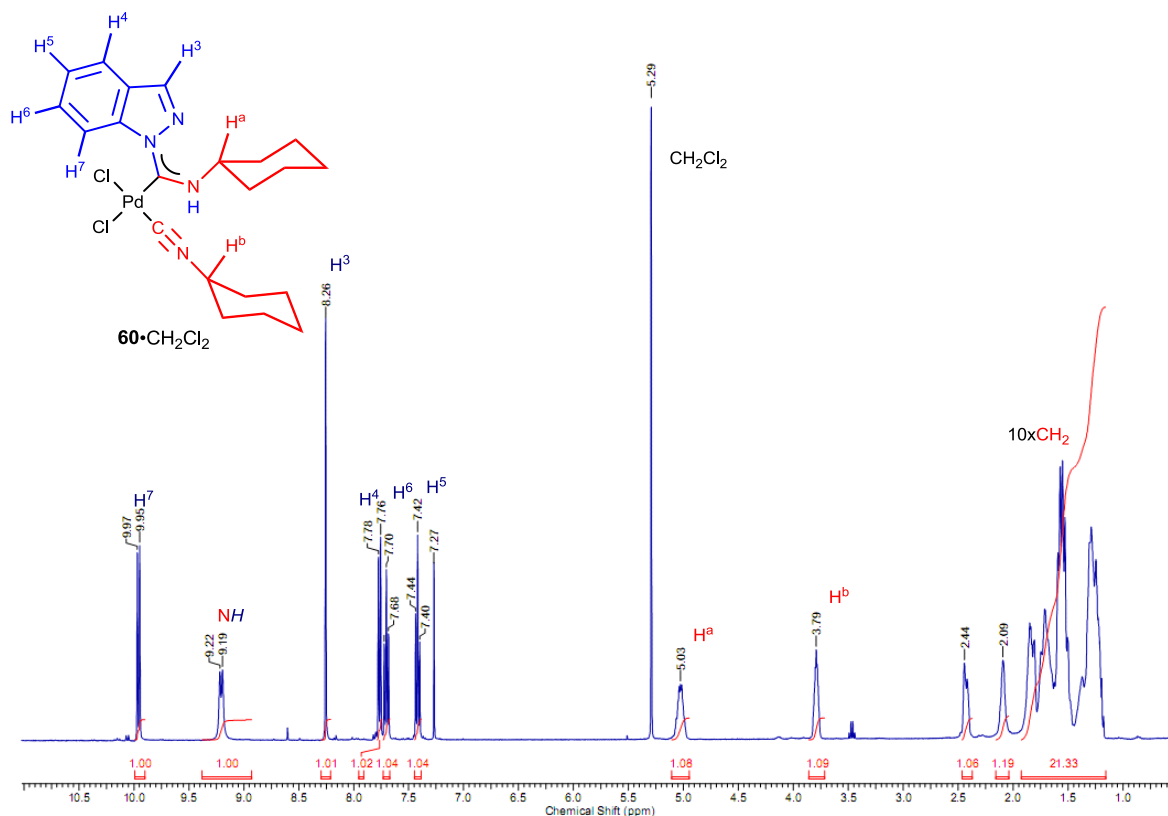
Обнаружено, что индазолы, содержащие акцепторные заместители (3-хлориндазол, 5-нитроиндазол и 6-нитроиндазол), не вступают во взаимодействие с комплексом **1** даже при продолжительном интенсивном нагреве реакционной смеси (кипячение в 1,2-дихлорэтане в течении суток). Подобная реакция не наблюдалась и в случае других *бис*(изоцианидных) комплексов палладия(II) (*цис*- $[PdCl_2(CNR^1)_2]$  ( $R^1 = t\text{-Bu}, \text{Xyl}, 2\text{-Cl-6-MeC}_6\text{H}_3$ ) и индазолов **58** или **59**).

*Идентификация комплексов 60 и 61.* Комплексы **60** и **61** охарактеризованы с помощью элементного анализа (C, H, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  и  $^1H, ^1H\text{-COSY}$ ,  $^1H, ^{13}C\text{-HMQC}/^1H, ^{13}C\text{-HSQC}$ ,  $^1H, ^{13}C\text{-HMBC}$ . Структура комплекса **60** дополнительно подтверждена методом РСА.

Данные C, H, N элементного анализа комплексов **60** и **61** находятся в хорошем соответствии с брутто-формулой, полученной на основании предполагаемой структуры. В ЭСМС<sup>+</sup> полученных соединений наблюдаются пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлорид-аниона  $[M-Cl]^+$ . В ЭСМС<sup>-</sup> зафиксированы пики ионов  $[M-H]^-$ . Все пики имеют характерное изотопное распределение, которое указывает на количество атомов палладия и хлора в ионах, соответствующее предполагаемой формуле иона.

В ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связей  $C\equiv N$ , максимум которой расположен при  $2237\text{ см}^{-1}$  для комплекса **60** и при  $2233\text{ см}^{-1}$  для комплекса **61**. Наличие в ИК-спектре единственной полосы в этой области указывает на отсутствие *цис-бис*(изоцианидного) металлоцентра. Присутствие двух уширенных полос поглощения в диапазоне  $323\text{--}290\text{ см}^{-1}$ , принадлежащих колебаниям  $\nu(Pd-Cl)$  в *цис*-

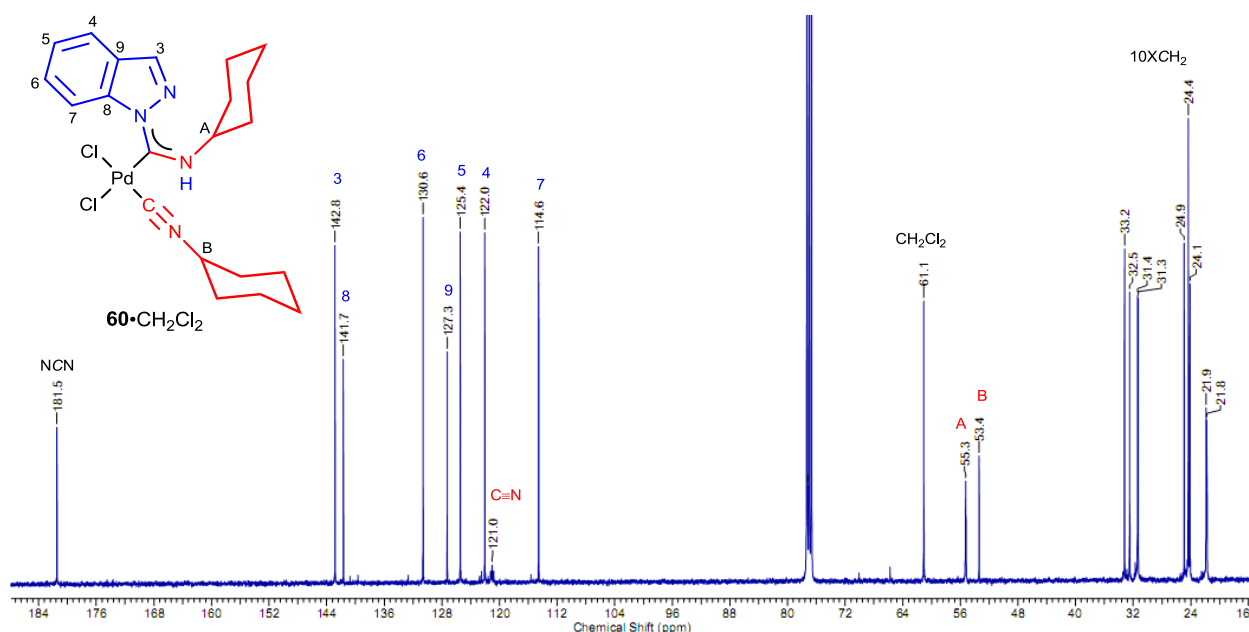
комплексах [69], свидетельствует о сохранении в продукте начальной *цис*-конфигурации хлоридных лигандов. Максимумы поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(\text{C}=\text{N})$  фрагментов NCN расположены при  $1566\text{ см}^{-1}$  для **60** и при  $1520\text{ см}^{-1}$  для **61**, в то время как полосы поглощения колебаний связей  $\nu(\text{N}-\text{H})$  расположены в диапазоне  $3250\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ .



**Рисунок 5.2.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **60**• $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CDCl}_3$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов **60** и **61** наблюдаются сигналы при  $\delta_{\text{H}} 9.20$  (д,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 10.2\text{ Hz}$ ) для **60** и при  $\delta_{\text{H}} 9.14$  (д,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 9.6\text{ Hz}$ ) для **61**, принадлежащие  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{N}(\text{H})\text{Cu}$  атомам водорода (**Рисунок 5.2**). Также спектры ЯМР  $^1\text{H}$  обоих комплексов содержат по два мультиплета в диапазонах  $\delta_{\text{H}} 3.73\text{--}3.84$  и  $4.95\text{--}5.10$ , соответствующие *SH* протонам двух различных циклогексильных колец – изоцианидного и карбенового лигандов соответственно. Стоит отметить сильный сдвиг сигналов  $\text{C}^7-\text{H}$  атомов водорода индазольного кольца (нумерация дана в соответствии с рекомендациями ИЮПАК для нумерации атомов в индазоле) в область более высоких частот по сравнению с аналогичными сигналами в исходных индазоле и 5-метилиндазоле. Эти сигналы расположены при  $\delta_{\text{H}} 9.96$  для **60** и при  $\delta_{\text{H}} 9.82$  для **61**, что примерно соответствует разнице в химических сдвигах

по сравнению с исходными индазолом и 5-метилиндазолом на 2.4 м.д. По-видимому, столь значительное изменение химического сдвига атома водорода в 7-положении индазольного кольца связано с малым расстоянием между последним и атомом палладия в соединениях **60** и **61** [71]. Отнесение сигналов атомов водорода в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  было проведено на основании данных корреляционных спектров, с помощью которых были зафиксированы ближние ( $^1J_{\text{CH}} - \text{HSQC}$ ) и дальние ( $^2J_{\text{CH}}$  и  $^3J_{\text{CH}} - \text{HMBC}$ ) C–H взаимодействия.



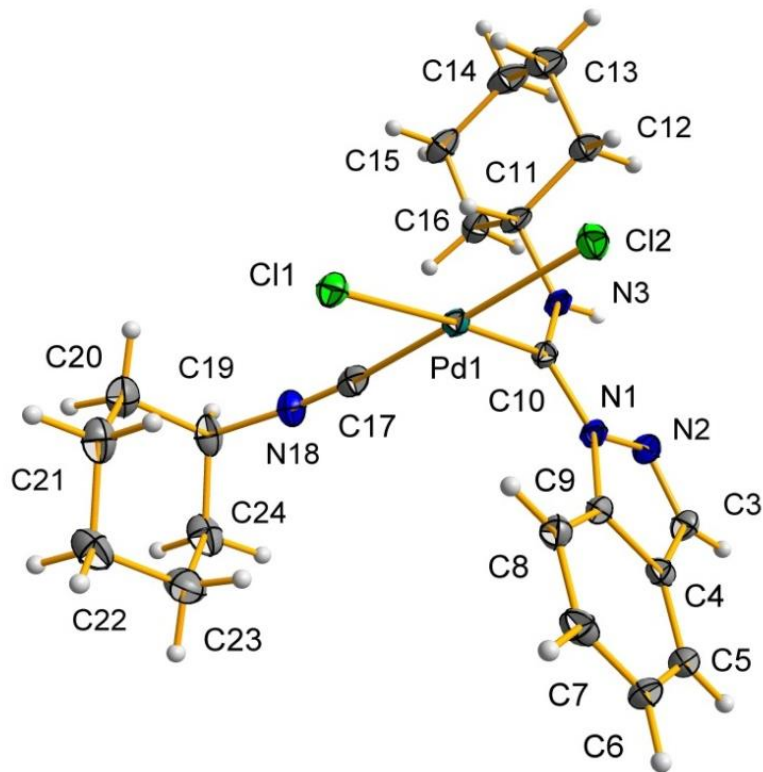
**Рисунок 5.3.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  соединения **60**• $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в  $\text{CDCl}_3$ .

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  соединений **60** и **61** сигнал атома углерода NCN группы находится при  $\delta_{\text{C}}$  181.5 и 181.3, соответственно (**Рисунок 5.3**). Такое положение сигнала атома углерода NCN группы в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  характерно для Pd-ADC (Pd–C<sub>карбен</sub>  $\delta_{\text{C}}$  160–224 м.д.) описанных в литературе [13, 24, 28, 40, 41] и синтезированных нами ранее (Главы 3 и 4).

В УФ спектре **60**, зарегистрированном в растворе в хлороформе, наблюдаются два максимума поглощения – при 309 нм и 320 нм. Соответствующие полосы поглощения свободного индазола находятся при 290 нм и 297 нм. Данный батохромный сдвиг в спектре поглощения свидетельствует о наличии сопряжения между карбеновым атомом углерода и  $\pi$ -системой индазольного кольца. Вероятно, уменьшение стабилизации при введении в индазол электронно-акцепторного заместителя является причиной, препятствующей получению аналогичных

комплексов в реакции с 3-хлориндазолом, 5-нитроиндазолом и 6-нитроиндазолом.

Для доказательства структуры соединения **60**•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> был также использован метод РСА (**Рисунок 5.4**). Отдельные длины связей и валентные углы приведены в экспериментальной части.



**Рисунок 5.4.** Структура комплекса **60** с нумерацией атомов.

Из данных РСА следует, что комплекс **60** имеет практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с *цис*-расположенными хлоридными лигандами, одним изоцианидным и одним карбеновым лигандами. В NCN фрагменте длины двух CN связей различны (N3–C10 1.291(4); N1–C10 1.365(4) Å). Длина связи N1–C10 ближе к длине простой связи CN (1.469(10) Å в аминах [3]), в то время как длина связи N3–C10 ближе к длине двойной связи CN (1.279(8) Å в имидах [3]).

Данные РСА (так же как и приведенные выше данные УФ спектроскопии) свидетельствуют о стабилизации карбенового атома углерода  $\pi$ -системой индазольного кольца. Длина связи C10–N1 заметно уменьшена по сравнению с обычной длиной простой связи C–N (1.365(4) Å вместо 1.469(10) Å в аминах [3]). Также наблюдается увеличение длин связей N1–C9 и N1–N2 по сравнению с аналогичными длинами связей в свободном индазоле [72] (N1–N2 1.392(4) для **60**, N1–N2 1.369(4) для **58**,  $\Delta L = 0.023$  Å; N1–C9 1.405(4) для **60**, N1–C9 1.354(4), для

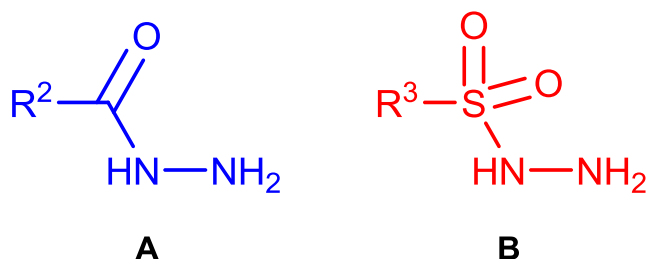
**58**,  $\Delta L = 0.051 \text{ \AA}$ ). В то же время связь между атомами N2 и C3 в комплексе **60** укорачивается по сравнению с индазолом (N2–C3 1.298(4) для **60**, N2–C3 1.322(4) для **58**,  $\Delta L = 0.024 \text{ \AA}$ ). Это говорит о перераспределении электронной плотности в индазольном фрагменте, частично выводящем из ароматической  $\pi$ -системы индазольного кольца неподеленную пару атома азота N1.

Таким образом, удалось синтезировать комплексы, содержащие аминокарбеновые лиганды, которые образуются за счет реакции сочетания между азаетороциклом, содержащим *NH*-центр пиррольного типа и одним изоцианидным лигандом в комплексе *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNCy)] (см. **Схема 5.1**). Данные соединения имеют структуру ариламинокарбеновых комплексов, при этом стабилизация карбена происходит за счет частичного разрушения ароматической системы гетероарильного фрагмента.

## 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРАЗИДОВ С ИЗОЦИАНИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)

В литературном обзоре отмечено, что присоединение гидразина и метил- и фенилзамещенных гидразинов к *бис*- и *тетраakis*(изоцианидным) комплексам палладия(II) приводит к дикарбеновым комплексам «чугаевского типа». В то же время при использовании фенилгидразина с сильными акцепторными заместителями в бензольном кольце (4-нитрофенилгидразин) реакция останавливается на стадии образования монокарбенового комплекса, который является эффективным катализатором реакций кросс-сочетания арилгалогенидов.

Эти данные послужили предпосылкой для поиска путей синтеза новых ациклических аминогидразинокрбеновых комплексов палладия. Анализ литературы показал, что для этого необходимо использование нуклеофилов, содержащих гидразиновый фрагмент с сильно различающимися по своей нуклеофильности атомами азота. В качестве таких нуклеофилов были выбраны гидразиды карбоновых (А) и сульфоновых (В) кислот (**Рисунок 6.1**). Они содержат три нуклеофильных центра: два атома азота, обладающих разной нуклеофильностью, и атом кислорода гидразидного фрагмента. Кроме того, карбеновый лиганд, образующийся за счет присоединения такого нуклеофила к координированным изоцианидам, потенциально способен к обратимой координации атомом кислорода к палладию с образованием 6-членного палладацикла. Получение подобных комплексов и их свойства до сих пор не были описаны в литературе.



**Рисунок 6.1.** Гидразиды карбоновых (А) и сульфокислот (В).

## 6.1 Палладийпромотируемое сочетание карбо- и сульфогидразидов с изоцианидами

Для решения поставленной задачи было изучено взаимодействие комплексов *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = Cy **1**, *t*-Bu **2**, Xyl **3**, 2-Cl-6-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **4**) с карбогидразидами R<sup>2</sup>CONHNH<sub>2</sub> (R<sup>2</sup> = Ph **62**, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **63**, 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **64**, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **65**, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **66**, 3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **67**, нафт-1-ил **68**, фур-2-ил **69**, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> **70**; Cy **71**, 1-(4-фторфенил)-5-оксопирролидин-3-ил **72**, (пирролидин-1-ил)C(O) **73**, 3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропан-1-ил **74** EtNHC(O) **75**) и сульфогидразидами R<sup>3</sup>SO<sub>2</sub>NHNH<sub>2</sub> [R<sup>3</sup> = Ph **76**, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> **77**]. Сочетание комплексов **1** и **2** с карбогидразидами **62–75** и комплексов **1–4** с сульфогидразидами **74** и **75** полностью протекает при кипячении в хлороформе в течение 4 часов (Схема 6.2). После соответствующей обработки единственными продуктами, выделенными из реакционной смеси с выходами 60–95%, были карбеновые комплексы *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(C(NHNHY)NHR<sup>1</sup>)(CNR<sup>1</sup>)] (Y = COR<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>) **78–105** (Таблица 6.1).

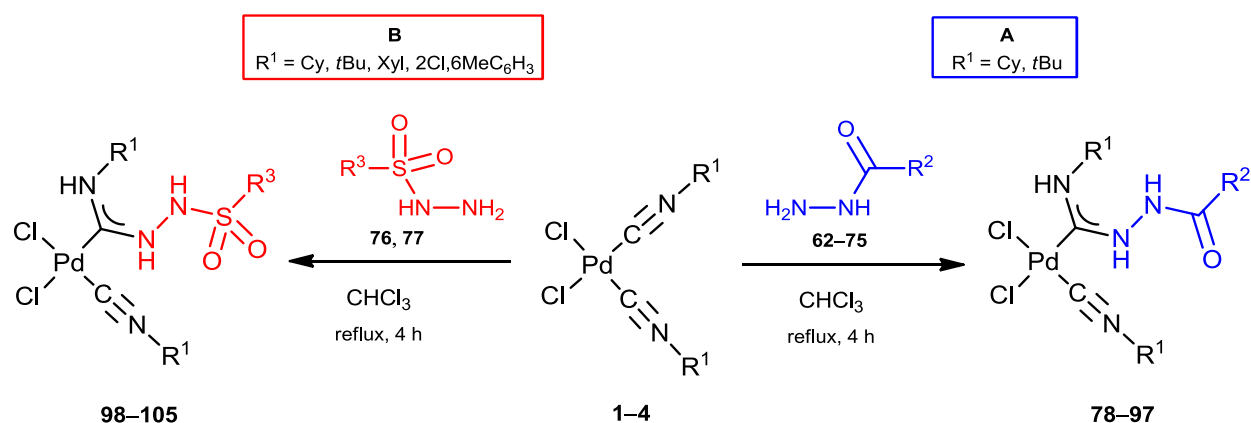


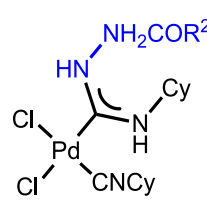
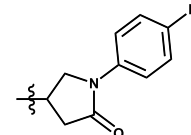
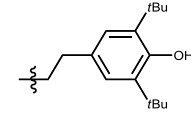
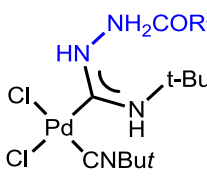
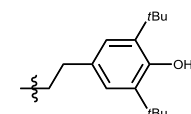
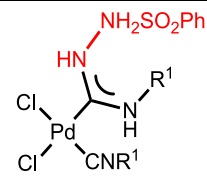
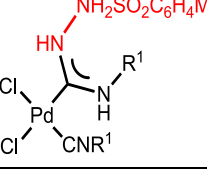
Схема 6.1. Взаимодействие между *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] и R<sup>2</sup>CONHNH<sub>2</sub> (A) или R<sup>3</sup>SO<sub>2</sub>NHNH<sub>2</sub> (B).

Как и для всех других используемых в работе нуклеофилов процесс присоединения гидразидов **62–77** к тройной связи C≡N изоцианидов является металлопромотируемым. Это следует из эксперимента, показавшего отсутствие взаимодействия между CNCy и **62** при кипячении их в растворе в хлороформе в течение суток.

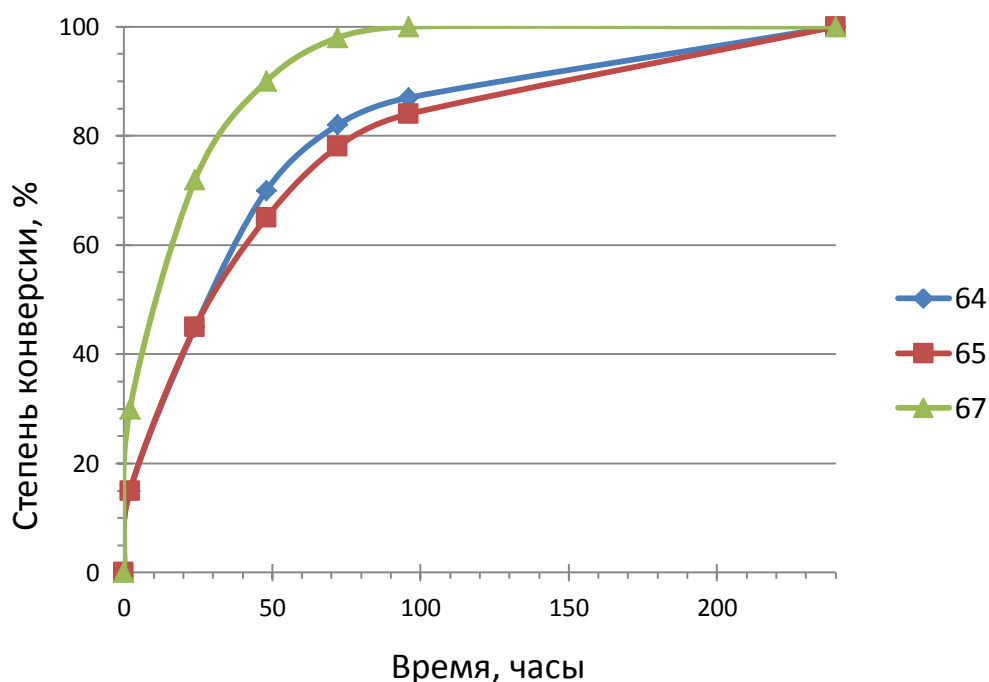
Проведение реакции возможно и при комнатной температуре, но в таком случае для ее завершения требуется гораздо больше времени. Мы изучили



**Таблица 6.1.** Синтезированные аминогидразиδοкарбеновые комплексы.

<b>A</b>	№	<b>R<sup>2</sup></b>	Выход, %	№	<b>R<sup>2</sup></b>	Выход, %
	<b>78</b>	Ph	82	<b>85</b>	фур-2-ил	93
	<b>79</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	<b>86</b>	Cy	80
	<b>80</b>	3-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	<b>87</b>	4-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	86
	<b>81</b>	4-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	<b>88</b>		81
	<b>82</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	<b>89</b>	(пирролидин-1-ил)C(O)	87
	<b>83</b>	3,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	84	<b>90</b>		86
	<b>84</b>	нафт-1-ил	80	<b>91</b>	EtNHC(O)	91
	<b>92</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	86	<b>95</b>	Cy	95
	<b>93</b>	3-(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84	<b>96</b>		96
	<b>94</b>	3,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	83	<b>97</b>	EtNHC(O)	90
<b>B</b>	№	<b>R<sup>1</sup></b>	Выход, %	№	<b>R<sup>1</sup></b>	Выход, %
	<b>98</b>	Cy	85	<b>102</b>	Xyl	60
	<b>100</b>	<i>t</i> -Bu	75	<b>104</b>	2-Cl-6-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	90
	<b>99</b>	Cy	86	<b>103</b>	Xyl	84
	<b>101</b>	<i>t</i> -Bu	91	<b>105</b>	2-Cl-6-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	88

зависимость конверсии карбогидразидов **64**, **65** и **67** от времени в реакции с комплексом **1** при комнатной температуре (**Рисунок 6.2**) и обнаружили, что для всех выбранных карбогидразидов реакция количественно протекает при температуре 20 °С за несколько дней (по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н). Также из полученных данных видно, что в реакции нуклеофильного присоединения к координированным изоцианидам карбогидразид, содержащий донорные заместители (3,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **67**) более реакционноспособен, чем карбогидразиды, содержащие акцепторные заместители (R<sup>2</sup> = 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- **64**, R<sup>2</sup> = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- **65**).



**Рисунок 6.2.** Зависимость конверсии карбогидразидов **64**, **65**, **67** при сочетании с комплексом **1** от времени.

Реакция между эквимольными количествами бис(изоцианидных) комплексов хлорида палладия(II), содержащих ароматический изоцианидный лиганд (**3**, **4**), и карбогидразидами  $R^2CONHNH_2$  (**62–75**) приводит к смеси продуктов, строение которых однозначно определить не удалось. На основании спектральных данных можно говорить о протекании реакции присоединения с образованием монокарбенового продукта (ИК-спектр – появление интенсивной полосы поглощения связей  $C=N$ , спектр ЯМР  $^{13}C$  – появление высокочастотного сигнала  $\approx 180$  м.д.). Однако сложный набор сигналов в спектрах ЯМР и несовпадение результатов элементного анализа с расчетными данными не позволяют сделать достоверное заключение о структуре. В то же время взаимодействие между эквимольными количествами комплексов **3** и **4** и сульфогидразидов **76**, **77** приводит к продуктам присоединения **98–105** ожидаемого строения.

*Идентификация полученных соединений.* Полученные соединения **78–105** охарактеризованы с помощью элементного анализа (С, Н, N), масс-спектрометрии (ЭСМС), ИК-спектроскопии и 1D ( $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ) и 2D ( $^1H, ^1H$ -COSY,  $^1H, ^{13}C$ -HMQC/ $^1H, ^{13}C$ -HSQC,  $^1H, ^{13}C$ -HMBC) спектроскопии ЯМР. Структура 4-х из них (**80**, **95**, **98** и **104**) дополнительно подтверждена методом PCA.

Данные С, Н, N элементного анализа соединений **78–105** показывают хорошее

соответствие расчетными значениями. В ЭСМС<sup>+</sup> наблюдаются пики квазимолекулярных ионов  $[M + H]^+$  и/или пики, соответствующие продуктам фрагментации с отщеплением хлора, такие как  $[M - Cl]^+$  и  $[M - 2Cl - H]^+$ . В ЭСМС<sup>-</sup> в ряде случаев зафиксированы пики ионов  $[M - H]^-$ . Все пики имеют характерное изотопное распределение, подтверждающее количество атомов палладия и хлора в наблюдаемых ионах.

В ИК-спектрах аминокарбеновых комплексов **78–105** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения валентного колебания  $\nu(C\equiv N)$ , расположенная в диапазоне между 2235 и 2225  $cm^{-1}$ , что соответствует наличию только одного изоцианидного фрагмента в этих соединениях. Кроме того, в ИК-спектрах синтезированных веществ наблюдаются две уширенные полосы валентных колебаний связей  $\nu(Pd-Cl)$ , частота колебаний которых расположена в ближней ИК-области в диапазоне 336–274  $cm^{-1}$ , что согласуется с *цис*-расположением хлоридных лигандов и показывает, что исходная геометрия плоскоквадратного комплекса сохраняется в ходе реакции [12, 25, 47-49, 55, 73]. Полосы колебаний  $\nu(N-H)$  расположены в диапазоне 3256–3210  $cm^{-1}$ , в то время как максимум поглощения очень интенсивных полос валентных колебаний связей  $\nu(C=N)$  в этих фрагментах расположен между 1593 и 1562  $cm^{-1}$ . Это полностью соответствует известным из литературы данным о положении подобных полос поглощения в спектрах Pd-ADC [23, 28, 40, 43, 46]. Таким образом, предполагаемая карбеновая структура комплексов **78–105** полностью согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Аналогичный вывод о строении образующегося комплекса следует и из анализа данных спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H карбеновых комплексов **78–105** наблюдается уширенный дублетный (для R<sup>1</sup> = Cy) или синглетный (для R<sup>1</sup> = *t*-Bu, Xyl, 2-Cl-6Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) сигнал в диапазоне  $\delta$  от 7.5 до 9.0 м.д., соответствующий протону Pd-C<sub>карбен</sub>=NHR<sup>1</sup>. Также в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют два уширенных сигнала в области  $\delta$  8.5–11.0 м.д., соответствующих протонам Pd-C<sub>карбен</sub>NHNHX. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **78–105** атомы углерода групп NCN резонируют при 175–185 м.д. Такое положение сигнала характеризует атом как карбеновый и схоже со значениями химических сдвигов такого типа атомов в комплексах, описанных в главе 3 (173–188 м.д.). С использованием корреляционных экспериментов, показывающих дальние взаимодействия (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-НМВС), описываемые

константами  $^2J_{\text{H,C}}$  и  $^3J_{\text{H,C}}$  удалось однозначно отнести сигналы карбенового атома углерода, образованного фрагмента NCN и атома углерода группы NCO карбогидразидного фрагмента. Также на основании совокупности данных корреляционных спектров ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC/ $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC и  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) были однозначно отнесены сигналы N–H протонов гидразидного фрагмента: протон Pd–C<sub>карбен</sub>-NHNHY резонирует при более высоких частотах, чем протон Pd–C<sub>карбен</sub>-NHNHY.

