

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

РОМАШЕВ Николай Филиппович

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ, ИРИДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И  
ПЛАТИНЫ С 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНОМ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Гущин Артем Леонидович

Новосибирск – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1 Общие сведения об аценафтен-1,2-дииминовых (bian) лигандах.....	12
1.2 Комплексы благородных металлов 9 группы с аценафтен-1,2-диимидами 13	
1.2.1 Комплексы родия с аценафтен-1,2-диимидами .....	13
1.2.2 Комплексы иридия с аценафтен-1,2-диимидами .....	14
1.3 Комплексы благородных металлов 10 группы с аценафтен-1,2-диимидами ..	17
1.3.1 Комплексы палладия с аценафтен-1,2-диимидами.....	17
1.3.2 Комплексы платины с аценафтен-1,2-диимидами.....	33
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	43
2.1 Реактивы, методики синтеза и методы исследования.....	43
2.2 Синтез комплексных соединений .....	46
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	54
3.1 Комплексы родия с dpp-bian.....	54
3.2 Комплексы иридия с dpp-bian.....	68
3.3 Комплексы палладия и платины с dpp-bian .....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	102

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

**AIM** – Atoms in Molecules

**bian, (Ar-bian, R-bian, биан)** – аценафтен-1,2-диимин

**bpy (bipy)** – 2,2'-бипиридил

**cod** – 1,5-циклооктадиен

**DAB** – 1,4-диаза-1,3-бутадиен

**dba** – дибензилиденацетон

**DFT** (density functional theory) – теория функционала плотности

**dmit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолат

**dpp** – 2,6-диизопропилфенил

**dpp-bian** – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен

**dsit** – 1,3-дитиа-2-тион-4,5-диселенолат

**EtBr** – бромид этидия

**Fc** – ферроцен

**GPC (ГПХ)** – гель-проникающая хроматография

**mes** – мезитил (2,4,6-триметилфенил)

**mian (миан)** – моноиминоаценафтен

**NBO** – Natural Bond Orbitals

**MA** – метилакрилат

**MAO** – метилалюмоксан

**MU** – метил-10-ундецеаноат

**NBE** – нонборнен

**NHC** – N-гетероциклический карбен

**NHE** – нормальный водородный электрод

**PDI** – индекс полидисперсности

**phtl** – 4-фенил-1H-1,2,3-триазол

**PNBE** – полинонборнен

**ppy** – 2-фенилпиридин

**py** – пиридин

**SCE** – стандартный каломельный электрод

**SHE** – стандартный водородный электрод

**SOMO** – наполовину заполненная молекулярная орбиталь

**tmp-bian** – 1,2-бис[(2,4,6-триметилфенил)имино]аценафтен

**UA** – 10-ундециленовая кислота

**АФК** – активные формы кислорода

**ВЗМО (НОМО)** – высшая занятая молекулярная орбиталь

**ДМСО (DMSO)** – диметилсульфоксид

**ДМФА (DMF)** – диметилформамид

**ДФПГ (DPPH)** – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил

**ИК** – инфракрасная спектроскопия

**НСМО (LUMO)** – низшая свободная молекулярная орбиталь

**РСА** – рентгеноструктурный анализ

**СТС** – сверхтонкая структура

**ТГФ (THF)** – тетрагидрофуран

**ТМС** – тетраметилсилан

**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия или вольтамперограмма

**ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс

**ЭСП** – электронный спектр поглощения

**ЯМР** – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

В последние десятилетия особый интерес исследователей сосредоточен на изучении свойств аценафтениминовых комплексов как катализаторов различных процессов для органического синтеза (в том числе полимеров), а также компонентов функциональных материалов. Уникальные окислительно-восстановительные свойства иминоаценафтеновых лигандов являются ключевым фактором, который определяет их востребованность в координационной химии. Ключевой особенностью иминоаценафтенов является способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться электронами с координирующим металлом, что может запускать различные окислительно-восстановительные превращения. В следствие этого для некоторых металлокомплексов характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия или валентная таутомерия), что открывает возможность для дизайна новых магнитных материалов и молекулярных переключателей. Более того, металлокомплексы с аценафтениминами вызывают большой интерес в связи с их использованием в многоэлектронных процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, основанных на редокс-превращениях. В этом случае могут происходить либо исключительно лиганд-центрированные редокс процессы, когда металлический центр остается в том же окислительном состоянии, либо одновременное изменение степени окисления как лиганда, так и металла. Это создает неоднозначность в определении электронного состояния металла и лиганда. Такая особенность встречается в природных объектах, в которых активный центр содержит редокс-активный лиганд (например, порфириновые системы или остаток тирозина), который работает в синергии с ионом металла.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на то, что аценафтен-1,2-диимины известны с 1960-х годов, первые комплексные соединения на их основе были получены только в 1990-х годах. В настоящее время в России систематические исследования в области координационной химии аценафтениминов проводятся в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород), в частности, в группе академика РАН И.Л. Федюшкина. Основное внимание в этой группе уделяется комплексам непереходных металлов и лантанидов. Для них продемонстрирована уникальная способность вступать в реакции циклоприсоединения с терминальными алкинами, открыта редокс-изомерия и обнаружены необычные каталитические свойства. Кроме того, показана способность

аценафтендииминов стабилизировать низкие степени окисления некоторых элементов (Zn, Ga, Ge, Si, Yb, Eu и др.).

Что касается переходных металлов, то в этой области усилия в основном сосредоточены на изучении комплексов 3d-металлов и палладия. Так, основные усилия исследователей были направлены на изучение аценафтениминовых комплексов палладия как катализаторов реакций полимеризации олефинов (катализаторы Брукхарта). Напротив, химия комплексов других платиновых металлов (в частности, родия и иридия) с аценафтениминовыми лигандами находится в существенно менее разработанном состоянии. На момент начала работы был известен только один пример структурно охарактеризованного комплекса родия. Для иридия были описаны смешаннолигандные циклопентаденильные комплексы и циклометаллированные комплексы с 2-фенилпиридином.

С другой стороны, несмотря на огромное количество публикаций по комплексам палладия (в меньшей степени для платины), структурное разнообразие таких комплексов не столь велико. В основном, это комплексы типа  $[Pd^II X_1 X_2 (Ar-bian)]$  ( $X_i = Cl, CH_3, OH$  и др.), для которых детально изучались каталитические свойства. Моно- и гетеролептические комплексы Pd(II), содержащие несколько типов редокс-активных лигандов, не были описаны. Для Pt(II) известно только несколько примеров диимин-дитиолатных комплексов. Исследования биологической активности комплексов Pd и Pt с иминоаценафтенами не проводились, хотя, исходя из структурных особенностей и редокс-активности, такие комплексы могли бы обладать перспективной противоопухолевой активностью. В целом, сочетание редокс-активного аценафтенимина и иона металла платиновой группы как позднего переходного металла может привести к неаддитивным электронным свойствам образующегося комплексного соединения из-за энергетической близости d-орбиталей металла и граничных орбиталей редокс-активного лиганда. В этом случае можно ожидать неопределенность в отнесении степеней окисления как металла, так и лиганда, а аценафтенимины можно рассматривать как неинноцентные лиганды.

**Целью данной диссертационной работы** является синтез и изучение строения, окислительно-восстановительных и других свойств комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методов синтеза новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем;
- установление молекулярного и кристаллического строения полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа;

- изучение редокс-свойств полученных комплексов в растворе методом циклической вольтамперометрии;
- изучение магнитных свойств комплексов родия и иридия с помощью ЭПР-спектроскопии и магнетометрии;
- изучение противоопухолевой активности комплексов палладия и платины;
- проведение квантово-химических расчетов для установления электронной структуры ключевых соединений и интерпретации экспериментальных данных.

### Научная новизна

Данное исследование направлено на развитие синтетических подходов и разработку нового семейства редокс-активных комплексов платиновых металлов (Rh, Ir, Pd, Pt) с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). В диссертационной работе разработаны методы синтеза 14 новых соединений такого типа, для которых подробно изучены окислительно-восстановительные и другие свойства (магнитные, каталитические, цитотоксические).

Важным итогом работы стало открытие нового семейства комплексов родия и иридия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем с богатыми окислительно-восстановительными свойствами. Среди них уникальный нитрозокомплекс иридия,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ , содержащий сразу три фрагмента переменной валентности (Ir, NO, dpp-bian), для которого доказана парамагнитная природа. Это является следствием неинноцентных свойств, присущих нитрозильному и дииминовому лигандам. На основании этого сделано предположение о термически индуцированном внутримолекулярном переносе электрона (валентной таутомерии) и существовании двух электронных изомеров (диамагнитного и парамагнитного). О подобном поведении комплексов иридия в литературе имеется лишь одно упоминание. Помимо этого, установлено, что нитрозокомплекс неустойчив к потере нитрозогруппы и превращается в парамагнитный  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  и диамагнитный  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$  комплексы. Образование редкого парамагнитного комплекса двухвалентного иридия доказано с помощью спектроскопии ЭПР. Показано, что комплекс Rh(III) состава  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ , проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ .

В результате окислительного присоединения двух молекул диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = дибензилиденацетон) с последующим добавлением dpp-bian получен комплекс  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$  редкого структурного типа, содержащий в своем составе палладоциклопентаденильный фрагмент.

Разработаны методы синтеза новых редокс-активных гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины вида  $[M(dpp-bian)Cl_2]$ ,  $[M(dpp-bian)(dmit)]$  и  $[M(dpp-bian)(dsit)]$ . Установлено, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Цисплатин, как известно, вызывает гибель раковых клеток в результате ковалентного связывания с ДНК. Однако такой механизм быстро вызывает резистентность раковых клеток. Координация редокс-активного и объемного диимина dpp-bian к иону Pt(II) или Pd(II) привела к совершенно иному механизму действия комплексов на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

### **Практическая и теоретическая значимость работы**

В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных, магнитных, цитотоксических и каталитических свойствах новых комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). Разработанные синтетические подходы к новым семействам редокс-активных комплексов Rh, Ir, Pd и Pt могут быть распространены как на расширение этих семейств, так и на получение нового типа комплексов. Сведения об окислительно-восстановительных и каталитических свойствах синтезированных комплексов представляют интерес для дальнейших исследований в области разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза. Обнаруженные для нитрозокомплекса иридия нетипичные магнитные свойства являются важным научным достижением как для фундаментальной науки, так и с точки зрения потенциального практического применения. Полученные фундаментальные данные о цитотоксической активности комплексов палладия и платины с dpp-bian, а также о механизмах их действия на раковые клетки, можно использовать при разработке новых противоопухолевых препаратов. Структурные данные описанных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их окислительно-восстановительных свойств, противоопухолевой

активности, магнитных и других физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), масс-спектрометрия высокого разрешения с распылением в электрическом поле (МС). Магнитные свойства полученных соединений изучались методом статической магнитной восприимчивости и с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование интеркаляции комплексов палладия и платины в ДНК осуществлялись с помощью регистрации спектров флуоресценции. Исследования по противоопухолевой активности комплексов палладия и платины проводились совместно с Гонконгским университетом (Гонконг, Китай). Для установления электронной структуры и интерпретации спектроскопических данных проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

#### **Положения, выносимые на защиту**

- методы получения комплексов родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном;
- данные о кристаллических и молекулярных структурах полученных соединений;
- результаты исследования электронного строения полученных соединений;
- данные об окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах полученных соединений;
- результаты исследования противоопухолевой активности дихлоридных и дииминдитио(селено)латных комплексов палладия и платины.

#### **Личный вклад автора**

При непосредственном участии автора были поставлены цели и задачи исследования. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации. Вся синтетическая часть работы, включая разработку методов синтеза, получение монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, подготовка образцов для аналитических процедур, были выполнены автором. Исследования, связанные с регистрацией циклических вольтамперограмм, а также часть работ по изучению противоопухолевой активности проводились лично автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных

данных, подготовка материалов к публикации, проводилась совместно с руководителем и соавторами.

### **Апробация работы**

Полученные в ходе диссертационной работы результаты представлялись на международных и российских конференциях: международная конференция «InorgChem2018» (Астрахань, 2018 г), молодежная конференция Ломоносов 2019 (Москва, 2019 г), XI Международная конференция для молодых ученых по химии Менделеев 2019 (Санкт-Петербург, 2019), V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Туапсе, 2021), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021), XXIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

### **Публикации**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях, из них 2 – в рецензируемых российских и 3 – в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все издания индексируются информационно-библиографическими базами данных Web of Science, Scopus и входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная

способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

### **Объем и структура работы**

Работа представлена на 119 страницах, содержит 47 рисунков, 48 схем, 12 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (191 ссылка).

Диссертационная работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 19-43-543022) и РФФИ (грант № 21-13-00092). Результаты исследования были отмечены премией им. А.В. Николаева за большие успехи в научной работе.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данном литературном обзоре систематизированы известные на сегодняшний момент сведения о соединениях благородных металлов 9 и 10 групп с аценафтен-1,2-дииминами.

### 1.1 Общие сведения об аценафтен-1,2-дииминовых (bian) лигандах

Начиная с середины прошлого столетия внимание исследователей привлекли так называемые неинноцентные (non-innocent) лиганды. Это те лиганды в составе металлокомплекса, которые не позволяют однозначно установить степень окисления центрального атома металла. Как правило, комплексы, содержащие неинноцентные лиганды, обладают окислительно-восстановительной активностью при умеренных потенциалах. Такие лиганды могут находиться в разных окислительных состояниях. К неинноцентным лигандам относятся  $\alpha$ -диимины, в том числе 2,2'-бипиридилы и 1,10-фенантролины, которые обеспечивают многообразие химических свойств комплексов металлов на их основе благодаря своей ярко выраженной редокс-активности. К этому классу соединений относятся и аценафтен-1,2-диимины (bian). Они известны с 1960-х годов, однако их первые металлокомплексы были получены лишь в начале 1990-х годов. Большой на данный момент массив данных по комплексам металлов с аценафтен-1,2-дииминами основан на относительно небольшом числе bian с различными арильными заместителями при атомах азота [1–5]. Множество исследований было посвящено комплексам с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian) [2, 4, 5].

Аценафтен-1,2-диимины относятся к классу ароматических акцепторных дииминов, обладающих необычайно богатыми координационными и окислительно-восстановительными свойствами [2, 6–8]. Они содержат центральный 1,4-диазабутадиеновый фрагмент, дополненный нафталиновым остовом. Эта комбинация приводит к сочетанию сильных  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств, что обеспечивает стабилизацию ионов металлов как в высоких, так и в низких степенях окисления. Кроме того, ароматический нафталиновый фрагмент стабилизирует анти-антиконформацию  $\alpha$ -дииминового фрагмента, тем самым способствуя сильному хелатированию с металлическим центром. Аценафтен-1,2-диимины образуют комплексы практически со всеми элементами главных групп [9–12] и переходными металлами [13–19]. Для некоторых комплексов на основе bian обнаружена редокс изомерия или валентная таутомерия [20, 21]. Неудивительно, что комплексы металлов с bian катализируют большое количество органических превращений. Среди них реакции полимеризации олефинов, а также реакции

восстановления: гидрирование [22–25], восстановление нитроаренов [26–28] и гидроаминирование [29–31].

К отличительным чертам bian можно отнести следующее:

- Способность обратимо принимать до четырех электронов, образуя стабильные анионы и анион-радикалы;
- Конформационная жесткость дииминового фрагмента в следствие затрудненного вращения по связи C-N;
- Арильные группы расположены перпендикулярно плоскости аценафтенной системы.

Ниже приведена общая схема последовательного четырехэлектронного восстановления аценафтен-1,2-дииминов (схема 1).

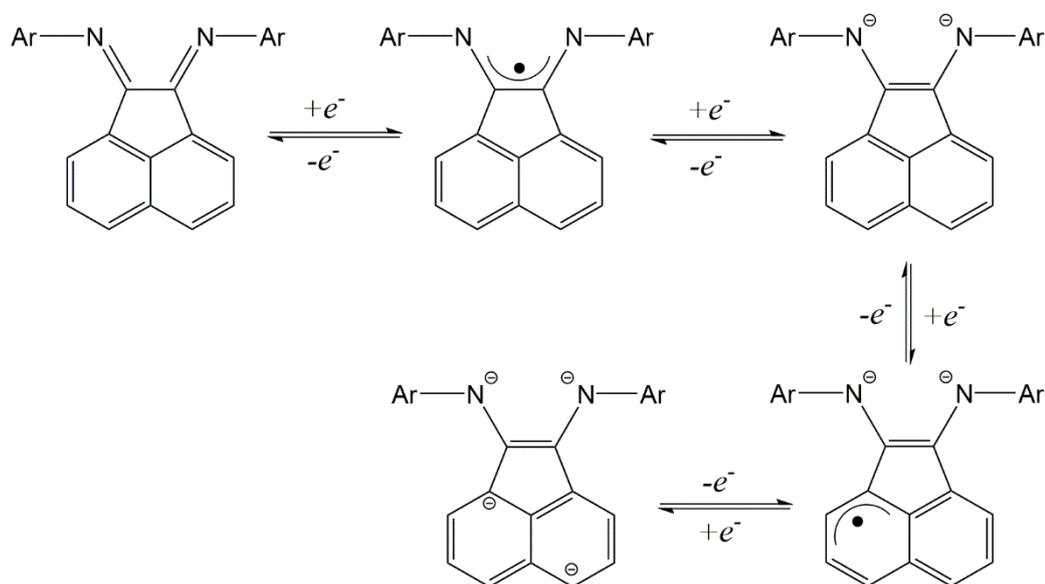


Схема 1

Эти процессы были подробно изучены в одной из работ И.Л. Федюшкина и его коллег [32]. Авторы сообщают о последовательном восстановлении dpp-bian натрием. Интересно заметить, что продукт одноэлектронного восстановления dpp-bian натрием имеет красную окраску, продукт двухэлектронного восстановления – зеленую, трехэлектронного – коричневую, четырехэлектронного – кирпично-красную.

## 1.2 Комплексы благородных металлов 9 группы с аценафтен-1,2-дииминами

### 1.2.1 Комплексы родия с аценафтен-1,2-дииминами

К моменту начала данной работы было лишь одно упоминание о получении и структурной характеристике комплекса родия с аценафтен-1,2-диимином. Речь идет о комплексе Rh(I) состава  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  [33]. Комплекс был получен в результате взаимодействия  $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  с dpp-bian в дихлорметане (схема 2). Координационный узел  $\text{RhCClN}_2$  имеет квадратное строение, характерное для ионов 4d- и

5d-металла с электронной конфигурацией  $d^8$ . Диимин dpp-bian координируется к родию в нейтральном состоянии.

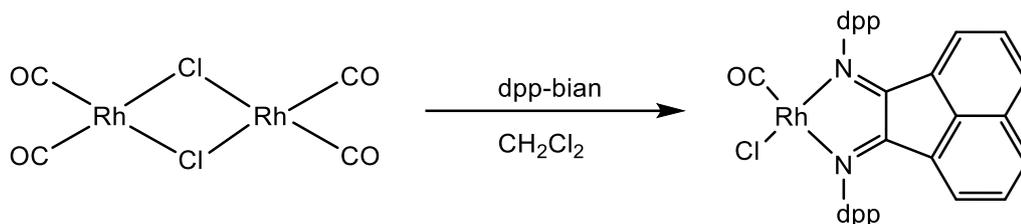


Схема 2

Подробно исследовались его окислительно-восстановительные свойства с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). В ЦВА данного комплекса наблюдаются электрохимические процессы в катодной области, которые относятся к восстановлению dpp-bian. В растворе ТГФ были обнаружены продукты одно- и двухэлектронного восстановления: анион-радикал  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^{\bullet-}$  и дианион  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^{2-}$ , что было подтверждено методами ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопии ( $E_{1/2}^1 = -1.25$  В,  $E_{1/2}^2 = -2.31$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ )). Напротив, в сильнокоординирующем растворителе PrCN при одноэлектронном восстановлении хлоридный лиганд замещается на молекулу растворителя с образованием радикала  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})(\text{PrCN})]^{\bullet}$ . Это необратимый процесс при  $E_c = -1.25$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). Последующее восстановление  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})(\text{PrCN})]^{\bullet}$  при  $E_{1/2} = -1.83$  В (отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) является обратимым.

### 1.2.2 Комплексы иридия с аценафтен-1,2-дииминами

Примеров структурно охарактеризованных комплексов иридия с дииминоаценафтенами известно очень мало. Все они относятся к соединениям трехвалентного иридия. Это циклопентадиенильные комплексы типа  $[\eta^5\text{-}(\text{Cp}^*)\text{Ir}(\text{Ar-bian})\text{Cl}]^+$  [34–36], а также циклометаллированные комплексы с 2-фенилпиридином (ppy),  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{Ar-bian})]^+$  [37, 38].

Первым комплексом иридия с bian является  $[\eta^5\text{-}(\text{Cp}^*)\text{Ir}(\text{tmp-bian})\text{Cl}](\text{BF}_4)$  (tmp-bian = 1,2-бис[(2,4,6-триметилфенил)имино]аценафтен). Он получен в 2007 году группой австралийских ученых [34]. Комплекс образуется при обработке толуольной суспензии  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$  двумя эквивалентами tmp-bian и двумя эквивалентами  $\text{NaBF}_4$  в метаноле при комнатной температуре согласно схеме 3. Данная методика является универсальной для синтеза циклопентадиенильных комплексов иридия с N,N-донорными бидентатными лигандами.

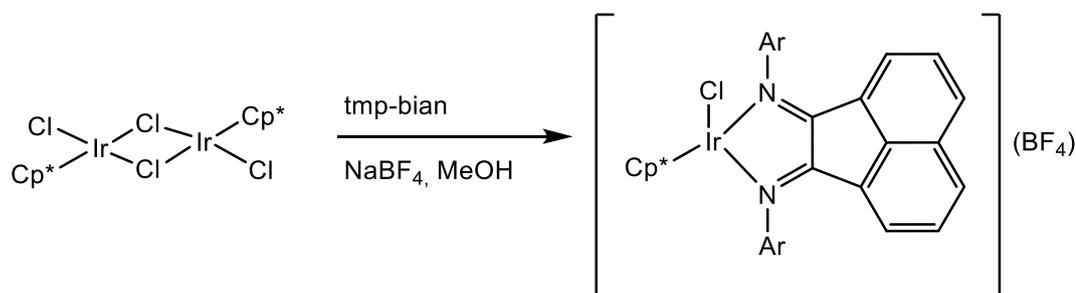


Схема 3

Комплекс находится в конформации фортепианной табуретки (piano-stool), характерной для полусэндвичевых соединений. Стоит отметить, что без добавления  $\text{NaBF}_4$  координации  $\text{tmp-bian}$  к металлоцентру не происходит. Это, по-видимому, связано с недостаточной донорной способностью атомов азота лиганда, чтобы разорвать мостиковые связи  $\text{Ir-Cl}$  в  $[\text{IrCp}^*(\text{Cl})_2]_2$ . Нельзя исключать и стерический фактор, который может препятствовать координации объемного  $\text{tmp-bian}$  из-за присутствия других объемных лигандов ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Cp}^*$ ). Свойства этого комплекса не изучались.

В другой работе сообщается о синтезе схожих комплексов  $[\eta^5\text{-}(\text{Cp}^*)\text{M}(\text{Ph-bian})\text{Cl}](\text{BF}_4)$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), которые образуются по той же схеме, что и предыдущий комплекс [35]. Для них исследовались каталитические свойства в реакции восстановления терефталевого альдегида. Реакцию проводили в воде на воздухе при  $40^\circ\text{C}$  в присутствии 1 мольного % катализатора (схема 4). Было обнаружено, что как родиевый, так и иридиевый комплекс катализируют гидрирование терефталевого альдегида с образованием только 4-гидроксиметилбензальдегида с количественной конверсией, при этом образование продукта полного восстановления или других побочных продуктов не наблюдается. Полная конверсия терефталевого альдегида наступает через 2 часа и 45 минут для иридиевого и родиевого катализатора соответственно.

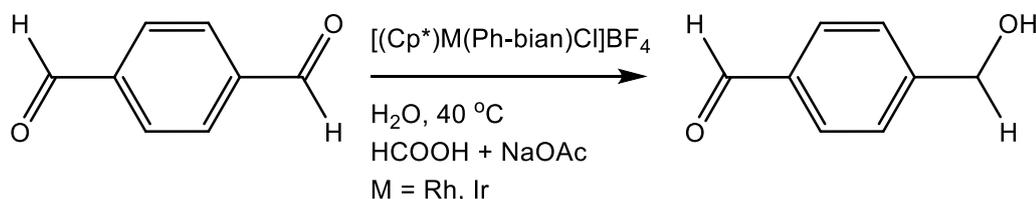


Схема 4

Комплексы  $[\eta^5\text{-}(\text{Cp}^*)\text{M}(4\text{-ClPh-bian})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), синтезированные аналогичным образом [36], были протестированы в качестве катализатора в реакции гидроаминирования 2-(2-фенилэтинил)анилина с образованием 2-фенилиндола (схема 5). Тетрафтороборат серебра  $\text{AgBF}_4$  использовался авторами, чтобы сделать эти комплексы координационно ненасыщенными за счет отщепления хлоридного лиганда. Было показано,

что максимальная конверсия 2-(2-фенилэтинил)анилина (10 % для обоих комплексов) достигается за 75 минут.

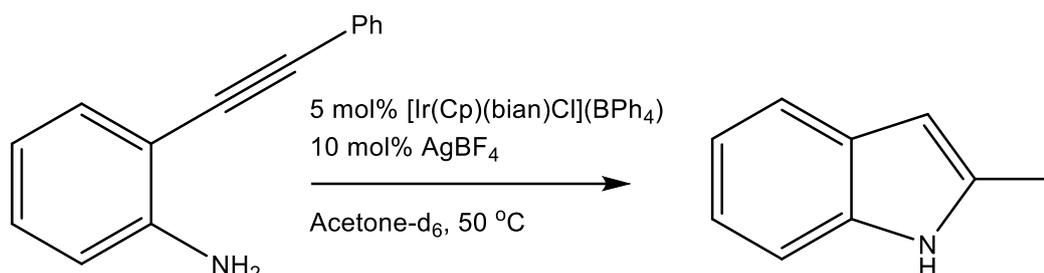


Схема 5

Другими примерами являются комплексы вида  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{ppy})_2](\text{PF}_6)$  и  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{phtl})_2](\text{PF}_6)$  ( $\text{ppy}$  = 2-фенилпиридин,  $\text{phtl}$  = 4-фенил-1H-1,2,3-триазол) (схема 6) [37, 38]. Они были получены при взаимодействии  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$  или  $[\text{Ir}_2(\text{phtl})_2\text{Cl}_2]$  с соответствующим  $\text{Ar-bian}$  в дихлорметане с выходами более 90 %.

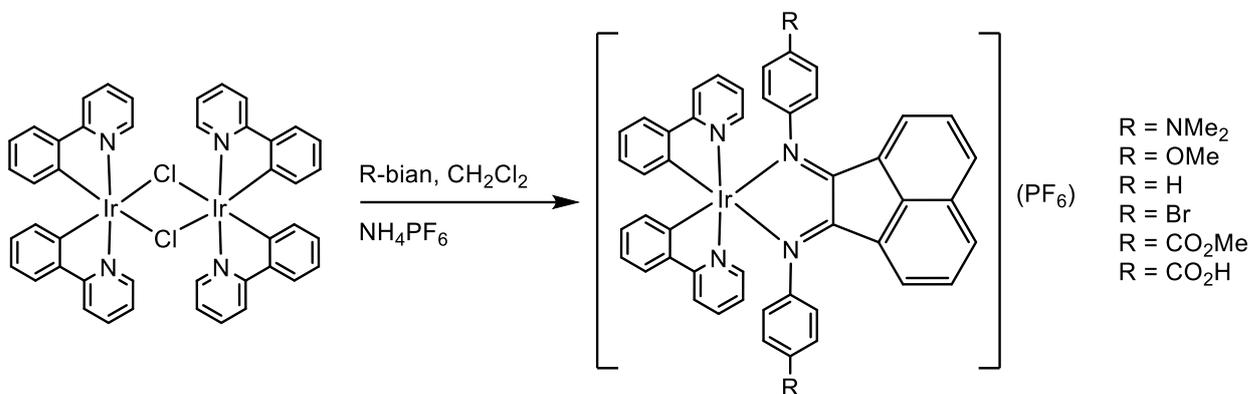
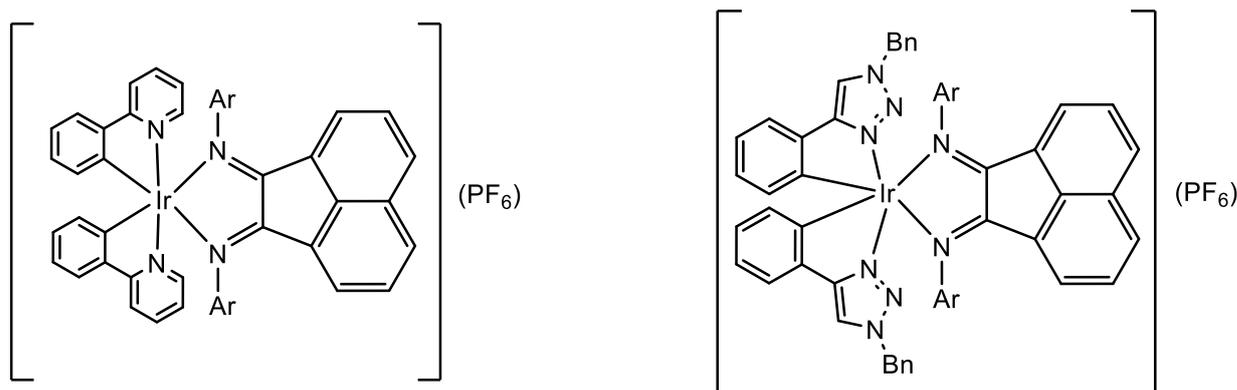


Схема 6

Строение циклометаллированных комплексов  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{ppy})_2](\text{PF}_6)$  и  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{phtl})_2](\text{PF}_6)$  показано на рис. 1. Методом РСА были охарактеризованы только  $[\text{Ir}(4\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-bian})(\text{ppy})_2](\text{PF}_6)$ ,  $[\text{Ir}(\text{COOMe-C}_6\text{H}_4\text{-bian})(\text{ppy})_2](\text{PF}_6)$  и  $[\text{Ir}(4\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-bian})(\text{phtl})_2](\text{PF}_6)$ . Данные комплексы имеют типичную для комплексов  $\text{Ir}(\text{III})$  октаэдрическую геометрию координационного узла. Длины связей  $\text{C-C}$  и  $\text{C=N}$  в  $\text{dpp-bian}$  указывают на его нейтральное состояние.



**Рисунок 1.** Строение комплексов  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{ppy})_2](\text{PF}_6)$  и  $[\text{Ir}(\text{Ar-bian})(\text{phtl})_2](\text{PF}_6)$

Особенностью этих комплексов является то, что они имеют интенсивное поглощение света в красной области спектра (550-600 нм). В связи с этим они рассматриваются как перспективные сенсibiliзирующие красители для использования в солнечных батареях. В ЦВА данных комплексов в ацетонитриле были обнаружены два квазиобратимых редокс процесса в области -0.4 – -0.6 В и -1.3 – -1.6 В (vs NHE) соответственно, отнесенных к последовательному двухэлектронному восстановлению bian. В области 1.4–1.6 В наблюдается квазиобратимый процесс окисления, отнесенный к паре  $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$ . Примечательно, что варьированием арильных групп заместителей в Ar-bian можно смещать как полосы поглощения в ту или иную область, так и редокс-потенциалы, и тем самым регулировать оптические и окислительно-восстановительные характеристики.

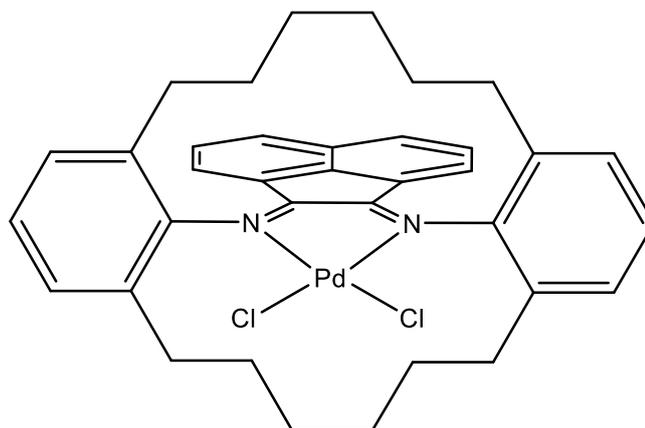
### 1.3 Комплексы благородных металлов 10 группы с аценафтен-1,2-дииминами

#### 1.3.1 Комплексы палладия с аценафтен-1,2-дииминами

Химия комплексов палладия и платины с иминоаценафтенами является существенно более разработанной по сравнению с родием и иридием. На данный момент известно огромное число комплексов такого типа. В основном, это комплексы с общей формулой  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}_1\text{X}_2(\text{Ar-bian})]$ , где  $\text{X}_i = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OH}$  и др., имеющих характерное для Pd(II) квадратное строение координационного окружения иона металла. Основной интерес к таким комплексам обусловлен их значением для катализа. Они катализируют реакции активации связей C-H, фиксации  $\text{CO}_2$ , полимеризации олефинов и др.

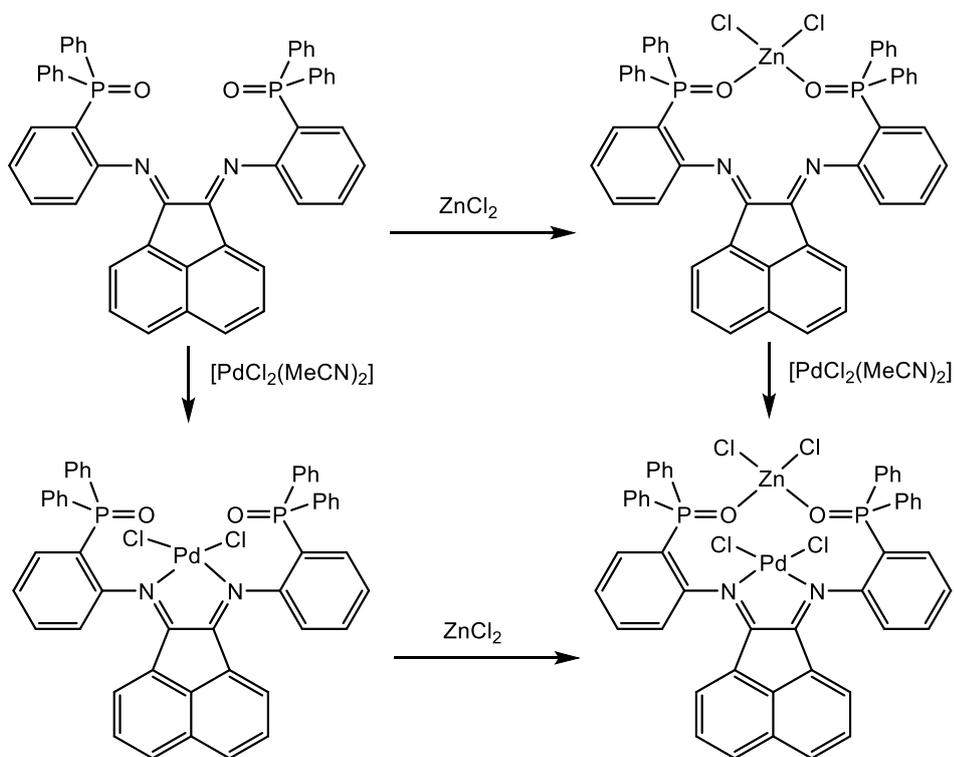
Начнем рассмотрение с наиболее распространенного семейства комплексов вида  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$ . Разнообразие этого ряда комплексов заключается в широком спектре арильных заместителей в bian. Так, первым комплексом из этого ряда был  $[\text{Pd}(\text{Ph-bian})\text{Cl}_2]$ , полученный в 1992 году [39]. Было обнаружено, что данный комплекс катализирует различные реакции кросс-сочетания. Так, при комнатной температуре с количественной конверсией и практически количественными выходами протекают реакции между ароматическими галогенидами и магнийорганическими производными различной природы.