Для окончательного доказательства структуры синтезированных карбеновых комплексов выборочно был использован метод РСА, позволивший проверить и подтвердить заключение о строении этих соединений (Рисунки 6.3 и 6.4). Значения некоторых длин связей и валентных углов в комплексах **95**, **98** и **104** приведены в экспериментальной части. Невысокое качество кристалла **80** не позволило провести анализ длин связей и углов, но подтвердило структуру комплекса.

Все комплексы имеют практически неискаженное плоскоквадратное строение металлоцентра с *цис*-расположенными хлоридными лигандами. Значения длин обеих связей CN в фрагменте NCN близки по величине и находятся в диапазоне между длиной простой связи C–N (1.469(10) Å в аминах [3]) и двойной связи C=N (1.279(8) Å в иминах [3]). Все прочие длины связей в соединениях **95**, **98** и **104** находятся в стандартном диапазоне для связей этого типа и согласуются со значениями для межатомных расстояний в аналогичных Pd(II) изоцианидных и карбеновых комплексах [28, 43, 46, 50–52, 58, 59].

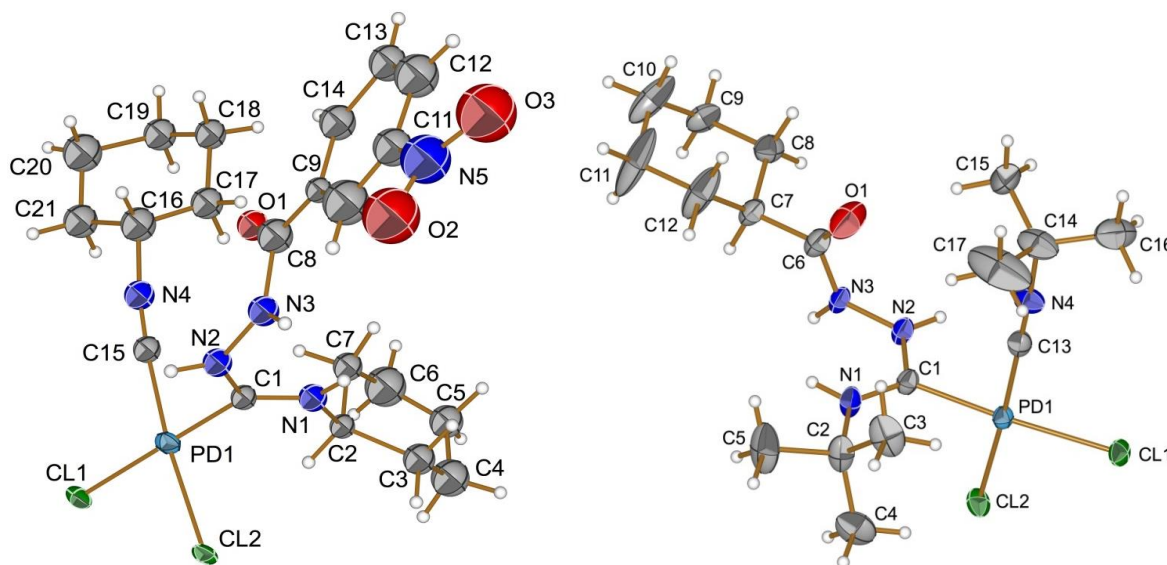


Рисунок 6.3. Структура комплексов **80** (слева) и **95** (справа) с нумерацией атомов.

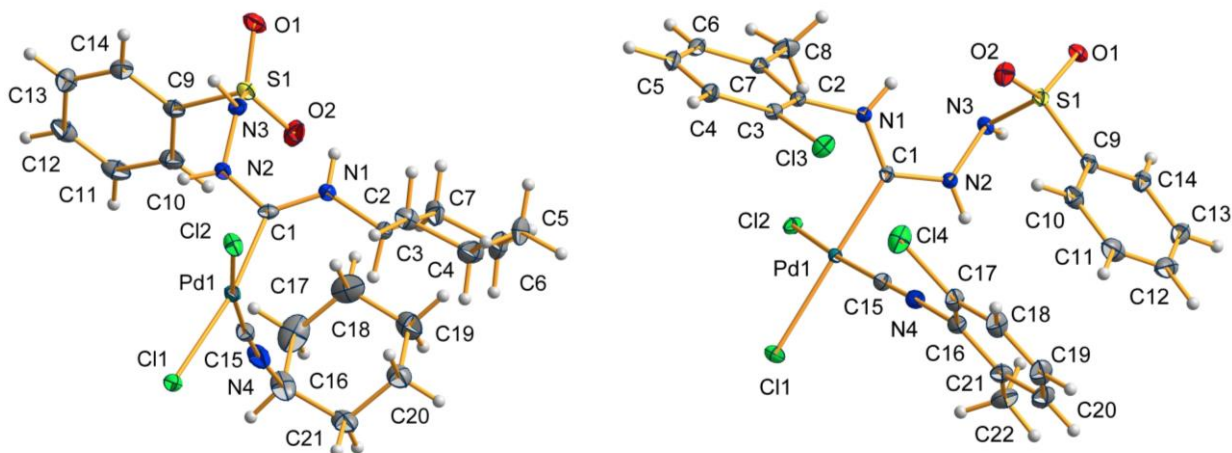


Рисунок 6.4. Структура комплексов **98** (слева) и **104** (справа) с нумерацией атомов

## 6.2 Изучение реакций лигандного обмена в гидразидаминокарбеновых комплексах

Мы изучили возможность обмена лигандов в полученных гидразидаминокарбеновых комплексах на примере реакции с анионным (гексафторфосфат) и нейтральным ( $PPh_3$ ) лигандами. При добавлении к раствору карбенового комплекса **80** в ацетонитриле раствора гексафторфосфата калия при комнатной температуре количественно протекает обмен одного из хлоридных лигандов с образованием катионного комплекса, который в условиях реакции существует в циклическом виде (**106**, Схема 6.3). Это свидетельствует о том, что при определенных условиях комплексы **78–97** потенциально способны к внутримолекулярной циклизации с образованием производных, содержащих шестичленный *C,O*-хелатный лиганд.

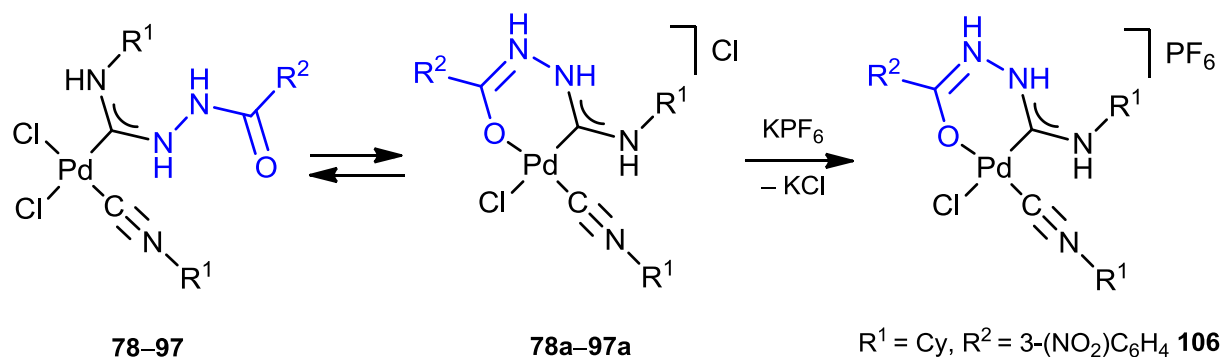


Схема 6.3. Внутримолекулярная циклизация аминогидразидакарбеновых комплексов.

Полученный комплекс **106** стабилен на воздухе и был выделен и охарактеризован с помощью элементного анализа (С, Н, N), ЭСМС, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

В ИК-спектре *C,O*-хелатного продукта **106** по сравнению с исходным комплексом **80** наблюдаются небольшие смещения максимумов поглощения полос валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  (с  $2235$  до  $2230\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Pd}-\text{C}_{\text{карбен}}$  (с  $1582$  до  $1580\text{ см}^{-1}$ ) и появление полосы поглощения валентных колебаний циклического фрагмента около  $110\text{ см}^{-1}$  – наиболее интенсивной полосы в спектре. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **106** наблюдается сильное уширение и уменьшение химического сдвига на  $10$  м.д. сигнала карбенового атома углерода, а также изменение положения сигналов других атомов углерода (карбогидразидный атом углерода –  $\Delta\delta_{\text{C}} \approx 5$  м.д., изоцианидный –  $\Delta\delta_{\text{C}} \approx -5$  м.д.) (по сравнению со спектром нециклического соединения **80**). На основании спектральных данных можно сделать предположение о перераспределении электронной плотности в молекуле и об увеличении электронной плотности на атоме палладия.

На примере комплекса **80** показано, что взаимодействие комплексов **78–97** с трифенилфосфином приводит к замещению хлоридного лиганда и образованию катионного комплекса  $[\text{PdCl}\{\underline{\text{C}}(\text{NHNHCOR}^2)\text{NHCy}\}(\text{PPh}_3)(\text{CNCy})]\text{Cl}$  ( $\text{R}^2 = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  **107**) (Схема 6.4). При этом происходит замещение наиболее лабильного лиганда – атома хлора, расположенного напротив изоцианидного фрагмента, обладающего наибольшим *транс*-эффектом.

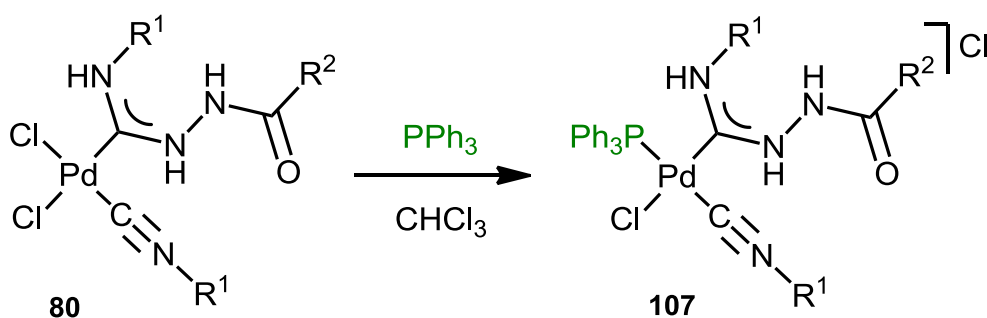
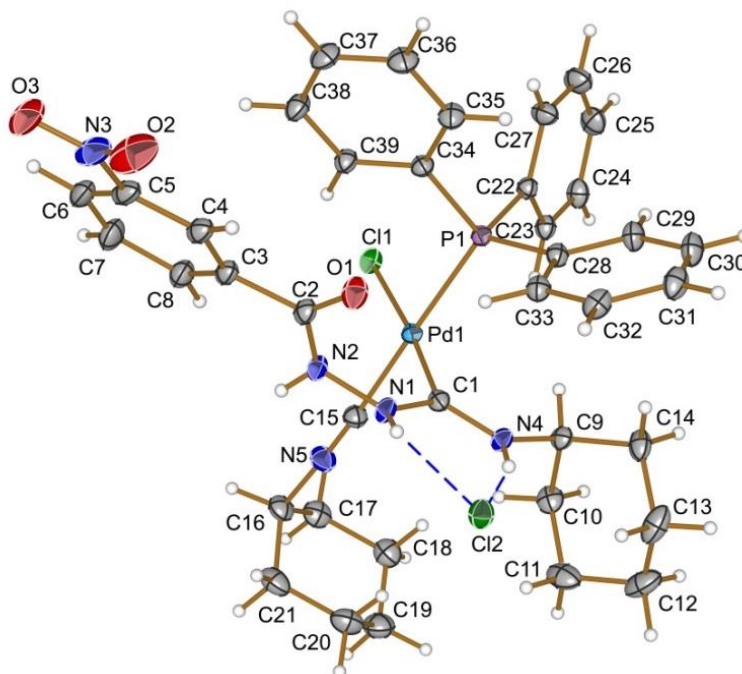


Схема 6.4. Взаимодействие комплекса **80** с  $\text{PPh}_3$ .

Полученный комплекс **107** стабилен на воздухе и был выделен и охарактеризован с помощью ЭСМС и ИК-спектроскопии. Также структура продукта **107** подтверждена методом РСА.

В ИК-спектре продукта **107** по сравнению со спектром исходного комплекса **80** наблюдается небольшое смещение максимума поглощения полосы валентного колебания связи  $C\equiv N$  (с  $2235\text{ см}^{-1}$  в **80** до  $2227\text{ см}^{-1}$  в **107**), связанное с более сильным  $\sigma$ -донорным эффектом фосфинового лиганда по сравнению с хлоридным.



**Рисунок 6.7.** Структура комплекса **107** с нумерацией атомов.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов **107** (**Рисунок 6.7**) отображает наличие двух независимых ионных частей. Комплекс имеет практически идеальное плоскоквадратное строение металлоцентра. Связь Pd–P длину имеет характерную для фосфиновых комплексов Pd(II) [74]. Данные РСА свидетельствуют о большей длине связи между атомом палладия и атомом углерода изоцианидного лиганда (Pd1–C15  $2.0198(14)\text{ \AA}$ ), чем в комплексах **95**, **98** и **104** ( $1.9308(18)$ ,  $1.9261(9)$ ,  $1.942(4)\text{ \AA}$ , соответственно).

### 6.3 Исследование физико-химических свойств и стабильности гидразидаминокарбеновых комплексов

Все комплексы **78–105** стабильны на воздухе в твердом состоянии в диапазоне температур  $20\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, для ряда соединений (**78**, **82**, **85**, **89–96**) был сделан термогравиметрический анализ, показавший, что разложение исследованных соединений начинается в температурном интервале  $145\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  и приводит к  $\text{PdCl}_2$ .

Растворимость в воде комплексов **78–97**, содержащих карбогидразидный фрагмент, составляет 0.015–0.02 ммоль/л, а комплексов с сульфогидразидным фрагментом **98–105** – примерно 0.01 ммоль/л. Кроме того, комплексы **78–105** были выделены в неизменном виде из их водных растворов после 24 часовой экспозиции при комнатной температуре (контроль методом ЯМР  $^1\text{H}$ ). Этот эксперимент доказывает гидролитическую стабильность соединений **78–105**.

Для исследования внутримолекулярных взаимодействий в комплексах **78–106** и определения их состояния в растворе были измерены соответствующие эквивалентные ( $\kappa$ ) и молярные ( $A_M = \kappa/C$ ) электропроводности. Растворы комплексов **78–105** в метаноле ( $C = 1 \times 10^{-3}$  М) обладают хорошей электропроводностью ( $A_M = 31\text{--}48 \text{ } \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$ ), что свидетельствует о нахождении **78–105** в ионной форме в растворе в выбранном растворителе. В то же время значения молярной электропроводности ниже, чем характерные значения для электролитов типа  $[\text{A}][\text{Q}]$  в метаноле ( $A_M = 80\text{--}115 \text{ } \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$  [60]). Эти данные указывают на существование комплексов **78–105** в растворе в двух формах: в виде катионных комплексов **78a–105a**, и незаряженных структур **78–105**. Значение  $A_M$  раствора комплекса **106** в метаноле ( $C = 1 \times 10^{-3}$  М) попадает в диапазон характеристичных значений для электролитов типа  $[\text{A}][\text{Q}]$  в этом растворителе (измеренные значения:  $A_M = 83 \text{ } \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$ , диапазон типичных значений  $80\text{--}115 \text{ } \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$  [60]). Это свидетельствует о том, что смена хлоридного аниона на пентафторфосфатный приводит к полному сдвигу равновесия в растворе комплекса **80** в сторону образования комплекса **106** с *C,O*-хелатным аминокризидакарбеновым лигандом.

Сочетание изоцианидных комплексов палладия(II) с гидразидами карбоновых и сульфоновых кислот приводит к аминокризидакарбеновым комплексам с хорошими препаративными выходами (60–96%). Продукты реакции обладают некоторой растворимостью в воде (0.015–0.02 ммоль/л), гидролитической стабильностью и устойчивостью к действию кислорода воздуха. Помимо этого, данные частицы устойчивы в протонных растворителях в присутствии оснований, что позволяет предполагать возможность использования их в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания в удобных с практической точки зрения условиях (в спиртах или в воде без дегазации).



## 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ СУЗУКИ И СОНОГАШИРЫ В СПИРТОВОЙ И ВОДНОЙ СРЕДАХ

Известно [61, 75], что основными достоинствами катализаторов реакций кросс-сочетания на основе Pd-ADC является возможность проведения реакций в широком круге растворителей, в том числе протонных, и в присутствии кислорода воздуха. Мы проверили каталитическую активность синтезированных гидразидоаминокарбеновых комплексов **78–105** в реакции Сузуки в спиртовой и водной средах и в реакции Соногаширы в спиртовой среде.

### 7.1 Исследование каталитической активности в реакции Сузуки в спиртовой среде

В качестве модельных соединений мы использовали фенилборную кислоту и 4-броманизол (1-бром-4-метоксибензол) как наименее реакционноспособный из *para*-замещенных бромариллов (Схема 7.1). Полученные результаты приведены в Таблице 7.1:

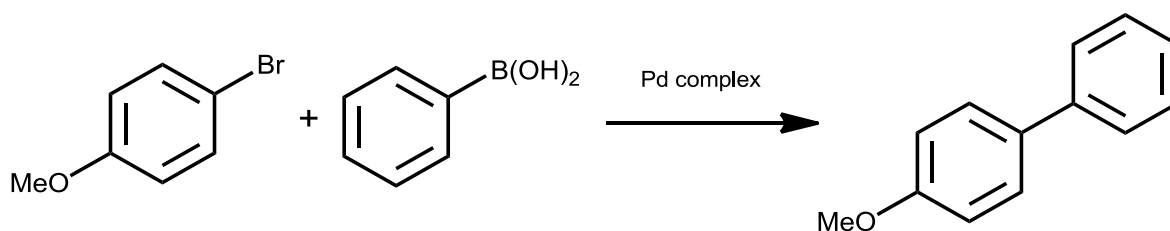


Схема 7.1. Модельная система для реакции Сузуки.

Из полученных данных видно, что все гидразидоаминокарбеновые комплексы **78–105** могут быть использованы в качестве катализаторов реакции Сузуки в аэробных условиях. Эффективность представленных катализаторов весьма высока (максимальный TON =  $6.1 \cdot 10^4$ ). Структура заместителя при гидразидном фрагменте практически не влияет на каталитические свойства.

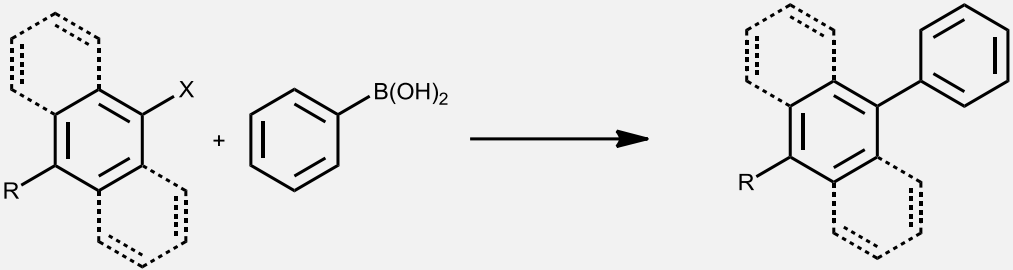
**Таблица 7.1.** Каталитическая активность комплексов **78–105**

в реакции Сузуки в спиртовой среде

Комп- лекс	Выход при выбранной загрузке катализатора, % (в скобках – величина TON)		Комп- лекс	Выход при выбранной загрузке катализатора, % (в скобках – величина TON)	
	0.01 моль%	0.001 моль%		0.01 моль%	0.001 моль%
–	<3	<3	<b>92</b>	93 (9.3×10 <sup>3</sup> )	39 (3.9×10 <sup>4</sup> )
<b>78</b>	93 (9.3×10 <sup>3</sup> )	37 (3.7×10 <sup>4</sup> )	<b>93</b>	89 (8.9×10 <sup>3</sup> )	40 (4.0×10 <sup>4</sup> )
<b>79</b>	95 (9.5×10 <sup>3</sup> )	42 (4.2×10 <sup>4</sup> )	<b>94</b>	92 (9.2×10 <sup>3</sup> )	46 (4.6×10 <sup>4</sup> )
<b>80</b>	88 (8.8×10 <sup>3</sup> )	30 (3.0×10 <sup>4</sup> )	<b>95</b>	83 (8.3×10 <sup>3</sup> )	42 (4.2×10 <sup>4</sup> )
<b>81</b>	84 (8.4×10 <sup>3</sup> )	42 (4.2×10 <sup>4</sup> )	<b>96</b>	94 (9.1×10 <sup>3</sup> )	38 (3.6×10 <sup>4</sup> )
<b>82</b>	89 (8.9×10 <sup>3</sup> )	30 (3.0×10 <sup>4</sup> )	<b>97</b>	84 (8.9×10 <sup>3</sup> )	32 (4.0×10 <sup>4</sup> )
<b>83</b>	96 (9.6×10 <sup>3</sup> )	47 (4.7×10 <sup>4</sup> )	<b>98</b>	91 (9.1×10 <sup>3</sup> )	43 (4.3×10 <sup>4</sup> )
<b>84</b>	95 (9.5×10 <sup>3</sup> )	45 (4.5×10 <sup>4</sup> )	<b>99</b>	94 (9.4×10 <sup>3</sup> )	54 (4.8×10 <sup>4</sup> )
<b>85</b>	92 (9.3×10 <sup>3</sup> )	37 (3.7×10 <sup>4</sup> )	<b>100</b>	91 (9.1×10 <sup>3</sup> )	61 (6.1×10 <sup>4</sup> )
<b>86</b>	91 (9.1×10 <sup>3</sup> )	35 (3.5×10 <sup>4</sup> )	<b>101</b>	96 (9.4×10 <sup>3</sup> )	48 (4.8×10 <sup>4</sup> )
<b>87</b>	82 (8.2×10 <sup>3</sup> )	29 (2.9×10 <sup>4</sup> )	<b>102</b>	94 (9.4×10 <sup>3</sup> )	55 (4.8×10 <sup>4</sup> )
<b>88</b>	91 (9.1×10 <sup>3</sup> )	36 (3.6×10 <sup>4</sup> )	<b>103</b>	91 (9.4×10 <sup>3</sup> )	43 (4.8×10 <sup>4</sup> )
<b>89</b>	93 (9.3×10 <sup>3</sup> )	38 (3.8×10 <sup>4</sup> )	<b>104</b>	88 (8.8×10 <sup>3</sup> )	37 (3.7×10 <sup>4</sup> )
<b>80</b>	91 (9.1×10 <sup>3</sup> )	30 (3.0×10 <sup>4</sup> )	<b>105</b>	92 (9.4×10 <sup>3</sup> )	43 (4.8×10 <sup>4</sup> )
<b>91</b>	84 (8.9×10 <sup>3</sup> )	30 (4.0×10 <sup>4</sup> )			

Для наиболее активных катализаторов мы проверили границы применимости каталитической системы для синтеза различных биариллов (Таблица 7.2). Обнаружено, что как пространственно незатрудненные, так и пространственно затрудненные арилбромиды и арилиодиды успешно трансформируются в соответствующие биариллы. Кроме того, показано, что в реакцию вступают арилбромиды содержащие как донорные и так и акцепторные заместители. К сожалению, арилхлориды неактивны в данной системе даже при высокой загрузке катализатора (до 1 мол%).

**Таблица 7.2.** Реакция Сузуки с различными субстратами в спиртовой среде

					
Комп-лекс	Выход при выбранной загрузке катализатора, % (в скобках – величина TON)		Комп-лекс	Выход при выбранной загрузке катализатора, % (в скобках – величина TON)	
	0.01 моль%	0.001 моль%		0.01 моль%	0.001 моль%
	R = CH <sub>3</sub> , X = Br		R = OCH <sub>3</sub> , X = I		
<b>83</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	60 (6.0×10 <sup>4</sup> )	<b>83</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	91 (9.1×10 <sup>4</sup> )
<b>94</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	65 (6.5×10 <sup>4</sup> )	<b>94</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	93 (9.3×10 <sup>4</sup> )
<b>100</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	62 (6.2×10 <sup>4</sup> )	<b>100</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	93 (9.3×10 <sup>4</sup> )
	9-бромантрацен		R = OCH <sub>3</sub> , X = Cl		
<b>83</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	82 (8.2×10 <sup>4</sup> )	<b>83</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	91 (9.1×10 <sup>4</sup> )
<b>94</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	84 (8.4×10 <sup>4</sup> )	<b>94</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	93 (9.3×10 <sup>4</sup> )
<b>100</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	82 (8.2×10 <sup>4</sup> )	<b>100</b>	98 (9.8×10 <sup>3</sup> )	93 (9.3×10 <sup>4</sup> )
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1.5×10 <sup>-4</sup> моль, 1.5 экв.), субстрат (1.0×10 <sup>-4</sup> моль, 1 экв.), фенолбояная кислота (1.2×10 <sup>-4</sup> моль, 1.2 экв.); катализатор (1×10 <sup>-8</sup> – 1×10 <sup>-9</sup> моль); EtOH (1 мл)					

## 7.2. Исследование каталитической активности в реакции Сузуки в водной среде

Возможность использования воды в качестве растворителя для органических реакций вызывает особый интерес, так как она считается экологически нейтральным растворителем [76]. Кроме того, избирательная функционализация больших биомолекул (например, пептидов или белков) через реакции кросс-сочетания – один из новейших подходов в биоинженерии – возможна только в водной среде, поскольку ее использование позволяет избежать денатурации, происходящей в органических растворителях [77, 78].

Несмотря на то, что каталитические системы на основе соединений палладия для реакции Сузуки в водной среде известны более 20 лет [79-81],

эффективность используемых систем остается низкой. Реакции обычно проводят при высокой загрузке катализатора (до 2 мол%) [82-84] и/или требуется применение водорастворимых лигандов, синтез которых сложен (например, соответствующих N-гетерциклических карбенов [82]). В литературе нет примеров использования Pd-ADC в качестве катализаторов для проведения реакции Сузуки в воде. Поэтому, была исследована применимость для этого комплексов **78–105**. Это представилось возможным поскольку комплексы **78–105** умеренно растворимы в воде и стабильны в ней. Мы проверили эту возможность на примере модельной реакции (**Схема 7.1**) и комплекса **78**. Действительно, замена этанола на воду в качестве растворителя приводит к образованию биарила.

Известно, что эффективность катализатора в реакции Сузуки во многом зависит от применяемого основания. Поэтому с целью оптимизации основания, было протестировано несколько различных соединений. Полученные результаты приведены в **Таблице 7.3**.

**Таблица 7.3.** Подбор оптимального основания для проведения реакции Сузуки в водной среде

Основание	Выход (TON), %
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	83 (8.3×10 <sup>3</sup> )
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 (8.5×10 <sup>3</sup> )
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80 (8.0×10 <sup>3</sup> )
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	46 (4.6×10 <sup>3</sup> )
Et <sub>3</sub> N	10 (1.0×10 <sup>3</sup> )

Основание (1.5×10<sup>-4</sup> моль, 1.5 экв.), 4-броманизол (1.0×10<sup>-4</sup> моль, 1 экв), фенилборная кислота (1.2×10<sup>-4</sup> моль, 1.2 экв.); катализатор (**78**, 1×10<sup>-8</sup> моль); H<sub>2</sub>O (1 мл).

Из данных, представленных в **Таблице 7.3**, видно, что карбонаты щелочных металлов являются лучшими основаниями (выходы 80–87%), фосфат калия работает хуже (46%), и самым неудачным из протестированных соединений оказался триэтиламин (выход 10%). Карбонат калия, показавший наибольший выход биарила, был выбран нами в качестве основания в дальнейших исследованиях. Также реакция Сузуки в водной среде была проведена при различных температурах, данные представлены в **Таблице 7.4**.

**Таблица 7.4.** Подбор оптимальных температурных условий для проведения реакции Сузуки в водной среде

Температура, °С	Выход (TON), %
25	7 ( $0.7 \times 10^3$ )
60	51 ( $6.1 \times 10^3$ )
80	83 ( $8.3 \times 10^3$ )
100	83 ( $8.3 \times 10^3$ )

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 1.5 экв.), 4-броманизол ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1 экв.), фенилборная кислота ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.); катализатор (**78**,  $1 \times 10^{-8}$  моль); H<sub>2</sub>O (1 мл).

Из данных, приведенных в **Таблице 7.4**, видно, что оптимальная температура для проведения реакции Сузуки в водной среде составляет 80 °С. Увеличение температуры до 100 °С не приводит к увеличению выхода биарила, в то время как уменьшение температуры до 60 °С снижает выход продукта на 36%.

Все полученные соединения были протестированы в качестве катализаторов реакции Сузуки в подобранных условиях (**Таблица 7.5**).

**Таблица 7.5.** Каталитическая активность комплексов **78–105** в реакции Сузуки в водной среде

Комплекс	Выход, % (в скобках – величина TON)	Комплекс	Выход, % (в скобках – величина TON)
–	< 3	<b>92</b>	90 ( $9.0 \times 10^3$ )
<b>78</b>	87 ( $8.7 \times 10^3$ )	<b>93</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )
<b>79</b>	90 ( $9.0 \times 10^3$ )	<b>94</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ )
<b>80</b>	85 ( $8.5 \times 10^3$ )	<b>95</b>	80 ( $8.0 \times 10^3$ )
<b>81</b>	81 ( $8.1 \times 10^3$ )	<b>96</b>	77 ( $7.7 \times 10^3$ )
<b>82</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )	<b>97</b>	70 ( $7.0 \times 10^3$ )
<b>83</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ )	<b>98</b>	88 ( $8.8 \times 10^3$ )
<b>84</b>	80 ( $8.0 \times 10^3$ )	<b>99</b>	90 ( $9.0 \times 10^3$ )
<b>85</b>	88 ( $8.8 \times 10^3$ )	<b>100</b>	93 ( $9.3 \times 10^3$ )
<b>86</b>	87 ( $8.7 \times 10^3$ )	<b>101</b>	89 ( $8.9 \times 10^3$ )

<b>87</b>	77 ( $7.7 \times 10^3$ )	<b>102</b>	85 ( $8.5 \times 10^3$ )
<b>88</b>	79 ( $7.9 \times 10^3$ )	<b>103</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )
<b>89</b>	84 ( $8.4 \times 10^3$ )	<b>104</b>	85 ( $8.5 \times 10^3$ )
<b>80</b>	79 ( $7.9 \times 10^3$ )	<b>105</b>	90 ( $9.0 \times 10^3$ )
<b>91</b>	67 ( $6.7 \times 10^3$ )		

$K_2CO_3$  ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 1.5 экв.), 4-броманизол ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1 экв.), фенилборная кислота ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.); катализатор ( $1 \times 10^{-8}$  моль);  $H_2O$  (1 мл).