Необычным примером из данного ряда является комплекс  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$ , который образуется при взаимодействии  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  с Ar-bian. Его строение показано на рис. 2 [40]. В этом комплексе арильные заместители bian при атомах азота связаны друг с другом через алкильные мостики.



**Рисунок 2.** Структура комплекса  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$

Другим интересным примером является комплекс  $[\text{Pd}(2\text{-(POPh}_2\text{)-bian})\text{Cl}_2]$ , полученный при взаимодействии  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  с 2-(POPh<sub>2</sub>)-bian [41]. В этом комплексе лиганд связан с палладием исключительно через атомы азота bian, а группы POPh<sub>2</sub> расположены по разные стороны от экваториальной плоскости. При дальнейшей обработке  $[\text{Pd}(2\text{-(POPh}_2\text{)-bian})\text{Cl}_2]$  хлоридом цинка образуется гетеробиядерный комплекс  $[\text{Cl}_2\text{Pd}(2\text{-(POPh}_2\text{)-bian})\text{ZnCl}_2]$ , в котором bian выступает в качестве тетраденатного мостикового лиганда. Атом цинка находится в тетраэдрическом окружении двух атомов кислорода от POPh<sub>2</sub> и двух хлоридных лигандов. Следует отметить, что при обработке 2-(POPh<sub>2</sub>)-bian хлоридом цинка, а затем  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  получается аналогичный биядерный комплекс, что отражает большее сродство цинка к кислороду по сравнению с азотом (Схема 7).



**Схема 7**

Известно несколько примеров комплексов палладия, содержащих *bian* с различными бензгидрильными заместителями в 2,4,6-положениях [42–44]. Так, в работе [44] были получены 6 комплексов  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$ , где одним из заместителей при атоме азота в *bian* является 2,6-дибензгидрил-4-хлорфенил, а другой заместитель варьируется (схема 8). Структурно охарактеризованы только комплексы **2** и **6**.

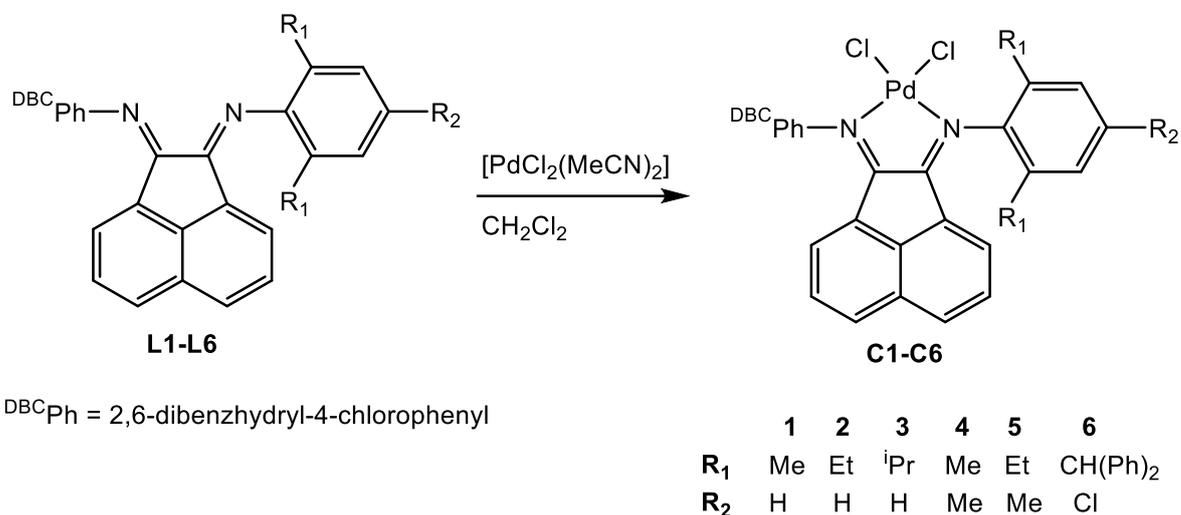


Схема 8

Все полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов реакции Хека между стиролом и PhBr (Схема 9). Они продемонстрировали высокую каталитическую активность, выход продукта варьировался от 82 % для **1** до 92 % для **5**.

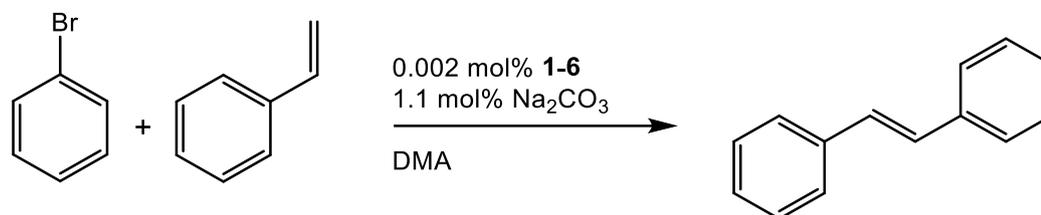
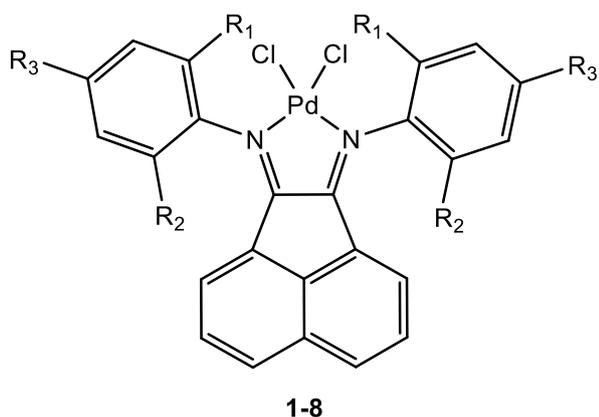


Схема 9

При этом реакции с замещенными арилбромидами, катализируемые комплексом **5**, протекают с несколько более низкими выходами продуктов (78-87 %), вероятно, из-за стерических затруднений.

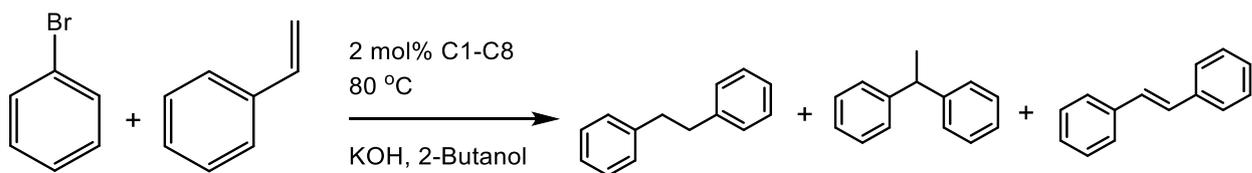
О другой серии подобных комплексов сообщается в работе [42] (рис. 3). Методом рентгеноструктурного анализа были охарактеризованы комплексы **1** и **3**.



	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>R<sub>1</sub></b>	Me	Me	Me	<sup>i</sup> Pr	CH(Ph) <sub>2</sub>	<sup>i</sup> pent	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu
<b>R<sub>2</sub></b>	CH(Ph) <sub>2</sub>	<sup>i</sup> pent	<sup>i</sup> Pr	H				
<b>R<sub>3</sub></b>	F	Me	CH(Ph) <sub>2</sub>	CH(Ph) <sub>2</sub>	OMe	H	H	H

**Рисунок 3.** Строение комплексов [Pd(Ar-bian)Cl<sub>2</sub>]

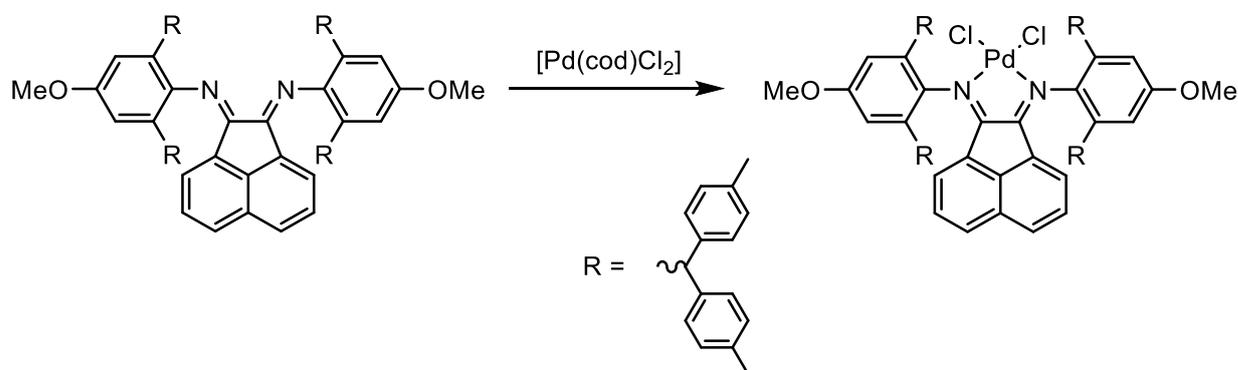
Комплексы катализируют реакцию Хека с выходами продуктов от 57 % для **8** до 98 % для **1** (схема 10).



**Схема 10**

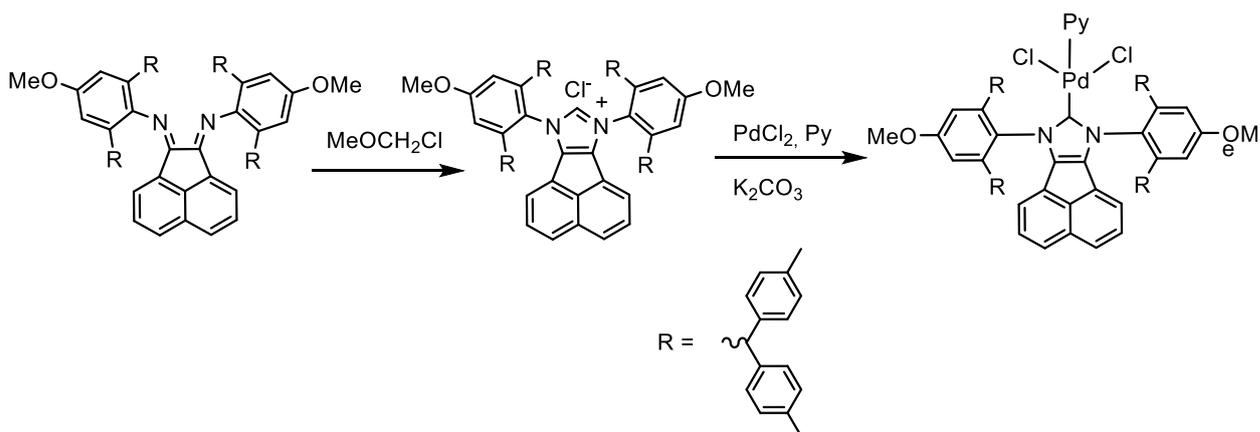
Комплекс **3** был также протестирован в качестве катализатора реакции Хека с замещенными арилбромидами и стиrolами. В этом случае каталитическая активность оказалась несколько ниже за счет эффекта заместителей, как обсуждалось в работе [44].

В работе [43] при взаимодействии [Pd(cod)Cl<sub>2</sub>] с Ar-bian был получен комплекс [Pd(Ar-bian)Cl<sub>2</sub>] (схема X).



В дальнейшем при взаимодействии Ar-bian и MeOCH<sub>2</sub>Cl была получена соль имидазолия на основе bian. При последующей обработке данной соли хлоридом палладия в пиридине был получен комплекс вида [Pd(NHC)(Py)Cl<sub>2</sub>] (NHC = N-гетероциклический

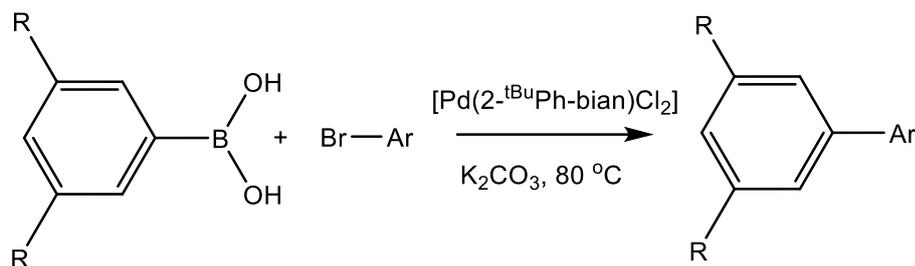
карбен) (схема 12). Данный комплекс является единственным примером комплекса палладия с N-гетероциклическим карбеном на основе. Его свойства не изучались.



**Схема 12**

В работе [45] при взаимодействии  $[Pd(cod)Cl_2]$  с соответствующим Ar-bian (Ar = (3,5-диметилфенил), (2,6-диметилфенил)) были получены комплексы вида  $[Pd(Ar-bian)Cl_2]$ . Данные комплексы продемонстрировали умеренную каталитическую активность в реакции аминокарбонилирования йодбензола с получением бензанилида. Выходы варьировались в диапазоне 50-55 % при времени реакции 1.5 часа. Однако при проведении данной реакции в атмосфере CO выходы увеличивались до 80-85 %, а раствор менял окраску с оранжевого на черный. Тот же эффект наблюдался и в результате предварительной обработки комплексов палладия монооксидом углерода. Авторы объясняют это образованием каталитически активных наночастиц Pd(0).

Комплекс  $[Pd(2-^tBuPh-bian)Cl_2]$  [46] является эффективным катализатором реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры (Схема 13). Выходы продуктов реакции составляют 85-95 % в зависимости от арильных заместителей фенильных колец.



**Схема 13**

Комплекс  $[Pd(4-^nBuPh-bian)Cl_2]$  [47] катализирует реакции кросс-сочетания между различными арилбромидами и меркаптанами (схема 14) с выходами 63-98 %.

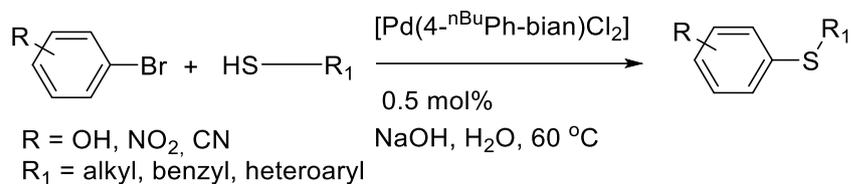


Схема 14

Другой комплекс  $[\text{Pd}(2,4\text{-}(\text{ditertbutyl})\text{Ph-bian})\text{Cl}_2]$  [48] является катализатором реакций кросс-сочетания между различными 2,4-замещенными тиазолами и замещенными арилбромидами. Выходы продуктов составляют 50-98 % (схема 15).

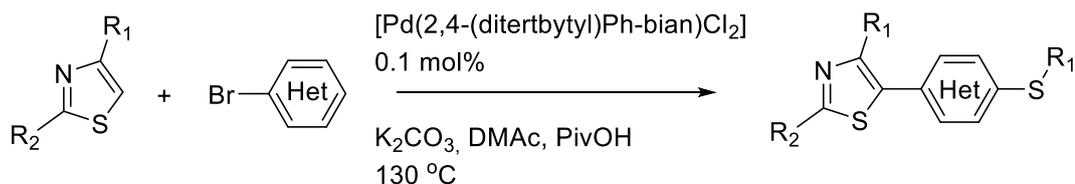
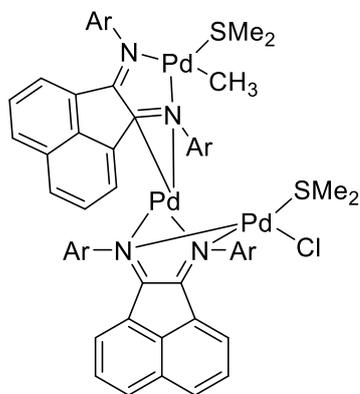


Схема 15

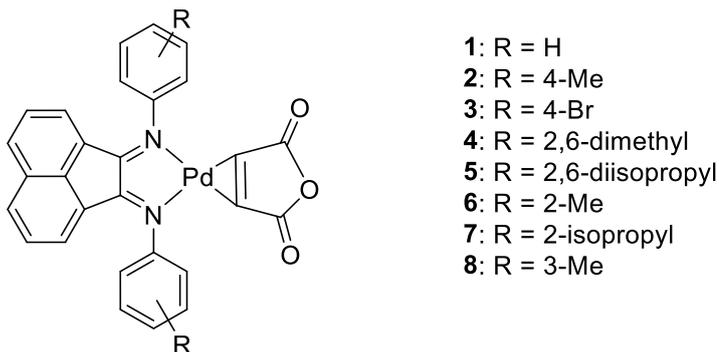
В работе [49] был получен комплекс  $[\text{Pd}(\text{tmp-bian})(\text{OAc})_2]$ , который катализирует реакцию конденсации арилбромидов с различными олефинами, выходы продуктов составляют менее 40 %.

Еще одно семейство комплексов палладия с bian образуют комплексы вида  $[\text{Pd}(\text{bian})\text{CH}_3\text{Cl}]$ , которые обычно получают из  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{cod})]$  по реакции обмена. Комплексы такого типа широко применялись как катализаторы в реакциях полимеризации олифинов (см. раздел 1.3.1.1). Первым соединением данного ряда является комплекс  $[\text{Pd}((3,5\text{-CF}_3\text{-Ph})\text{-bian})\text{CH}_3\text{Cl}]$ , полученный в 2008 году при взаимодействии  $[\text{Pd}(\text{SMe}_2)_2\text{Cl}_2]$  с MeLi и (3,5-CF<sub>3</sub>-Ph)-bian. В качестве побочного продукта образуется трехъядерный комплекс палладия  $[\text{Pd}_3((3,5\text{-CF}_3)\text{bian})_2(\text{Cl})(\text{Me})(\text{SMe}_2)_2]$ , в котором bian координируется к атомам палладия как в качестве N,N-, так и в качестве C,N-бидентатного лиганда (рис. 4) [50].

Рисунок 4. Строение комплекса  $[\text{Pd}_3((3,5\text{-CF}_3)\text{bian})_2(\text{Cl})(\text{Me})(\text{SMe}_2)_2]$ 

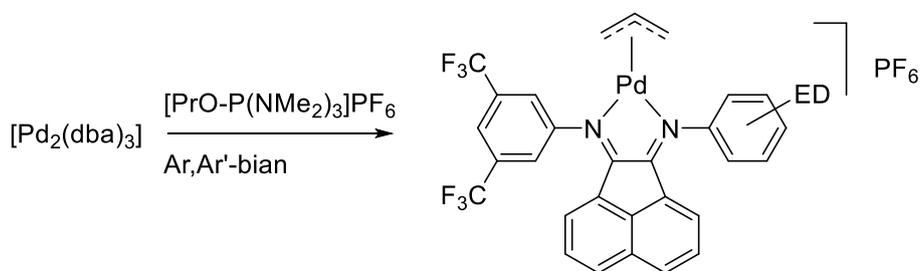
В работе [51] при взаимодействии  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = дибензилиденацетон) с Ar-bian и малеиновым ангидридом был получен ряд редких на сегодняшний комплексов Pd(0),

[Pd(bian)(alkene)]. Структура этих комплексов показана на рис. 5, структурно охарактеризован только комплекс **5**. Полученный комплекс имеет тетраэдрическое строение координационного узла. В данном исследовании было показано, что механизм замещения алкена на Ar-bian зависит от стерической затрудненности ароматического заместителя лиганда bian, координированного к палладию, изменяясь от ассоциативного механизма для стерически ненагруженных лигандов до диссоциативного механизма для объемного *dpp*-bian. Позднее в 1997 году была определена кристаллическая структура комплекса **2** [52].



**Рисунок 5.** Структура комплексов вида [Pd(bian)(alkene)]

В работе [53] сообщается о синтезе первых несимметричных аценафтендииминах с различными арильными заместителями при атомах азота и их палладиевых комплексов вида [Pd(bian)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)](PF<sub>6</sub>) (схема 16). Комплексы были получены при взаимодействии [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] с [PrO-P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) и соответствующим Ar-bian. Заместители подбирались таким образом, чтобы максимизировать электронную асимметрию полученного Ar-bian (донорный и акцепторный арильные заместители при атомах азота). Было обнаружено, что донорная способность смешанных (несимметричных) лигандов является средней между двумя симметричными аналогами. Ar-bian с акцепторными трифторметильными заместителями обладали значительно меньшей донорной способностью, нежели Ar-bian с донорными метильными заместителями.

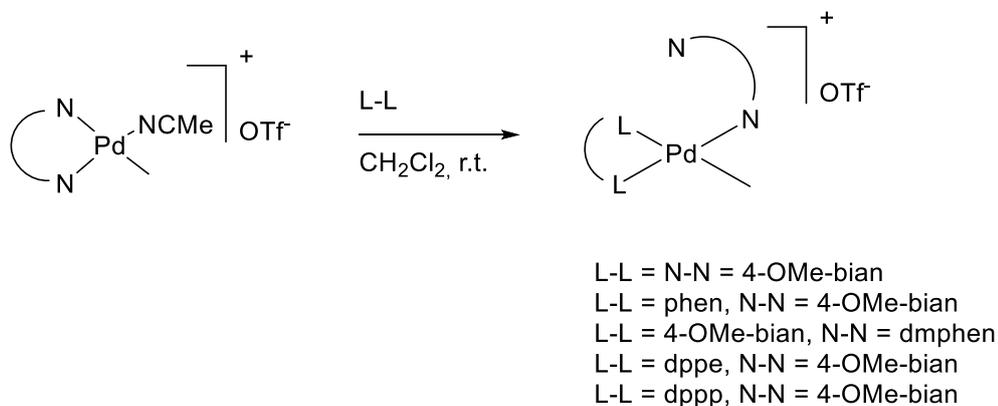


ED = 4-OMe, 3,5-dimethyl, 2,4,6-trimethyl

**Схема 16**

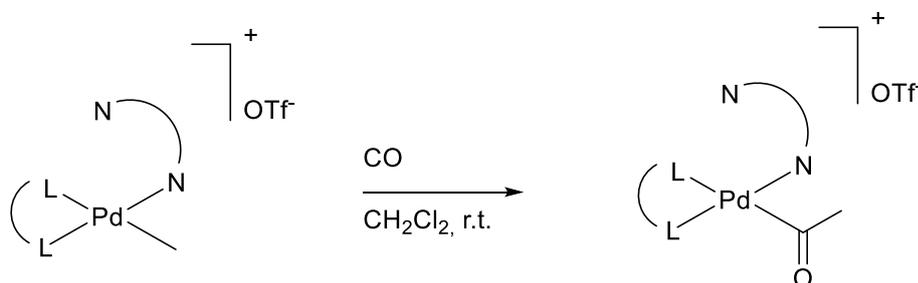
Интересными примерами комплексов палладия с bian являются соединения вида [Pd(NN)(LL)(CH<sub>3</sub>)](OTf), полученные по реакции обмена из [Pd(NN)(CH<sub>3</sub>CN)(CH<sub>3</sub>)](OTf) в

дихлорметане (схема 17) [54]. Комплексы вида  $[\text{Pd}(\text{NN})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_3)](\text{OTf})$  были получены при взаимодействии  $[\text{Pd}(\text{NN})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  с одним эквивалентом трифлата серебра в ацетонитриле. Структурной особенностью соединений  $[\text{Pd}(\text{NN})(\text{LL})(\text{CH}_3)](\text{OTf})$  является монодентатная координация одного из дииминовых фрагментов, вследствие чего они расположены ортогонально друг другу.



**Схема 17**

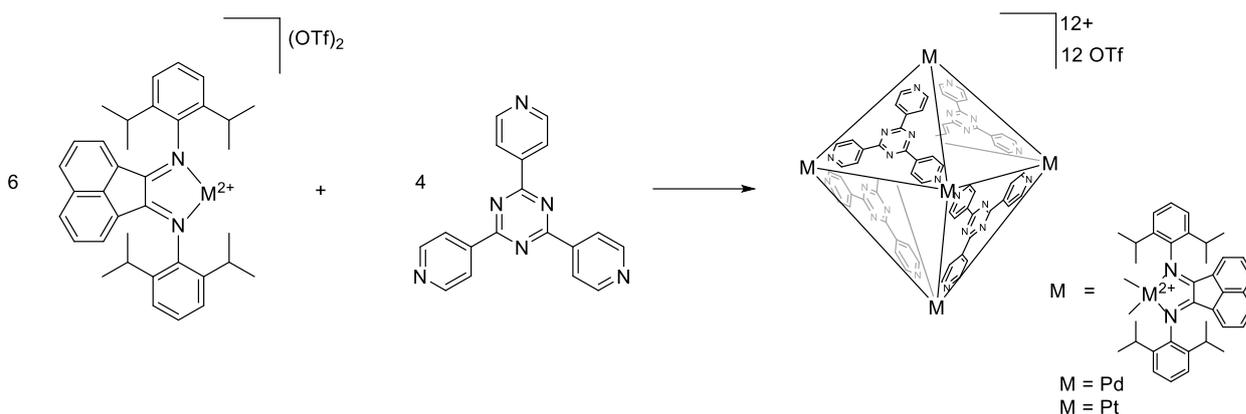
Реакция  $[\text{Pd}(\text{NN})(\text{LL})(\text{CH}_3)](\text{OTf})$  с оксидом углерода(II) приводит к  $[\text{Pd}(\text{NN})(\text{LL})(\text{COCH}_3)](\text{OTf})$  в результате внедрения CO по связи Pd-C (схема 18). Предполагается, что механизм включает диссоциацию дииминового лиганда.



**Схема 18**

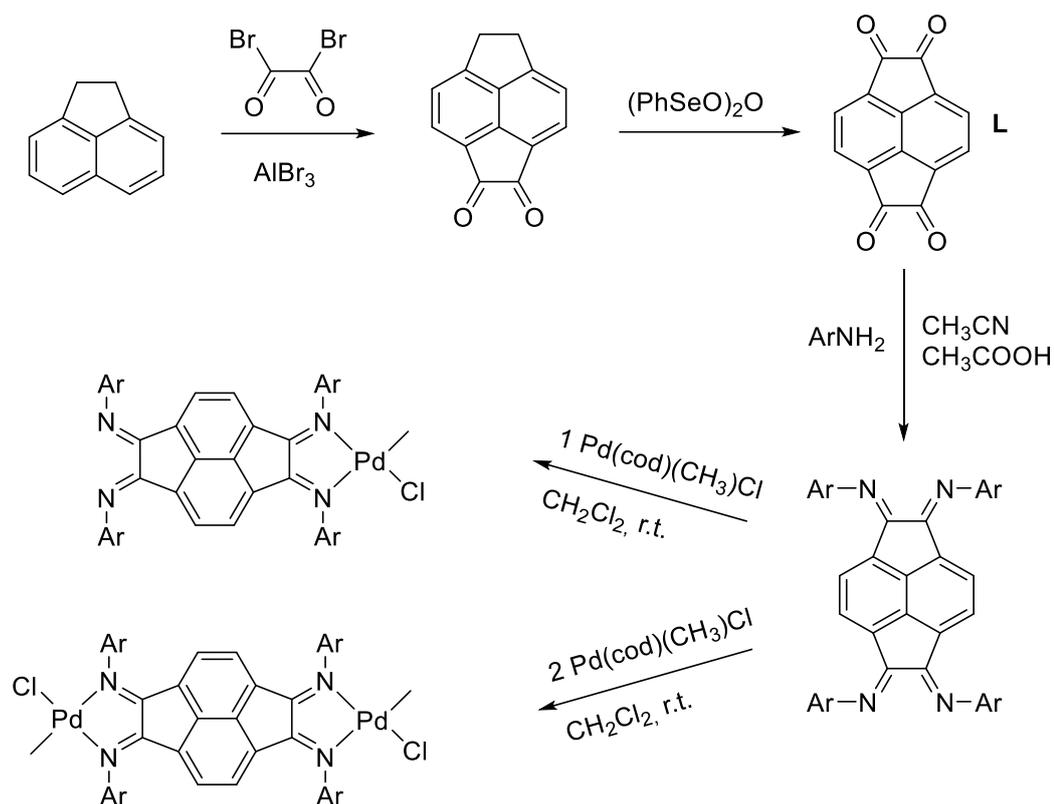
Были получены комплексы Pd и Pt вида  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{py})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , которые использовались для создания супрамолекулярных “клеток Фудзита” вида  $\text{M}_6\text{L}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}(\text{dpp-bian}), \text{Pt}(\text{dpp-bian}); \text{L} =$  триспиридинтриазин), растворимых в полярных органических растворителях [55] (схема 19). Данные клетки представляют собой октаэдрические супрамолекулярные соединения  $[\{\text{M}(\text{dpp-bian})_6\}\text{L}_4]$ , где триспиридинтриазин выступает в роли  $\mu_3$ -мостикового лиганда, связывая три атома палладия, лежащих на одной грани октаэдра. При электрохимическом двухэлектронном восстановлении палладиевая клетка распадается, тогда как платиновая клетка является устойчивой в диапазоне потенциалов от 0 до -2.0 В, при этом наблюдается три обратимых процесса восстановления, центрированных на различных dpp-bian. Было показано, что платиновая клетка может быть обратимо принимать и отдавать до 16 электронов.

Ожидается, что эти самособирающиеся клетки могут представлять интерес для применения в качестве многоэлектронных запоминающих устройств.

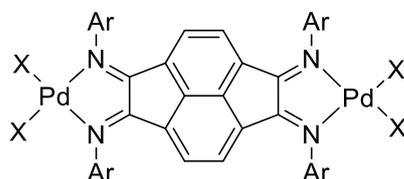


**Схема 19**

Интересными примерами являются комплексы состава  $[(CH_3)ClPd(bis-dpp-bian)]$  и  $[(CH_3)ClPd(bis-dpp-bian)PdCl(CH_3)]$  [56]. Они были получены в три стадии (схема 20). На первой стадии к аценафтену присоединяется 1,2-дибромэтандион, на второй стадии полученный продукт окисляется с помощью  $(PhSeO)_2O$  с образованием хинона L. Далее при взаимодействии L с 4 эквивалентами 2,6-диизопропиланилина образуется конечный диимин bis-dpp-bian. При взаимодействии bis-dpp-bian с одним или двумя эквивалентами  $[Pd(cod)(CH_3)Cl]$  образуются мооядерный и биядерный комплексы,  $[(CH_3)ClPd(bis-dpp-bian)]$  и  $[(CH_3)ClPd(bis-dpp-bian)PdCl(CH_3)]$  соответственно. В структуре биядерного комплекса длины связей дииминового фрагмента C=N (1.30 Å) и C-C (1.49 Å) указывают на нейтральное состояние bis-dpp-bian.

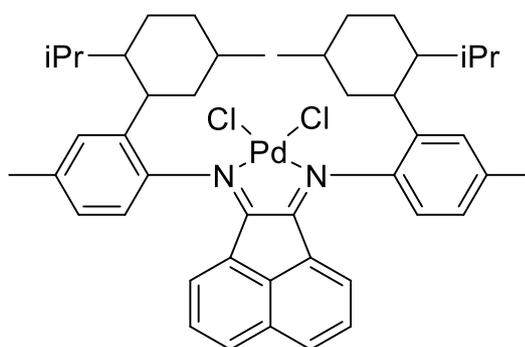


В работе [57] также сообщается о получении и структурной характеристике комплексов с bis-dpp-bian [ $\{PdX_2\}_2\{bis-dpp-bian\}$ ] ( $X = Cl, Br$ ) (рис.6). Они были синтезированы по реакции  $PdX_2$  с dpp-bis-bian в ацетонитриле.



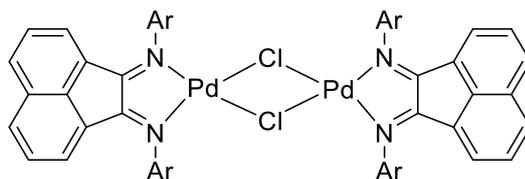
**Рисунок 6.** Структура комплексов вида [ $\{PdX_2\}_2\{bis-dpp-bian\}$ ]

Необычным примером является комплекс  $[Pd(Ar-bian)Cl_2]$  с объемными циклогексильными заместителями в 2 положении арильного кольца [58] (рис. 7), который получается в виде смеси син/анти изомеров в соотношении 16:1, каждый из которых был выделен и структурно охарактеризован.

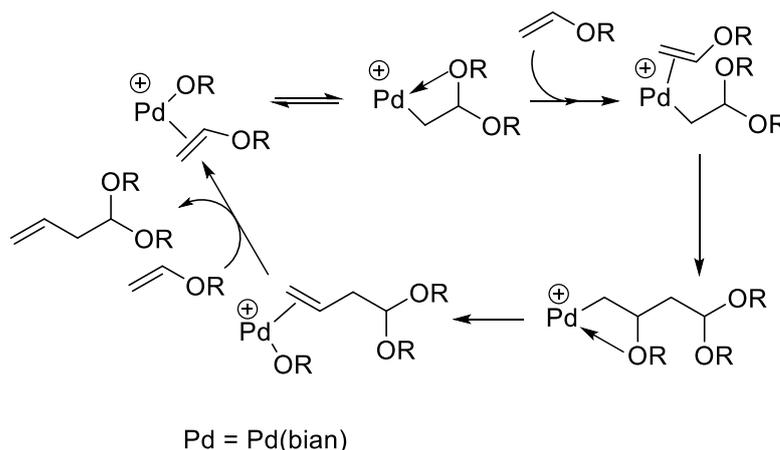


**Рисунок 7.** Структура комплекса  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$  с объемными циклогексильными заместителями в 2 положении арильного кольца

В работе [59] при взаимодействии  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  с  $\text{NaBAr}_4$  ( $\text{Ar} = 3,5\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) в эквимольном соотношении был получен димерный комплекс  $[\text{Pd}_2(\text{dpp-bian})_2\text{Cl}_2](\text{BAr}_4)_2$  (рис 8). Образующиеся после диссоциации димера в растворе мономеры  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^+$  катализируют димеризацию алкил- и силлилвиниловых эфиров в  $\gamma$ -ненасыщенные ацетали, а также циклизацию дивиниловых эфиров в соответствующие циклические ацетали. Вероятный механизм включает в себя генерацию *in situ* активной частицы алкоксида PdOR, внедрение двойного винилового эфира по связи Pd-O с образованием  $\text{Pd}\{\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OR})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})_2\}$  и отщепление -OR с образованием ацетала (схема 21).