В указанных условиях, все комплексы **79–105** показали достаточно высокую каталитическую активность (67–93%). Комплексы **83**, **94** и **100** оказались наиболее активными в серии. На их примере было оценено влияние количества катализатора и обнаружено, что при уменьшении загрузки катализатора в 10 раз наблюдается падение выхода продукта примерно на 45% (Таблица 7.6). Поэтому, для дальнейших исследований была выбрана загрузка катализатора в 0.01 моль%.

**Таблица 7.6.** Каталитическая эффективность комплексов **83**, **94** и **100** в водной среде.

Reaction scheme: 4-bromoanisole + phenylboronic acid  $\xrightarrow{\text{Pd complex}}$  4-phenylanisole

№ эксперимента	Комплекс	Выход при выбранной загрузке катализатора, % (в скобках – величина TON)	
		0.01 моль%	0.001 моль%
1–2	<b>83</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ )	41 ( $4.1 \times 10^4$ )
3–4	<b>94</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ )	46 ( $4.6 \times 10^4$ )
5–6	<b>100</b>	93 ( $9.3 \times 10^3$ )	47 ( $4.7 \times 10^4$ )

$K_2CO_3$  ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 1.5 экв.), 4-броманизол ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль 1 экв.), фенилборная кислота ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.); катализатор ( $1 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-9}$  моль);  $H_2O$  (1 мл).

Нами была исследована применимость данной системы к различным субстратам (Таблица 7.7). Обнаружено, что как пространственно незатрудненные, так и пространственно затрудненные арилбромиды и арилиодиды успешно трансформируются в соответствующие биарилы в водной среде. В реакцию вступают арилбромиды содержащие и донорные, и акцепторные заместители. Арилхлориды оказались неактивны в данной системе даже при высокой загрузке катализатора (до 1 мол%), как и при проведении реакции в этаноле.

Таблица 7.7. Применимость каталитической системы.

$R^3-X$ + $R^4-B(OH)_2$		$\xrightarrow{[cat]}$			$R^3-R^4$
$R^4$	$R^3X$	Выход, при выбранном катализаторе, %			
		83	94	100	
Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	96 (89)	94	93	
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	91 (88)	91	93	
	4-NCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (96)	>99	>99	
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (95)	>99	>99	
	3-(HO <sub>2</sub> C)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	>99 (96)	>99	>99	
	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	91 (89)	91	93	
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	84 (81)	86	87	
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	<5	<5	<5	
2- <i>t</i> BuOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	78 (62)	68	62	
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	92 (78)	89	85	
	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	<5	<5	<5	
2,6-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	92 (82)	90	86	
	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sup>c</sup>	99 (92)	91	97	
3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	83 (78)	84	82	
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>b</sup>	82 (78)	81	78	

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5×10<sup>-4</sup> моль, 1.5 экв.), субстрат (1.0×10<sup>-4</sup> моль 1 экв), фенолборная кислота (1.2×10<sup>-4</sup> моль, 1.2 экв.); катализатор (23, 32, 35, 1×10<sup>-8</sup> моль); H<sub>2</sub>O (1 мл), 2 часа.

Мы сравнили полученные результаты с литературными примерами проведения реакции Сузуки в водной среде (**Таблица 7.8**). Анализ результатов показывает, что предлагаемая в данной работе система, основанная на использовании комплексов **78–105**, является наиболее эффективной.

**Таблица 7.8.** Сравнение данной системы с известными системами для катализа реакции Сузуки в водной среде.

Авторы системы	Катализатор	Загрузка катализатора, моль% (макс. TON)
Данная система	<b>83</b>	0.001–0.01 ( $4.7 \times 10^4$ )
Касальнюво и др. [79]	$[\text{Pd}(\text{PPh}_2)(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M})_3]$ (M = Na, K)	10–20 (7.8)
Вэй и др. [84]	Pd(EDTA)-ионная жидкость	1 ( $9.9 \times 10^1$ )
Мозли и др. [83]	$[\text{PdCl}_2(\text{dbpf})]$	1 ( $1.0 \times 10^2$ )
Годой и др. [82]	$[\text{Pd-NHC-SO}_3^-](\text{K}^+)$	1 ( $8.8 \times 10^1$ )

### 73. Исследование каталитической активности в реакции Соногаширы в спиртовой среде

Среди Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания важное место занимает реакция Соногаширы – кросс-сочетание терминальных ацетиленов и галогенаренов, в классическом варианте катализируемая соединениями двух металлов – палладия и меди. Однако использование такой системы негативно сказывается на селективности реакции из-за образования побочного продукта гомо-сочетания – бутадиина [61, 75]. Поэтому разработка эффективных каталитических систем, позволяющих проводить Pd-катализируемое кросс-сочетание галогенаренов и терминальных ацетиленов без использования медного сокатализатора (т.н. «безмедную» реакцию Соногаширы), является актуальной задачей в металлокомплексном катализе.

Высокая активность синтезированных нами гидразидных комплексов Pd(II) в катализе кросс-сочетания Сузуки в спиртовой среде и их стабильность в



присутствии кислорода воздуха позволяли предположить возможность применения для катализа «безмедной» реакции Соногаширы. Мы проверили эту возможность, используя в качестве модельных соединений фенилацетилен и 4-иоданизол (1-иод-4-метоксибензол) (Схема 7.2). Полученные результаты приведены в Таблице 7.9.

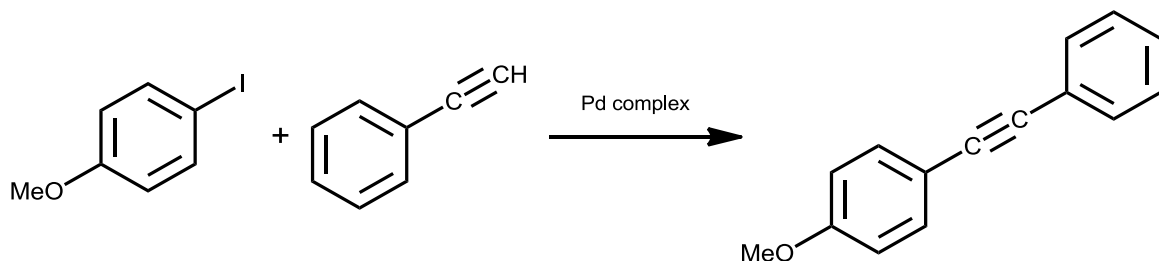


Схема 7.2. Модельная система для реакции Соногаширы.

Таблица 7.9. Сравнение каталитической активности комплексов **78–105** в реакции Соногаширы в спиртовой среде

Комплекс	Выход, % (TON)	Комплекс	Выход, % (TON)
–	<3	<b>92</b>	92 ( $9.2 \times 10^3$ )
<b>78</b>	83 ( $8.3 \times 10^3$ )	<b>93</b>	94 ( $9.4 \times 10^3$ )
<b>79</b>	94 ( $9.4 \times 10^3$ ) 34 ( $3.4 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>	<b>94</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ ) 26 ( $2.6 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>
<b>80</b>	87 ( $8.7 \times 10^3$ )	<b>95</b>	93 ( $9.3 \times 10^3$ ) 33 ( $3.3 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>
<b>81</b>	93 ( $9.3 \times 10^3$ )	<b>96</b>	80 ( $8.0 \times 10^3$ )
<b>82</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )	<b>97</b>	32 ( $3.2 \times 10^3$ )
<b>83</b>	93 ( $9.3 \times 10^3$ )	<b>98</b>	96 ( $9.6 \times 10^3$ ), 29 ( $2.9 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>
<b>84</b>	83 ( $8.3 \times 10^3$ )	<b>99</b>	94 ( $9.4 \times 10^3$ )
<b>85</b>	92 ( $9.3 \times 10^3$ ), 26 ( $2.6 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>	<b>100</b>	88 ( $8.8 \times 10^3$ )
<b>86</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )	<b>101</b>	92 ( $9.2 \times 10^3$ )
<b>87</b>	81 ( $8.1 \times 10^3$ )	<b>102</b>	86 ( $8.6 \times 10^3$ )
<b>88</b>	95 ( $9.5 \times 10^3$ ) 31 ( $3.1 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>	<b>103</b>	89 ( $8.9 \times 10^3$ )
<b>89</b>	84 ( $8.4 \times 10^3$ )	<b>104</b>	91 ( $9.1 \times 10^3$ )

<b>80</b>	85 ( $8.5 \times 10^3$ )	<b>105</b>	92 ( $9.2 \times 10^3$ )
<b>91</b>	47 ( $4.7 \times 10^3$ )		

---

$\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $2.5 \times 10^{-4}$  моль, 2.5 экв.), 4-иоданизол ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1.0 экв.),  
 фенилацетилен ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 1.5 экв.); катализатор ( $1 \times 10^{-8}$  моль);  
 EtOH (1 mL), 80 °C, 1 час.  
 \*Загрузка катализатора  $1 \times 10^{-9}$  моль

---

Из представленных данных видно, что все гидразидоаминокарбеновые комплексы **78–105** могут быть использованы в качестве катализаторов реакции Соногаширы в мягких условиях. Эффективность представленных катализаторов **78–105** весьма высока (максимальный TON =  $3.3 \cdot 10^4$ ). Так же как и при катализе реакции Сузуки структура заместителя при гидразидном фрагменте практически не влияет на каталитические свойства.

Таким образом, используя разработанный нами подход к синтезу Pd-ADC, основанный на металлопрототируемой реакции изоцианидов и гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот, нам удалось разработать новую каталитическую систему для проведения реакций Сузуки и Соногаширы. Особенностью синтезированных катализаторов является их гидрофильность, что позволяет проводить реакцию используя в качестве растворителя не только спирты, но и воду. Анализ полученных результатов и литературных данных показывает, что предлагаемая в работе система, основанная на использовании комплексов **78–105** является наиболее эффективной для проведения реакции Сузуки в водной среде. Благодаря высокой каталитической активности комплексов **78–105** и их стабильности на воздухе они могут применяться для катализа реакции Соногаширы в безмедном варианте.

## 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 8.1 Используемое оборудование и реактивы

Инфракрасные спектры были записаны на спектрофотометрах Shimadzu FTIR-спектр 8400S (4000–400 см<sup>-1</sup> для образцов, таблетированных с KBr) и Bruker Tensor 27 FTIR instrument (400–200 см<sup>-1</sup> для образцов, таблетированных с CsI, РЦ СПбГУ «Образовательный ресурсный центр по направлению химия»). Элементный анализ соединений проводили с использованием анализаторов HP CHN-185 В и Euro EA 3028 HT CHNSO. Масс-спектры были получены на спектрометре Bruker micrOTOF с электрораспылительной ионизацией (РЦ СПбГУ «Методы анализа состава вещества»). Растворитель – MeOH, MeCN или смесь MeOH/DMCO, область регистрации  $m/z = 50–3000$ . Значения  $m/z$  приведены для сигналов изотопологов с наибольшим содержанием.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} были измерены на спектрометрах Bruker-DPX 300 и Bruker 400 МГц Avance при комнатной температуре (РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования»). Химические сдвиги (в м.д.) определяли относительно сигнала растворителя, форма сигналов с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C осуществляли с помощью последовательностей DEPT90 и DEPT135 и на основании данных корреляционных спектров, показывающих ближние (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> – HSQC) и дальние (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> и <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> – HMBC) C–H взаимодействия. Молярные электропроводности измерялись в метанольных растворах (C = 10<sup>-3</sup> М) на кондуктометре Mettler Toledo FE30 с использованием сенсора Inlab®710. Температуры плавления были измерены в капиллярах на приборах Büchi Melting Point 530 и Stuart SMP30.

Рентгеноструктурный анализ проводили др. М. Хаукка (Университет Ювяскюля, Финляндия), к.х.н. Ф. М. Долгушин (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва), к.геол.-мин.н. Г. Л. Старова (РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»).

Органические и неорганические реагенты и растворители, если это не оговорено отдельно, были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

## 8.2 Экспериментальная часть к главе 2

Комплексы *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (R<sup>1</sup> = Cy **1**, *t*-Bu **2**, Xyl **3**, 2-Cl,6-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **4**) были приготовлены по методам, описанным в источниках [12, 40].

*цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CN(2-Cl-6MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))<sub>2</sub>] (**4**) Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pd *M* 480.48, *a* = 7.83790(10), *b* = 10.5258(2), *c* = 10.8219(2) Å,  $\alpha$  = 85.3030(10),  $\beta$  = 80.0690(10),  $\gamma$  = 86.4710(10)°, *V* 875.45(3) Å<sup>3</sup>, *Z* 2, *d* 1.823 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа P  $\bar{1}$ , температура 100(2) К, 31909 отражений, из них 8472 независимых (R(int) = 0.0191). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		N1–C2	1.3879(14)	C1–Pd1–Cl2	87.38(3)
Pd1–C9	1.9302(11)	N2–C9	1.1502(14)	Cl1–Pd1–Cl2	93.103(10)
Pd1–C1	1.9346(11)	N2–C10	1.3892(14)	C1–N1–C2	172.80(11)
Pd1–Cl1	2.3037(3)	Валентный угол, °		C9–N2–C10	175.53(11)
Pd1–Cl2	2.3039(3)	C9–Pd1–C1	91.75(5)	N1–C1–Pd1	177.98(10)
N1–C1	1.1476(14)	C9–Pd1–Cl1	87.78(3)	N2–C9–Pd1	176.58(10)

**Синтез комплексов *транс*-[PdBr<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].** KBr (720 мг, 6 ммоль) добавляли к раствору (R<sup>1</sup> = Cy **1**) или суспензии (R<sup>1</sup> = Xyl **3**) комплексов *цис*- [PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (0.20 ммоль) в ацетоне (20 мл) при 20–25 °С, и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 4 дня. Реакционную смесь упаривали при 40–45 °С, и продукт экстрагировали тремя (R<sup>1</sup> = Cy) или десятью (R<sup>1</sup> = Xyl) порциями CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> по 5 мл. Образовавшийся темно-желтый раствор профильтровали от нерастворимых примесей, и фильтрат упарили при комнатной температуре и пониженном давлении. Образовавшийся осадок промыли холодным (5 °С) Et<sub>2</sub>O (2 порции по 5 мл) и высушили при пониженном давлении при комнатной температуре.

***транс*-[PdBr<sub>2</sub>(CNCy)<sub>2</sub>] (**5**),** выход 90%. Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Pd: С, 34.70; Н, 4.58; N, 5.78. Найдено: С, 34.75; Н, 4.57; N, 5.82. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>NaPd<sup>+</sup> 506.9058, найдено *m/z* 506.9089 [M + Na]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(C–H) 2938–2853 (м), ν(C≡N) 2231 (с), ν(Pd–Br) 262 (с). ИК-спектр (CHCl<sub>3</sub>, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(C≡N) 2233 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.38–1.54 (м, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.72–2.04 (м, 12H, CH<sub>2</sub>), 3.93–4.07 (м, 2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ): 22.6 (4C, CH<sub>2</sub>), 25.1 (2C, CH<sub>2</sub>), 32.0 (4C, CH<sub>2</sub>), 55.5 (2C, CH, <sup>1</sup>J<sub>C,N</sub> = 4.8 Гц), 120.5 (2C, C≡N, <sup>1</sup>J<sub>C,N</sub>

= 22.0 Гц). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{14}H_{20}Br_2N_2Pd$   $M$  482.54,  $a = 8.6598(8)$ ,  $b = 10.4653(6)$ ,  $c = 10.4941(6)$  Å,  $\alpha = 104.932(5)$ ,  $\beta = 96.291(6)$ ,  $\gamma = 98.714(6)^\circ$ ,  $V$  897.27(11) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d$  1.786 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , температура 293(2) К, 2400 отражений, из них 1200 независимых ( $R(int) = 0.0186$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–Br1	2.4158(8)	N2–C3	1.453(10)
Pd1–Br2	2.4178(8)	N1–C9	1.467(10)
Pd1–C1	1.955(9)	C1–Pd1–C2	178.0(3)
Pd1–C2	1.964(9)	C1–Pd1–Br1	88.7(2)
C1–N1	1.146(8)	C2–Pd1–Br1	92.4(2)
C2–N2	1.146(8)	C1–Pd1–Br2	91.4(2)
		C2–Pd1–Br2	87.6(2)
		Br1–Pd1–Br2	179.40(3)
		N1–C1–Pd1	174.6(7)
		N2–C2–Pd1	176.2(8)
		C2–N2–C3	175.4(8)
		C1–N1–C9	178.8(8)

**транс-[PdBr<sub>2</sub>(CNXyl)<sub>2</sub>] (6)**, выход 85%. Вычислено для  $C_{18}H_{18}N_2Br_2Pd$ : С, 40.90; Н, 3.43; N, 5.30. Найдено: С, 44.94; Н, 3.47; N, 5.27. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $C_{18}H_{18}N_2Br_2NaPd^+$  550.8743, найдено  $m/z$  550.8739  $[M + Na]^+$ , вычислено для  $C_{18}H_{18}N_2Br_2KPd^+$  566.8483, найдено 566.8498  $[M + K]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>):  $\nu(C\equiv N)$  2207 (с),  $\delta(C-H$  аром.) 780 (м),  $\nu(Pd-Br)$  239 (с). ИК-спектр (CHCl<sub>3</sub>, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>):  $\nu(C\equiv N)$  2209 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 2.53 (с, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.16 (д, <sup>3</sup> $J_{H,H} = 7.6$  Гц, 4H, C<sup>3</sup>-H и C<sup>5</sup>-H Xyl), 7.30 (t, <sup>3</sup> $J_{H,H} = 8.0$  Гц, 2H, C<sup>4</sup>-H Xyl). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 19.1 (4C, CH<sub>3</sub>), 125.5 (2C, C $\equiv$ N, <sup>1</sup> $J_{C,N} = 10.8$  Гц), 128.6 (4C, C<sup>3</sup> и C<sup>5</sup> Xyl), 131.0 (2C, C<sup>4</sup> Xyl), 132.4 (2C, C<sup>1</sup> Xyl, <sup>1</sup> $J_{C,N} = 23.8$  Гц), 137.0 (4C, C<sup>2</sup> и C<sup>6</sup> Xyl). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{18}H_{18}Br_2N_2Pd$   $M$  528.56,  $a = 4.59472(8)$ ,  $b = 12.20109(20)$ ,  $c = 16.8088(3)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 95.8631(16)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  937.38(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d$  1.873 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ , температура 100(2) К, 10376 отражений, из них 1976 независимых ( $R(int) = 0.0293$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–Br1	2.4179(3)	N1–C1–Pd1	177.0(2)
Pd1–C1	1.963(3)	C1#1–Pd1–C1	180.0001
C1–N1	1.149(4)	C1#1–Pd1–Br1#1	88.92(8)
N1–C2	1.399(3)	C1–Pd1–Br1#1	91.08(8)
		C1#1–Pd1–Br1	91.08(8)
		C1–Pd1–Br1	88.92(8)
		Br1#1–Pd1–Br1	180.000(6)
		C(7)–C2–N1	118.5(2)
		C(7)–C2–C3	124.5(2)
		N1–C2–C3	117.1(2)
		C1–N1–C2	175.8(3)

### 8.3 Экспериментальная часть к главе 3

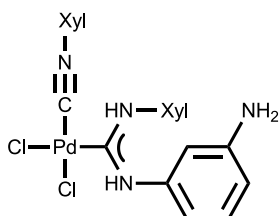
**Синтез *N*-(3,4-диметилфенил)ацетамида** [85]. В одnogорлую круглодонную колбу (100 мл) поместили 11 г (0.09 моль) 3,4-диметиланилина и 27 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течении 3 часов, затем ее охладили и при перемешивании стеклянной палочкой медленно вылили в стакан со 100 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из горячей воды с небольшим количеством этанола. Продукт сушили на воздухе, при  $T = 20-25$  °С. Выход *N*-(3,4-диметилфенил)ацетамида 71 %. (10.4 г), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 98–99 °С (т. пл. лит. 97–100 °С [86]),  $R_f = 0.19$  (элюент Hex–EtOAc 1:1).

**Синтез *N*-(4,5-диметил-2-нитрофенил)ацетамида** [86]. В одnogорлую круглодонную колбу (100 мл) поместили раствор 10.4 г (0.06 моль) *N*-(3,4-диметилфенил)ацетамида в 52 мл ледяной уксусной кислоты. При перемешивании на магнитной мешалке и охлаждении смесью льда и хлорида натрия, добавляли 4 мл азотной кислоты так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась на уровне  $-10$  °С. Далее по каплям добавляли 3 мл серной кислоты. Получившийся раствор перемешивали при комнатной температуре, за ходом реакции следили методом ТСХ. После исчезновения пятна исходного ацетамида (24 часа) реакционную смесь медленно вылили в стакан со 100 г измельченного льда. Образовавшийся желтый осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе при  $T = 20-25$  °С. Выход *N*-(4,5-диметил-2-нитрофенил)ацетамида 60% (7.5 г), желтые кристаллы, т. пл. 101–103 °С (т. пл. лит. 101–104 °С [86]),  $R_f = 0.5$  (элюент Hex–EtOAc 1:1).

**Синтез 4,5-диметил-2-нитроанилина** [87]. В одnogорлую круглодонную колбу (500 мл) поместили раствор *N*-(4,5-диметил-2-нитрофенил)ацетамида (0.02 моль, 5 г) в метаноле (107 мл) и 8М раствор хлороводородной кислоты (54 мл) нагревали при 80 °С в течение 2 часов. Смесь охладили до комнатной температуры, вылили в воду (500 мл) и довели до  $pH=10$  насыщенным раствором гидрокарбоната натрия. Продукт экстрагировали этилацетатом (3 по 30 мл). После отгонки растворителя на роторном испарителе при  $T = 40$  °С продукт высушили на воздухе при  $T = 20-25$  °С. Выход 4,5-диметил-2-нитроанилина 96% (3.8 г), оранжевые кристаллы, т. пл. = 135–139 °С (т. пл. лит. 137–139 °С [86]),  $R_f = 0.56$  (элюент Hex–EtOAc 1:1).

**Синтез 4,5-диметилбензол-1,2-диамин** [85]. В перемешиваемую суспензию свежеприготовленного Ni-Ренея в растворе 4,5-диметил-2-нитроанилина (0.023 моль, 3.83 г) в метаноле (100 мл) добавляли по каплям 5 мл гидразин-гидрата в течение 20 минут. Реакционную смесь нагревали в течение 30 минут при перемешивании, после чего охладили до комнатной температуры и профильтровали через целит для отделения катализатора. Фильтрат упарили на роторном испарителе до объема 40 мл, суспендировали с активированным углем и профильтровали через складчатый фильтр. Получившийся раствор разбавили водой (200 мл) и оставили при  $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и высушили на воздухе при  $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выход 4,5-диметилбензол-1,2-диамина 70 % (2.2 г), светло-коричневые кристаллы, т.пл. =  $125\text{--}128\text{ }^{\circ}\text{C}$  (т. пл. лит.  $127\text{--}129\text{ }^{\circ}\text{C}$  [86]),  $R_f = 0.19$  (элюент Hex–EtOAc 1:2).

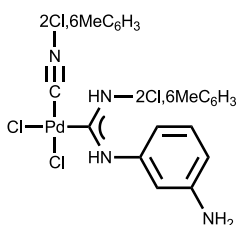
**Синтез комплексов 12 и 13.** Твердый *meta*-фенилендиамин (**8**, 0.1 ммоль) добавляли к суспензии изоцианидного комплекса (**3** или **4**, 0.1 ммоль) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 часа, после чего оставили на ночь. На следующий твердый остаток отфильтровывали, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



**12.** Выход 76%. Вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 52.62; H, 4.78; N, 10.23. Найдено: C, 52.60; H, 4.78; N, 10.20. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{ClPd}^+$  511.0875, найдено 511.0881  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Pd}^+$  475.1109, найдено 475.1110  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}^-$  545.0497, найдено 545.0509  $[\text{M} - \text{H}]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3322–3268  $\text{m}$  и 3157  $\text{m}$   $\nu(\text{N-H})$ , 2991  $\text{m}$   $\nu(\text{C-H})$ , 2198  $\text{c}$   $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1551  $\text{c}$   $\nu(\text{N-C}_{\text{карбен}})$ , 1505  $\text{c}$   $\delta(\text{N-H})$ , 775  $\text{c}$   $\delta(\text{C-H аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.25 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.41 (уширенный, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.51 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H, аром.), 6.59 (с, 1H, аром.), 7.08 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H, аром.), 7.14–7.23 (м, 4H, аром.), 7.27 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Гц, 2H, аром.), 7.38 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Гц, 1H, аром.), 9.40 (с, 1H, NH), 10.74 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.3 и 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 111.3, 112.9 и 113.7 (CH, аром.), 118.5 (C,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 125.5 (C, аром.), 126.6, 128.8, 129.0, 129.4 и 130.8 (CH, аром.), 134.9, 135.7, 135.8 и 141.5 (C, аром.), 178.3 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$   $M$  547.79,  $a = 10.47055(18)$ ,  $b = 16.1732(2)$ ,  $c = 13.8427(3)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta =$

98.6656(17),  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V 2317.39(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z 4$ ,  $d 1.570 \text{ мг/мм}^3$ , кристаллическая система моноклинная, пространственная группа  $P2_1/n$ , температура 123(2) К, 24439 отражений, из них 7402 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0382$ ).

Длина связи, \AA		N3–C12	1.388(4)	C12–Pd1–C11	93.39(3)
Pd1–C16	1.929(3)	N4–C16	1.156(4)	C1–N1–C2	125.7(2)
Pd1–C1	1.979(3)	N4–C17	1.405(4)	C1–N2–C10	126.3(2)
Pd1–C12	2.3289(8)	Валентный угол, °		C16–N4–C17	171.5(3)
Pd1–C11	2.3843(7)	C16–Pd1–C1	90.49(11)	N1–C1–N2	118.0(3)
N1–C1	1.320(3)	C16–Pd1–C12	175.94(8)	N1–C1–Pd1	119.6(2)
N1–C2	1.446(3)	C1–Pd1–C12	86.49(8)	N2–C1–Pd1	122.3(2)
N2–C1	1.329(4)	C16–Pd1–C11	89.84(8)	N4–C16–Pd1	175.9(2)
N2–C10	1.440(3)	C1–Pd1–C11	175.53(8)		

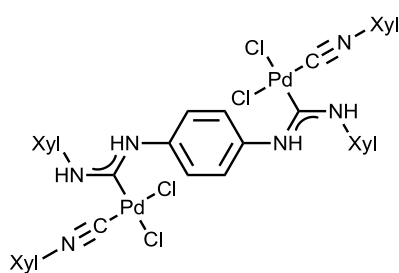


**13.** Выход 80%. Вычислено для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_4Pd$ : С, 45.05; Н, 3.44; N, 9.56. Найдено: С, 46.23; Н, 3.47; N, 9.76. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{22}H_{20}N_4Cl_3Pd^+$  550.9783, найдено 550.9791 [ $M - Cl$ ]<sup>+</sup>, вычислено для  $C_{22}H_{19}N_4Cl_2Pd^+$  515.0016, найдено 515.0018 [ $M - 2Cl - H$ ]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3416–3188  $m$  и 3067  $m$   $\nu(N-H)$ , 2924  $m$   $\nu(C-H)$ , 2854  $m$   $\nu(C-H)$ , 2806  $m$   $\nu(C-H)$ , 2197  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1553  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1497  $c$   $\delta(N-H)$ , 781  $c$   $\delta(C-H \text{ аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.26 ( $c$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 ( $c$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 6.52–6.58 ( $m$ , 2H, аром.), 7.22–7.59 ( $m$ , 8H, аром.), 9.76 ( $c$ , 1H, NH), 11.08 ( $c$ , 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.3 и 18.4 (CH<sub>3</sub>), 111.3, 112.9 и 113.7 (CH, аром.), 118.5 (C, C $\equiv$ N), 125.5 (C, аром.), 126.6, 128.8, 129.0, 129.4 и 130.8 (CH, аром.), 134.9, 135.7, 135.8 и 141.5 (C, аром.), 178.3 (C<sub>карбен</sub>).

**Синтез комплексов 14 и 15.** Смесь состоящую из *para*-фенилендиамина (**3.8**, 0.05 ммоль, 10.8 мг) и изоцианидного комплекса (**3** или **4**, 0.10 ммоль) в CHCl<sub>3</sub> (10 мл) кипятили в течении 4 часов при перемешивании. Образовавшийся бесцветный осадок был отделен фильтрованием, промыт CHCl<sub>3</sub> (2x1 мл) и высушен на воздухе при 20–25 °С.

**14.** Выход 74%. Вычислено для  $C_{42}H_{44}N_6Cl_4Pd_2$ : С, 51.08; Н, 4.49; N, 8.51. Найдено: С, 51.01; Н, 4.48; N, 8.43. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{42}H_{44}N_6Cl_3Pd_2^+$  949.0757, найдено 949.0764 [ $M - Cl$ ]<sup>+</sup>, вычислено для  $C_{42}H_{44}N_6Cl_2Pd_2^{2+}$  458.0559, найдено 458.0563 [ $M - 2Cl$ ]<sup>2+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3286–3269  $m$   $\nu(N-H)$ , 2953–2851  $m$   $\nu(C-H)$ , 2199  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1550  $c$   $\nu(N-$

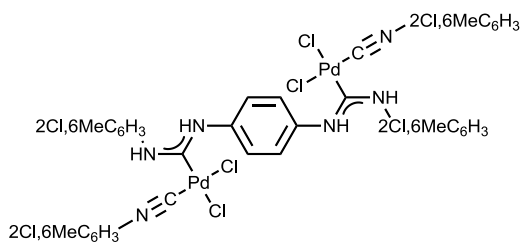




$C_{\text{карбен}}$ ), 1516  $\text{с}$   $\delta(\text{N-H})$ , 775  $\text{с}$   $\delta(\text{C-H аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.28 ( $\text{с}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 ( $\text{с}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.30–7.60 ( $\text{м}$ , 12H, аром.), 7.70–7.90 ( $\text{м}$ , 4H, аром.), 9.99 ( $\text{с}$ , 1H, NH), 11.25 ( $\text{с}$ , 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.6 и 19.0 ( $\text{CH}_3$ ), 128.9–136.0 (C, CH, аром.), 179.4 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_{14}\text{N}_6\text{Pd}_2$   $M$  1307.83,  $a = 10.3614(4)$ ,  $b = 11.4558(4)$ ,  $c = 12.0112(4)$  Å,  $\alpha = 71.254(2)$ ,  $\beta = 74.800(2)$ ,  $\gamma = 88.602(2)^\circ$ ,  $V$  1300.05(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  1,  $d$  1.670 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , температура 100(2) К, 18590 отражений, из них 5783 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0593$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов.