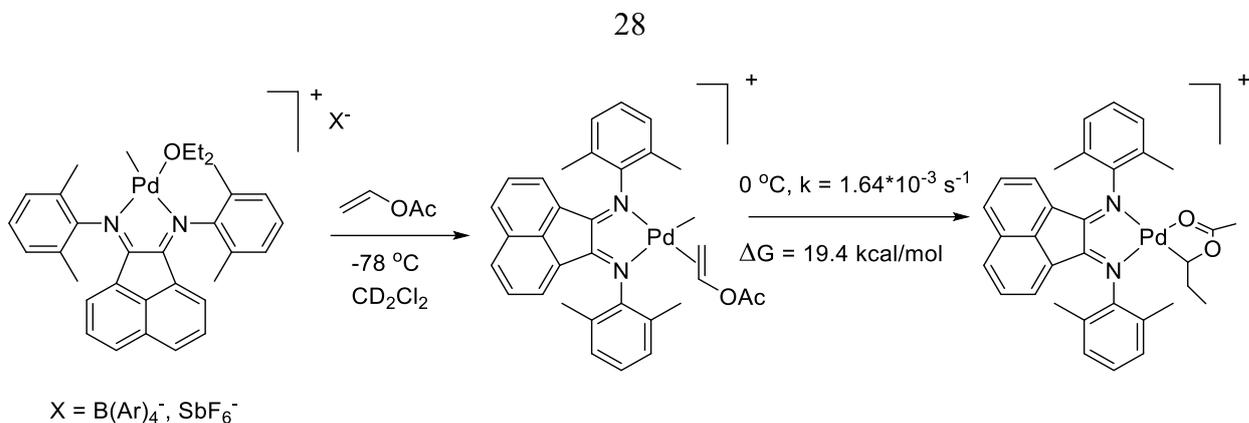


**Рисунок 8.** Структура катиона комплекса  $[\text{Pd}_2(\text{dpp-bian})_2\text{Cl}_2](\text{BAr}_4)_2$



**Схема 21**

В работе [60] комплексы  $[\text{Pd}(\text{bian})(\text{CH}_3)(\text{I})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{bian})(\text{CH}_3)(\text{OEt}_2)](\text{SbF}_6)$  использовались для получения  $\pi$ -комплексов по реакциям с винилацетатом или винилтрифторацетатом при  $-78^\circ\text{C}$  (схема 22). При дальнейшем нагревании происходит изомеризация  $\pi$ -аддуктов с образованием пятичленного цикла Pd-O=C-O-C.

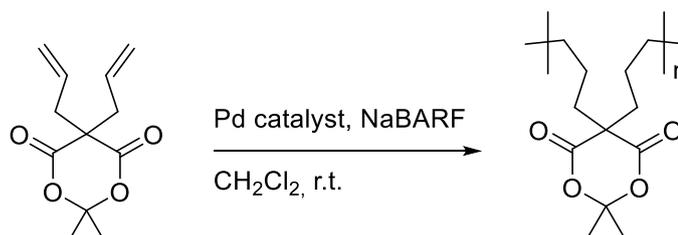


**Схема 22**

### 1.3.1.1 Комплексы палладия с иминоаценафтенами как катализаторы реакции полимеризации олефинов

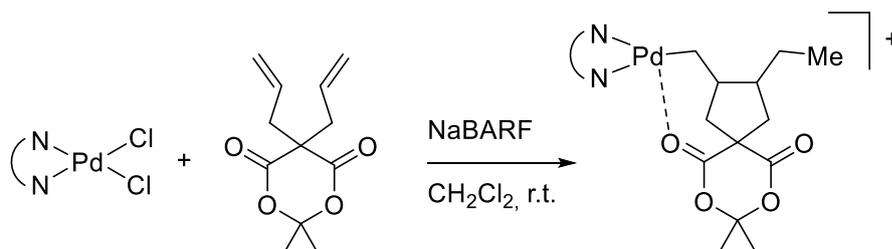
Большое число работ посвящено исследованию реакций полимеризации олефинов, катализируемых комплексами палладия(II) на основе иминоаценафтенов (катализаторы Брукхарта) [61–70].

Одним из первых исследований на эту тему была работа [63], где были получены комплексы  $[Pd(dpp-bian)CH_3Cl]$ ,  $[Pd(mes-bian)CH_3Cl]$ ,  $[Pd((2-(o-tol)-6-CH_3-Ph)-bian)CH_3Cl]$  и  $[Pd((2-(naphthyl)-6-CH_3-Ph)-bian)CH_3Cl]$ , которые затем тестировались в качестве катализаторов в реакциях полимеризации изопропилиден-диаллилмалоната (схема 23).



**Схема 23**

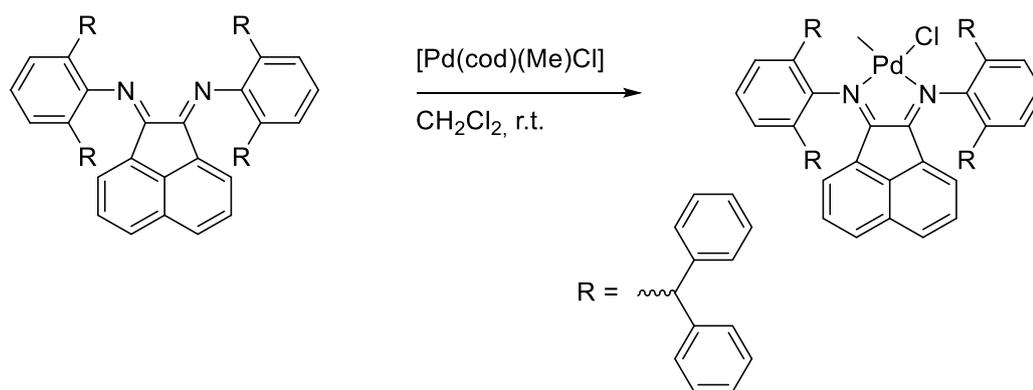
Молярная масса образовавшихся полимеров находится в пределах 4400-9200 г/моль с коэффициентом полидисперсности 1.51-1.82 в зависимости от комплекса. Хелатирующая координация карбонильной группы к Pd стабилизирует циклопентилметильный промежуточный продукт и индуцирует дальнейшее внедрение связи C=C по связи Pd-C вместо отщепления α-водорода, что приводит к росту полимера (схема 24).



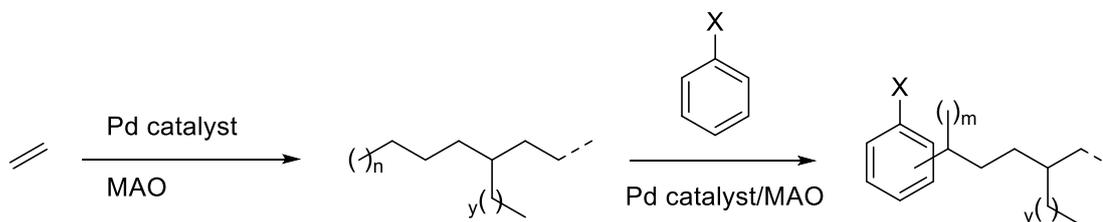
**Схема 24**

Среди таких палладиевых комплексов можно выделить отдельную группу соединений с объемными бензгидрильными и дибензосуберильными заместителями в 2,6-положениях арильных колец Ar-bian [64–66, 71].

Так, в работе [61] сообщается о получении ряда комплексов палладия вида  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  с бензгидрильными заместителями во втором положении арильного кольца (рис. 9). Данные комплексы проявляли умеренную активность в отношении полимеризации этилена и сополимеризации этилена с метилакрилатом с образованием разветвленных олигомеров этилена/метилакрилата с концевой сложноэфирной функциональной группой (схема 25).



**Рисунок 9.** Схема синтеза комплекса  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$



**Схема 25**

В другой работе [64] также был получен ряд комплексов  $[\text{Pd}(\text{Ar-bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  с объемными бензгидрильными заместителями в 2,6 положениях (схема 26). Структурно охарактеризованным был только комплекс  $\text{Pd}_6$ . Данные комплексы катализируют реакцию полимеризации норборнена с конверсией до 54.2 % (для комплекса  $\text{Pd}_4$ ). В реакции сополимеризации норборнена с этиленом конверсия достигала 49.1 %. Молекулярная масса продукта достигала 100.3 кг/моль с узким распределением ( $\text{PDI} = 2.15$ ).

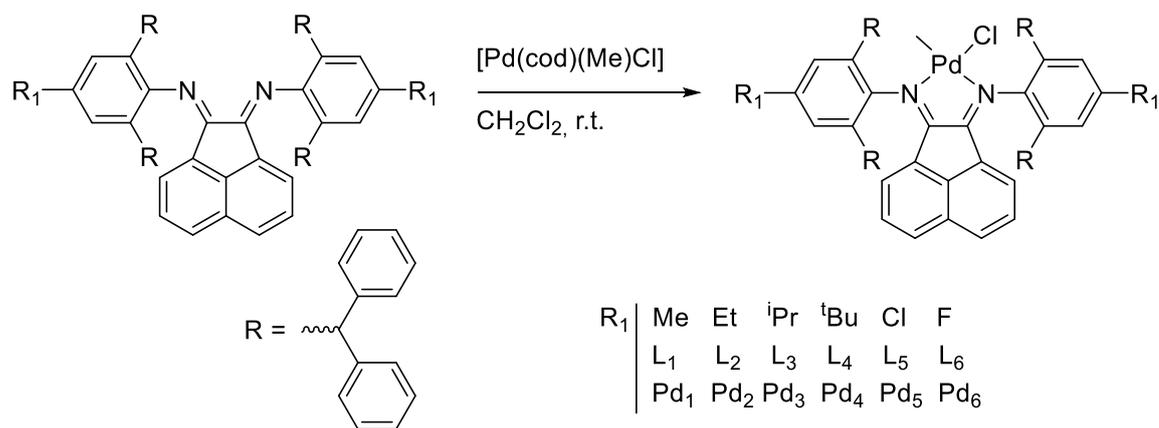


Схема 26

В работе [65] был синтезирован ряд комплексов  $[\text{Pd}((2,6\text{-diphenyl},4\text{-R-Ph})\text{-bian})\text{Cl}_2]$ , где  $\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, n\text{Bu}$ , для двух из которых ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{F}$ ) была установлена кристаллическая структура. Они были протестированы в качестве катализаторов в реакции полимеризации метилметакрилата (ММА). При температуре  $40^\circ\text{C}$  реакции протекали с умеренными выходами полиметилметакрилата.

В работе [72] был описан гетерометаллический комплекс  $[\text{Pd}(\text{Fc-bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ , схема синтеза и строение которого показаны на схеме 27. Комплекс катализирует контролируемую полимеризацию этилена, давая полиэтилен с узкой молекулярно-массовой дисперсией, но относительно низкой молекулярной массой ( $M = 19.8$  кг/моль,  $\text{PDI} = 1.32$ ).

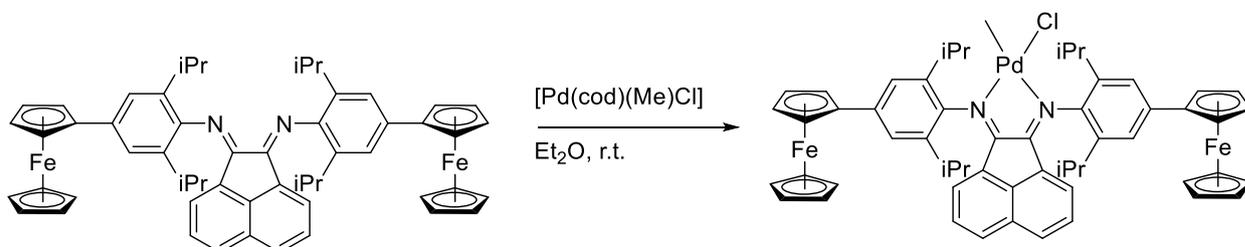
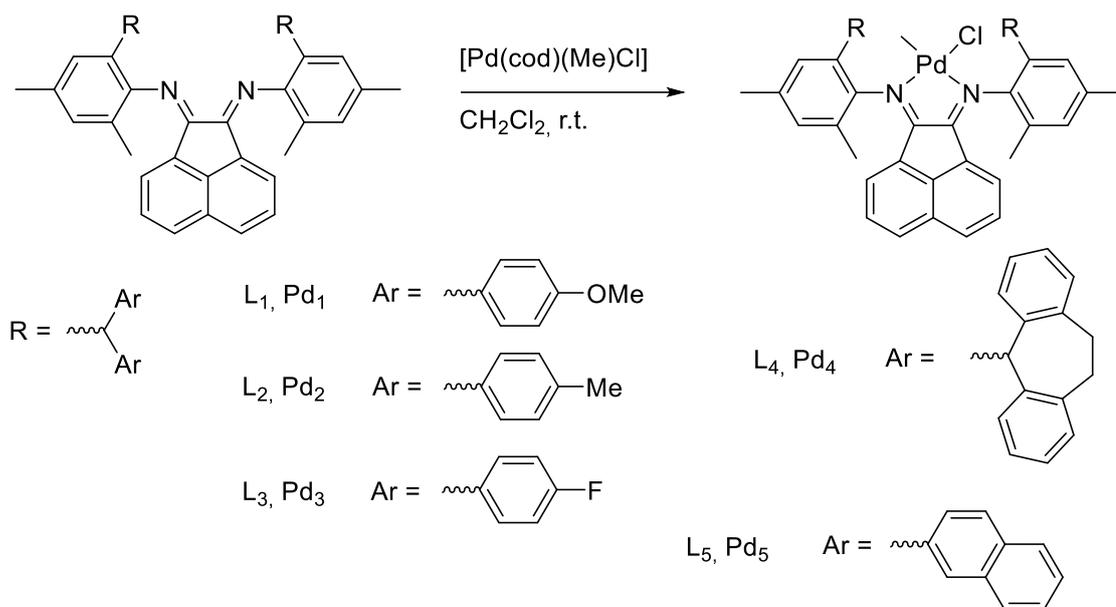


Схема 27

Множество работ было посвящено исследованию взаимосвязи состава и строения аценафтениминового лиганда и свойствами образующихся полимеров [62, 67–69, 71, 73–75].

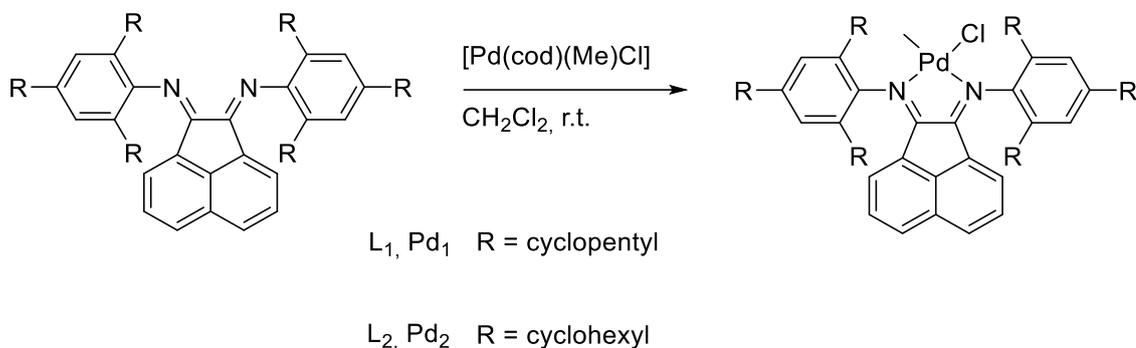
В работе [75] был описан ряд комплексов  $[\text{Pd}(\text{bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  с объемными арильными заместителями в bian во 2 положении (схема 28). В этой работе авторы показали возможность реализации стратегии «вращательного ограничения» в дииминовых катализаторах Pd(II) с использованием дибензосуберильных заместителей. По сравнению с диарилметильными заместителями введение дибензосуберильных заместителей подавляет вращение N-арильных связей в bian. Это приводит к тому, что комплекс может находиться только в анти-конформации, обеспечивая эффективную защиту аксиального положения.

Как следствие, комплексы  $[\text{Pd}(\text{bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  с дибензосуберильными заместителями в bian обладают превосходной термической стабильностью и способностью подавлять передачу цепи при сополимеризации этилена, что дает высокомолекулярный полиэтилен и функционализированный полиэтилен (сополимер этилена-МА), особенно при высоких температурах. Кроме того, дибензосуберильные заместители могут значительно снизить отщепление  $\beta$ -протонов, что приводит к получению низкоразветвленных полиэтиленов с высокой температурой плавления.



**Схема 28**

В другой работе [73] было показано, что замена жестких фенильных заместителей в 2,4,6-положениях арильного кольца на более гибкие циклогексильные (циклопентильные) (схема 29) существенно сказывается на каталитической активности в (со)полимеризации этилена. Такая замена приводит к разветвленному полимеру с высокой молекулярной массой.



**Схема 29**

Подобные результаты были получены и учеными из Китая [62]. Авторы отмечают, что по мере увеличения длины углеводородного заместителя в орто-положениях арильного

кольца bian в  $[\text{Pd}(\text{bian})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ , от Pd<sub>1</sub> до Pd<sub>3</sub> (схема 30), каталитическая активность комплекса и молекулярная масса полиэтилена увеличивается.