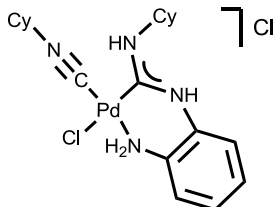
Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C12	1.935(6)	N2–C(10)	1.432(6)
Pd1–C1	1.974(5)	N1–C1	1.312(6)
N3–C12	1.159(7)	N1–C2	1.443(7)
N3–C(13)	1.385(7)	C12–Pd1–C1	86.8(2)
N2–C1	1.326(6)	C1–N1–C2	122.9(4)
		N1–C1–N2	119.3(5)
		C12–N3–C(13)	176.1(5)
		N3–C12–Pd1	176.0(4)
		N2–C1–Pd1	118.2(4)
		N1–C1–Pd1	122.5(4)



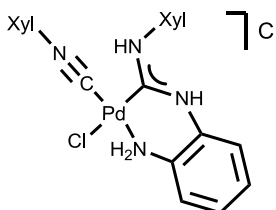
**15.** Выход 80%. Вычислено для  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_8\text{Pd}_2$ : C, 42.69; H, 3.02; N, 7.86. Найдено: C, 42.59; H, 3.00; N, 7.79. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_7\text{Pd}_2^+$  1028.8572, найдено 1028.8586  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , вычислено для  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Pd}_2^{2+}$  498.9466, найдено 498.9477  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^{2+}$ . ИК-спектр (КВг, некоторые полосы,  $\text{см}^{-1}$ ): 3230–3180  $\text{m}$   $\nu(\text{N-H})$ , 2957–2852  $\text{m}$   $\nu(\text{C-H})$ , 2200  $\text{с}$   $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1544  $\text{с}$   $\nu(\text{N-C}_{\text{карбен}})$ , 1508  $\text{с}$   $\delta(\text{N-H})$ , 777  $\text{с}$   $\delta(\text{C-H аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.28 ( $\text{с}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 ( $\text{с}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.30–7.60 ( $\text{м}$ , 12H, аром.), 7.70–7.90 ( $\text{м}$ , 4H, аром.), 9.99 ( $\text{с}$ , 1H, NH), 11.25 ( $\text{с}$ , 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.8 и 19.3 ( $\text{CH}_3$ ), 124.1–129.2 (C, CH, аром.), 180.4 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

**Синтез комплексов 16–24.** Твердый *орто*-фенилендиамин (**5–7**, 0.1 ммоль) добавляли к раствору или суспензии *цис*- $[\text{PdCl}_2(\text{CNR}^1)_2]$  (**1**, **3**, **4**, 0.1 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл), и реакционную смесь оставляли при 20–25 °C на ночь. Образовавшийся твердый осадок отфильтровывали, промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.5 мл) и

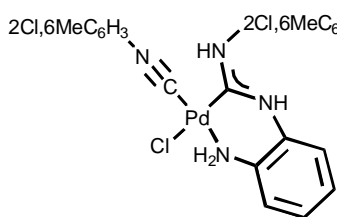
высушивали на воздухе при 20–25 °С (порция 1). Маточный раствор и раствор после промывания осадка объединяли, упаривали при 20–25 °С и пониженном давлении, промывали охлажденной смесью Et<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 (1 мл), Et<sub>2</sub>O (2 x 1 мл), и высушивали на воздухе при 20–25 °С (порция 2).



**16** Выход 69%. Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: С, 47.68; Н, 6.00; N, 11.12. Найдено: С, 47.67; Н, 5.96; N, 11.13. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>ClPd<sup>+</sup> 467.1188, найдено *m/z* 467.1191 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3429 *m* ν(N–H), 2932–2852 *m* ν(C–H), 2233 *c* ν(C≡N), 1570 *c* ν(N–C<sub>карбен</sub>), 1500 *c* δ(N–H), 757 *c* δ(C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 0.95–2.20 (*m*, 20H, CH<sub>2</sub>), 3.65–3.80 (*m*, 1H, CH), 3.85–4.00 (*m*, 1H, CH), 6.94 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Гц, 1H, аром.), 7.05–7.12 (*m*, 2H, аром.), 7.23 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Гц, 1H, аром.), 9.60 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Гц, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 11.07 (*c*, 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 22.7, 24.5, 24.7, 24.9, 31.9, и 33.8 (CH<sub>2</sub>), 55.8 и 59.2 (CH Cy), 121.3, 121.9, 125.0, и 126.9 (CH аром.), 128.2 и 135.9 (C, аром.), 178.9 (C<sub>карбен</sub>), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. *A<sub>M</sub>* = 84 Ω<sup>-1</sup>моль<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>.

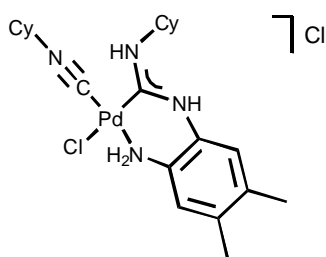


**17** Выход 78%. Вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: С, 52.62; Н, 4.78; N, 10.23. Найдено: С, 52.64; Н, 4.80; N, 10.23. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>ClPd<sup>+</sup> 511.0875, найдено *m/z* 511.0883 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3447 *m* ν(N–H), 2950 *m* ν(C–H), 2207 *c* ν(C≡N), 1552 *c* ν(N–C<sub>карбен</sub>), 1503 *c* δ(N–H), 776 *m* δ(C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 2.14 (*c*, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.57 (*c*, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.79–7.33 (*m*, 10H, аром.), 11.06 (*c*, 1H, NH), 12.35 (*c*, 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ): 18.3 и 19.9 (CH<sub>3</sub>), 121.2, 122.3 и 125.5 (CH аром.), 127.2 (C, аром.), 127.3, 127.8, 128.1 и 128.3 (CH аром.), 129.3 (C, аром.), 130.1 (CH аром.), 135.2, 135.6 и 137.8 (C, аром.), 183.7 (C<sub>карбен</sub>), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. *A<sub>M</sub>* = 87 Ω<sup>-1</sup>моль<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>.



**18** Выход 72%. Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Pd: С, 48.89; Н, 3.42; N, 9.52. Найдено: С, 48.93; Н, 3.44; N, 9.53. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup> 550.9783, найдено *m/z* 550.9788 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3446–3130 *m* ν(N–H), 2962 *m* ν(C–

H), 2210 с  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1556 с  $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{карбен}})$ , 1503 с  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , 784 м  $\delta(\text{C}-\text{H}$  аром.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , ): 2.50 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.59 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.14–7.63 (м, 10H, аром.). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 17.4 и 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 121.9, 122.4, 126.6, 126.7, 127.5 и 128.0 (CH, аром.), 129.2 (C, аром.), 129.3 (CH, аром.), 129.8 (C, аром.), 130.0 и 130.4 (CH, аром.), 130.9 и 131.4 (C, аром.), 131.8 (CH, аром.), 132.6, 135.3, 138.0 и 139.2 (C, аром.), 177.0 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 86 \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$ .

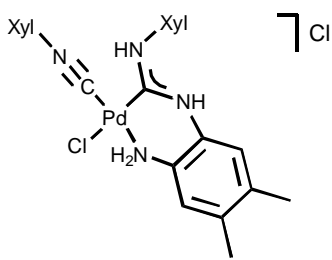


**19** Выход 77%. Вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 49.68; H, 6.44; N, 10.53. Найдено: C, 49.78; H, 6.50; N, 10.48. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{ClPd}^+$  495.1501, найдено  $m/z$  495.1503  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{см}^{-1}$ ): 3430 м  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , 2935–2850 м  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 2235 с

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1570 с  $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{карбен}})$ , 1500 с  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , 755 с  $\delta(\text{C}-\text{H}$  аром.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ): 0.76–2.00 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.55–3.70 (м, 1H, CH), 3.77–3.87 (м, 1H, CH), 6.72 (с, 1H, аром.), 6.92 (с, 1H, аром.), 9.40 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Гц, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{NH}-\text{Cy}$ ), 10.90 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 19.1, 22.7, 24.5, 24.7, 24.9 и 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 55.6 и 59.1 (CH), 122.4 и 122.9 (CH, аром.), 125.2, 133.4, 133.7 и 135.2 (C, аром.), 178.5 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 72 \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$ . Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}$   $M$  616.76,  $a = 15.5905(12)$ ,  $b = 16.3740(11)$ ,  $c = 16.9347(13)$  Å,  $\alpha = 124.582(3)$ ,  $\beta = 116.364(3)$ ,  $\gamma = 96.319(4)^\circ$ ,  $V$  2778.4(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d$  1.474 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , температура 120(2) К, 12731 отражений, из них 12731 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0000$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

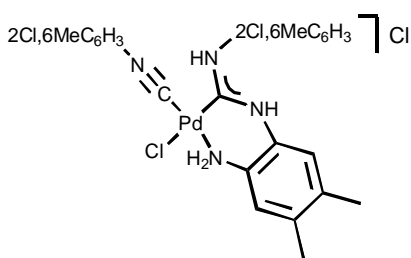
Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C16	1.963(5)	N3–C17	1.463(6)
Pd1–C1	2.007(4)	N3–C16	1.137(6)
Pd1–N4	2.072(3)	N2–C1	1.327(6)
Pd1–Cl1	2.3658(11)	N1–C1	1.337(6)
		C16–Pd1–C1	93.69(19)
		C1–Pd1–N4	84.49(16)
		C16–N3–C17	176.3(5)
		N2–C1–N1	116.4(4)

**20** Выход 73%. Вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 54.23; H, 5.25; N, 9.73. Найдено: C, 54.17; H, 5.19; N, 9.68. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{ClPd}$



539.1188, найдено  $m/z$  539.1194  $[M - Cl]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{26}H_{28}N_4ClPd^+$  539.1041, найдено 539.1044  $[M - Cl - 2H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3446  $m$   $\nu(N-H)$ , 2950  $m$   $\nu(C-H)$ , 2203  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1555  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1513  $c$   $\delta(N-H)$ , 781  $m$

$\delta(C-H \text{ аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.99 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 2.09 ( $c$ , 6H,  $CH_3$ ), 2.15 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 2.54 ( $c$ , 6H,  $CH_3$ ), 6.74–6.82 ( $m$ , 3H, аром.), 6.84 ( $c$ , 1H, аром.), 6.98–7.00 ( $m$ , 3H, аром.), 7.15–7.19 ( $m$ , 1H, аром.), 10.70 ( $c$ , 1H, NH), 12.14 ( $c$ , 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 18.5 (2C,  $CH_3$ ), 18.9 и 19.0 ( $CH_3$ ), 20.1 (2C,  $CH_3$ ), 122.3 и 123.4 (CH, аром.), 124.3 (C, аром.), 127.8 и 127.9 (CH, аром.), 128.2 (C, аром.), 128.3 и 130.1 (CH, аром.), 133.0, 134.3, 135.2, 135.7 и 135.8 (C, аром.), 137.8 (CH, аром.), 183.0 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 80 \Omega^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$ .



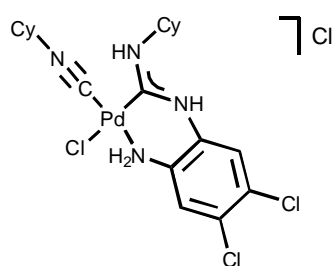
**21** Выход 82%. Вычислено для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_4Pd$ : C, 46.74; H, 3.92; N, 9.08. Найдено: C, 46.71; H, 3.98; N, 9.03. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_3Pd^+$  579.0096, найдено  $m/z$  579.0102  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3440  $m$   $\nu(N-H)$ , 2960  $m$

$\nu(C-H)$ , 2210  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1556  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1500  $c$   $\delta(N-H)$ , 785  $m$   $\delta(C-H \text{ аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 2.13 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 2.17 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 2.25 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 2.29 ( $c$ , 3H,  $CH_3$ ), 6.82–6.90 ( $m$ , 3H, аром.), 7.08 ( $c$ , 1H, аром.), 7.11–7.37 ( $m$ , 4H, аром.), 11.25 ( $c$ , 1H, NH), 12.54 ( $c$ , 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 18.7, 18.8, 18.9 и 19.8 ( $CH_3$ ), 122.4 – 138.0 (18 C, аром.), 182.9 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 78 \Omega^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$ .

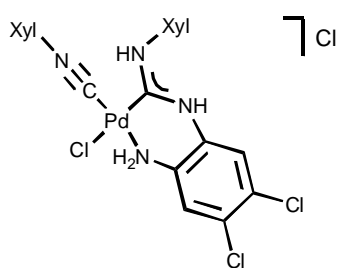
Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{25}H_{26}Cl_6N_4Pd$   $M$  701.6,  $a = 9.7816(3)$ ,  $b = 11.4718(4)$ ,  $c = 13.8868(5)$  Å,  $\alpha = 88.356(2)$ ,  $\beta = 84.728(2)$ ,  $\gamma = 69.2340(10)^\circ$ ,  $V$  1450.87(9) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d$  1.606 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , температура 120(2) К, 24453 отражений, из них 6841 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0343$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å					
Pd1–C17	1.942(3)	Pd1–Cl1	2.3439(7)	N2–C(9)	1.418(3)
Pd1–C1	1.974(3)	N1–C1	1.339(3)	N4–C17	1.152(4)
Pd1–N3	2.063(2)	N1–C2	1.419(3)	N4–C18	1.397(4)
		N2–C1	1.332(3)		

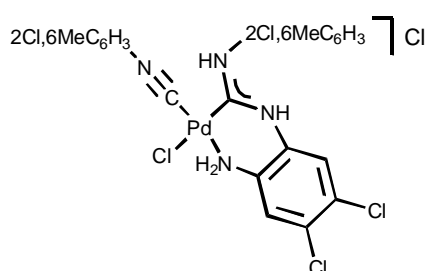
Валентный угол, °		C1–Pd1–N3	86.80(10)	C17–N4–C18	169.4(3)
C17–Pd1–C1	94.32(11)	N2–C1–N1	114.4(2)		



**22** Выход 52%. Вычислено для  $C_{20}H_{28}N_4Cl_4Pd$ : С, 41.94; Н, 4.93; N, 9.78. Найдено: С, 42.07; Н, 4.96; N, 9.73. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $C_{20}H_{28}N_4Cl_3Pd^+$  535.0409, найдено  $m/z$ : 535.0415  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3483–3175  $m$   $\nu(N-H)$ , 2935–2857  $m$   $\nu(C-H)$ , 2240  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1566  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1586  $c$   $\delta(N-H)$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CD_3OD$ ,  $\delta$ , ): 1.22–2.18 (м, 20H,  $CH_2$ ), 4.00–4.10 (м, 1H, CH), 4.10–4.20 (м, 1H, CH), 7.61 (с, 1H, аром.), 7.62 (с, 1H, аром.). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CD_3OD$ ,  $\delta$ ): 22.2, 24.3, 24.5, 24.4, 31.3 и 31.9 ( $CH_2$ ), 54.7 и 55.4 (CH), 123.0 и 123.1 (CH, аром.), 128.4, 129.3, 129.4 и 135.6 (C, аром.), 173.7 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 67 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ .



**23** Выход 60%. Вычислено для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_4Pd$ : С, 46.74; Н, 3.92; N, 9.08. Найдено: С, 46.80; Н, 3.97; N, 9.10. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $C_{24}H_{24}N_4Cl_3Pd^+$  579.0096, найдено  $m/z$  579.0098  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3286–3012  $m$   $\nu(N-H)$ , 2831–2756  $m$   $\nu(C-H)$ , 2203  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1553  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1476  $c$   $\delta(N-H)$ , 801  $c$   $\delta(C-H \text{ аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CD_3OD$ ,  $\delta$ ): 2.41 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.52 (с, 6H,  $CH_3$ ), 7.24–7.40 (м, 6H, аром.), 7.42 (с, 1H, аром.), 7.73 (с, 1H, аром.). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CD_3OD$ ,  $\delta$ ): 17.2 и 17.5 ( $CH_3$ ), 123.4, 124.0, 128.1 и 129.0 (CH, аром.), 129.1 (C, аром.), 129.5 (CH, аром.), 133.8, 134.9, 135.2 и 136.3 (C, аром.), 177.0 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 70 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ .

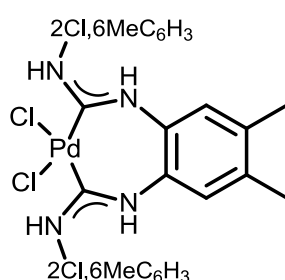


**24.** Выход 66%. Вычислено для  $C_{22}H_{18}N_4Cl_6Pd$ : С, 40.19; Н, 2.76; N, 8.52. Найдено: С, 40.27; Н, 2.86; N, 8.44. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для  $C_{22}H_{18}N_4Cl_5Pd^+$  618.9003, найдено  $m/z$  618.9012  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ): 3443–3111  $m$   $\nu(N-H)$ , 2924  $m$   $\nu(C-H)$ , 2208  $c$   $\nu(C\equiv N)$ , 1550  $c$   $\nu(N-C_{\text{карбен}})$ , 1487  $c$   $\delta(N-H)$ , 780  $c$   $\delta(C-H \text{ аром.})$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CD_3OD$ ,  $\delta$ ): 2.47 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.57 (с, 6H,  $CH_3$ ),

7.35–7.54 (м, 7H, аром.), 7.72 (с, 1H, аром.). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ ): 17.4 и 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 123.4, 123.8, 127.4, 128.0 и 129.2 ( $\text{CH}$ , аром.), 129.3 и 129.9 ( $\text{C}$ , аром.), 130.0 и 130.6 ( $\text{CH}$ , аром.), 130.9, 131.2 и 131.6 ( $\text{C}$ , аром.), 131.8 ( $\text{CH}$ , аром.), 132.2 ( $\text{C}$ , аром.), 137.9 и 139.4 ( $\text{CH}$ , аром.), 177.6 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.  $A_M = 69 \text{ } \Omega^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2$ . Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{Cl}_{18}\text{N}_8\text{Pd}_2$   $M$  1569.79,  $a = 10.7049(8)$ ,  $b = 16.0871(12)$ ,  $c = 18.6724(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.220(4)$ ,  $\beta = 95.860(4)$ ,  $\gamma = 97.794(4)^\circ$ ,  $V$  3057.4(4)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  2,  $d$  1.705  $\text{мг/мм}^3$ , кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $\text{P } \bar{1}$ , температура 120(2) К, 37659 отражений, из них 10139 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0337$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, $\text{\AA}$				Валентный угол, $^\circ$	
Pd1–C15	1.950(7)	Pd1–N3B	2.052(5)	C15–Pd1–C1	96.4(2)
Pd1–C1	1.998(6)	Pd1–Cl1	2.3264(15)	C15–Pd1–N3	177.7(2)
Pd1–N3	2.061(5)	N2–C1	1.331(7)	C1–Pd1–N3	85.2(2)
Pd1–Cl1	2.3315(16)	N1–C1	1.334(7)	N2–C1–N1	113.9(5)
Pd1–C15B	1.942(7)	N4–C15	1.143(8)	C15–N4–C16	172.6(6)
Pd1–C1	2.003(6)	N4–C16	1.398(8)		

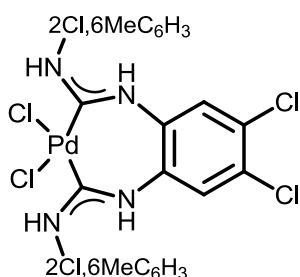
**Синтез комплексов 25 и 26.** Раствор комплексов **21** или **24** (0.05 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) медленно упаривали через силиконовую пробку при комнатной температуре в течении двух месяцев. Несколько кристаллов образовавшихся соединений **25** и **26** были отобраны под микроскопом и анализированы методами ЭСМС, ИК-спектроскопии и РСА.



**25.** ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Pd}$  579.0096, найдено 579.0081  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3217–3085 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2960 (м),  $\nu(\text{N-C}_{\text{карбен}})$  1560 (с),  $\delta(\text{N-H})$  1505 (с),  $\delta(\text{C-H аром.})$  785 (с).

Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{Pd}$   $M$  739.83,  $a = 11.6073(11)$ ,  $b = 14.5694(14)$ ,  $c = 20.3773(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.557(4)$ ,  $\beta = 96.674(4)$ ,  $\gamma = 99.141(4)^\circ$ ,  $V$  3372.2(6)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  4,  $d$  1.457  $\text{мг/мм}^3$ , кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $\text{P } \bar{1}$ , температура 120(2) К, 41573 отражений, из них 12081 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0331$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C1	1.961(7)	N3–C17	1.333(9)
Pd1–C17	1.974(7)	N4–C17	1.306(9)
Pd1–C12	2.3742(18)	N4–C18	1.427(9)
Pd1–C11	2.3777(18)	N2–C1	1.324(9)
Pd1–C1	1.961(7)	N1–C1	1.336(9)
Pd1–C17B	1.970(7)	N1–C2	1.459(9)
Pd1–C11	2.3693(19)	C1–Pd1–C17	84.7(3)
Pd1–C12B	2.3778(18)	C12–Pd1–C11	94.09(7)



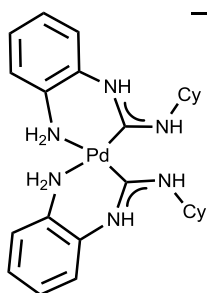
**26.** ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>Pd 618.9003, найдено 618.8989 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>):  $\nu$ (N–H) 3243–3090 (м),  $\nu$ (C–H) 2940 (м),  $\nu$ (N–C<sub>карбен</sub>) 1560 (с),  $\delta$ (N–H) 1500 (с),  $\delta$ (C–H аром.) 780 (с). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Pd

*M* 739.61, *a* = 13.9639(8), *b* = 15.2591(9), *c* = 15.1561(9) Å,  $\alpha$  = 90,  $\beta$  = 103.170(4),  $\gamma$  = 90°, *V* 3144.5(3) Å<sup>3</sup>, *Z* 4, *d* 1.562 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа P2<sub>1</sub>/n, температура 120(2) К, 48807 отражений, из них 9943 независимых (*R*(int) = 0.0540).). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

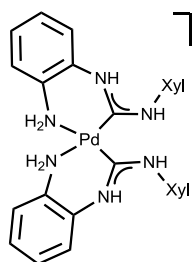
Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C1	1.960(3)	N1–C1	1.319(4)
Pd1–C15	1.958(3)	N2–C1	1.338(4)
Pd1–C12	2.3683(9)	N3–C15	1.334(4)
Pd1–C11	2.3755(8)	N4–C15	1.326(4)
		C15–Pd1–C1	86.82(13)
		C12–Pd1–C11	93.24(3)
		N1–C1–N2	119.2(3)
		N4–C15–N3	118.1(3)

**Синтез комплексов 30–35.** Раствор *орто*-фенилендиамина (**5** или **6**, 0.22 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) медленно добавляли к раствору или суспензии *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(CNR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (**1**, **3** или **4**, 0.10 ммоль) в ацетонитриле (2 мл). Во время добавления фенилендиамина окраска реакционной смеси мгновенно изменилась со светло-желтой на ярко-желтую, которая со временем снова превратилась в светло-желтую. В случае синтеза комплексов **30–32**, **34** и **35** реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре, за это время наблюдалось образование мелкокристаллического осадка. В случае синтеза комплекса **33** реакционную смесь нагревали при 70 °С 2 часа. Образовавшийся осадок выделяли

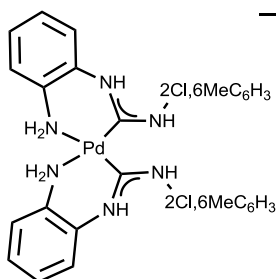
фильтрованием, промывали ацетонитрилом (1 мл) и Et<sub>2</sub>O (2 x 1 мл) и сушили на воздухе при комнатной температуре.



**30.** Выход 80%. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 51.03; H, 6.26; N, 11.59. Найдено: C, 50.98; H, 6.25; N, 13.73. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>ClPd<sup>+</sup> 575.1876, найдено *m/z* 575.1883 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>Pd<sup>+</sup> 539.2109, найдено *m/z* 539.2113 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3429 *m* ν(N–H), 2932–2855 *m* ν(C–H), 1562 *c* ν(N–C<sub>карбен</sub>), 1500 *c* δ(N–H), 754 *c* δ(C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ): 1.10–2.10 (*m*, 20H, CH<sub>2</sub>), 3.85–4.05 (*m*, 2H, NHCH), 7.10–7.35 (*m*, 5H, аром.), 7.35–7.45 (*m*, 1H, аром.), 7.45–7.56 (*m*, 2H, аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD, δ): 24.5, 24.9 и 31.8 (CH<sub>2</sub>), 52.6 (CHNH), 121.4, 122.3, 125.2 и 125.7 (CH, аром.), 130.8 и 135.8 (C, аром.), 183.5 (C<sub>карбен</sub>). *A<sub>M</sub>* = 107 Ω<sup>-1</sup>моль<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>.



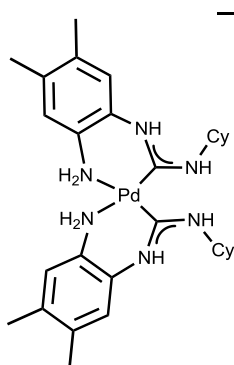
**31.** Выход 91%. Вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 54.93; H, 5.22; N, 12.81. Найдено: C, 54.94; H, 5.23; N, 12.83. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>6</sub>Pd<sup>+</sup> 619.1563, найдено *m/z* 619.1567 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>Pd<sup>+</sup> 583.1796, найдено *m/z* 583.1799 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3410 *m* ν(N–H), 2980 *m* ν(C–H), 1545 *c* ν(N–C<sub>карбен</sub>), 1500 *c* δ(N–H), 780 *m* δ(C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ, ): 2.38 (*c*, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.20–7.35 (*m*, 12H, аром.), 7.55–7.65 (*m*, 2H, аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD, δ): 18.0 (4C, CH<sub>3</sub>), 122.3, 123.8, 126.3, 126.4, 129.3 и 129.5 (CH, аром.), 131.8, 134.1, 135.8 и 135.9 (C, аром.), 186.3 (C<sub>карбен</sub>). *A<sub>M</sub>* = 127 Ω<sup>-1</sup>моль<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>.



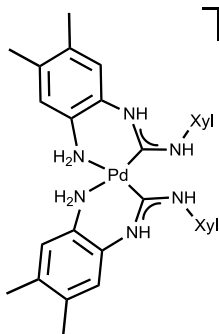
**32.** Выход 87%. Вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Pd: C, 48.26; H, 4.05; N, 12.06. Найдено: C, 48.27; H, 4.07; N, 12.08. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup> 659.0470, найдено *m/z* 659.0473 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup> 623.0704, найдено *m/z* 623.0709 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3408 *m* ν(N–H), 2979 *m* ν(C–H), 1546 *c* ν(N–C<sub>карбен</sub>), 1502 *c* δ(N–H), 778 *m* δ(C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ, ): 2.44 (*c*, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (*c*, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.22–7.27 (*m*, 6H, аром.), 7.36–7.41 (*m*, 4H, аром.), 7.44–7.50 (*m*, 2H, аром.), 7.60–7.65 (*m*, 2H, аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}



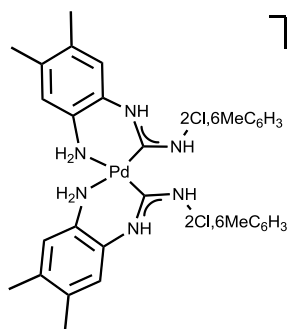
(CD<sub>3</sub>OD, δ): 17.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 122.0, 123.3, 126.0, 126.2, 128.0, 129.9 и 130.2 (CH, аром.), 131.2, 131.8, 131.9, 132.1, 132.2, 135.3, 135.4, 138.6 и 138.7 (C, аром.), 186.7 (C<sub>карбен</sub>).  $A_M = 125 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ .



$\Upsilon_{2\text{Cl}}$  **33.** Выход 85%. Вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 53.94; H, 6.94; N, 12.58. Найдено: C, 53.97; H, 6.98; N, 12.56. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>ClPd<sup>+</sup> 631.2502, найдено 631.2507 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>N<sub>6</sub>Pd<sup>+</sup> 595.2735, найдено  $m/z$  595.2742 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sup>–</sup> 665.2123, найдено  $m/z$  665.2131 [M – H]<sup>–</sup>, вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>ClPd 629.2356, найдено  $m/z$  629.2362 [M – Cl – 2H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): 3430  $m$   $\nu$ (N–H), 2935–2850  $m$   $\nu$ (C–H), 1560  $\nu$ (N–C<sub>карбен</sub>), 1500  $s$   $\delta$ (N–H), 753  $s$   $\delta$ (C–H аром.).



$\Upsilon_{2\text{Cl}}$  **34.** Выход 93%. Вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 57.35; H, 5.95; N, 11.80. Найдено: C, 57.37; H, 5.48; N, 11.83. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>ClPd<sup>+</sup> 675.2189, найдено  $m/z$  675.2195 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>Pd<sup>+</sup> 639.2422, найдено  $m/z$  639.2419 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>ClPd<sup>–</sup> 673.2043, найдено  $m/z$  673.2047 [M – Cl – 2H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): 3423  $m$   $\nu$ (N–H), 2958  $m$   $\nu$ (C–H), 1546  $s$   $\nu$ (N–C<sub>карбен</sub>), 1511  $s$   $\delta$ (N–H), 780  $s$   $\delta$ (C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ, ): 2.21 ( $s$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 2.25 ( $s$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 2.37 ( $s$ , 12H, CH<sub>3</sub>), 6.97 ( $s$ , 2H, аром.), 7.20–7.30 ( $m$ , 6H, аром.), 7.39 ( $s$ , 2H, аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD, δ): 19.0–19.2 (8C, CH<sub>3</sub>), 124.1 и 125.5 (CH, аром.), 129.9 (C, аром.), 130.2 и 130.3 (CH, аром.), 134.2, 135.1, 135.7, 136.0 и 136.9 (C, аром.), 186.9 (C<sub>карбен</sub>).  $A_M = 119 \Omega^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ .