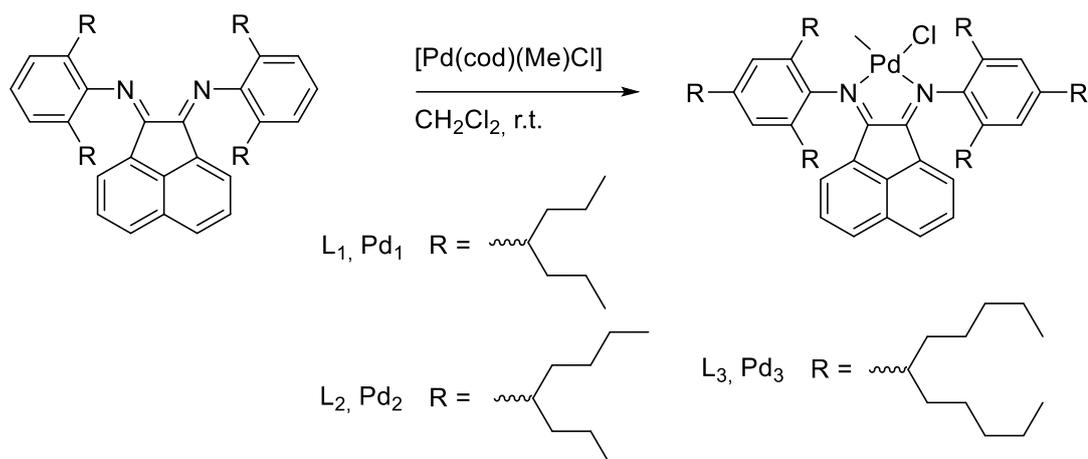


Схема 30

Одной из немногих работ, где варьируются заместители в аценафтоновом фрагменте bian, является [68]. Строение полученных комплексов показано на схеме 31. Была изучена каталитическая активность этих комплексов в реакции полимеризации этилена и сополимеризации этилена и МА.

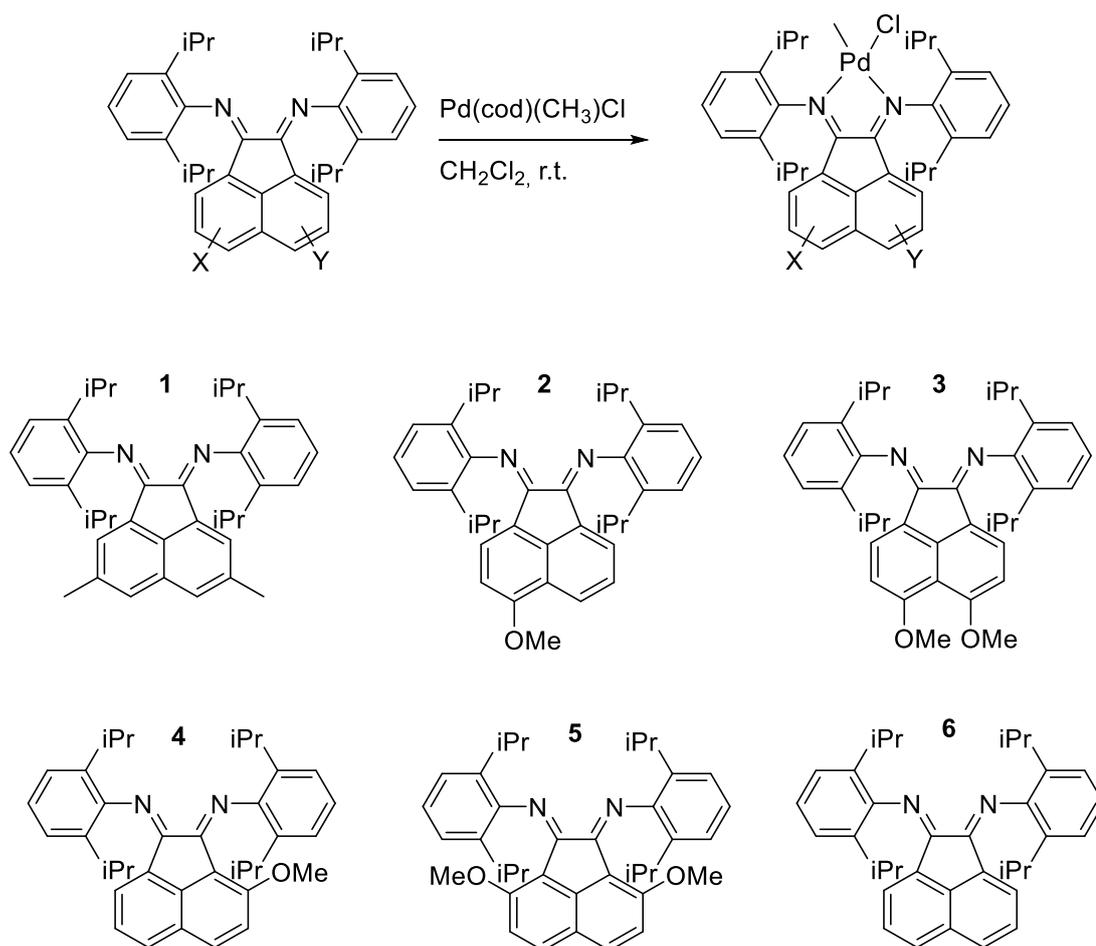


Схема 31

Было показано, что заместители в аценафтоновом фрагменте оказывают существенное влияние на катализируемую комплексами Pd(II) полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена с МА. В присутствии стерически нагруженного комплекса **5** образующийся полиэтилен и сополимер имеют гораздо более высокую молекулярную массу, чем в случае комплекса **6**.

### 1.3.2 Комплексы платины с аценафтен-1,2-дииминами

Комплексы платины с аценафтен-1,2-дииминами не столь многочисленны по сравнению с палладием, но для них характерно более богатое разнообразие структурных мотивов. Все известные примеры относятся, в основном, к комплексам Pt(II), которые имеют ожидаемое квадратное строение координационного узла PtL<sub>4</sub>. Некоторые комплексы нашли применение в реакциях полимеризации этилена и активации С-Н связей органических молекул.

Так, в работе [76] при взаимодействии  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  с tmp-bian образуется  $[Pt(tmp-bian)Cl_2]$ . При дальнейшей обработке  $[Pt(tmp-bian)Cl_2]$  соответствующим замещенным ацетиленом был получен ряд комплексов вида  $[Pt(tmp-bian)(acetylenide)_2]$  (схема 32). Химическое окисление  $[Pt(tmp-bian)(PhCC)_2]$  йодом приводит к окислительному присоединению I<sub>2</sub> и образованию промежуточного бис(ацетиленида)-диодида платины(IV). Затем в результате восстановительного элиминирования ацетиленовых лигандов в виде диина происходит образование  $[Pt(tmp-bian)I_2]$ . Диин был выделен из реакционной смеси и идентифицирован с помощью <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Комплекс  $[Pt(tmp-bian)(Me_3SiCC)_2]$  образует аддукт с хлоридом меди(I)  $[Pt(tmp-bian)(Me_3SiCC)_2(CuCl)]$ , в котором атом меди связан двумя тройными связями ацетиленида.

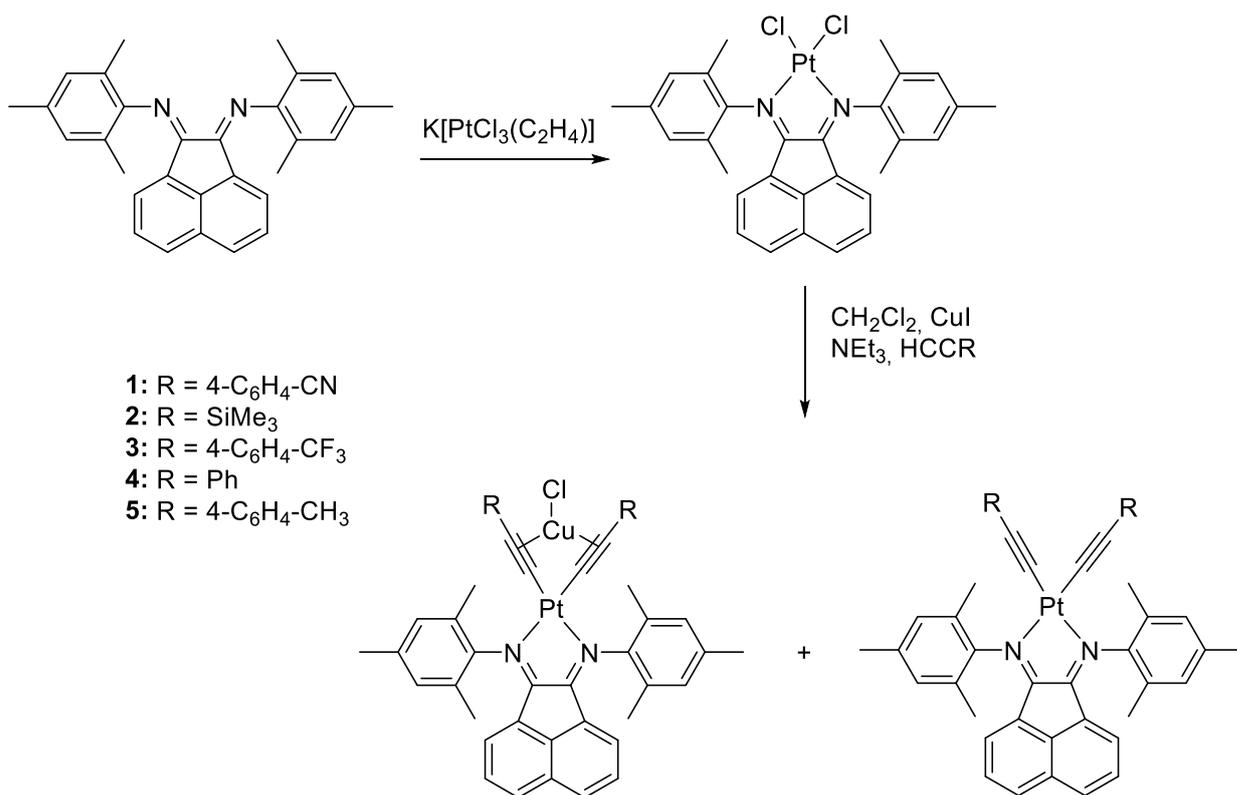
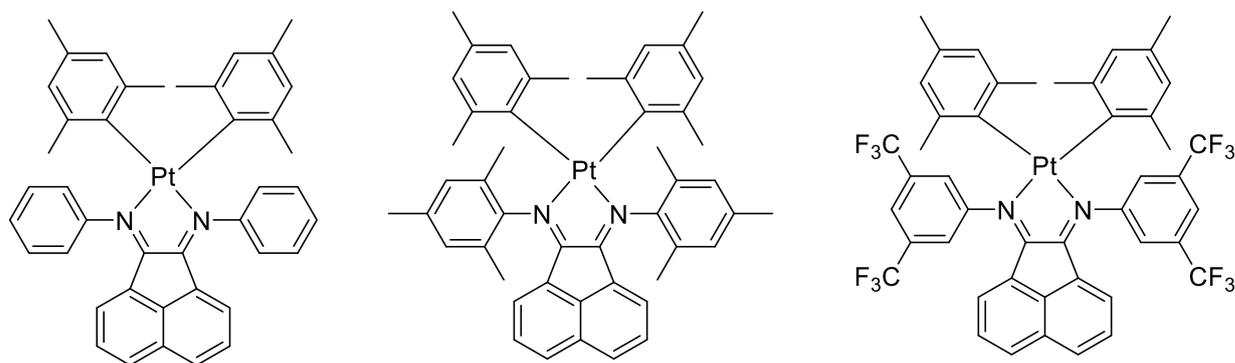


Схема 32

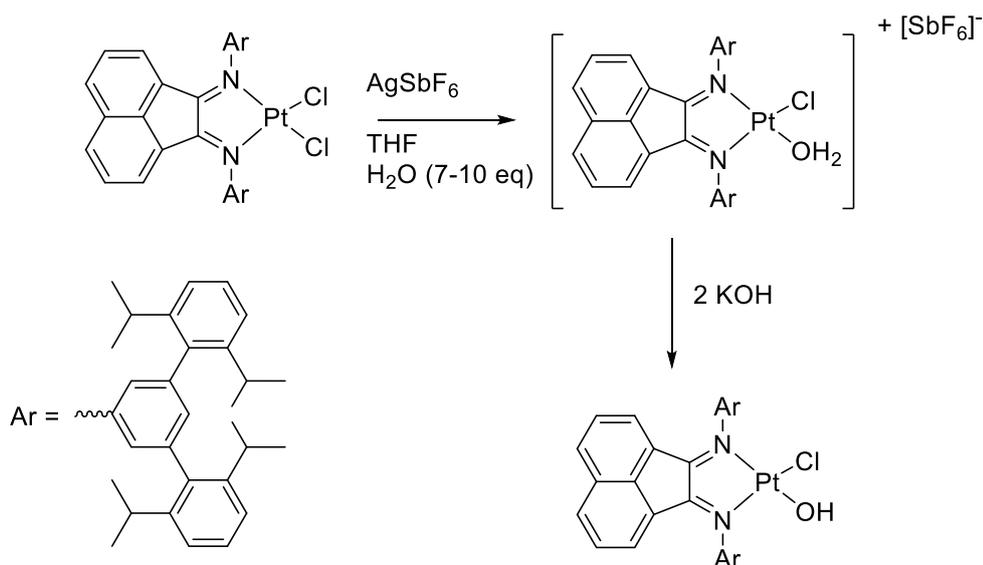
В ЦВА полученных ацетиленидных комплексов в дихлорметане наблюдался обратимый одноэлектронный процесс восстановления в области  $-0.64 - -0.77$  В (vs SCE). Основываясь на этих данных, было проведено химическое восстановление комплексов одним эквивалентом декаметилкобальтоцена с образованием анион-радикалов  $[\text{Pt}(\text{tmp-bian})(\text{acetylenide})_2]^{•-}$ , образование которых было подтверждено с помощью ЭПР-спектроскопии. Было доказано, что неспаренный электрон локализован в основном на  $\pi^*$ -орбитали координированного tmp-bian. Помимо этого, эти комплексы обладают слабой люминесценцией в ближней ИК-области (800-900 нм), квантовые выходы меньше 0.5 %, времена жизни возбужденного состояния 8-36 нс.

В работе [77] при взаимодействии  $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{mes})_2]$  с соответствующим bian в толуоле был получен ряд комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{mes})_2]$  (рис. 10). Как и для предыдущей серии комплексов [76], в ЦВА этих комплексов в дихлорметане наблюдался обратимый одноэлектронный процесс восстановления в области  $-1.24 - -1.70$  В (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ). С помощью ЭПР-спектроскопии было показано, что неспаренный электрон в анион-радикальной частице локализован преимущественно на bian. Кроме того, было найдено обратимое одноэлектронное окисление мезитильных лигандов в области  $0.20 - 0.39$  В (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).



**Рисунок 10.** Структура комплексов  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{mes})_2]$

В работе [78] были получены комплексы платины со стерически нагруженным Ar-bian (схема 33). Изначально, при взаимодействии  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  с bian образуется комплекс  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})\text{Cl}_2]$ . Отщепление хлоридных лигандов от этого комплекса в присутствии воды с последующим депротонированием приводит к гидроксокомплексам  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{OH})\text{Cl}]$  и  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{OH})_2]$ . Это редкие примеры гидроксокомплексов платины, стабилизированных с помощью аценафтендииминового лиганда.



**Схема 33**

Были получены дифенильные производные вида  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{Ph})_2]$ , последующая обработка которых  $\text{HBF}_4$  в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  при  $-78^\circ\text{C}$  приводит к образованию гидридных комплексов Pt(IV)  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{Ph})_2(\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ . При повышении температуры эти комплексы теряют молекулу бензола в результате восстановительного элиминирования с образованием комплексов Pt(II)  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{Ph})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ . Дальнейшее протонирование и отщепление бензола приводит к  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$  [79].

Протонирование  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{Ph})_2]$  в дихлорметане приводит к катионному комплексу  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{H})(\text{Ph})_2](\text{BF}_4)$ , устойчивых в интервале  $-35 - -78^\circ\text{C}$  (в зависимости от стерической затрудненности, обеспечиваемой алкильными заместителями N-арильных

групп bian). При добавлении в реакционную смесь ацетонитрила происходит его координация к металлу с последующими вышеописанными превращениями. Общая схема превращений представлена на схеме 34.