$\Upsilon_{2\text{Cl}}$  **35.** Выход 88%. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Pd: C, 51.05; H, 4.82; N, 11.16. Найдено: C, 51.07; H, 4.80; N, 11.13. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup> 679.1330, найдено  $m/z$  679.1334 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>Pd<sup>–</sup> 713.0951, найдено 713.0948 [M – Cl – 2H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): 3424  $m$   $\nu$ (N–H), 2973  $m$   $\nu$ (C–H), 1546  $s$   $\nu$ (N–C<sub>карбен</sub>), 1515  $s$   $\delta$ (N–H), 779  $s$   $\delta$ (C–H аром.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, δ, ): 2.22 ( $s$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 2.26 ( $s$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 2.42 ( $s$ , 3H,

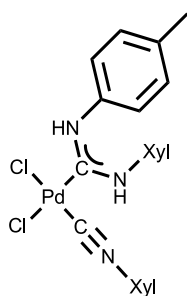
CH<sub>3</sub>), 2.43 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.99 (с, 2H, аром.), 7.36–7.39 (м, 6H, аром.), 7.43–7.46 (м, 2H, аром.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD, δ): 19.1–19.2 (6C, CH<sub>3</sub>), 124.2, 125.4 и 129.3 (CH, аром.), 129.8 (C, аром.), 131.3 и 131.5 (CH, аром.), 133.2, 133.3, 133.5, 133.7, 134.2, 135.8, 136.2 и 140.0 (C, аром.), 187.6 (C<sub>карбен</sub>).  $M = 114 \text{ } \Omega^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$ . Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>39</sub>H<sub>46.5</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>9.5</sub>Pd  $M$  896.56,  $a = 13.4944(7)$ ,  $b = 13.7188(6)$ ,  $c = 13.9543(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.850(4)$ ,  $\beta = 61.296(5)$ ,  $\gamma = 85.051(4)^\circ$ ,  $V$  2223.02(19)  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  2,  $d$  1.339 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , температура 123(2) К, 13043 отражений, из них 8128 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0322$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, $\text{\AA}$		Валентный угол, $^\circ$			
		N1–C2	1.434(4)	N(6)–C32	1.443(4)
Pd1–C1	2.008(3)	N2–C1	1.332(4)		
Pd1–C17	2.027(3)	N2–C(9)	1.420(4)	C1–Pd1–N3	84.04(11)
Pd1–N3	2.095(2)	N4–C17	1.331(4)	C17–Pd1–N(6)	84.68(11)
Pd1–N(6)	2.105(2)	N4–C18	1.443(4)	N1–C1–N2	117.6(3)
N3–C16	1.438(4)	N5–C17	1.333(4)	C1–N1–C2	126.4(3)
N1–C1	1.329(4)	N5–C25	1.420(4)	N4–C17–N5	116.3(3)

**Синтез комплексов 30–35 из комплексов 16–21.** Раствор соответствующего фенилендиамина (0.12 ммоль) в ацетонитриле (1 мл) медленно добавляли к раствору или суспензии монокарбенового комплекса **16–21** (0.10 ммоль) в ацетонитриле (2 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Образовавшийся бесцветный осадок отделяли фильтрованием и промывали ацетонитрилом (1 мл) и Et<sub>2</sub>O (2 x 1 мл).

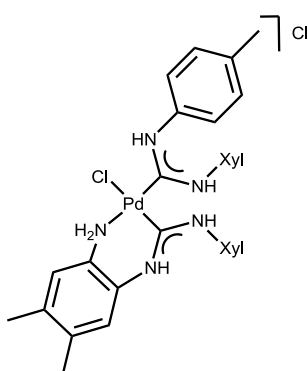
**Синтез комплекса 29.** Твердый *пара*-толуидин (0.1 ммоль, 11.7 мг) добавляли к охлажденному (–10 °C) раствору изоцианидного комплекса **3** (0.1 ммоль, 43.5 мг) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при –10 °C 3 часа, после чего оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день растворитель упаривали при 20–25 °C и пониженном давлении, твердый остаток промывали охлажденной смесью Et<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1 (2 x 1 мл) и Et<sub>2</sub>O (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Выход 88%. Вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: C, 54.91; H, 4.98; N, 7.68. Найдено: C, 54.94; H, 5.00; N, 7.65. HR ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>ClPd<sup>+</sup> 510.0923, найдено 510.0925 [M – Cl]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup> 474.1156, найдено 474.1161 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): 3180–3028  $\nu(\text{N–$



H), 2194 с  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , 1544 с  $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{карбен}})$ , 1512 с  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , 777 с  $\delta(\text{C}-\text{H}$  аром.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13, МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.19 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.98 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Гц, 2H, аром.), 7.13–7.18 (м, 5H, аром.), 7.21–7.25 (м, 1H, аром.), 7.31 (с, уширенный, 1H, NH), 7.67 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Гц, 2H, аром.), 10.08 (с, уширенный, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61, МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 18.5 и 18.6 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 20.9 (C,  $\text{CH}_3$ ), 124.3 (CH, 2C, аром.), 125.9 (C,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 127.8 и 129.2 (CH, 2C, аром.), 129.4 и 129.7 (CH, аром.), 129.9 (CH, 2C, аром.), 132.6 и 134.5 (C, аром.), 136.0 (C, 2C, аром.), 136.6 (C, аром.), 136.8 (C, 2C, аром.), 137.1 (C, аром.), 181.3 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ).

**Синтез комплекса 36.** Твердый **6** (0.1 ммоль, 13.6 мг) добавляли к раствору комплекса **29** (0.1 ммоль, 55.2 мг) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 часа, после чего оставили на ночь. На следующий день растворитель упаривали при 20–25 °С и пониженном давлении, твердый остаток промывали охлажденной смесью  $\text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1 (2 x 1 мл) и  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

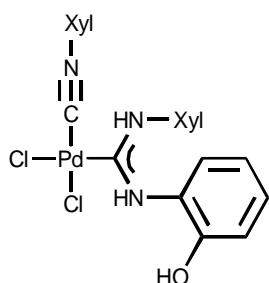


Выход 84%. Вычислено для  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Pd}$ : C, 61.21; H, 6.07; N, 10.81. Найдено: C, 61.28; H, 6.11; N, 10.80. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{ClPd}^+$  646.1929, найдено 646.1919  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , вычислено для  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{Pd}^{2+}$  305.6115, найдено 305.6121  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^{2+}$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3164–3004 m  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , 1541 с  $\nu(\text{N}-\text{C}_{\text{карбен}})$ , 1514 с  $\delta(\text{N}-\text{H})$ , 775 с  $\delta(\text{C}-\text{H}$  аром.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13, МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 2.05 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.87 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.22–6.65 (м, 3H, аром.), 6.88 (с, 1H), 7.06–7.22 (м, 7H), 7.49 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Гц, 2H, аром.), 7.85 (с, уширенный, 1H, NH), 10.71 (с, уширенный, 1H, NH), 11.91 (с, уширенный, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61, МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 18.3, 18.8, 19.0, 19.1, 19.3, 20.8 и 20.9 (C,  $\text{CH}_3$ ), 122.2 (CH, аром.), 123.3 (CH, 2C, аром.), 125.0, 128.2, 128.5 и 128.6 (CH, аром.), 128.7 (CH, 2C, аром.), 129.0, 129.2 и 130.0 (CH, аром.), 130.5, 132.0, 133.0, 133.1, 133.2, 133.3, 134.9, 135.3 и 135.6 (C, аром.), 137.4 (C, 2C, аром.), 138.5 (C, аром.), 184.7 и 191.0 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_{0.05}\text{Pd}$   $M$  683.75,  $a = 46.229(2)$ ,  $b = 14.6540(4)$ ,  $c = 29.6900(14)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 132.386(8)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  14856.0(11) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d$

1.605 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа *C* 2/*c*, температура 293(2) К, 80388 отражений, из них 16594 независимых (*R*(int) = 0.0527).

Длина связи, Å		N2–C10		C1–N1–C2	
Pd1–C1	1.98(13)		1.42(17)		125(10)
Pd1–C33	1.98(14)	N5–C33	1.34(17)	C33–N4–C18	125(10)
Pd1–N3	2.09(11)	N5–C26	1.42(18)	C1–N2–C10	123(10)
Pd1–C11	2.35(3)	Валентный угол, °		C33–N5–C26	127(10)
N3–C15	1.45(16)	C1–Pd1–C33	92(5)	N1–C1–N2	119(10)
N1–C1	1.32(17)	C1–Pd1–N3	85(5)	N1–C1–Pd1	121(9)
N1–C2	1.44(17)	C33–Pd1–N3	170(5)	N2–C1–Pd1	119(9)
N4–C33	1.32(18)	C1–Pd1–C11	175(4)	N4–C33–N5	116(10)
N4–C18	1.4(2)	C33–Pd1–C11	91(4)	N4–C33–Pd1	123(10)
N2–C1	1.34(17)	N3–Pd1–C11	93(3)	N5–C33–Pd1	121(10)
		C15–N3–Pd1	105(8)		

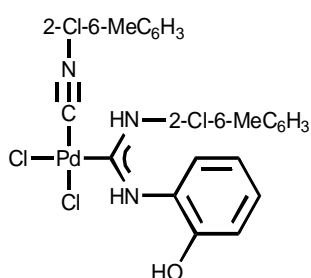
**Синтез комплексов 37–40.** Твердый **10** или **11** (0.1 ммоль) добавляли к раствору или суспензии изоцианидного комплекса (**3** или **4**, 0.1 ммоль) в CH<sub>3</sub>CN (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 часа, после чего оставили на ночь. На следующий твердый остаток отфильтровывали, промывали Et<sub>2</sub>O (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



**37.** Выход 94%. Вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>Pd: C, 52.52; H, 4.59; N, 7.66. Найдено: C, 52.53; H, 4.60; N, 7.65. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>OPd<sup>+</sup> 476.0949, найдено 476.0955 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH, *m/z*): вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OClOPd<sup>–</sup> 510.0570, найдено 510.0582 [M – Cl – 2H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): ν(N–H) 3375 (с), 3300 (с), ν(O–H) 3140 (с), ν(C–H) 2963 (м), ν(C≡N) 2297 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>, N=C) 1553 (с), δ(C–H аром.) 756 (м). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ): 2.27 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1H, аром.), 6.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1H, аром.), 7.11–7.30 (м, 6H, аром.), 7.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1H, аром.), 8.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1H, аром.), 8.66 (с, 1H, NH), 9.70 (с, 1H, OH), 10.85 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMCO-d<sub>6</sub>, δ): 18.2 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 116.0 (CH, аром.), 119.2 (CH, аром.), 125.4 (C, аром.), 128.0 (CH, аром.), 128.1 (C, аром.), 128.3 (CH, аром.), 128.7 (CH, аром.), 129.0 (CH, аром.), 130.8 (CH, аром.), 134.4 (C, аром.), 135.7 (C, аром.), 151.6 (C, аром.), 178.7 (C<sub>карбен</sub>). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>OPd *M* 548.77, *a* = 10.5020(8), *b* = 14.9538(12), *c* = 14.9182(11) Å, α = 90°, β = 94.783(4), γ = 90°, *V* 2334.7(3) Å<sup>3</sup>, *Z* 4, *d* 1.561 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная

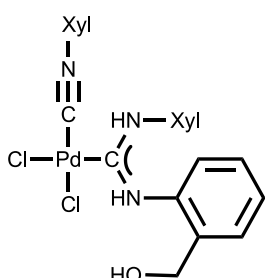
группа  $R_{21/n}$ , температура 120(2) К, 31652 отражений, из них 8798 независимых ( $R(int) = 0.0314$ ). Некоторые значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C16	1.9277(18)	N2–C1	1.319(2)
Pd1–C1	1.9771(16)	N2–C8	1.447(2)
Pd1–C12	2.3293(5)	N3–C16	1.147(2)
Pd1–C11	2.3732(4)	N3–C17	1.404(2)
N1–C1	1.334(2)	C16–Pd1–C1	89.29(7)
N1–C2	1.427(2)	C12–Pd1–C11	93.574(18)
		C1–N1–C2	126.57(14)
		C1–N2–C8	124.01(14)
		C16–N3–C17	171.38(17)
		N2–C1–N1	118.08(15)
		N3–C16–Pd1	176.50(15)



**38.** Выход 82%. Вычислено для  $C_{22}H_{19}N_3Cl_4OPd$ : С, 44.81; Н, 3.25; N, 7.13. Найдено: С, 44.79; Н, 3.27; N, 7.09. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{22}H_{19}N_3Cl_3OPd^+$  551.9623, найдено 551.9635  $[M - Cl]^+$ , вычислено для  $C_{22}H_{18}N_3Cl_2OPd^+$  515.9856, найдено 515.9863  $[M - 2Cl - H]^+$ , ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В,

MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{22}H_{18}N_3Cl_4OPd^-$  585.9244, найдено 585.9251  $[M - H]^-$ , вычислено для  $C_{22}H_{17}N_3Cl_3OPd^-$  549.9478, найдено 549.9484  $[M - Cl - 2H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-H)$  3400 (с),  $\nu(N-H)$  3140 (с),  $\nu(C\equiv N)$  2200 (с),  $\nu(N=C_{\text{carbene}}, N=C)$  1568 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.33 (с, 3H,  $CH_3$ ), 2.39 (с, 3H,  $CH_3$ ), 6.81 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, аром.), 6.92 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, аром.), 7.16 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, аром.), 7.31–7.36 (м, 2H, аром.), 7.41–7.46 (м, 2H, аром.), 7.51 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, аром.), 7.56 (d,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, аром.), 8.05 (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, аром.), 9.06 (с, 1H, NH), 9.63 (с, 1H, OH), 11.06 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.5 ( $CH_3$ ), 18.8 ( $CH_3$ ), 116.1 (CH, аром.), 119.2 (CH, аром.), 124.3 (C, CN), 127.9 (C, аром.), 128.1 (CH, аром.), 128.2 (C, аром.), 129.9 (C, аром.), 130.0 (CH, аром.), 130.1 (CH, аром.), 130.3 (CH, аром.), 132.1 (CH, аром.), 132.2 (C, аром.), 133.0 (C, аром.), 138.8 (C, аром.), 139.4 (C, аром.), 152.0 (C, аром.), 179.5 ( $C_{\text{карбен}}$ ).



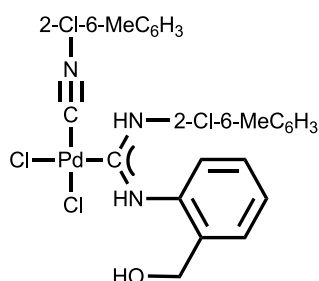
**39.** Выход 90%. Вычислено для  $C_{25}H_{27}N_3OCl_2Pd$ : С, 53.35; Н, 4.84; N, 7.47. Найдено: С, 53.33; Н, 4.81; N, 7.47. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{25}H_{27}N_3OClPd^+$  526.0872, найдено 526.0881  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-H)$  3383 (с),  $\nu(N-H)$  3192 (с),  $\nu(C\equiv N)$  2201 (с),  $\nu(N=C_{\text{carbene}}, N=C)$  1545 (с).

Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.29 (с, 12H,  $CH_3$ ), 4.36 (с, 2H,  $CH_2$ ), 5.17 (с, broad, 1H, OH),

7.16–7.47 (м, 9H, аром.), 8.23 (d, 1H, аром., 7.5 Hz.), 9.19 (с, 1H, NH), 11.10 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2$ ), 125.9 (C, CN), 126.6 (CH, аром.), 127.6 (CH, аром.), 128.3 (CH, аром.), 128.4 (CH, аром.), 129.2 (2C, CH, аром.), 129.5 (CH, аром.), 129.6 (2C, CH, аром.), 131.3 (CH, аром.), 134.7 (C, аром.), 136.0 (C, аром.), 136.3 (C, аром.), 136.6 (C, аром.), 139.1 (C, аром.), 179.8 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OPd}$   $M$  562.80,  $a = 18.3087(3)$ ,  $b = 19.1712(2)$ ,  $c = 15.24560(19)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  5351.18(12) Å<sup>3</sup>,  $Z$  8,  $d$  1.397 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система орторомбическая, пространственная группа  $\text{Pbcn}$ , температура 293(2) К, 31224 отражений, из них 5084 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0493$ ).

Некоторые значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C4	1.934(4)	N2–C10	1.419(5)
Pd1–C1	1.981(4)	C4–N3	1.134(4)
Pd1–Cl2	2.3449(8)	C17–N3	1.413(4)
Pd1–Cl1	2.3984(7)	Валентный угол, °	
C1–N2	1.329(5)	C4–Pd1–C1	90.44(17)
C1–N1	1.331(5)	C4–Pd1–Cl2	176.51(17)
N1–C2	1.436(4)	C1–Pd1–Cl2	88.09(11)
		C4–Pd1–Cl1	87.58(13)
		C1–Pd1–Cl1	177.22(10)
		Cl2–Pd1–Cl1	93.78(3)
		N2–C1–N1	117.6(3)
		N2–C1–Pd1	123.3(3)
		N1–C1–Pd1	119.1(3)
		C1–N1–C2	124.2(3)
		C1–N2–C10	126.4(3)
		C4–N3–C17	167.0(8)

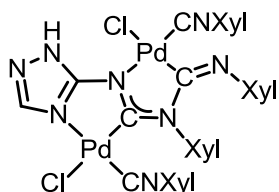


**3.40.** Выход 82%. Вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OCl}_4\text{Pd}$ : C, 45.76; H, 3.51; N, 6.96. Найдено: C, 45.77; H, 3.51; N, 6.94. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OCl}_3\text{Pd}^+$  565.9780, найдено 565.9781  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3380 (с),  $\nu(\text{N-H})$  3197 (с),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2200 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$ ,  $\nu(\text{N}=\text{C})$  1549 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.23 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.35 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.22 (с, уширенный, 1H, OH), 7.10–8.20 (м, 10H, аром.), 9.22 (с, 1H, NH), 11.05 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_3$ ), 61.1 ( $\text{CH}_2$ ), 125.1 (C, CN), 126.6–138.6 (18C, аром.), 180.1 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ).

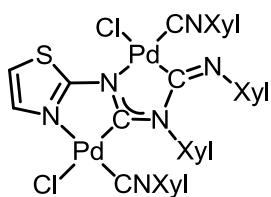
#### 8.4 Экспериментальная часть к главе 4

**Синтез комплексов 48–82.** Твердый  $\alpha$ -аминоазагетероцикл **41–45** (0.15 ммоль) добавляли при комнатной температуре к суспензии комплекса **3** (66 мг, 0.15 ммоль) в 5 мл  $\text{CHCl}_3$ . При этом реакционная смесь в течение нескольких секунд

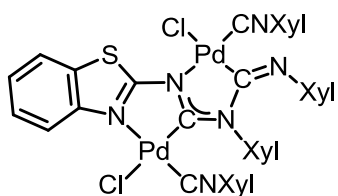
приобретала ярко-желтый цвет. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение суток. После окончания реакции твердый гидрохлорид амина отделяли фильтрованием, фильтрат разбавляли *i*-Pr<sub>2</sub>O (8 мл), и растворитель частично упаривали при комнатной температуре до объема 1–1.5 мл. Выпавший твердый остаток промывали Et<sub>2</sub>O (3 × 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



**48.** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 88%. Вычислено для C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 48.02; H, 4.13; N, 11.49. Найдено: C, 48.07; H, 4.14; N, 11.51. ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>ClPd<sub>2</sub><sup>+</sup> 853.0972, найдено *m/z* 853.0976 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, отдельные полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3116 (м), ν(C≡N) 2206 (с), 2189 (с), ν(N=C) 1597 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 2.05 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.41 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.21 (с, 2H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.15 (м, 1H, Xyl), 6.43 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 6.67 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.5), 6.88 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 6.98 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 7.06 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 7.14 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 7.22 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 8.00 (с, 1H, C–H триазол), 13.24 (с, уширенный, 1H, N–H триазол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 18.4 (2C, CH<sub>3</sub>), 18.5 (2C, CH<sub>3</sub>), 19.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 19.5 (2C, CH<sub>3</sub>), 53.4 (C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 124.0 (CH, Xyl), 126.4 (C≡NXyl), 126.8 (2C, Xyl), 127.0 (C≡NXyl), 127.5 (2C, CH, Xyl), 127.6 (2C, CH, Xyl), 127.8 (2C, CH, Xyl), 127.9 (2C, CH, Xyl), 129.2 (CH, Xyl), 129.6 (CH, Xyl), 129.8 (CH, Xyl), 133.4 (C), 134.2 (C, Xyl), 134.3 (C, Xyl), 136.3 (C, Xyl), 137.4 (C), 141.6 (C, Xyl), 145.5 (CH, триазол), 149.8 (C, Xyl), 162.8 (C), 164.7 (C), 192.5 (C).

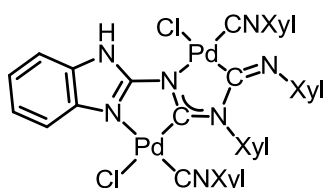


**49.** Выход 94%. Вычислено для C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>SPd<sub>2</sub>: C, 51.67; H, 4.22; N, 9.27. Найдено: C, 51.66; H, 4.24; N, 9.25. ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>ClSPd<sub>2</sub><sup>+</sup> 869.0631, найдено *m/z* 869.0635 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, отдельные полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3130 (м), ν(C≡N) 2206 (с), 2190 (с), ν(N=C) 1600 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 2.05 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.14 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.5), 6.44 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 6.65 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 6.86 (д, 1H, триазол, *J* = 4.0), 6.88 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 6.96 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 7.06 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.6), 7.12 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 7.22 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.6), 7.88 (д, 1H, триазол, *J* = 4.0).



**50.** Выход 85%. Вычислено для  $C_{43}H_{40}N_6Cl_2SPd_2$ : C, 53.99; H, 4.21; N, 8.79. Найдено: C, 53.96; H, 4.20; N, 8.77. ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для  $C_{43}H_{40}N_6ClSPd_2^+$  919.0788, найдено  $m/z$  919.0792  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr,

отдельные полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3140 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2206 (с), 2187 (с),  $\nu(N=C)$  1593 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 2.23 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.32 (с, 12H,  $CH_3$ ), 2.47 (с, 6H,  $CH_3$ ), 6.27 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.38 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.81 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.87 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.96 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.05 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.12 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.20 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.34–7.38 (м, 1H, бензтиазол), 7.50–7.54 (м, 1H, бензтиазол), 7.71 (дт, 1H, бензтиазол,  $J = 8.4$ ,  $J = 0.7$ ), 9.48 (д, 1H, бензтиазол,  $J = 8.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 18.5 (2C,  $CH_3$ ), 18.6 (2C,  $CH_3$ ), 19.5 (2C,  $CH_3$ ), 20.0 (2C,  $CH_3$ ), 121.1 (CH), 121.6 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 127.4 (2C, CH), 127.6 (2C, CH), 127.7 (2C, CH), 127.8 (2C, CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (C), 132.7 (2C), 134.2 (2C), 134.4 (2C), 145.7 (C), 137.9 (C), 148.3 (C), 160.8 (C), 163.7 (C), 178.3 (C).

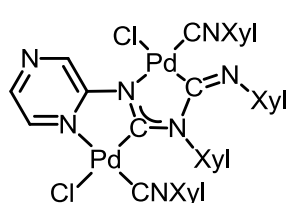


**51.** Выход 91%. Вычислено для  $C_{43}H_{41}N_7Cl_2Pd_2$ : C, 54.97; H, 4.40; N, 10.44. Найдено: C, 54.96; H, 4.41; N, 10.43. ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для  $C_{43}H_{41}N_7ClPd_2^+$  902.1176, найдено  $m/z$  902.1182  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, отдельные

полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3040 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2203 (с), 2189 (с),  $\nu(N=C)$  1573 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 2.07 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.26 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.28 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.45 (с, 6H,  $CH_3$ ), 6.15 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.44 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.67 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.89 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 6.98 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.04 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 7.11–7.25 (м, 5H), 7.37–7.40 (м, 1H), 8.58 (д, 1H, Xyl,  $J = 7.6$ ), 12.76 (с, 1H). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 18.4 (2C,  $CH_3$ ), 18.5 (2C,  $CH_3$ ), 19.1 (2C,  $CH_3$ ), 19.5 (2C,  $CH_3$ ), 111.4 (CH), 116.7 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (C, CN), 126.8 (C), 127.0 (C, CN), 127.4 (2C, CH), 127.6 (2C, CH), 127.7 (2C, CH), 127.8 (2C, CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 130.8 (C), 137.4 (C), 139.0 (C), 141.8 (C), 149.7 (C), 162.2 (C), 163.6 (C), 194.0 (C).

**52.** Выход 84%. Вычислено для  $C_{40}H_{39}N_7Cl_2Pd_2$ : C, 53.29; H, 4.36; N, 10.88. Найдено: C, 53.20; H, 4.36; N, 10.80. ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для  $C_{40}H_{39}N_7ClPd_2$  866.1062, найдено  $m/z$  866.0991  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, отдельные полосы,  $cm^{-1}$ )



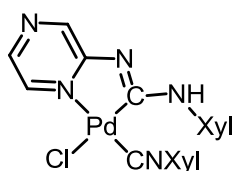


<sup>1</sup>):  $\nu(\text{N-H})$  3227 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2920 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2206 (с),  $\nu(\text{N=C})$  1637 (с), 1412 (с),  $\delta(\text{C-H}$  ароматические) 776 (м). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.07 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.26 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.25 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 6.50 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 6.68 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 6.91 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 6.98 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 7.08 (д, 2H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 7.14 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 7.24 (т, 1H, Xyl,  $J = 7.5$ ), 8.35 (д, 1H, пиразин,  $J = 3.3$ ), 8.91 (д, 1H, пиразин,  $J = 3.3$ ), 10.36 (с, 1H, пиразин). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 18.6 (4C, CH<sub>3</sub>), 19.3 (2C, CH<sub>3</sub>), 19.5 (2C, CH<sub>3</sub>), 123.9 (CH, Xyl), 127.1 (C, Xyl), 127.5 (2C, CH, Xyl), 127.7 (2C, CH, Xyl), 127.9 (4C, CH, Xyl), 128.2 (C $\equiv$ NXyl), 128.4 (C $\equiv$ NXyl), 129.1 (CH, Xyl), 129.7 (CH, Xyl), 129.9 (CH, Xyl), 134.3 (C, Xyl), 134.4 (C, Xyl), 136.4 (C, Xyl), 137.7 (CH, пиразин), 137.9 (CH, пиразин), 142.2 (CH, пиразин), 142.8 (C, Xyl), 149.3 (C, Xyl), 161.6 (C<sup>2</sup> пиразин или PdC=N), 162.8 (C<sup>2</sup> пиразин или PdC=N), 196.5 (C). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>41</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>7</sub>Pd<sub>2</sub>  $M$  986.41,  $a = 15.2185(2)$ ,  $b = 18.1006(3)$ ,  $c = 16.2179(2)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 112.7730(7)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  4119.19(10) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d$  1.591 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа P2<sub>1</sub>/n, температура 120(2) К, 35298 отражений, из них 10840 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0338$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		N4–C5	1.341(3)	C32–Pd2–N3	175.96(9)
Pd1–C14	1.944(3)	N4–C6	1.447(3)	C23–Pd2–N3	79.78(9)
Pd1–C5	1.998(2)	N4–C23	1.465(3)	C32–Pd2–Cl2	82.85(8)
Pd1–N1	2.025(2)	N5–C14	1.145(3)	C23–Pd2–Cl2	174.90(8)
Pd1–Cl1	2.3394(6)	N5–C15	1.402(3)	N3–Pd2–Cl2	100.50(6)
Pd2–C32	1.952(3)	N6–C23	1.259(3)	C1–N1–C4	119.2(2)
Pd2–C23	1.978(2)	N6–C24	1.417(3)	C1–N1–Pd1	127.50(18)
Pd2–N3	2.062(2)	N7–C32	1.155(3)	C4–N1–Pd1	113.23(17)
Pd2–Cl2	2.3897(7)	N7–C33	1.403(3)	C3–N2–C2	116.5(3)
Cl3–C41	1.732(5)	Валентный угол, °		C5–N3–C4	115.0(2)
Cl4–C41	1.738(5)	C14–Pd1–C5	101.43(10)	C5–N3–Pd2	113.91(16)
N1–C1	1.344(3)	C14–Pd1–N1	178.64(10)	C4–N3–Pd2	131.03(17)
N1–C4	1.352(3)	C5–Pd1–N1	79.14(9)	C5–N4–C6	123.6(2)
N2–C3	1.331(4)	C14–Pd1–Cl1	85.07(7)	C5–N4–C23	118.0(2)
N2–C2	1.342(4)	C5–Pd1–Cl1	171.63(8)	C6–N4–C23	117.40(19)
N3–C5	1.346(3)	N1–Pd1–Cl1	94.48(6)	C14–N5–C15	172.5(3)
N3–C4	1.380(3)	C32–Pd2–C23	97.08(10)	C23–N6–C24	123.4(2)

C32–N7–C33	165.7(3)	N4–C5–N3	114.6(2)	N6–C23–N4	114.9(2)
N1–C4–N3	116.9(2)	N4–C5–Pd1	129.85(18)		
N1–C4–C3	118.5(2)	N3–C5–Pd1	115.30(17)		
N3–C4–C3	124.4(2)	N5–C14–Pd1	168.6(2)		

*Взаимодействие 3 и 45 в CDCl<sub>3</sub>.* Твердый **45** (2.8 мг, 0.03 ммоль) добавляли при комнатной температуре к суспензии комплекса **3** (6.5 мг, 0.015 ммоль) в CDCl<sub>3</sub> (0.5 мл), содержащего в качестве внутреннего стандарта ГМДС (0.030 моль/л). Реакционную смесь энергично перемешивали встряхиванием и оставляли на ночь при комнатной температуре, после чего твердый 2-аминопиразиндигидрохлорид отделяли фильтрованием. Состав фильтрата изучали методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ЭСМС<sup>+</sup>, фиксируя в растворе комплексы **52** и **54**. По данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H выход комплекса **54** – 73%, комплекса **52** – 24%.

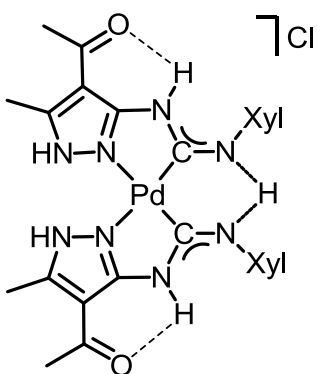


**54.** ЭСМС<sup>+</sup> (100 В, MeOH): вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>ClPd 500.0693, найдено *m/z* 500.0627 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>Pd 462.0926, найдено *m/z* 462.0907 [M – Cl]<sup>+</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 2.22 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.48 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.5), 6.87 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.5), 7.05 (д, 2H, Xyl, *J* = 7.5), 7.23 (т, 1H, Xyl, *J* = 7.5), 8.46 (д, 1H, пиразин, *J* = 3.3), 8.79 (с, 1H, пиразин), 8.92 (д, 1H, пиразин, *J* = 3.3).

*Взаимодействие 54 и 3 в CDCl<sub>3</sub>.* К раствору смеси комплексов **52** и **54** в CDCl<sub>3</sub>, полученному в ходе предыдущего эксперимента, добавляли твердый комплекс **3** (6.5 мг, 0.015 ммоль), энергично перемешивали встряхиванием и оставляли на ночь при комнатной температуре. Далее состав реакционной смеси изучали методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ЭСМС<sup>+</sup>, которые показывали наличие в растворе только комплекса **52**. По данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H выход биядерного комплекса **52** – 96%.

**Синтез комплекс 56 и 57.** К суспензии комплекса **3** (66 мг, 0.15 ммоль) в 5 мл CHCl<sub>3</sub> добавляли твердый **46** или **47** (0.30 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждали, отделяли от небольшого количества твердых примесей и упаривали при пониженном давлении и температуре <45 °С. Полученный твердый остаток экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 3 мл), разбавляли *i*-Pr<sub>2</sub>O (8 мл) и частично упаривали растворитель при

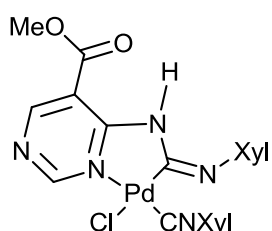
комнатной температуре до объема 1–1.5 мл. Выпавший твердый остаток промывали Et<sub>2</sub>O (3 × 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



**56.** Выход 81%. Вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>N<sub>8</sub>ClO<sub>2</sub>Pd: C, 52.87; H, 5.18; N, 16.44. Найдено: C, 52.80; H, 5.15; N, 16.23. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH): вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Pd 645.1934, найдено *m/z* 645.2072 [M – Cl]<sup>+</sup>; ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH): вычислено 681.1544 для C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>ClO<sub>2</sub>Pd, найдено *m/z* 681.1763 [M – H]<sup>–</sup>, вычислено 643.1777 для C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Pd, найдено *m/z* 643.2004 [M – 2H – Cl]<sup>–</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): ν(N–H) 3311 (м), ν(C–H) 2804 (м), ν(C=O) 1646 (с), 1602 (с), ν(N=C) 1583 (с), 1550 (с), 1528 (с), δ(C–H ароматические) 771 (м). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2.18 (с, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.41 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.76 (с, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.12–7.21 (м, 6H, Xyl), 7.29 (с, 1H, NH), 8.46 (с, 2H, NH), 14.96 (с, 2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 13.0 (2C, CH<sub>3</sub>), 18.2 (4C, CH<sub>3</sub>), 28.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 106.2 (2C, CH), 126.8 (2C, CH), 128.8 (4C, CH), 131.4 (4C, C), 138.8 (2C, C), 144.7 (2C, C), 155.3 (2C, C), 170.0 (2C, C), 192.2 (2C). Параметры рентгеноструктурного анализа: C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Pd *M* 681.51, *a* = 8.5401(1), *b* = 11.3861(2), *c* = 16.3719(3) Å, α = 88.746(1), β = 76.179(1), γ = 89.673(1)°, *V* 1545.51(4) Å<sup>3</sup>, *Z* 2, *d* 1.464 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа P  $\bar{1}$ , температура 123(2) К, 23843 отражений, из них 7949 независимых (R(int) = 0.0353). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Длина связи, Å	
Pd1–C1	1.988(2)	N5–C17	1.431(3)	N2...O1	2.825(3)
Pd1–C16	1.995(2)	N6–C25	1.370(3)	O2–C27	1.226(3)
Pd1–N7	2.068(2)	N6–C16	1.399(3)	N6–H6	0.88
Pd1–N3	2.100(2)	N7–C25	1.327(3)	H6...O2	2.31
N1–C1	1.307(3)	N7–N8	1.369(3)	N6...O2	2.836(3)
N1–C2	1.445(3)	N1–H1	0.88	N4–H4	0.88
N2–C1	1.358(3)	H1...N5	1.93	H4...C11#1	2.18
N2–C10	1.382(3)	N1...N5	2.698(3)	N4...C11#1	3.061(2)
N3–C10	1.320(3)	O1–C12	1.231(3)	N8–H8	0.88
N3–N4	1.367(3)	N2–H2	0.88	H8...C11#1	2.17
N4–C14	1.340(3)	H2...O1	2.29	N8...C11#1	3.046(2)
N5–C16	1.285(3)				

Валентный угол, °		Валентный угол, °		Валентный угол, °	
C1–Pd1–C16	94.54(10)	C16–N5–C17	121.9(2)	N5–C16–N6	121.1(2)
C1–Pd1–N7	174.77(9)	C25–N6–C16	117.9(2)	N5–C16–Pd1	127.01(19)
C16–Pd1–N7	80.45(9)	C25–N7–N8	105.3(2)	N6–C16–Pd1	111.91(16)
C1–Pd1–N3	79.34(9)	C25–N7–Pd1	112.76(15)	N7–C25–N6	116.9(2)
C16–Pd1–N3	173.50(9)	N8–N7–Pd1	141.82(17)	N7–C25–C26	111.6(2)
N7–Pd1–N3	105.60(8)	C29–N8–N7	111.8(2)	N6–C25–C26	131.5(2)
C1–N1–C2	123.1(2)	N1–C1–N2	118.1(2)	N1–H1...N5	144.7
C1–N2–C10	117.5(2)	N1–C1–Pd1	127.93(19)	N6–H6...O2	118.4
C10–N3–N4	104.5(2)	N2–C1–Pd1	113.93(16)	N2–H2...O1	119.1
C10–N3–Pd1	111.97(16)	N3–C10–N2	117.1(2)	N4–H4...C11#1	176.4
N4–N3–Pd1	143.37(17)	N3–C10–C11	113.0(2)	N8–H8...C11#1	176.3
C14–N4–N3	112.2(2)	N2–C10–C11	130.0(2)		



**57.** Выход 78%. Вычислено для  $C_{24}H_{24}N_5ClO_2Pd$ : C, 51.81; H, 4.35; N, 12.59. Найдено: C, 51.80; H, 4.35; N, 12.53. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH+ДМСО): вычислено для  $C_{24}H_{24}N_5O_2Pd^+$  520.0959, найдено  $m/z$  520.0972  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, отдельные полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3321 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2206 (с),  $\nu(C=O)$  1704 (с), 1635 (с),  $\nu(N=C)$  1610 (с). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{24}H_{24}ClN_5O_2Pd$   $M$  556.33,  $a = 9.2878(4)$ ,  $b = 13.7751(4)$ ,  $c = 18.8310(8)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 103.722(4)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  2340.49(16) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d$  1.579 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа  $P2_1/c$ , температура 100(2) К, 14158 отражений, из них 6848 независимых ( $R(int) = 0.0211$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C16	1.9438(17)	O1–C6	1.213(2)
Pd1–C11	1.9963(18)	C2–N2	1.336(2)
Pd1–N3	2.0496(14)	N1–C8	1.413(2)
Pd1–C11	2.3961(5)		
N5–C16	1.148(2)	C16–Pd1–C11	95.77(7)
N5–C17	1.403(2)	C16–Pd1–N3	174.76(7)
C11–N1	1.265(2)	C11–Pd1–N3	81.31(6)
C11–N2	1.426(2)	C16–Pd1–Cl1	88.06(6)
		C11–Pd1–Cl1	174.52(5)
		N3–Pd1–Cl1	95.17(4)
		C16–N5–C17	174.94(18)
		N1–C11–N2	114.07(16)
		N1–C11–Pd1	136.42(14)
		N2–C11–Pd1	109.40(12)
		C11–N1–C8	124.35(16)
		C2–N2–C11	120.51(16)

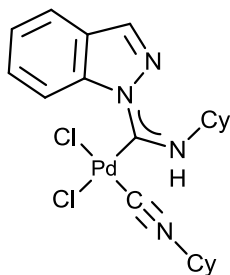
## 8.5 Экспериментальная часть к главе 5

**Синтез 5-метилиндазола (59)** был выполнен по литературной методике [88], исходным соединением послужил 2,4-диметиланилин. В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещали 2,4-диметиланилин (6.05 г, 0.05 моль), свежеперегнанный уксусный ангидрид (15.3 г, 0.15 моль), безводный ацетат калия (5.0 г, 0.051 моль) и 150 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали на масляной бане до  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и медленно добавляли свежеприготовленный изопентилнитрит (6.53 г, 0.075 моль) в течение 30 мин. После окончания добавления изопентилнитрита реакционную смесь охлаждали на воздухе до комнатной температуры и оставляли на ночь. На следующий день оранжево-красный раствор отфильтровывали на складчатом фильтре, и осадок промывали бензолом (3 порции по 40 мл). Объединенный фильтрат упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении ( $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до уменьшения объема в два раза.

Бензольный раствор помещали в колбу, снабженную капельной воронкой и магнитной мешалкой, и нагревали до  $T = 45\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего медленно добавляли 5 н. раствор соляной кислоты (25 мл), затем 12.5 Н. раствор соляной кислоты (15 мл). После окончания добавления соляной кислоты, раствор перемешивали 90 мин при  $T = 45\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  и далее нагревали в течение 10 мин до  $T = 55\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Солянокислый раствор помещали в делительную воронку и экстрагировали бензолом (150 мл). Органический слой отделяли и экстрагировали 2 н. раствором соляной кислоты (25 мл), затем 5 н. раствором соляной кислоты (2 раза по 15 мл). Объединенный солянокислый раствор индазола помещали в колбу Эрленмейера, и при охлаждении ледяной баней до  $T = 0\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}$  и перемешивании добавляли концентрированный раствор аммиака до  $\text{pH} = 10$ . Выпавший светло-коричневый осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали холодной водой (2 раза по 40 мл) и сушили до постоянного веса на воздухе при комнатной температуре. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии.

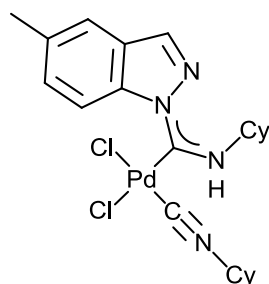
**Синтез комплексов 60 и 61.** Раствор соединения **58** или **59** (0.15 ммоль) в  $\text{CHCl}_3$  (3 мл) добавляли к раствору комплекса **1** (60 мг, 0.15 ммоль) в  $\text{CHCl}_3$  (4 мл), и реакционную смесь кипятили в течении 6 часов. После этого, растворитель упаривали при комнатной температуре и пониженном давлении, твердый продукт

растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл), и добавляли  $\text{Et}_2\text{O}$  (6 мл). Конечные продукты были выделены медленной кристаллизацией растворов при 18–22 °С.



**60**• $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (65 мг, 72%). Вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pd}$ : С, 44.13; Н, 5.05; N, 9.36. Найдено: С, 44.35; Н, 5.07; N, 9.42. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Pd}^+$  441.1273, найдено 441.1267  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}^-$  511.0653, найдено 511.0667  $[\text{M} - \text{H}]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3141–3043 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2936–2855 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2237 (с),  $\nu(\text{N-C}_{\text{карбен}})$  1566 (с),  $\nu(\text{Pd-Cl})$  320 (с), 296 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300.13 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ): 1.17–1.90 (м, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 2.02–2.15 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.38–2.47 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73–3.84 (м, 1H,  $\text{C}\equiv\text{NCH}$ ), 4.95–5.10 (м, 1H,  $\text{NHCH}$ ), 5.29 (с, 1H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 7.43 (дд,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$  индазола), 7.69 (дд,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H,  $\text{C}^6\text{-H}$  индазола), 7.77 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H,  $\text{C}^4\text{-H}$  индазола), 8.26 (с, 1H,  $\text{C}^3\text{-H}$  индазола), 9.20 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$  Гц, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH}$ ), 9.96 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 1H,  $\text{C}^7\text{-H}$  индазола). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.47 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 21.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 24.4 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 24.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 53.4 ( $\text{C}\equiv\text{NCH}$ ), 55.3 ( $\text{NHCH}$ ), 61.1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 114.6 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}^7$  индазола), 121.0 (C,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 122.0 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}^4$  индазола), 125.4 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}^5$  индазола), 127.3 (C,  $\text{C}^9$  индазола), 130.6 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}^6$  индазола), 141.7 (C,  $\text{C}^8$  индазола), 142.8 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}^3$  индазола), 181.5 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ). Т.пл. 128 °С с разложением. Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}$   $M$  598.70,  $a = 7.9854(5)$ ,  $b = 22.7479(13)$ ,  $c = 14.3669(8)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 105.0570(10)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V$  2520.2(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4,  $d$  1.578 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система моноклинная, пространственная группа  $P 2_1/n$ , температура 120(2) К, 23681 отражений, из них 5449 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0544$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

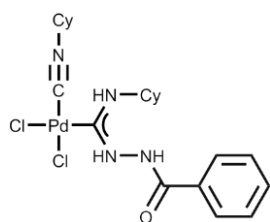
Длина связи, Å		N3–C10	1.291(4)	N3–C10–N1	116.6(3)
Pd1–C17	1.935(4)	N3–C11	1.471(4)	N3–C10–Pd1	123.1(2)
Pd1–C10	1.976(3)	C17–N18	1.140(4)	N1–C10–Pd1	120.2(2)
N1–C10	1.365(4)	N18–C19	1.459(4)	C10–N1–N2	118.5(3)
N1–N2	1.392(4)	Валентный угол, °		C10–N1–C9	131.2(3)
N1–C9	1.405(4)	Cl2–Pd1–Cl1	95.62(3)		
N2–C3	1.298(4)	C17–Pd1–C10	92.12(13)		



**61.** (66 мг, 83%). Вычислено для  $C_{22}H_{30}N_4Cl_2Pd$ : С, 50.06; Н, 5.73; N, 10.61. Найдено: С, 50.11; Н, 5.76; N, 10.58. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{22}H_{30}N_4ClPd^+$  491.1188, найдено 491.1174  $[M - Cl]^+$ , вычислено для  $C_{22}H_{29}N_4Pd^+$  455.1422, найдено 455.1426  $[M - 2Cl - H]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено для  $C_{22}H_{29}N_4Cl_2Pd^-$  525.0810, найдено 525.0824  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3250–3040 (м),  $\nu(C-H)$  2936–2856 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2233 (с),  $\nu(N-C_{\text{карбен}})$  1520 (с),  $\nu(Pd-Cl)$  323 (с), 290 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  (400.13 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ): 1.19–1.83 (м, 18H,  $CH_2$ ), 2.06–2.13 (м, 1H,  $CH_2$ ), 2.40–2.45 (м, 1H,  $CH_2$ ), 2.49 (с, 1H,  $CH_3$ ), 3.77–3.82 (м, 1H,  $C\equiv NCH$ ), 4.97–5.07 (м, 1H,  $NHCH$ ), 7.52–7.54 (м, 2H,  $C^4-H$  и  $C^6-H$  индазола), 8.18 (с, 1H,  $C^3-H$  индазола), 9.14 (д,  $^3J_{H,H} = 9.6$  Гц, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH$ ), 9.82 (д,  $^3J_{H,H} = 9.2$  Гц, 1H,  $C^7-H$  индазола). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (100.61 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 21.2 ( $CH_3$ ), 21.8 ( $CH_2$ ), 21.9 ( $CH_2$ ), 24.1 ( $CH_2$ ), 24.2 ( $CH_2$ ), 24.5 ( $CH_2$ ), 25.0 ( $CH_2$ ), 31.4 ( $CH_2$ ), 31.5 ( $CH_2$ ), 32.6 ( $CH_2$ ), 33.3 ( $CH_2$ ), 55.3 ( $C\equiv NCH$ ), 61.0 ( $NHCH$ ), 114.3 (CH,  $C^7$  индазола), 121.4 (CH,  $C^4$  индазола), 127.7 (C,  $C^9$  индазола), 132.3 (CH,  $C^6$  индазола), 135.6 (C,  $C^5$  индазола), 140.2 (C,  $C^8$  индазола), 142.7 (CH,  $C^3$  индазола), 181.3 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 175 °С.

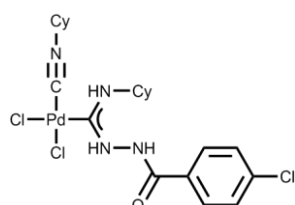
## 8.6 Экспериментальная часть к главе 6

**Синтез комплексов 78–97.** К раствору гидразида (0.10 ммоль) в 2 мл  $CHCl_3$  добавляли раствор *cis*- $[PdCl_2(CNR^1)_2]$  (0.10 ммоль) в 5 мл  $CHCl_3$ . Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов, охлаждали, отделяли от небольшого количества твердых примесей и упаривали при пониженном давлении и температуре <45 °С. Полученный твердый остаток экстрагировали  $CH_2Cl_2$  (2 x 5 мл). Образовавшийся слабо-желтый раствор упаривали при пониженном давлении, промывали  $Et_2O$  (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

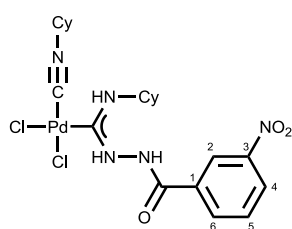


**(78, 82%).** Вычислено для  $C_{21}H_{30}N_4Cl_2OPd$ : С, 47.43; Н, 5.69; N, 10.54. Найдено: С, 47.40; Н, 5.78; N, 10.53. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 495.1137 для  $C_{21}H_{30}N_4Cl_2OPd^+$ , найдено 495.1146  $[M - Cl]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 529.0759 для  $C_{21}H_{30}N_4Cl_2OPd^-$ , найдено 529.0754  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3222 (м),  $\nu(C-H)$  2933–2856 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2232 (с),  $\nu(C=O)$  1686 (с),

$\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1581 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.15–2.40 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95–4.05 (м, 1H,  $\text{CHNC}$ ), 4.55–4.70 (м, 1H,  $\text{CHNH}$ ), 7.13–7.17 (м, 2H, аром.), 7.25–7.29 (м, 1H, аром.), 7.75–7.82 (м, 2H, аром.), 7.85–7.95 (м, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-Cy}$ ), 9.16 (с, уширенный, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 9.78 (с, уширенный, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 23.4, 24.7, 24.8, 25.0, и 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CHNC}$ ), 59.2 ( $\text{CHNH}$ ), 118.7 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 128.0, 128.1 и 131.6 ( $\text{CH}$ , аром.), 130.4 ( $\text{C}$ , аром.), 164.2 ( $\text{CO}$ ), 179.6 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 193 °С.



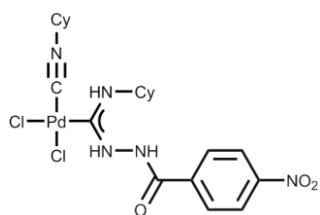
**(79, 80%).** Вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{OPd}$ : С, 44.54; Н, 5.16; N, 9.89. Найдено: С, 44.50; Н, 6.18; N, 9.83. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 529.0748 для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{OPd}^+$ , найдено 529.0736  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ; вычислено 493.0981 для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{ClOPd}^+$ , найдено 493.0984  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3222 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2933–2856 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2232 (с),  $\nu(\text{C=O})$  1694 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1587 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.25–2.40 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 3.95–4.09 (м, 1H,  $\text{CHNC}$ ), 4.50–4.65 (м, 1H,  $\text{CHNH}$ ), 7.08–7.20 (м, 2H, аром.), 7.68–7.78 (м, 2H, аром.), 7.96–7.98 (м, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-Cy}$ ), 9.07 (с, уширенный, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 9.75 (с, уширенный, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 23.4, 24.8, 25.0, 31.7, 32.0, и 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{CHNC}$ ), 59.4 ( $\text{CHNH}$ ), 118.3 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 128.3 и 129.4 ( $\text{CH}$ , аром.), 128.5 и 138.1 ( $\text{C}$ , аром.), 162.7 ( $\text{CO}$ ), 180.3 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ).



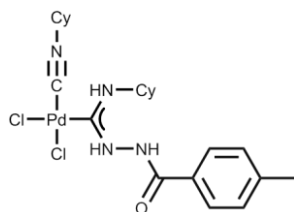
**(80, 90%).** Вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Pd}$ : С, 43.73; Н, 5.07; N, 12.14. Найдено: С, 43.69; Н, 5.08; N, 12.10. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 540.0988 для  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{ClO}_3\text{Pd}^+$ , найдено 540.0974  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ; вычислено 504.1221 для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_3\text{Pd}^+$ , найдено 504.1230  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 574.0610 для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Pd}^-$ , найдено 574.0612  $[\text{M} - \text{H}]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3345 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2934–2856 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2234 (с),  $\nu(\text{C=O})$  1695 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1585 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$  1532 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$  1351 (с),  $\delta(\text{C-H аром.})$  717 (м). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 1.27–2.34 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90–4.10 (м, 1H,  $\text{CHNC}$ ), 4.50–4.70 (м, 1H,  $\text{CHNH}$ ), 7.41 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{H аром.}$ ), 8.00 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-Cy}$ ), 8.06 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^4\text{H аром.}$ ), 8.34 (с, 1H,  $\text{C}^2\text{H аром.}$ ), 8.41 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^6\text{H аром.}$ ), 9.17 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 10.04 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 23.4, 24.8, 25.0, 31.8, 31.9, 32.0, и 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 56.2 ( $\text{CHNC}$ ),



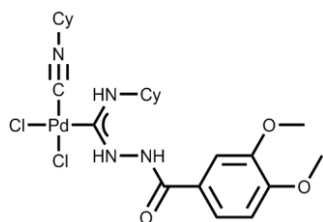
59.8 (CHNH), 117.9 (C≡N), 123.6 (C<sup>2</sup>H, аром.), 126.3 (C<sup>4</sup>H, аром.), 129.6 (C<sup>5</sup>H, аром.), 131.4 (C<sup>1</sup>, аром.), 133.5 (C<sup>6</sup>H, аром.), 147.9 (C<sup>3</sup>, аром.), 161.5 (CO), 180.2 (C<sub>карбен</sub>).



**(81, 81%).** Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: C, 43.73; H, 5.07; N, 12.14. Найдено: C, 43.70; H, 5.18; N, 12.23. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 540.0988 для C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 540.0977 [M - Cl]<sup>+</sup>; вычислено 504.1221 для C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 504.1226 [M - 2Cl - H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 574.0610 для C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>-</sup>, найдено 574.0618 [M - H]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3220 (м), ν(C-H) 2930–2856 (м), ν(C≡N) 2230 (с), ν(C=O) 1688 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1583 (с), ν<sub>ас</sub>(NO<sub>2</sub>) 1527 (с), ν<sub>с</sub>(NO<sub>2</sub>) 1348 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.25–2.33 (м, 20H, CH<sub>2</sub>), 3.92–4.10 (м, 1H, CHNC), 4.45–4.70 (м, 1H, CHNH), 7.88–8.41 (м, 5H, аром. + C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 9.12 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 9.99 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 23.3, 24.7, 24.8, 31.7, 32.0, и 34.2 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CHNC), 59.7 (CHNH), 117.9 (C≡N), 123.0 и 129.3 (CH, аром.), 135.3 и 149.7 (C, аром.), 161.8 (CO), 179.7 (C<sub>карбен</sub>).

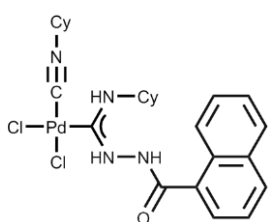


**(82, 83%).** Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>OPd: C, 48.41; H, 5.91; N, 10.26. Найдено: C, 48.50; H, 6.18; N, 10.33. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 509.1294 для C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>ClOPd<sup>+</sup>, найдено 509.1281 [M - Cl]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 543.0915 для C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>OPd<sup>-</sup>, найдено 543.0931 [M - H]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3226 (м), ν(C-H) 2933–2856 (м), ν(C≡N) 2231 (с), ν(C=O) 1685 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1580 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.10–2.20 (м, 20H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (с, H, Me), 3.95–4.05 (м, 1H, CHNC), 4.55–4.70 (м, 1H, CHNH), 6.80–7.00 (м, 2H, аром.), 7.55–7.90 (м, 3H, аром. + C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 9.13 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 9.66 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 21.5 (Me), 23.4, 24.7, 24.9, 25.0, и 31.7 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CHNC), 59.0 (CHNH), 118.9 (C≡N), 127.7 и 141.7 (C, аром.), 128.0 и 128.6 (CH, аром.), 164.0 (CO), 179.3 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 180 °С.

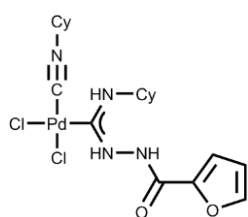


**(83, 84%).** Вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: C, 46.67; H, 5.79; N, 9.47. Найдено: C, 46.60; H, 5.81; N, 9.43. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 555.1349 для C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 555.1356 [M - Cl]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH, *m/z*):

вычислено 589.0970 для  $C_{23}H_{33}N_4Cl_2O_3Pd^-$ , найдено 589.0979  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3254 (м),  $\nu(C-H)$  2936–2857 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2236 (с),  $\nu(C=O)$  1686 (с),  $\nu(N=C_{\text{карбен}})$  1598 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.27–2.33 (м, 20H,  $CH_2$ ), 3.85 (с, 3H) и 3.91 (с, 3H, Me), 3.95–4.05 (м, 1H,  $CHNC$ ), 4.55–4.65 (м, 1H,  $CHNH$ ), 6.56–6.58 (м, 1H) и 7.30–7.45 (м, 2H, аром.), 7.91–7.96 (м, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-Cy$ ), 9.15 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ), 9.64 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 23.6, 24.6, 24.7, 24.8, 25.0, и 31.2 ( $CH_2$ ), 55.7 и 55.8 (Me), 56.7 ( $CHNC$ ), 59.0 ( $CHNH$ ), 109.7, 110.5, и 121.9 (CH, аром.), 118.8 ( $C\equiv N$ ), 122.6, 147.8, и 151.5 (C, аром.), 163.0 (CO), 180.6 ( $C_{\text{карбен}}$ ).

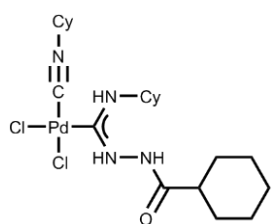


**(84, 80%)**. Вычислено для  $C_{25}H_{32}N_4Cl_2OPd$ : C, 51.60; H, 5.54; N, 9.63. Найдено: C, 51.70; H, 5.50; N, 9.63. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 545.1294 для  $C_{25}H_{32}N_4ClOPd^+$ , найдено 545.1310  $[M - Cl]^+$ , вычислено 509.1527 для  $C_{25}H_{31}N_4OPd^+$ , найдено 509.1533  $[M - 2Cl - H]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 579.0915 для  $C_{25}H_{31}N_4Cl_2OPd^-$ , найдено 579.0929  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3237 (м),  $\nu(C-H)$  2932–2855 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2232 (с),  $\nu(C=O)$  1686 (с),  $\nu(N=C_{\text{карбен}})$  1580 (с),  $\delta(C-H$  аром.) 782 (м). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.13–2.35 (м, 20H,  $CH_2$ ), 3.93–4.05 (м, 1H,  $CHNC$ ), 4.60–4.75 (м, 1H,  $CHNH$ ), 7.00–7.60 (м, 5H, аром.), 7.80–8.40 (м, 3H, аром. +  $C_{\text{карбен}}-NH-Cy$ ), 9.30 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ), 9.80 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 23.9, 24.6, 24.8, 25.0, 31.8, и 34.5 ( $CH_2$ ), 56.1 ( $CHNC$ ), 59.3 ( $CHNH$ ), 118.2 ( $C\equiv N$ ), 124.6, 125.5, 126.5, 127.2, 128.2, и 131.6 (CH, аром.), 130.3 и 133.1 (C, аром.), 165.5 (CO); 182.3 ( $C_{\text{карбен}}$ ).

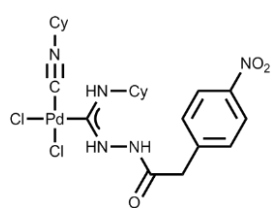


**(85, 93%)**. Вычислено для  $C_{19}H_{28}N_4Cl_2O_2Pd$ : C, 43.74; H, 5.41; N, 10.74. Найдено: C, 43.70; H, 5.38; N, 10.03. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 485.0930 для  $C_{19}H_{28}N_4ClO_2Pd^+$ , найдено 485.0938  $[M - Cl]^+$ ; вычислено 449.1163 для  $C_{19}H_{27}N_4O_2Pd^+$ , найдено 449.1172  $[M - 2Cl - H]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3222 (м),  $\nu(C-H)$  2933–2856 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2232 (с),  $\nu(C=O)$  1685 (с),  $\nu(N=C_{\text{карбен}})$  1587 (с),  $\delta(C-H$  аром.) 762 (м). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.13–2.16 (м, 20H,  $CH_2$ ), 3.95–4.05 (м, 1H,  $CHNC$ ), 4.50–4.62 (м, 1H,  $NHCH$ ), 6.30–6.37 (м, 1H, аром.), 7.25–7.28 (м, 1H, аром.), 7.34–7.52 (м, 2H, аром. +  $C_{\text{карбен}}-NH-Cy$ ), 9.38 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ), 9.59 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ):

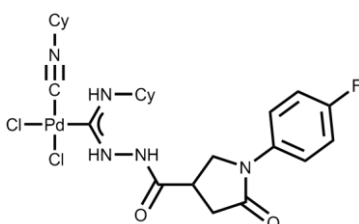
23.3, 24.7, 24.9, 25.0, и 31.8 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CHNC), 59.3 (CHNH), 111.5, 116.2, и 145.5 (CH, аром.), 118.5 (C≡N), 144.7 (C, аром.), 156.4 (CO), 179.3 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 190 °С.



**(86, 80%).** Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>OPd: С, 46.89; Н, 6.75; N, 10.42. Найдено: С, 46.88; Н, 6.78; N, 10.43 ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 501.1607 для C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>ClOPd<sup>+</sup>, найдено 501.1619 [M – Cl]<sup>+</sup>; вычислено 465.1840 для C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>OPd<sup>+</sup>, найдено 465.1851 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3244 (м), ν(C–H) 2933–2856 (м), ν(C≡N) 2232 (с), ν(C=O) 1685 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1587 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.26–2.50 (м, 31H, CH, CH<sub>2</sub>), 3.85–3.95 (м, 1H, CHNC), 4.45–4.55 (м, 1H, CHNH), 7.40–8.20 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 8.90 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 23.3, 24.6, 24.7, 24.9, 25.3, 25.0, 29.0, и 31.7 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CHCO), 55.6 (CHNC), 58.8 (CHNH), 118.7 (C≡N), 173.6 (CO), 178.0 (C<sub>карбен</sub>).