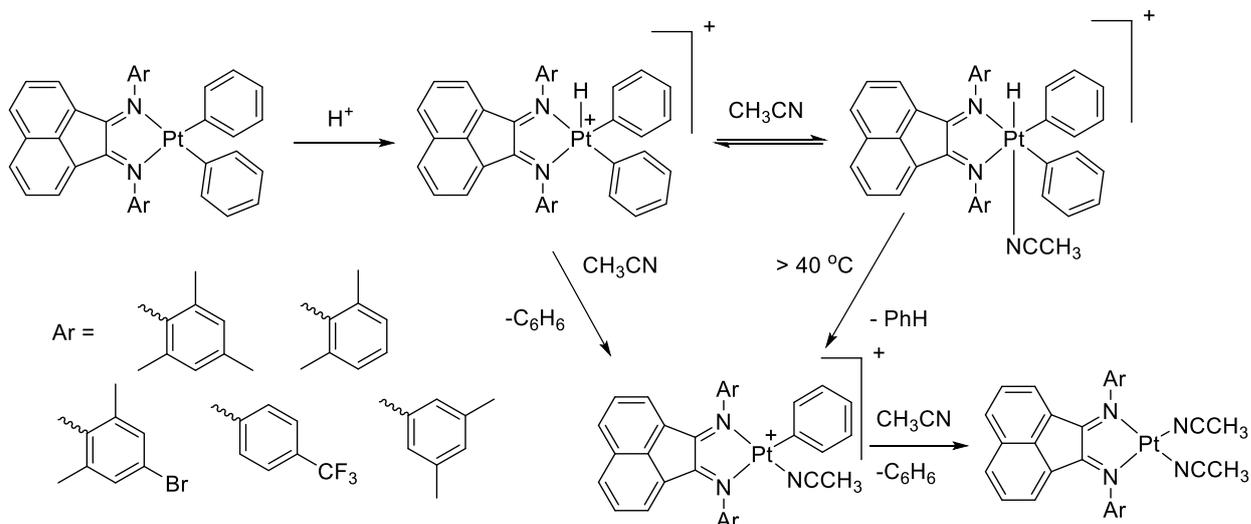
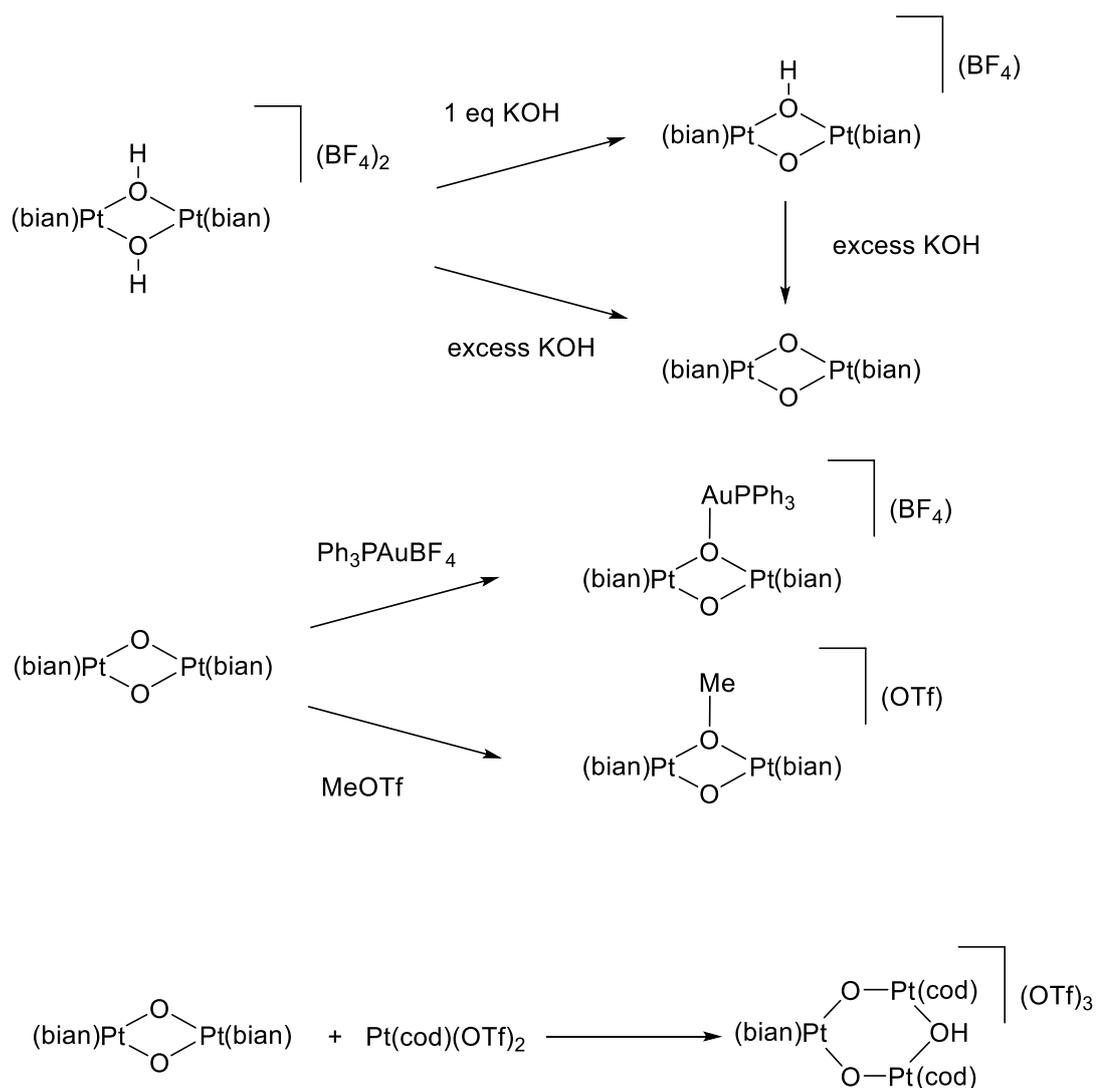


Схема 34

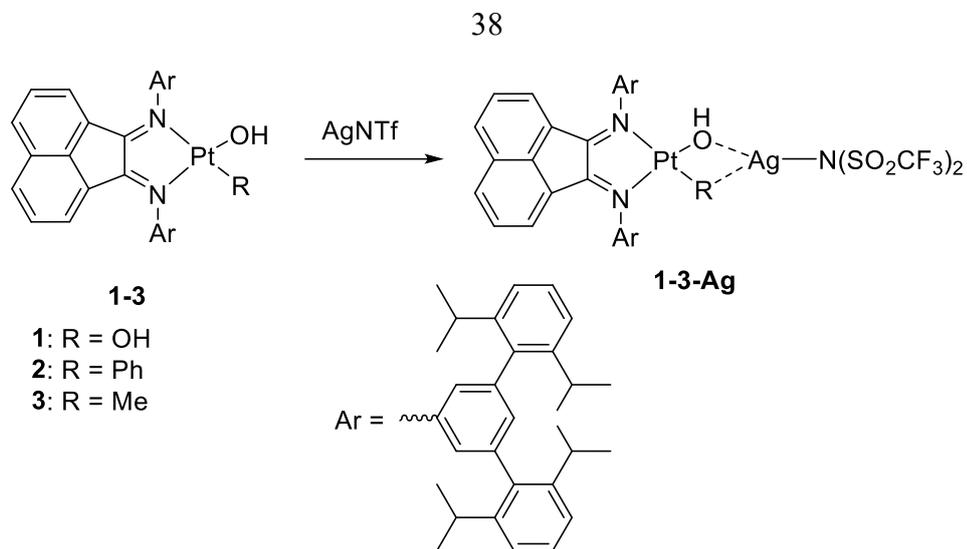
В работе [80] был получен ряд димерных, тримерных и гетерометаллических комплексов платины с dpp-bian (схема 35). При взаимодействии  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  был получен  $[Pt(dpp-bian)Cl_2]$ . При дальнейшей его обработке двумя эквивалентами  $AgBF_4$  в тетрагидрофуране с добавлением воды образуется комплекс  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-OH)_2](BF_4)_2$ . В дальнейшем этот комплекс подвергался депротонированию одним эквивалентом KOH с образованием  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-OH)(\mu-O)](BF_4)$ . Реакция с избытком KOH приводит к комплексу  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)_2]$ , который является стартовым соединением для получения гетерометаллических комплексов платины и золота. При взаимодействии  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)_2]$  с  $[PPh_3Au](BF_4)$  (получен *in situ* при взаимодействии  $[PPh_3AuCl]$  с  $AgBF_4$ ) в эквимольном соотношении образуется гетерометаллический комплекс  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)_2\{Au(PPh_3)\}](BF_4)$ , в котором атом золота связан с мостиковым атомом кислорода. Из-за объемных арильных заместителей в dpp-bian данная реакция проходит только с одним эквивалентом  $[PPh_3Au]^+$ . При взаимодействии  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)_2]$  с MeOTf образуется  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)(\mu-OMe)](OTf)$ . Единственным, на данный момент, структурно охарактеризованным тримерным комплексом платины с bian является комплекс  $[Pt_3(cod)_2(dpp-bian)(\mu-OH)_3](OTf)_3$ , полученный при взаимодействии  $[Pt_2(dpp-bian)_2(\mu-O)_2]$  с двумя эквивалентами  $[Pt(cod)(OTf)_2]$  в дихлорметане. В комплексе  $[Pt_3(cod)_2(dpp-bian)(\mu-OH)_3](OTf)_3$  атомы платины связаны между собой мостиковыми OH-группами, в результате чего образуется шестичленный цикл Pt-O-Pt-O-Pt-OH.



bian = dpp-bian

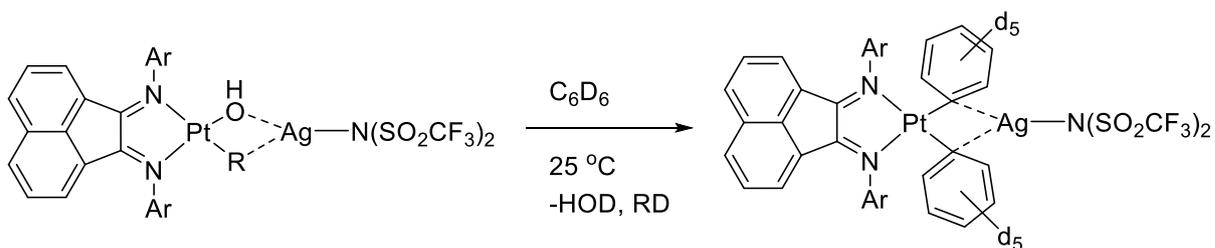
### Схема 35

В работе [81] была получена серия гетерометаллических комплексов платины и серебра с объемными арильными заместителями в 2,6-положениях (схема 36). При взаимодействии  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{OH})(\text{R})]$  с  $\text{AgNTf}$  в соотношении 1 к 1 были получены гетерометаллические комплексы  $[(\text{Ar-bian})\text{Pt}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-R})\text{Ag}(\text{NTf})]$ .



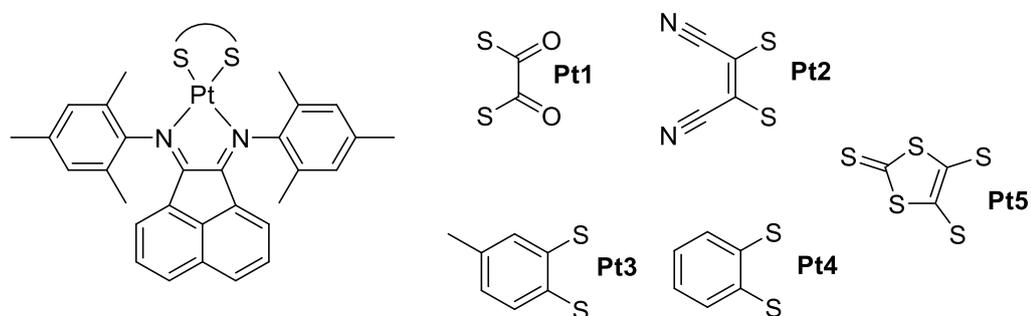
**Схема 36**

Было обнаружено, что эти комплексы активируют связи C-D в  $C_6D_6$  со значительно большей скоростью по сравнению с монометаллическими гидроксокомплексами платины. Предполагается, что одной из причин этого «эффекта серебра» является повышенная электрофильность центра Pt(II), возникающая в результате комплексообразования серебра с фрагментом –OH (схема 37).



**Схема 37**

При взаимодействии  $[Pt(tmp-bian)Cl_2]$  с соответствующим дитиолатным комплексом олова или цинка были получены гетеролептические диимин-дитиолатные комплексы платины с tmp-bian [82]. Для комплексов **Pt3** и **Pt5** были определены молекулярные структуры методом РСА (рис. 11).

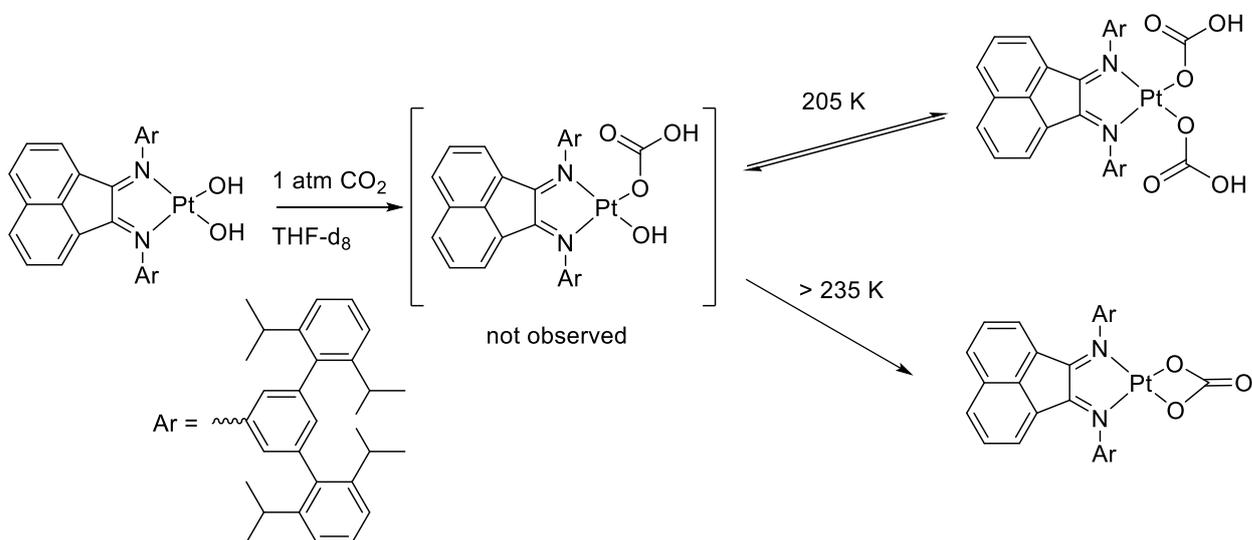


**Рисунок 11.** Структура комплексов вида  $[Pt(tmp-bian)(SS)]$

Полученные комплексы были исследованы с помощью ЦВА в дихлорметане. Все комплексы демонстрируют схожее редокс-поведение, обусловленное одним обратимым процессом восстановления в области -0.57 – -0.86 В (vs Ag/AgCl) и одним обратимым

процессом окисления в области 0.77–1.34 В. С помощью спектроскопии ЭПР было доказано, что неспаренный электрон в восстановленном комплексе локализован на дииминовом фрагменте tmp-bian. Процесс окисления центрирован на дитиолатном лиганде. В ЭСП наблюдается широкая полоса поглощения в ближней ИК области (700-900 нм), обусловленная переносом заряда с ВЗМО, которая состоит из комбинации орбиталей металла и дитиолатного лиганда, на НСМО, состоящую из орбиталей tmp-bian.

В работе [83] было продемонстрировано внедрение молекулы  $\text{CO}_2$  по связи Pt-OH в комплексе  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{OH})_2]$  (схема 38) при низких температурах. Конечным продуктом является  $\kappa^2$ -карбонатный комплекс  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{CO}_3)]$ . При температурах ниже 205 К сначала образуется комплекс  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{HCO}_3)_2]$ , который при нагревании элиминирует одну молекулу  $\text{CO}_2$  и воды, давая  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{CO}_3)]$ . Следует отметить, что данное преобразование необратимо.



**Схема 38**

Смешанные гидроксоалкильные и гидроксоарильные соединения платины с  $R = \text{Ph}$  и  $R = \text{Me}$  (схема 39) проявляют селективную реакционную способность по фрагменту Pt-OH без участия Pt-C. Спектроскопические исследования показывают, что внедрение  $\text{CO}_2$  по связи Pt-OH в этих двух соединениях быстро и обратимо, а образование  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(R)(\text{HCO}_3)]$  благоприятно только при низких температурах.

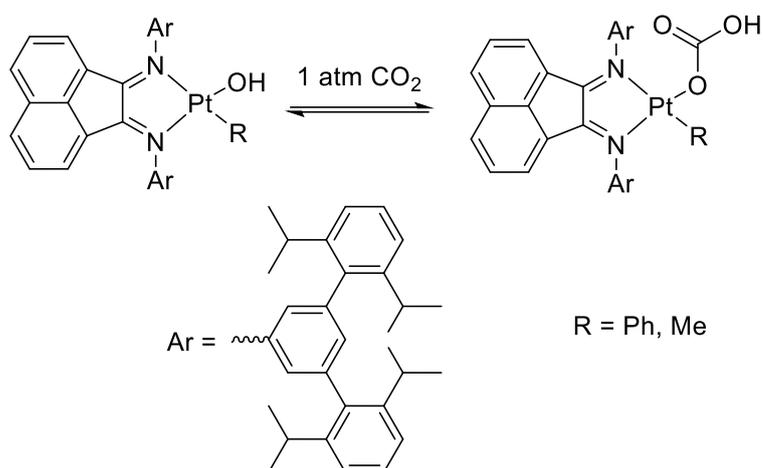


Схема 39

Этот же бис-гидрокси комплекс  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{OH})_2]$  активно исследовался в работе [84]. Было показано, что его термоллиз в  $d_6$ -бензоле приводит к последовательной активации связей C-D растворителя по каждому фрагменту Pt-OH с образованием моно- и дифенильного производного  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{OH})(\text{Ph})]$  и  $[\text{Pt}(\text{Ar-bian})(\text{Ph})_2]$  соответственно (схема 40). Оба комплекса были структурно охарактеризованы.