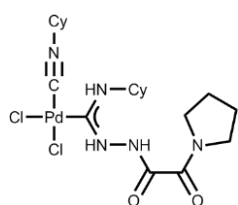


**(87, 86%).** Вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: С, 44.72; Н, 5.29; N, 11.85. Найдено: С, 44.70; Н, 5.31; N, 11.83. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 590.0912 для C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 590.0922 [M + H]<sup>+</sup>; вычислено 554.1145 для C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 554.1154 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3220 (м), ν(C–H) 2930–2856 (м), ν(C≡N) 2234 (с), ν(C=O) 1703 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1585 (с), ν<sub>ас</sub>(NO<sub>2</sub>) 1521 (с), ν<sub>с</sub>(NO<sub>2</sub>) 1345 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.16–1.95 (м, 20H, CH<sub>2</sub>), 3.45–3.95 (м, 3H, CH<sub>2</sub> + CHNC), 4.25–4.53 (м, 1H, CHNH), 7.50 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, аром.), 7.55–7.65 (м, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 8.07 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2H, аром.), 8.93 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH), 9.84 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 23.0, 24.5, 24.7, 24.9, 31.7, и 40.1 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CHNC), 59.4 (CHNH), 123.4 и 130.5 (CH аром.), 141.7 и 147.0 (C, аром.), 167.7 (CO), 177.5 (C<sub>карбен</sub>); сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

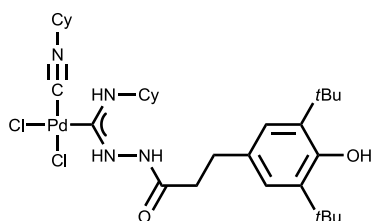


**(88, 81%).** Вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>FO<sub>2</sub>Pd: С, 47.44; Н, 5.41; N, 11.07. Найдено: С, 47.42; Н, 5.38; N, 11.03. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 596.1414 для C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>ClFO<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 596.1429 [M – Cl]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (–70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 630.1036 для C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>FO<sub>2</sub>Pd<sup>-</sup> найдено 630.1058

[M – H]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3222 (м), ν(C–H) 2933–2856 (м), ν(C≡N) 2231 (с), ν(C=O) 1699 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1585 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.00–2.20 (м, 20H, CH<sub>2</sub>), 2.70–3.10 (м, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.45–3.65 (м, 1H, CHCO), 3.80–4.20 (м, 3H, CHNC + CH<sub>2</sub>CO), 4.40–4.55 (м, 1H, CHNH), 7.00–7.06 (м, 2H, аром.), 7.50–7.80 (м, 3H, аром. + C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 9.02 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH), 9.64 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 23.1, 24.6, 25.0, и 31.8 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CHCO), 36.1 (CH<sub>2</sub>N), 51.2 (CH<sub>2</sub>CO), 55.9 (CHNC), 59.8 (CHNH), 115.6 (д, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.5 Hz, CH, аром.), 118.5 (C≡N), 122.2 (д, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 8.0 Hz, CH, аром.), 134.9 (C, аром.), 159.7 (д, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 244.5 Hz, CF, аром.), 170.1 и 172.0 (CO), 177.4 (C<sub>карбен</sub>).

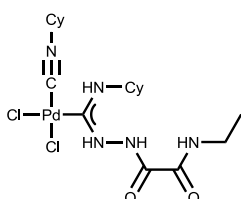


(**89**, 87%). Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 43.45; H, 6.02; N, 12.67. Найдено: C, 43.50; H, 6.08; N, 12.63. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 516.1352 для C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 516.1369 [M – Cl]<sup>+</sup>; вычислено 480.1585 для C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 480.1599 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 550.0973 для C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd<sup>-</sup>, найдено 550.0988 [M – H]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3218 (м), ν(C–H) 2933–2856 (м), ν(C≡N) 2229(с), ν(C=O) 1712 (с), 1635 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1587 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.20–2.40 (м, 24H, CH<sub>2</sub>), 3.65–3.75 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80–4.00 (м, 3H, CH<sub>2</sub> + CHNC), 4.30–4.50 (м, 1H, NHCH), 7.80 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 9.48 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH), 10.26 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 22.9, 23.8, 24.8, 25.0, 25.1, 26.4, 31.9, 33.0, 48.0, и 48.8 (CH<sub>2</sub>), 55.5 (CHNC), 60.2 (CHNH), 159.1 (CO), 160.2 (CO), 176.6 (C<sub>карбен</sub>); сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 194 °С.

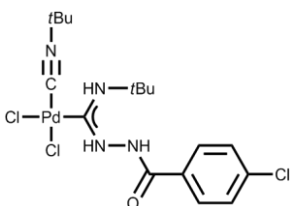


(**90**, 86%). Вычислено для C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 54.11; H, 7.32; N, 8.14. Найдено: C, 54.14; H, 7.31; N, 8.13. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 687.2418 для C<sub>31</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 687.2421 [M + H]<sup>+</sup>, вычислено 651.2652 для C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup> найдено 651.2658 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(O–H) 3642 (с), ν(N–H) 3240 (м), ν(C–H) 2962–2870 (м), ν(C≡N) 2227 (с), ν(C=O) 1708 (с), ν(C<sub>карбен</sub>–N) 1565 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.14–3.00 (м, 42H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 3.84–4.00 (м, 1H, CHNC), 4.38–4.57 (м, 1H, NHCH),

7.04 (с, 2H, аром.), 7.69 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 8.88 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 9.36 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 23.2 (2C, CH<sub>2</sub>), 24.6 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (2C, CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (6C, CH<sub>3</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (2C, CH<sub>2</sub>), 34.3 (2C, C(CH<sub>3</sub>)), 36.1 (CH<sub>2</sub>), 42.6 (CH), 55.7 (CH), 59.1 (CH), 118.6 (C≡N), 125.2 (CH, аром.), 131.1 (C, аром.), 135.5 (C, аром.), 151.9 (C, аром.), 169.7 (CO), 177.9 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 180 °С.

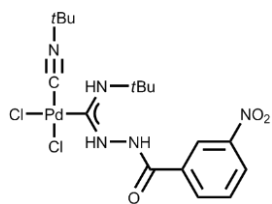


**(91, 91%).** Вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 41.04; H, 5.93; N, 13.29. Найдено: C, 41.18; H, 5.92; N, 13.25. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 490.1196 для C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 599.2344 [M - Cl]<sup>+</sup>, вычислено 454.1429 для C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 454.1435 [M - 2Cl - H]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3245–3063 (м), ν(C-H) 2962–2853 (м), ν(C≡N) 2229 (с), ν(C=O) 1680 (с), ν(C<sub>карбен</sub>-N) 1580 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ): 0.96–2.20 (м, 23H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>), 3.06–3.27 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.08–4.20 (м, 1H, CHNC), 4.28–4.45 (м, 1H, NHCH), 7.80 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Гц, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 8.73 (т, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Гц, 1H, NHEt), 10.26 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 10.77 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMCO-d<sub>6</sub>, δ): 14.8 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (3C, CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (4C, CH<sub>2</sub>), 31.5 (2C, CH<sub>2</sub>), 34.1 (2C, CH<sub>2</sub>), 54.6 (CH), 59.8 (CH), 159.0 (CO), 159.3 (CO), 176.4 (C<sub>карбен</sub>), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 145 °С.

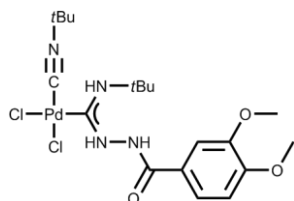


**(92, 86%).** Вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>OPd: C, 39.71; H, 4.90; N, 10.90. Найдено: C, 39.65; H, 5.08; N, 10.83. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 477.0435 для C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>OPd<sup>+</sup>, найдено 477.0454 [M - Cl]<sup>+</sup>; вычислено 441.0668 для C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>ClOPd<sup>+</sup>, найдено 441.0672 [M - 2Cl - H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 511.0056 для C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>OPd<sup>-</sup>, найдено 511.0069 [M - H]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы, см<sup>-1</sup>): ν(N-H) 3256 (м), ν(C-H) 2983–2935 (м), ν(C≡N) 2229 (с), ν(C=O) 1694 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1570 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.60 (с, 9H) и 1.75 (с, 9H, Me), 7.10 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, аром.), 7.75 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2H, аром.), 7.98 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 8.13 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 9.83 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 29.7 (Me), 31.5 (Me), 55.3 (CMe<sub>3</sub>), 59.6 (CMe<sub>3</sub>), 117.9 (C≡N), 128.3

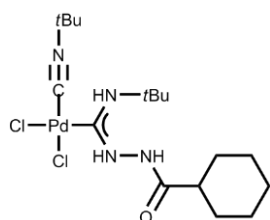
и 129.6 (CH, аром.), 128.5 и 137.9 (C, аром.), 162.4 (CO), 179.3 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 150 °С.



**(93, 84%).** Вычислено для C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: C, 38.91; H, 4.80; N, 13.35. Найдено: C, 38.79; H, 4.68; N, 13.42. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 452.0908 для C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 452.0921 [M – 2Cl – H]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 522.0297 для C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>–</sup>, найдено 522.0312 [M – H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (КВг, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): ν(N–H) 3256 (м), ν(C–H) 2983–2935 (м), ν(C≡N) 2231 (с), ν(C=O) 1695 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1570 (с), ν<sub>ас</sub>(NO<sub>2</sub>) 1535 (с), ν<sub>с</sub>(NO<sub>2</sub>) 1351 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.63 (с, 9H, Me), 1.76 (с, 9H, Me), 7.40 (дд, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2H, аром.), 7.99 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 8.09 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, аром.), 8.30 (с, 1H, аром.), 8.49 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, аром.), 9.26 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH), 10.09 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 29.9 (Me), 31.6 (Me), 55.7 (CMe<sub>3</sub>), 60.0 (CMe<sub>3</sub>), 117.6 (C≡N), 123.7, 126.3, 129.6, и 133.7 (CH, аром.), 131.5 и 147.8 (C, аром.), 161.2 (CO), 179.2 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 167 °С.

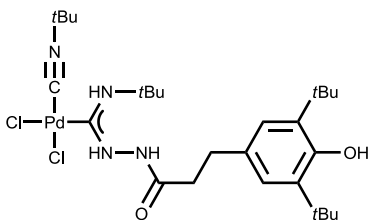


**(94, 83%).** Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd: C, 42.28; H, 5.60; N, 10.38. Найдено: C, 42.17; H, 5.78; N, 10.33. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 503.1036 для C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 503.1042 [M – Cl]<sup>+</sup>; вычислено 467.1269 для C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>, найдено 467.1283 [M – H – 2Cl]<sup>+</sup>. ЭСМС<sup>–</sup> (–70 В, MeOH, *m/z*): вычислено 537.0657 для C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pd<sup>–</sup>, найдено 537.0659 [M – H]<sup>–</sup>. ИК-спектр (КВг, некоторые полосы, см<sup>–1</sup>): ν(N–H) 3260 (м), ν(C–H) 2978–22938 (м), ν(C≡N) 2231 (с), ν(C=O) 1681 (с), ν(N=C<sub>карбен</sub>) 1570 (с). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.60 (с, 9H, Me), 1.74 (с, 9H, Me), 3.85 (с, 3H, Me), 3.79(с, 3H, Me), 6.53 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, аром.), 7.33 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, аром.), 7.44 (с, 1H, аром.), 7.95 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–Cy), 9.25 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH), 9.68 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>–NH–NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, δ): 29.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 55.1 (CMe<sub>3</sub>), 55.8 (OMe), 56.9 (OMe), 59.5 (CMe<sub>3</sub>), 109.9, 111.0, и 122.0 (CH, аром.), 118.7 (C≡N), 122.8, 148.0, и 151.5 (C, аром.), 163.0 (CO), 179.5 (C<sub>карбен</sub>). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 185 °С.



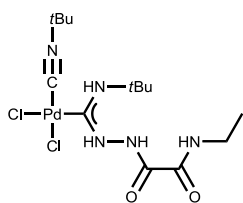
**(95, 95%).** Вычислено для  $C_{17}H_{32}N_4Cl_2OPd$ : С, 42.03; Н, 6.64; N, 11.53. Найдено: С, 42.07; Н, 6.68; N, 11.53. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 449.1294 для  $C_{17}H_{32}N_4ClOPd^+$ , найдено 449.1297  $[M - Cl]^+$ , вычислено 413.1527 для  $C_{17}H_{31}N_4OPd^+$ , найдено 413.1526  $[M - 2Cl - H]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 483.0915 для  $C_{17}H_{31}N_4Cl_2OPd^-$ , найдено 483.0934  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3250 (м),  $\nu(C-H)$  2982–2856 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2228 (с),  $\nu(C=O)$  1703 (с),  $\nu(N=C_{\text{карбен}})$  1562 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.02–2.43 (м, 11H, CH и  $CH_2$ ), 1.53 (с, 9H, Me), 1.71 (с, 9H, Me), 7.53 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-Cy$ ), 8.80–9.50 (м, 2H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$  и  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 25.2, 25.3, 25.6, 28.9, и 29.4 ( $CH_2$ ), 29.6 (Me), 31.6 (Me), 42.7 (CH), 54.9 ( $CMe_3$ ), 59.4 ( $CMe_3$ ), 118.4 ( $C\equiv N$ ), 174.0 (CO), 177.1 ( $C_{\text{карбен}}$ ). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 183 °С. Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{17.06}H_{32.06}Cl_{2.19}N_4OPd$   $M$  493.23,  $a = 16.5896(7)$ ,  $b = 17.2703(7)$ ,  $c = 20.0039(9)$  Å,  $\alpha = 74.635(4)$ ,  $\beta = 72.685(4)$ ,  $\gamma = 68.501(4)^\circ$ ,  $V$  5011.8(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  8,  $d$  1.307 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P\bar{1}$ , температура 123(2) К, 25380 отражений, из них 25380 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0255$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Валентные углы	
Pd1–C1	1.978(3)	N2–N3	1.389(4)	C1–Pd1–C13	88.6813
Pd1–C13	1.942(4)	N1–C2	1.503(4)	N1–C1–N2	117.6(3)
C1–N1	1.313(4)	N3–C6	1.353(4)	C1–N2–N3	122.0(2)
C1–N2	1.340(4)	N4–C13	1.140(4)		

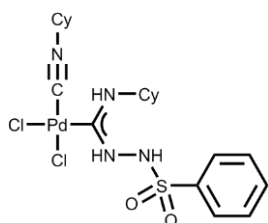


**(96, 96%).** Вычислено для  $C_{27}H_{46}N_4Cl_2O_2Pd$ : С, 50.99; Н, 7.29; N, 8.81. Найдено: С, 51.07; Н, 7.28; N, 8.77. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 599.2339 для  $C_{27}H_{46}N_4ClO_2Pd^+$ , найдено 599.2344  $[M - Cl]^+$ , вычислено 563.2572 для  $C_{27}H_{45}N_4O_2Pd^+$ , найдено 563.2579  $[M - 2Cl - H]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-H)$  3641 (с),  $\nu(N-H)$  3242 (м),  $\nu(C-H)$  2957–2871 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2227 (с),  $\nu(C=O)$  1707 (с),  $\nu(C_{\text{карбен}}-N)$  1566 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 1.41 (с, 18H,  $CH_3$ ), 1.54 (с, 9H,  $CH_3$ ), 1.68 (с, 9H,  $CH_3$ ), 2.34–3.10 (м, 4H,  $CH_2$ ), 7.10 (с, 2H, аром.), 7.77 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-tBu$ ), 8.88 (с, уширенный, 1H,

$C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 9.55 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 29.8 ( $\text{CH}_3$ ), 30.4 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.3 (C), 36.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 (C), 59.5 (C), 118.3 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 125.4 (CH, аром.), 131.4 (C, аром.), 135.4 (C, аром.), 151.9 (C, аром.), 174.2 (CO), 177.4 ( $C_{\text{карбен}}$ ). Вещество не имеет специфичную т.пл. и разлагается при температуре 187 °С.



(**97**, 90%). Вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 35.42; H, 5.73; N, 14.75. Найдено: C, 35.47; H, 5.78; N, 14.68. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 438.0883 для  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{ClO}_2\text{Pd}^+$ , найдено 438.0890 [ $\text{M} - \text{Cl}$ ]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3241–3042 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2983–2833 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2224 (с),  $\nu(\text{C=O})$  1680 (с),  $\nu(C_{\text{карбен}}\text{-N})$  1576 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 1.08 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (с, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (с, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.09–3.27 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.66 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-}t\text{Bu}$ ), 8.74 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$  Гц, 1H,  $\text{NHEt}$ ), 10.40 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 10.72 (с, уширенный, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 14.8 ( $\text{CH}_3$ ), 29.7 ( $\text{CH}_3$ ), 31.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 55.0 (C), 59.3 (C), 159.0 (CO), 159.5 (CO), 176.0 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

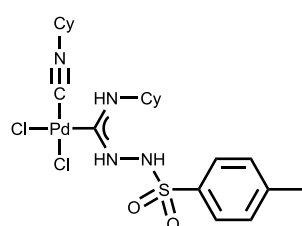


(**95**, 85%). Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PdS}$ : C, 42.30; H, 5.32; N, 9.87. Найдено: C, 42.18; H, 5.27; N, 9.76. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 531.0807 для  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{ClO}_2\text{PdS}^+$ , найдено 531.0813 [ $\text{M} - \text{Cl}$ ]<sup>+</sup>; вычислено 495.1041 для  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}^+$ , найдено 495.1048 [ $\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}$ ]<sup>+</sup>; ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 565.0429 для  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PdS}^-$ , найдено 565.0435 [ $\text{M} - \text{H}$ ]<sup>-</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3270–3174 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2933–2856 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2225 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1593 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  1346 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  1169 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 1.20–2.05 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90–4.00 (м, 1H,  $\text{CHNC}$ ), 4.30–4.40 (м, 1H,  $\text{CHNH}$ ), 7.31 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$  Hz, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-Cy}$ ), 7.60 (дд,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 7.73 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, аром.), 7.91 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 8.53 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ), 9.69 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 22.6, 24.2, 24.6, 25.0, 31.9, и 33.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.6 ( $\text{CHNC}$ ), 58.4 ( $\text{CHNH}$ ), 128.6, 129.2, и 134.2 (CH, аром.), 136.0 (C, аром.), 178.7 ( $C_{\text{карбен}}$ ); сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается. Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}$   $M$  737.61,  $a = 11.6878(5)$ ,  $b = 11.6902(4)$ ,  $c = 11.7066(5)$  Å,  $\alpha = 111.7470(10)$ ,  $\beta =$

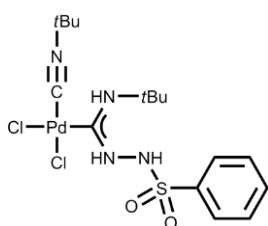


102.344(2),  $\gamma = 95.338(2)^\circ$ ,  $V 1424.93(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z 2$ ,  $d 1.719 \text{ мг/мм}^3$ , кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , температура 100(2) К, 49706 отражений, из них 15163 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0161$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, \AA		Длина связи, \AA		Валентный угол, °	
Pd1–C1	1.9781(16)	N2–N3	1.4044(19)	C1–Pd1–C15	90.81(7)
Pd1–C15	1.9308(18)	N1–C2	1.463(2)	N1–C1–N2	118.79(14)
C1–N1	1.3002(24)	N3–S1	1.6557(15)	C1–N2–N3	120.62(14)
C1–N2	1.3464(2)	N4–C15	1.1437(27)	O1–S1–O2	121.06(8)

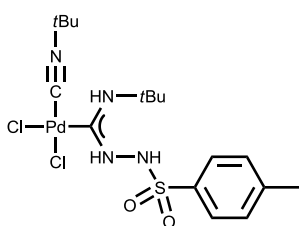


**(99, 86%)**. Вычислено для  $C_{21}H_{32}N_4Cl_2O_2SPd$ : C, 43.35; H, 5.54; N, 9.63. Найдено: C, 43.38; H, 5.57; N, 9.61 ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 581.0731 для  $C_{21}H_{33}N_4Cl_2O_2SPd^+$  найдено 581.0736  $[M + H]^+$ , вычислено 545.0964 для  $C_{21}H_{32}N_4ClO_2SPd^+$ , найдено 545.0970  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3272–3124 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2933–2856 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2225 (с),  $\nu(\text{C}_{\text{карбен}}-\text{N})$  1590 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  1345 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  1169 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.00–1.97 (м, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.17–4.42 (м, 2H,  $\text{CH}$ ), 7.45 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 2H, аром.), 7.74 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 2H, аром.), 8.36 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$  Гц, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{NH}-\text{Cy}$ ), 10.03 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{NH}-\text{NH}$ ), 10.42 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{NH}-\text{NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 21.5 (C,  $\text{CH}_3$ ), 22.1 (3C,  $\text{CH}_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 (3C,  $\text{CH}_2$ ), 31.5 (3C,  $\text{CH}_2$ ), 54.7 (CH), 59.8 (CH), 128.5 (2C, CH, аром.), 130.0 (2C, CH, аром.), 135.2 (C, аром.), 144.3 (C, аром.), 178.8 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

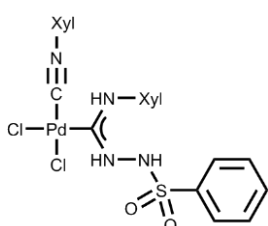


**(100, 75%)**. Вычислено для  $C_{16}H_{26}N_4Cl_2O_2PdS$ : C, 37.26; H, 5.08; N, 10.86. Найдено: C, 37.22; H, 5.07; N, 10.79. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH+DMCO,  $m/z$ ): вычислено 443.0728 для  $C_{16}H_{25}N_4O_2PdS^+$ , найдено 443.0731  $[M - 2Cl - H]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH+DMCO,  $m/z$ ): вычислено 513.0116 для  $C_{16}H_{25}N_4Cl_2O_2PdS^-$ , найдено 513.0127  $[M - H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{см}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3282–3168 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2950–2830 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2227 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1578 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  1344 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  11168 (с),  $\delta(\text{C-H}$  аром.) 733 (м). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.47 (с, 9H) и 3.54 (с, 9H, Me), 7.65 (дд,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 7.71 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}-\text{NH}-t\text{Bu}$ ), 7.76 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, аром.), 7.87 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 10.23 (с, 1H) и 10.72 (с, 1H,

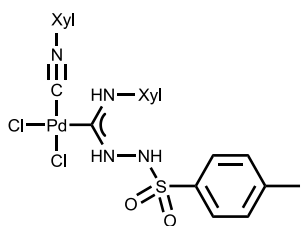
$C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$  и  $C_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 29.3 и 30.5 (Me), 54.2 ( $\text{CMe}_3$ ), 59.0 ( $\text{CMe}_3$ ), 127.9, 129.2, и 133.6 (CH, аром.), 137.6 (C, аром.), 178.5 ( $C_{\text{карбен}}$ ); сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.



**(101, 91%).** Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SPd}$ : C, 38.54; H, 5.33; N, 10.57. Найдено: C, 38.62; H, 5.37; N, 10.55. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH+ДМСО,  $m/z$ ): вычислено 493.0651 для  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{ClO}_2\text{SPd}^+$ , найдено 493.0651  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3282–3128 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2950–2830 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2227 (с),  $\nu(\text{C}_{\text{карбен}}\text{-N})$  1580 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  1345 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  1168 (с),  $\delta(\text{C-H}$  аром.) 730 (м). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 1.48 (с, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (с, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.47 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 2H, аром.), 7.69 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-}t\text{Bu}$ ), 7.76 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Гц, 2H, аром.), 10.13 (с, 1H, NH), 10.69 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 29.7 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 31.0 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 54.7 (C), 61.0 (C), 128.5 (2C, CH, аром.), 130.1 (2C, CH, аром.), 135.0 (C, аром.), 144.6 (C, аром.), 178.9 ( $C_{\text{карбен}}$ ), сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.

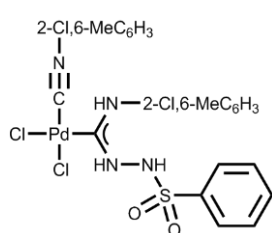


**(102, 60%).** Вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PdS}$ : C, 47.11; H, 4.28; N, 9.16. Найдено: C, 47.16; H, 4.33; N, 9.15. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 611.0261 для  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PdS}^+$ , найдено 611.0278  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено 575.0494 для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{ClO}_2\text{PdS}^+$ , найдено 575.0518  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . ЭСМС<sup>-</sup> (-70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 609.0116 для  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PdS}^-$ , найдено 609.0118  $[\text{M}-\text{H}]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3270–3174 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2209 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1566 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{SO}_2)$  1334 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{SO}_2)$  1170 (с). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.24 (с, 6H) и 2.33 (с, 6H, Me), 7.05–7.55 (м, 8H, аром.), 7.71 (т,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H, аром.), 7.85 (д,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 10.25 (с, 1H), 10.49 (с, 1H), и 10.94 (с, 1H,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-Xyl}$ ,  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$  и  $\text{C}_{\text{карбен}}\text{-NH-NH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.5 и 19.3 (Me), 128.3–138.3 (аром.), 183.0 ( $C_{\text{карбен}}$ ); сигнал изоцианидного атома углерода не обнаруживается.



**(103, 84%).** Вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\text{SPd}$ : C, 47.97; H, 4.51; N, 8.95. Найдено: C, 48.06; H, 4.53; N, 8.91. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH+ДМСО,  $m/z$ ): вычислено 589.0651 для

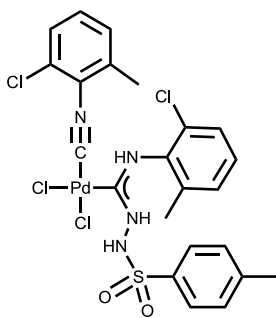
$C_{25}H_{28}N_4ClO_2SPd^+$ , найдено 589.0655  $[M - Cl]^+$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3270–3154 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2210 (с),  $\nu(C_{\text{карбен}}-N)$  1565 (с),  $\nu_{\text{ас}}(SO_2)$  1334 (с),  $\nu_c(SO_2)$  1170 (с). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.23 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.33 (с, 6H,  $CH_3$ ), 2.40 (с, 3H,  $CH_3$ ), 7.06–7.44 (м, 8H, аром.), 7.74 (д,  $^3J_{H,H} = 8.0$  Гц, 2H, аром.), 10.20 (с, 1H,  $NH$ ), 10.38 (с, 1H,  $NH$ ), 10.89 (с, 1H,  $NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.5 (2C,  $CH_3$ ), 19.3 (2C,  $CH_3$ ), 21.6 (C,  $CH_3$ ), 125.6 ( $C\equiv N$ ), 128.2 (CH, аром.), 128.5 (CH, аром.), 128.6 (CH, аром.), 128.8 (CH, аром.), 129.9 (CH, аром.), 131.0 (CH, аром.), 135.3 (C, аром.), 135.9 (C, аром.), 136.0 (C, аром.), 136.7 (C, аром.), 137.9 (C, аром.), 144.3 (C, аром.), 182.9 ( $C_{\text{карбен}}$ ).



**(104, 90%)**. Вычислено для  $C_{22}H_{20}N_4Cl_4O_2PdS$ : C, 40.48; H, 3.09; N, 8.58. Найдено: C, 40.46; H, 3.11; N, 8.57. ЭСМС $^+$  (70 В, MeOH+DMCO,  $m/z$ ): вычислено 614.9402 для  $C_{22}H_{20}N_4Cl_3O_2PdS^+$ , найдено 614.9411  $[M - Cl]^+$ . ЭСМС $^-$  (–70 В, MeOH+DMCO,  $m/z$ ):

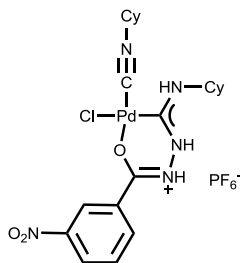
вычислено 648.9023 для  $C_{22}H_{19}N_4Cl_4O_2PdS^-$ , найдено 648.9010  $[M - H]^-$ ; вычислено 612.9256 для  $C_{22}H_{18}N_4Cl_3O_2PdS^-$ , найдено 612.9231  $[M - Cl - 2H]^-$ . ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3240–3014 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2204 (с),  $\nu(N=C_{\text{карбен}})$  1567 (с),  $\nu_{\text{ас}}(SO_2)$  1340 (с),  $\nu_c(SO_2)$  1170 (с),  $\delta(C-H \text{ аром.})$  775 (м). Спектр ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 2.38 (с, 6H, Me), 7.27–7.34 (м, 3H, аром.), 7.46–7.61 (м, 5H, аром.), 7.72 (т,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 1H, аром.), 7.93 (д,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 2H, аром.), 10.37 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-Ar$ ), 10.48 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ), 11.09 (с, 1H,  $C_{\text{карбен}}-NH-NH$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 18.5 и 19.4 (Me), 124.0 ( $C\equiv N$ ), 127.0–140.2 (аром.), 183.3 ( $C_{\text{карбен}}$ ). Параметры рентгеноструктурного анализа:  $C_{39}H_{44}Cl_2N_5O_3PPd$   $M$  839.06,  $a = 11.1340(9)$ ,  $b = 13.8095(11)$ ,  $c = 14.0057(19)$  Å,  $\alpha = 103.382(5)$ ,  $\beta = 92.886(5)$ ,  $\gamma = 112.918(3)^\circ$ ,  $V$  1905.7(3) Å $^3$ ,  $Z$  2,  $d$  1.462 мг/мм $^3$ , кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $P \bar{1}$ , температура 100(2) К, 58521 отражений, из них 18258 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0179$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C1	1.9761(8)	N2–N3	1.4065(10)	C1–Pd1–C15	89.97(4)
Pd1–C15	1.9261(9)	N1–C2	1.4269(11)	N1–C1–N2	117.84(7)
C1–N1	1.3174(11)	N3–S1	1.6665(8)	C1–N2–N3	120.21(7)
C1–N2	1.340(4)	N4–C15	1.1562(12)	O1–S1–O2	120.48(5)



(**105**, 88%). Вычислено для  $C_{23}H_{22}N_4Cl_4O_2SPd$ : C, 41.43; H, 3.33; N, 8.40. Найдено: C, 43.46; H, 3.31; N, 8.37. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 628.9558 для  $C_{23}H_{22}N_4Cl_3O_2SPd^+$ , найдено 628.9562 [M – Cl]<sup>+</sup>. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3240–3064 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2204 (с),  $\nu(C_{\text{карбен}}-N)$  1565 (с),  $\nu_{\text{ас}}(SO_2)$  1340 (с),  $\nu_c(SO_2)$  1170 (с),  $\delta(C-H \text{ аром.})$  775 (м). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 2.36 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.26–7.36 (м, 5H, аром.), 7.46–7.59 (м, 3H, аром.), 7.81 (д, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Гц, 2H, аром.), 10.32 (с 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-Ar), 10.36 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH), 11.05 (с, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 18.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 19.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 21.6 (C, CH<sub>3</sub>), 124.5 (C≡N), 127.5 (CH, аром.), 128.2 (CH, аром.), 128.8 (CH, аром.), 129.7 (CH, аром.), 130.0 (CH, аром.), 130.1 (CH, аром.), 132.2 (C, аром.), 132.6 (C, аром.), 135.1 (C, аром.), 136.4 (C, аром.), 137.9 (C, аром.), 139.0 (C, аром.), 140.7 (C, аром.), 144.4 (C, аром.), 183.7 (C<sub>карбен</sub>).

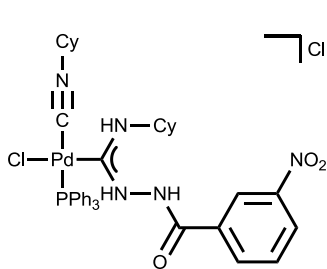
**Синтез комплекса 106.** К раствору соединения **80** (0.10 ммоль) в CH<sub>3</sub>CN (3 мл) медленно добавляли раствор KPF<sub>6</sub> (0.10 ммоль) в CH<sub>3</sub>CN (2 мл) при перемешивании магнитной мешалкой. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 1 час, после этого упаривали при пониженном давлении и температуре <45 °С. Полученный твердый остаток экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 5 мл). Образовавшийся слабо-желтый раствор упаривали при пониженном давлении, промывали Et<sub>2</sub>O (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 75 %.



Вычислено для  $C_{21}H_{29}N_5Cl_4F_6O_3PPd$ : C, 36.75; H, 4.26; N, 10.20. Найдено: C, 36.82; H, 4.30; N, 10.28. ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 504.1243 для [M – Cl – PF<sub>6</sub> – H]<sup>+</sup>, найдено 504.1361. ИК-спектр (KBr, некоторые полосы,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(N-H)$  3239 (м),  $\nu(C-H)$  2934–2856 (м),  $\nu(C\equiv N)$  2230 (с),  $\nu(C-O)$  1697 (с),  $\nu(C_{\text{карбен}}-N)$  1582 (с),  $\nu_{\text{ас}}(NO_2)$  1534 (с),  $\nu_c(NO_2)$  1351 (с),  $\nu(O-C, C=N)$  1097 (с),  $\delta(C-H \text{ аром.})$  718 (м). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 1.43–2.22 (м, 20H, CH<sub>2</sub>), 4.0–4.2 (м, 1H, CHNC), 4.2–4.4 (м, 1H, CHNH), 7.46 (с, уширенный, 1H, C<sub>карбен</sub>-NH-Cy), 7.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Гц, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Гц, 1H, аром., C<sup>5</sup>H), 8.28–8.38 (м, 2H, аром., C<sup>4</sup>H, C<sup>6</sup>H), 8.70 (с, 1H, аром., C<sup>2</sup>H), 9.44 (уширенный, 1H, NH), 9.84 (уширенный, 1H, NH). Спектр

ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 22.8–32.9 (10C,  $\text{CH}_2$ ), 56.5 (CH), 60.8 (CH), 113.7 ( $\text{C}\equiv\text{NCy}$ ), 123.5 (CH, аром.), 127.1 (CH, аром.), 130.2 (CH, аром.), 132.0 (C, аром.), 133.9 (CH, аром.), 148.0 (C, аром.), 164.4 (CO), 170.2 ( $\text{C}_{\text{карбен}}$ ).

**Синтез комплекса 107.** Раствор  $\text{PPh}_3$  (0.05 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 мл) медленно добавляли к раствору комплекса **80** (0.05 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 мл) при перемешивании магнитной мешалкой и охлаждении смесью ацетон/жидкий азот. После добавления реакционную смесь медленно нагрели до 0 °С и оставили при этой температуре на 5 дней. Через 5 дней раствор разделили на 2 части. Одну часть упаривали при пониженном давлении и температуре <45 °С, промывали  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 1 мл) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Вторую часть медленно упаривали при комнатной температуре для выращивания кристаллов для рентгеноструктурного анализа.



ЭСМС<sup>+</sup> (70 В, MeOH,  $m/z$ ): вычислено 802.1900 для  $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{ClO}_3\text{PPd}^+$ , найдено 802.1923  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ . ИК-спектр (KBr, избранные полосы,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3441 (м),  $\nu(\text{C-H})$  2934–2856 (м),  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2227 (с),  $\nu(\text{C=O})$  1689 (с),  $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{карбен}})$  1581 (с),  $\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$  1532 (с),  $\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$  1350 (с).

Параметры рентгеноструктурного анализа:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PdS}$   $M$  567.84,  $a = 9.8749(3)$ ,  $b = 10.5459(3)$ ,  $c = 12.6529(4)$  Å,  $\alpha = 105.097(2)$ ,  $\beta = 105.810(2)$ ,  $\gamma = 90.071(2)^\circ$ ,  $V$  1220.36(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2,  $d$  1.545 мг/мм<sup>3</sup>, кристаллическая система триклинная, пространственная группа  $\text{P } \bar{1}$ , температура 100(2) К, 30639 отражений, из них 9271 независимых ( $R(\text{int}) = 0.0222$ ). Отдельные значения длин связей и валентных углов:

Длина связи, Å		Длина связи, Å		Валентный угол, °	
Pd1–C1	1.9916(13)	N1–N2	1.3898(16)	C1–Pd1–C15	89.43(6)
Pd1–C15	2.0198(14)	N2–C2	1.3629(18)	P1–Pd1–C11	91.522(14)
Pd1–P1	2.3169(4)	N4–C1	1.3069(17)	C1–N1–N2	120.14(11)
N1–C1	1.3415(16)	N5–C15	1.1368(18)	N4–C1–N1	117.19(12)

## 8.7 Экспериментальная часть к главе 7

### Методика проведения реакции Сузуки в спиртовой среде

В реакционную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали выбранное основание ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 2.5 экв.), арилбромид ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1.0 экв.),

фенилборную кислоту ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.). Далее добавляли раствор катализатора выбранной концентрации в этаноле (1 мл). Реакционную колбу закрывали каучуковой пробкой и помещали в предварительно нагретую до 80 °С силиконовую баню. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 80 °С. После окончания реакции растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре, к остатку добавляли 1,2-диметоксиэтан (9 мг, 0.10 ммоль, внутренний стандарт для спектроскопии ЯМР) и экстрагировали реакцию смесь тремя порциями по 0.20 мл  $\text{CDCl}_3$ . Все фракции были объединены и проанализированы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Отнесение сигналов осуществляли на основании спектров чистых образцов продуктов или по литературным данным, в то время как количественные данные получали сравнением интегральных интенсивностей выбранного пика продукта и пика стандарта.

#### **Методика проведения реакции Сузуки в водной среде**

В реакционную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали выбранное основание ( $1.5 \times 10^{-4}$  моль, 2.5 экв.), арилбромид ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1.0 экв.), фенилборную кислоту ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.),  $\text{H}_2\text{O}$  (1 мл). Далее добавляли раствор катализатора в этаноле необходимой концентрации (0.02 мл). Реакционную колбу закрывали каучуковой пробкой и помещали в предварительно нагретую до 80 °С силиконовую баню. Реакцию перемешивали в течение 2 часов при температуре 80 °С. После окончания реакции в реакционную смесь добавляли раствор аценафтена в 1 мл (0.10 ммоль, внутренний стандарт для спектроскопии ЯМР). Органический слой отделяли с помощью делительной воронки, водный слой экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 порции по 1 мл). Объединенный органический слой сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре и растворяли в 0.45 мл  $\text{CDCl}_3$ . Реакционные смеси проанализированы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Отнесение сигналов осуществляли на основании спектров чистых образцов продуктов или по литературным данным, в то время как количественные данные получали сравнением интегральных интенсивностей выбранного пика продукта и пика стандарта.

## Методика проведения реакции Соногаширы в спиртовой среде

В реакционную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали выбранное основание ( $2.5 \times 10^{-4}$  моль, 2.5 экв.), арилиодид ( $1.0 \times 10^{-4}$  моль, 1.0 экв.), фенилацетилен ( $1.2 \times 10^{-4}$  моль, 1.2 экв.). Далее добавляли раствор катализатора выбранной концентрации в этаноле (1 мл). Реакционную колбу закрывали каучуковой пробкой и помещали в предварительно нагретую до 80 °С силиконовую баню. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при температуре 80 °С. После окончания реакции растворитель упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре, к остатку добавляли 1,2-диметоксиэтан (9 мг, 0.10 ммоль, внутренний стандарт для спектроскопии ЯМР) и экстрагировали реакционную смесь тремя порциями по 0.20 мл  $\text{CDCl}_3$ . Все фракции были объединены и проанализированы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Отнесение сигналов осуществляли на основании спектров чистых образцов продуктов или по литературным данным, количественные данные получали сравнением интегральных интенсивностей выбранного пика продукта и пика стандарта.

## Список сокращений

RSA – рентгеноструктурный анализ

ЭСМС – масс-спектрометрия (масс-спектр) высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ADC – ациклический диаминокарбен

Alk – алкил

Ar – арил

Su – циклогексил

Pd-ADC – ациклический диаминокарбеновый комплекс палладия

Hyl – 2,6-диметилфенил-1-ил

## 9. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Стереохимия исходных *бис*(изоцианидных) дигалогенидов Pd(II) определяется природой галогена. Дихлорокомплексы в растворе существуют преимущественно в *цис*-форме, а дибромо-производные имеют исключительно *транс*-конфигурацию;
2. Сочетание *орто*-фенилендиаминов с *цис-бис*(изоцианидными) комплексами Pd(II) приводит к образованию хелатных карбеновых комплексов, в которых хелатирование происходит за счет замещения хлоридного лиганда оставшейся свободной аминогруппой фенилендиамина, вошедшего в состав карбенового фрагмента;
3. Сочетание  $\alpha$ -аминоазетероциклов с *цис-бис*(изоцианидными) комплексами Pd(II) приводит к образованию биядерных комплексов, содержащих два палладацикла. Реакция протекает через промежуточное образование хелатного монокарбенового комплекса, который выступает как нуклеофил, присоединяясь ко второй молекуле координированного изоцианида;
4. Продемонстрирована возможность сочетания изоцианидного лиганда с индазолом – нуклеофилом, у которого *NH*-центр включен в ароматическую систему;
5. Сочетание палладий-координированных изоцианидов с гидразидами приводит к образованию карбеновых комплексов, обладающих высокой каталитической активностью в реакции Сузуки в водной среде и в реакции Соногаширы в безмедном варианте.

В ходе выполнения диссертационной работы синтезировано и охарактеризовано 69 новых соединений, структура 25 из них подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McNaught, A. D., Wilkinson, A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
2. Nef, J. U. Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. // Justus Liebigs Annalen der Chemie – 1892 – 270 – p. 267–335.
3. Allen, H. F., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Guy Orpen, A., Taylor, T. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds. // J. Chem. Soc. Perkin Trans 2 – 1987 – p. S1–S19.
4. Stephany, R. W., de Bie, M. J. A., Drenth, W. A <sup>13</sup>C-NMR and IR study of isocyanides and some of their complexes. // Organic Magnetic Resonance – 1974 – 6 – p. 45–47.
5. Беллами, Л. Д. Инфракрасные спектры сложных молекул – Москва: Издательство Иностранной литературы, 1963.
6. Lindemann, H., Wiegrebe, L. Über die Konstitution der Verbindungen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff. // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) – 1930 – 63 – p. 1650–1657.
7. Ramozzi, R., Cheron, N., Braida, B., Hiberty, P. C., Fleurat-Lessard, P. A valence bond view of isocyanides' electronic structure. // New Journal of Chemistry – 2012 – 36 – p. 1137–1140.
8. Кукушкин, Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений – Ленинград: Химия, 1987. p. 104–115.
9. Vogler, A. *Coordinated isonitriles*, in *Isonitrile chemistry*, I. Ugi. – New York: Academic Press, 1971. p. 217–233.
10. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений – Москва: Мир, 1991. p. 311–314.
11. Cotton, F. A., Zingales, F. The Donor-Acceptor Properties of Isonitriles as Estimated by Infrared Study. // Journal of the American Chemical Society – 1961 – 83 – p. 351–355.
12. Crociani, B., Boschi, T., Belluco, U. Synthesis and Reactivity of Novel Palladium(II)-Isocyanide Complexes. // Inorg. Chem. – 1970 – 9 – p. 2021–2025.
13. Wanniarachchi, Y. A., Slaughter, L. M. One-step assembly of a chiral palladium bis(acyclic diaminocarbene) complex and its unexpected oxidation to a bis(amidine) complex // Chem. Commun. – 2007 – 31 – p. 3294–3296.
14. Michelin, R. A., Pombeiro, A. J. L., Guedes da Silva, M. F. C. Aminocarbene complexes derived from nucleophilic addition to isocyanide ligands. // Coordination Chemistry Reviews – 2001 – 218 – p. 75–112.

15. Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic chemistry // *Coordination Chemistry Reviews* – 2009 – 253 – p. 862–892.
16. Чугаев, Л. А., Сканава-Григорьева, М. С. О новом ряде комплексных соединений платины. // *Журнал Русского физико-химического общества* – 1915 – 47 – p. 776–778.
17. Butler, W. M., Enemark, J. H., Parks, J., Balch, A. L. Chelative addition of hydrazines to coordinated isocyanides. Structure of Chugaev's red salt. // *Inorganic Chemistry* – 1973 – 12 – p. 451–457.
18. Saegusa, T., Ito, Y., Kobayashi, S., Hirota, K., Yoshioka, H. Synthetic reaction by complex catalyst. I. copper catalyzed reaction of amine with isocyanide. // *Tetrahedron Letters* – 1966 – 7 – p. 6121–6124.
19. Saegusa, T., Ito, Y., Kobayashi, S., Hirota, K. Synthetic reaction by complex catalyst IV. Copper catalyzed reaction of alcohol with isocyanide. // *Tetrahedron Letters* – 1967 – 8 – p. 521–524.
20. Saegusa, T., Murase, I., Ito, Y. Synthetic reactions by complex catalysts—XXI : Copper catalyzed reactions of allyl isocyanide. Isomerization and reactions with amide, amine and alcohol. // *Tetrahedron* – 1971 – 27 – p. 3795–3801.
21. Diéz-González, S., Nolan, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. // *Coord. Chem. Rev.* – 2007 – 251 – p. 874–883.
22. Crociani, B., Uguagliati, P., Belluco, U. Steric role of aromatic ring ortho-substituents in the mechanism of carbene formation from palladium(II) arylisocyanide complexes and anilines. // *J. Organomet. Chem.* – 1976 – 117 – p. 189–199
23. Hashmi, A. S. K., Lothschutz, C., Boohling, C., Rominger, F. From isonitriles to carbenes: synthesis of new NAC– and NHC–palladium(II) compounds and their catalytic activity. // *Organometallics* – 2011 – 30 – p. 2411–2417.
24. Martínez-Martínez, A. J., Chicote, M. T., Bautista, D., Vicente, J. Synthesis of Palladium(II), -(III), and -(IV) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands. // *Organometallics* – 2012 – 31 – p. 3711–3719.
25. Bertani, R., Mozzon, M., Michelin, R. A. Reactions of aziridine, thiirane, and oxirane with isocyanide ligands in complexes of palladium(II) and platinum(II): syntheses of neutral five-membered cyclic diamino-, aminothio-, and aminooxycarbene compounds. // *Inorganic Chemistry* – 1988 – 27 – p. 2809–2815.
26. Bertani, R., Mozzon, M., Benetollo, F., Bombieri, G., Michelin, R. A. Reactions of isocyanide complexes of palladium(II) and platinum(II) with azetidine: synthesis of acyclic diaminocarbene derivatives and X-ray structure of [PdCl(PMe<sub>2</sub>Ph)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH){C(NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-p}]Cl–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* – 1990 – p. 1197–1205.

27. Luzyanin, K. V., Guedes da Silva, M. F. C., Kukushkin, V. Y., Pombeiro, A. J. L. First example of an imine addition to coordinated isonitrile. // *Inorg. Chim. Acta* – 2009 – 362 – p. 833–838.
28. Luzyanin, K. V., Tskhovrebov, A. G., Carias, M. C., Guedes da Silva, M. F. C., Pombeiro, A. J. L., Kukushkin, V. Y. Novel Metal-Mediated (M = Pd, Pt) Coupling between Isonitriles and Benzophenone Hydrazone as a Route to Aminocarbene Complexes Exhibiting High Catalytic Activity (M = Pd) in the Suzuki–Miyaura Reaction. // *Organometallics* – 2009 – 28 – p. 6559–6566.
29. Rotondo, E., Cusumano, M., Crociani, B., Uguagliati, P., Belluco, U. Mechanism of nucleophilic attack by aromatic amines on palladium(II) bis-isocyanide complexes. Factors affecting the formation of mono- and bis-carbene derivatives. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 1977 – 134 – p. 249–257.
30. Singleton, E., Oosthuizen, H. E. *Metal Isocyanide Complexes*, in *Advances in Organometallic Chemistry*, F.G.A. Stone, and W. Roberts. –: Academic Press, 1983. p. 209–310.
31. Crociani, B., Boschi, T., Nicolini, M., Belluco, U. Kinetics of nucleophilic attacks on palladium(II) isocyanide complexes. // *Inorganic Chemistry* – 1972 – 11 – p. 1292–1296.
32. Zanella, R., Boschi, T., Crociani, B., Belluco, U. Reactions of palladium(II) isocyanide complexes with bifunctional amines. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 1974 – 71 – p. 135–143.
33. Burke, A., Balch, A. L., Enemark, J. H. Palladium and platinum complexes resulting from the addition of hydrazine to coordinated isocyanide. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970 – 92 – p. 2555–2557.
34. Edwards, J. O., Pearson, R. G. The Factors Determining Nucleophilic Reactivities. // *Journal of the American Chemical Society* – 1962 – 84 – p. 16–24.
35. Carey, F. A., Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*. 5th ed – Berlin: Springer, 2007.
36. Wanniarachchi, Y. A., Slaughter, L. M. Reversible Chelate Ring Opening of a Sterically Crowded Palladium Bis(acyclic diamine) Complex. // *Organometallics* – 2008 – 27 – p. 1055–1062.
37. Miltsov, S. A., Karavan, V. S., Boyarsky, V. P., Gómez-de Pedro, S., Alonso-Chamarro, J., Puyol, M. New acyclic Pd–diamine carbene catalyst for Suzuki arylation of meso-chlorosubstituted tricarboindocyanine dyes. // *Tetrahedron Letters* – 2013 – 54 – p. 1202–1204.
38. Ryabukhin, D. S., Sorokoumov, V. N., Savicheva, E. A., Boyarskiy, V. P., Balova, I. A., Vasilyev, A. V. Catalytic activity of palladium acyclic diamine carbene complexes in the synthesis of 1,3-diarylpropynones via Sonogashira reaction: cross- versus homo-coupling. // *Tetrahedron Letters* – 2013 – 54 – p. 2369–2372.

39. Balch, A. L., Parks, J. E. Platinum and Palladium Complexes Formed by Chelative Addition of Amines to Isocyanides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974 – 96 – p. 4114–4121
40. Tskhovrebov, A. G., Luzyanin, K. V., Dolgushin, F. M., Guedes da Silva, M. F. C., Pombeiro, A. J. L., Kukushkin, V. Y. Novel reactivity mode of metal diaminocarbenes: palladium(II)-mediated coupling between acyclic diaminocarbenes and isonitriles leading to dinuclear species. // *Organometallics* – 2011 – 30 – p. 3362–3370.
41. Luzyanin, K. V., Pombeiro, A. J. L., Haukka, M., Kukushkin, V. Y. Coupling between 3-Iminoisoindolin-1-ones and Complexed Isonitriles as a Metal-mediated Route to a Novel Type of Palladium and Platinum Iminocarbene Species. // *Organometallics* – 2008 – 27 – p. 5379–5389.
42. Chay, R. S., Luzyanin, K. V. Evaluation of catalytic properties of aminocarbene species derived from the integration between 3-iminoisoindolin-1-ones and palladium-bound isonitriles in Suzuki–Miyaura cross-coupling. // *Inorg. Chim. Acta* – 2012 – 380 – p. 322–327.
43. Chay, R. S., Luzyanin, K. V., Kukushkin, V. Y., Guedes da Silva, M. F. C., Pombeiro, A. J. L. Novel Palladium–Aminocarbene Species Derived from Metal-Mediated Coupling of Isonitriles and 1,3-Diiminoisoindoline: Synthesis and Catalytic Application in Suzuki–Miyaura Cross-Coupling. // *Organometallics* – 2012 – 31 – p. 2379–2387.
44. Tskhovrebov, A. G., Luzyanin, K. V., Kuznetsov, M. L., Sorokoumov, V. N., Balova, I. A., Haukka, M., Kukushkin, V. Y. Substituent R-Dependent Regioselectivity Switch in Nucleophilic Addition of N-Phenylbenzamidine to PdII- and PtII-Complexed Isonitrile  $RN\equiv C$  Giving Aminocarbene-Like Species. // *Organometallics* – 2011 – 30 – p. 863–874.
45. Wanniarachchi, Y. A., Kogiso, Y., Slaughter, L. M. Chiral Palladium Bis(acyclic diaminocarbene) Complexes as Enantioselective Catalysts for the Aza-Claisen Rearrangement. // *Organometallics* – 2007 – 27 – p. 21–24.
46. Wanniarachchi, Y. A., Subramaniam, S. S., Slaughter, L. M. Palladium complexes of bis(acyclic diaminocarbene) ligands with chiral N-substituents and 8-membered chelate rings. // *Journal of Organometallic Chemistry* – 2009 – 694 – p. 3297–3305.
47. Bonati, F., Minghetti, G. New isocyanide complexes of platinum(II). // *J. Organometal. Chem.* – 1970 – 24 – p. 251–256.
48. Michelin, R. A., Zanotto, L., Braga, D., Sabatino, P., Angelici, R. J. Transition-metal-promoted cyclization reactions of isocyanide ligands. Synthesis of cyclic diaminocarbenes from isocyanide complexes of palladium(II) and platinum(II) and x-ray structure of *cis*-Br<sub>2</sub>Pt[CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(H)](PPh<sub>3</sub>). // *Inorg. Chem.* – 1988 – 27 – p. 93–99.
49. Bertani, R., Mozzon, M., Michelin, R. A., Benetollo, F., Bombieri, G., Castilho, T.

- J., Pombeiro, A. J. L. Synthesis, chemical and electrochemical deprotonation reactions of aminocarbene complexes of palladium(II) and platinum(II). // *Inorg. Chim. Acta* – 1991 – 189 – p. 175–187.
50. Kitano, Y., Hori, T. Structure of *cis*-Dichlorobis(cyclohexyl isocyanide)palladium(II). // *Acta Crystallogr. B* – 1981 – 37 – p. 1919–1921.
  51. Drouin, M., Perreaul, D., Harvey, P. D., Michel, A. Quasi-one-dimensional Structure of *cis*-dichlorobis(2,6-dimethylphenyl isocyanide)palladium(II), [Pd{2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. // *Acta Crystallographica Section C* – 1991 – 47 – p. 752–754.
  52. Perreaul, D., Drouin, M., Michel, A., Harvey, P. D. Relationships Between Metal-Metal Force Constants and Metal-Metal Separations for Disilver and Dipalladium Systems. Crystal and molecular structures of Ag<sub>2</sub>(dmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I; dmb = 1,8-diisocyano-*p*-menthane) and *cis*-Pd(CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Complexes. // *Inorganic Chemistry* – 1993 – 32 – p. 1903–1912.
  53. Yakimanskiy, A., Boyarskaya, I., Boyarskiy, V. *Cis/trans* equilibrium as the way to form Pd carbene catalyst from *trans*-isocyanide complex. // *Journal of Coordination Chemistry* – 2013 – 66 – p. 3592–3601.
  54. Nanjo, T., Tsukano, C., Takemoto, Y. Palladium-Catalyzed Cascade Process Consisting of Isocyanide Insertion and Benzylic C(sp<sup>3</sup>)-H Activation: Concise Synthesis of Indole Derivatives. // *Organic Letters* – 2012 – 14 – p. 4270–4273.
  55. Michelin, R. A., Zanotto, L., Braga, D., Sabatino, P., Angelici, R. J. Transition-metal-promoted cyclization reactions of isocyanide ligands. Synthesis of cyclic aminoxy carbene complexes of platinum(II) and x-ray structure of *trans*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt{CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O}Br]BF<sub>4</sub>. // *Inorg. Chem.* – 1988 – 27 – p. 85–92.
  56. Ahrens, S., Zeller, A., Taige, M., Strassner, T. Extension of the Alkane Bridge in BisNHC–Palladium–Chloride Complexes. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity. // *Organometallics* – 2006 – 25 – p. 5409–5415.
  57. Hahn, F. E., Jahnke, M. C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2008 – 47 – p. 3122–3172.
  58. Domiano, P., Musatti, A., Nardelli, M., Predieri, G. Crystal and Molecular Structure of *cis*-dichlorobis(methylamino(methoxy)carbene)palladium. // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* – 1975 – p. 2165–2168.
  59. Moncada, A. I., Manne, S., Tanski, J. M., Slaughter, L. M. Modular Chelated Palladium Diaminocarbene Complexes: Synthesis, Characterization, and Optimization of Catalytic Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Activity by Ligand Modification. // *Organometallics* – 2006 – 25 – p. 491–505.
  60. Geary, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. // *Coord. Chem. Rev.* – 1971 – 7 – p. 81–122.

61. Boyarskiy, V. P., Luzyanin, K. V., Kukushkin, V. Y. Acyclic diaminocarbenes (ADCs) as a promising alternative to N-heterocyclic carbenes (NHCs) in transition metal catalyzed organic transformations. // *Coord. Chem. Rev.* – 2012 – 256 – p. 2029–2056.
62. Deng, S., Li, X., Fu, H. Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. // *Corrosion Science* – 2011 – 53 – p. 822–828.
63. Paul, F., Fischer, J., Ochsenein, P., Osborn, J. A. Metallacyclic Interconversions in the Chemistry of Palladium with Phenyl Isocyanate. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1993 – 32 – p. 1638–1640.
64. Vicente, J., Abad, J.-A., Frankland, A. D., Lopez-Serrano, J., De Arellano, M. C. R., Jones, P. G. Synthesis and Reactivity toward Isonitriles of (2-Aminoaryl)palladium(II) Complexes. // *Organometallics* – 2002 – 21 – p. 272–282.
65. Khripun, A. V., Selivanov, S. I., Kukushkin, V. Y., Haukka, M. Hydrogen bonding patterns in pyrazole Pt(II- and IV) chloride complexes. // *Inorganica Chimica Acta* – 2006 – 359 – p. 320–326.
66. Vignolle, J., Catton, X., Bourissou, D. Stable noncyclic singlet carbenes. // *Chem. Rev.* – 2009 – 109 – p. 3333–3384.
67. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. // *J. Phys. Chem.* – 1964 – 68 – p. 441–451.
68. Zhong, Y.-R., Cao, M.-L., Mo, H.-J., Ye, B.-H. Syntheses and Crystal Structures of Metal Complexes with 2,2'-Biimidazole-like Ligand and Chloride: Investigation of X–H···Cl (X = N, O, and C) Hydrogen Bonding and Cl– $\pi$  (imidazolyl) Interactions. // *Crystal Growth & Design* – 2008 – 8 – p. 2282–2290.
69. Dinda, J., Das, D., Santra, P. K., Sinha, C., Falvello, L. R. Cyclopalladation versus hydroxylation. A case of pH dependence. // *J. Organomet. Chem.* – 2001 – 629 – p. 28–38.
70. IUPAC. A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds (Recommendations 1993): Blackwell Scientific publications, 1993. p.
71. Michelin, R. A., Sgarbossa, P., Sbovata, S. M., Gandin, V., Marzano, C., Bertani, R. Chemistry and Biological Activity of Platinum Amidine Complexes. // *ChemMedChem* – 2011 – 6 – p. 1172–1183.
72. Osakada, K., Yamamoto, T. Transmetallation of Alkynyl and Aryl Complexes of Group 10 Transition Metals. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000 – 198 – p. 379–399.
73. Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium* – London: Applied Science Publishers, Ltd, 1973. p.
74. Harding, D. J., Saithong, S., Pakawatchai, C., Youngme, S. trans-Dichloro(triethylamine-[kappa]N)(triphenylphosphine-[kappa]P)palladium(II). //

- Acta Crystallogr. E – 2006 – 62 – p. m1616–m1617.
75. Slaughter, L. M. Acyclic Aminocarbenes in Catalysis. // ACS Catal. – 2012 – 2 – p. 1802–1816.
  76. Chanda, A., Fokin, V. A. Organic synthesis “on water”. // Chem. Rev. – 2009 – 109 – p. 725–748.
  77. Chalker, J. M., Wood, C. S. C., Davis, B. G. A convenient catalyst for aqueous and protein Suzuki–Miyaura cross-coupling. // J. Am. Chem. Soc. – 2009 – 131 – p. 16346–16347.
  78. Spicer, C. D., Davis, B. G. Palladium-mediated site-selective Suzuki–Miyaura protein modification at genetically encoded aryl halides. // Chem. Commun. – 2011 – p. 1698–1700.
  79. Casalnuovo, A. L., Calabrese, J. C. Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media. // J. Am. Chem. Soc. – 1990 – 112 – p. 4324–4330.
  80. Cornils, B., Herrmann, W. A. Aqueous-phase organometallic catalysis: concepts and applications. 2nd ed – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004. p.
  81. Joo, F. Aqueous organometallic catalysis – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2001.
  82. Godoy, F., Segarra, C., Poyatos, M., Peris, E. Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water. // Organometallics – 2011 – 30 – p. 684–688.
  83. Moseley, J. D., Murray, P. M., Turp, E. R., Tyler, S. N. G., Burn, R. T. A mild robust generic protocol for the Suzuki reaction using an air stable catalyst. // Tetrahedron – 2012 – 68 – p. 6010–6017.
  84. Wei, J.-F., Jiao, J., Feng, J.-J., Lv, J., Zhang, X.-R., Shi, X.-Y., Chen, Z.-G. PdEDTA Held in an Ionic Liquid Brush as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for Suzuki Reactions in Water. // J. Org. Chem. – 2009 – 74 – p. 6283–6286.
  85. Костиков, Р. Р., Кузнецов, М. А., Новиков, М. С., Соколов, В. В., Хлебников, А. Ф. Практикум по органическому синтезу – СПб: ВВМ, 2009. p.
  86. Chattopadhyay, P., Nagpal, R., Pandey, P. S. Recognition Properties of Flavin Analogues with Bile Acid-Based Receptors: Role of Steric Effects in Hydrogen Bond Based Molecular Recognition. // Australian Journal of Chemistry – 2008 – 61 – p. 216–222.
  87. Gabe, Y., Urano, Y., Kikuchi, K., Kojima, H., Nagano, T. Highly Sensitive Fluorescence Probes for Nitric Oxide Based on Boron Dipyrromethene Chromophore Rational Design of Potentially Useful Bioimaging Fluorescence Probe. // Journal of the American Chemical Society – 2004 – 126 – p. 3357–3367.
  88. Rüdhardt, C., Hassmann, V. Aromatische Diazoniumsalze, X. Durchführung der Jacobsonschen Indazolsynthese im Eintopfverfahren. // Liebigs Annalen der Chemie – 1980 – 1980 – p. 908–927.