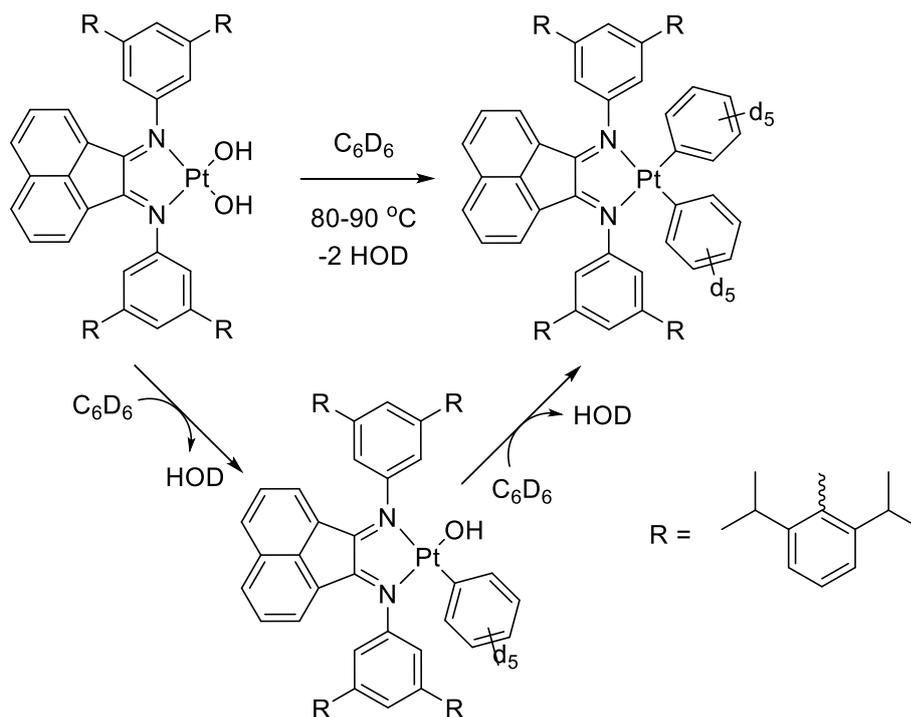
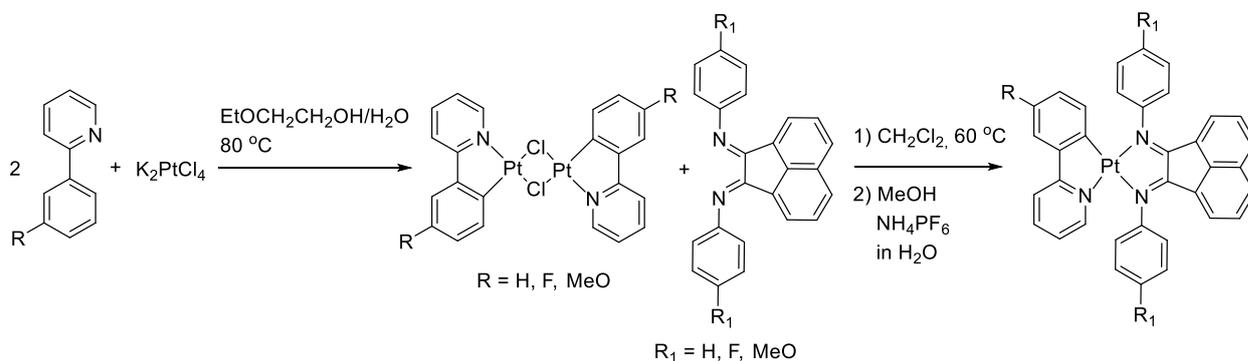


Схема 40

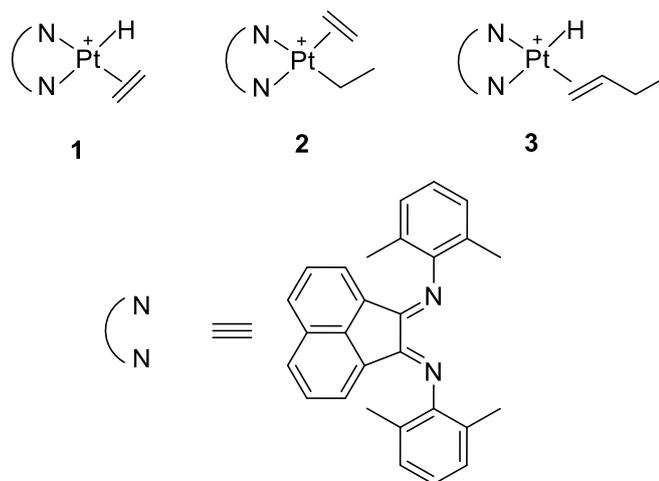
В работе [85] при взаимодействии  $[\text{Pt}_2(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  с соответствующим Ar-bian в присутствии  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  была получена серия катионных циклометаллированных комплексов платины вида  $[\text{Pt}(\text{ppy})(\text{bian})]\text{PF}_6$  (схема 41). В ЦВА данных комплексов в ацетонитриле наблюдаются две обратимые волны восстановления в области  $-0.16 - -0.24$  В и  $-0.80 - -0.96$  В (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) соответственно, относящиеся к восстановлению дииминового фрагмента, а также две необратимые волны окисления в области  $0.87-1.07$  В и  $1.51-1.72$  В. Было

показано, что добавление электрондонорных групп как в *p*ру, так и в *Ar*-*bian* смещает потенциалы окисления и восстановления в катодную область. В ЭСП наблюдается смещение полос в более красную область (на 40 нм) при введении электрондонорных групп.



**Схема 41**

В работе [86] были проведены обширные исследования механизма каталитической реакции димеризации этилена на комплексе Pt(II) с *Ar*-*bian*. Так, были выделены три ключевых интермедиата: гидридный комплекс  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (1), комплекс  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)](\text{BAr}_4)$  (2) (охарактеризован структурно) и гидридный комплекс  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{H})(\text{C}_4\text{H}_8)]$  (3) (схема 42). Было показано, что превращение гидридного комплекса 1 в этилэтиленовый комплекс 2 происходит по первому порядку по этилену и не включает в себя присоединение четырнадцатиелектронного промежуточного соединения  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ . Превращение этилэтиленового комплекса  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  в  $[\text{Pt}(\text{bian})(\text{H})(\text{C}_4\text{H}_8)]$  не зависит от концентрации этилена и, по-видимому, представляет собой простую миграционную реакцию внедрения первого порядка. Энергетический барьер данной реакции составляет 29.6 ккал/моль. Каталитическая схема показана на схеме 43.



**Схема 42**

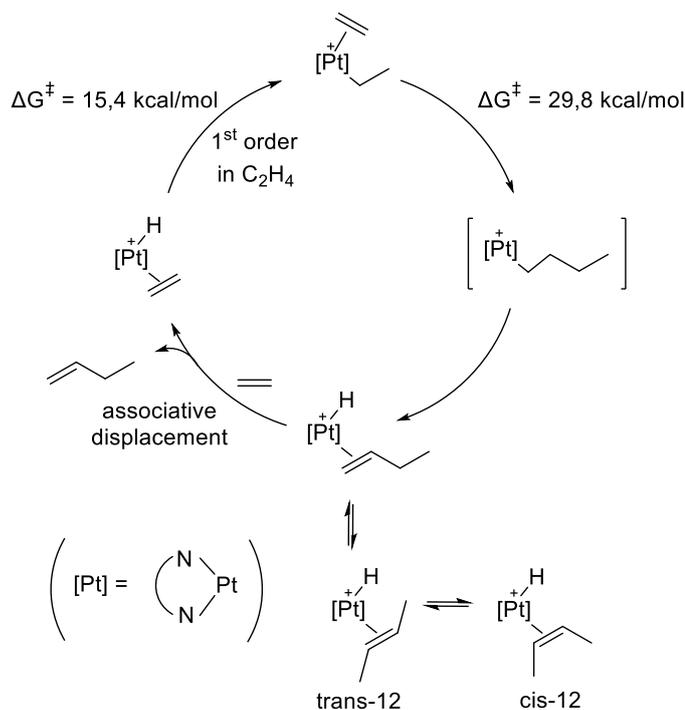


Схема 43

Таким образом, опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что комплексы платиновых металлов 9 и 10 групп ПС с иминоаценафтенами изучены крайне неравномерно. Основное количество публикаций в этой области приходится на комплексы палладия и платины. При этом количество публикаций, приходящихся только на палладий, превосходит общее количество публикаций по остальным благородным металлам. Это определяется, в первую очередь, востребованностью комплексов палладия для каталитических приложений. Несмотря на это, структурное разнообразие таких комплексов не столь велико. В основном, это комплексы двухвалентного палладия типа  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{X}_1\text{X}_2(\text{Ar-bian})]$  ( $\text{X}_i = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OH}$  и др.), для которых широко исследовались каталитические свойства в реакциях активации связей C-H, фиксации  $\text{CO}_2$ , различных реакций кросс-сочетания, полимеризации и сополимеризации олефинов и др. Комплексы  $\text{Pd}(0)$  гораздо менее распространены. Моно- и гетеролептические комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$ , содержащие несколько типов редокс-активных лигандов, не были описаны. Для  $\text{Pt}(\text{II})$  известно только несколько примеров диимин-дитиолатных комплексов. Исследования биологической активности комплексов  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  с иминоаценафтенами не проводились, хотя, исходя из структурных особенностей и редокс-активности, такие комплексы могли бы обладать противоопухолевой активностью. С другой стороны, химия комплексов родия и иридия с иминоаценафтенами является и вовсе малоразработанной областью. Для родия – это только один пример структурно охарактеризованного комплекса  $\text{Rh}(\text{I})$ . Для иридия известны только комплексы  $\text{Ir}(\text{III})$ . Это смешаннолигандные циклопентадиенильные комплексы и циклометаллированные комплексы с 2-фенилпиридином.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Реактивы, методики синтеза и методы исследования

Органические растворители очищались по стандартным методикам перед использованием. Коммерческие реагенты ( $\text{PdCl}_2$  (Красцветмет),  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (Красцветмет),  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Красцветмет),  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$  (Красцветмет), 1,5-циклооктадиен (Sigma Aldrich, 98 %), циклооктен (Sigma Aldrich, 99 %),  $\text{CS}_2$  (Sigma Aldrich, 98 %), Na (Sigma Aldrich),  $\text{NOBF}_4$  (Sigma Aldrich, 98 %), диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (Sigma Aldrich, 98 %), гидрохинон (Sigma Aldrich, 98 %), бромид тиазолилового синего тетразолия (МТТ) (Alfa Aesar), бромид этидия ( $\text{EtBr}$ ) (Alfa Aesar), ДНК спермы лосося (10 мг/мл, Invitrogen)) использовали без предварительной очистки.  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  [87],  $[\{\text{Rh}(\text{coe})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  [88],  $[\{\text{Ir}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  [89],  $\text{dpp-bian}$  [90]  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  [91],  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  [92]  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$  [93] были получены по известным методикам.

ИК-спектры в области  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки  $\text{KBr}$ . Элементный анализ на С, Н, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance 500 с зондом PABBO-PLUS 5 мм при комнатной температуре с использованием в качестве стандарта ТМС (внутренний).

**Исследование магнитных свойств.** Спектры ЭПР снимали на спектрометре E – 109 фирмы Varian на частоте 9.5 ГГц при температуре 77 К. В качестве эталона по g-фактору использовали спектр ЭПР 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) с  $g = 2.0036$ . Теоретическое моделирование спектров ЭПР было выполнено с использованием программы EasySpin (версия 5.2.11) для Matlab. Магнетохимические измерения исследовались с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMS-XL в диапазоне температур 1,77–300 К при магнитных полях  $H = 0\text{--}10\text{ кЭ}$ . Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости  $\chi_p(T)$  из измеренных значений полной молярной восприимчивости  $\chi = M/H$  вычитались не зависящий от температуры диамагнитный вклад  $\chi_d$  и возможный вклад ферромагнитных микропримесей  $\chi_f$ :  $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_f(T, H)$ . Величина  $\chi_d$  рассчитывалась по аддитивной схеме Паскаля, а ферромагнитный вклад  $\chi_f$ , если он был, оценивался по полевым зависимостям  $M(H)$ .

**Электрохимические эксперименты методом ЦВА.** Электрохимические исследования в растворе проводились на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace (Metrohm, Switzerland) с использованием трехэлектродной ячейки объемом 10 мл. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод, заполненный 3М  $\text{KCl}$ . В качестве

рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод ( $d = 3$  мм). Электролитом служил 0.1 М раствор  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в соответствующем растворителе. Перед измерениями раствор продували аргоном. Скорость развертки - 100 мВ/с. Концентрация исследуемого комплекса находилась в миллимолярном диапазоне.

### Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ комплексных соединений **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **11**, **14** был проведен при температуре 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker APEX DUO с 4К CCD детектором ( $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Дифракционные данные для монокристаллов **9**• $2\text{CHCl}_3$  и **10**• $2\text{CHCl}_3$  получены на канале «Белок» 1 ( $\lambda = 0.80246$  Å,  $\varphi$ -сканы с шагом  $1,0^\circ$ ) Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация) с использованием ПЗС-детектора Rayonix SX165 при 100 К. Индексацию, интегрирование и масштабирование данных проводили с помощью утилиты iMOSFLM в программе CCP4.2 Поправка на поглощение применялась с помощью программы Scala.3. Структуры были расшифрованы с использованием программы ShelXT [94] и уточнены с помощью программы ShelXL [95] с использованием оболочек ShelxLe [96] и OLEX2 [97]. Атомы водорода были локализованы геометрически и уточнялись в модели “наездника”.

### Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты для комплексного соединения  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$  выполнялись в программном пакете ADF2017 [98]. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием неэмпирического функционала PBE комбинации с эмпирическими поправками для дисперсионных взаимодействий D3(BJ) [99] с использованием с трижды расщепленного базисного набора орбиталей слэйтеровского типа, дополненным двойным набором поляризационных функций TZ2P [100]. Внутренние электроны были заморожены до 3d-орбиталей включительно для Pd и до 1s орбиталей для атомов C, N и O. Скалярные релятивистские эффекты учитывались в рамках приближения ZORA [101]. Для описания природы химических связей был выполнен анализ топологии электронной плотности по теории Р. Бэйдера “Атомы в молекулах” (AIM). Заряды на атомах рассчитаны в рамках теории AIM и в рамках метода NPA [102].

Квантово-химические расчеты для комплексного соединения  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  проводились в программном пакете ADF2017. Расчеты выполнялись методом DFT с использованием полноэлектронного базиса TZP и функционалов VWN и Becke-Perdew. Внутренние электроны атомов Rh были заморожены до 3d-орбиталей включительно. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с помощью приближения ZORA.

Квантово-химические расчеты для комплексного соединения  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2\text{Cl}_2]$  выполнялись в программном пакете ADF2017. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием неэмпирического функционала PBE [103] в комбинации с эмпирическими поправками для дисперсионных взаимодействий D3(BJ) [99] с трижды расщепленным базисным набором орбиталей слэйтеровского типа, дополненным поляризационными функциями (TZP/ADF) [100]. Внутренние электроны атомов Rh были заморожены до 3d-орбиталей включительно. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с помощью приближения ZORA [101].

Квантово-химические расчеты, основанные на данных рентгеноструктурного анализа **9** и **10**, проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала с поправкой на дисперсию  $\omega\text{B97XD7}$  с помощью пакета программ Gaussian-09. Скалярные релятивистские расчеты Дугласа-Кролла-Гесса 2-го порядка, были выполнены с использованием базисных наборов DZP-DKH для всех атомов [104–106]. Топологический анализ распределения электронной плотности (QTAIM) был выполнен с использованием программы Multiwfn (версия 3.7) [107]. Электростатические потенциалы поверхности молекул и молекулярные орбитали были визуализированы в программе Chemcraft.

Квантово-химические расчеты для соединений **4-7** проводились в программном пакете ADF2021. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала GGA S12g [108] в комбинации с эмпирическими поправками для дисперсионных взаимодействий S. Grimme с трижды расщепленным базисным набором орбиталей слэйтеровского типа, дополненным поляризационными функциями (TZP/ADF) [100]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались с помощью приближения ZORA [101].

### **Исследование интеркаляции комплексов в ДНК**

Для исследования стабильности комплексы **8** и **11** растворяли в системе растворителей ДМСО/ $\text{H}_2\text{O}$  (4:6, об./об.). Все растворы готовили при комнатной температуре ( $25 \pm 2$  °C). Профили УФ-видимого излучения образцов контролировали в течение 0, 3 и 24 часов. Тушение флуоресценции комплекса ДНК/EtBr измеряли при длине волны возбуждения 310 нм, эмиссию флуоресценции измеряли при 630 нм. Измерения проводились в растворе ДМСО/ $\text{H}_2\text{O}$  (4:6, об./об.). ДНК спермы лосося первоначально смешивали с EtBr в соотношении 1:1 и постепенно добавляли комплексы **8**, **11**, **12** и **13**. Отношение комплекса к ДНК варьировали от 1:4 до 2:1. Эмиссия регистрировалась в области 500–800 нм. Тушение флуоресценции описывали уравнением Штерна–Фольмера:  $I_0/I = 1 + K_{sv}[C]$ , где  $I_0$  — начальная интенсивность флуоресценции раствора EtBr и ДНК,  $I$

— интенсивность флуоресценции EtBr и раствора ДНК после добавления тушителя,  $K_{sv}$  — константа тушения Штерна–Фольмера,  $[C]$  — концентрация тушителя;  $K_{sv}$  ( $M^{-1}$ ) была получена по наклону графика  $I_0/I$  от  $[C]$ . Способность комплексов к связыванию с ДНК рассчитывали по уравнению Скэтчарда:  $r/D_f = nK - rK$ , где  $r = \Delta I/I_0$ , а  $D_f$  — молярная концентрация свободного металлокомплекса. Константа связывания  $K$  ( $M^{-1}$ ) была получена из наклона на графиках Скэтчарда  $r/D_f$  от  $r$ , а количество сайтов связывания на ДНК ( $n$ ) было определено как отношение точки свободного коэффициента к наклону.

## 2.2 Синтез комплексных соединений

### Получение комплексов родия

#### Получение $[Rh(cod)(dpp-bian)Cl]$ (**1**)

Смесь  $[Rh(cod)]_2(\mu-Cl)_2$  (100 мг, 0.203 ммоль) и dpp-bian (203 мг, 0.406 ммоль) растворяли в 30 мл ацетонитрила в инертной атмосфере. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. Полученный коричневый раствор упаривали в вакууме. Твердый остаток растворяли в 5 мл дихлорметана, на полученный раствор наслаивали избыток н-гексана. Образовавшееся коричневое твердое вещество промывали н-гексаном, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 168 мг (52 %). Кристаллы  $1 \cdot 0.25H_2O$  кубической формы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали повторным наслаиванием н-гексана на раствор **1** в дихлорметане.

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3672 (сл), 3378 (сл); 3058 (сл); 3018 (сл); 2960 (ос); 2939 (сл), 2925 (сл), 2867 (ос); 2827 (с); 1615 (сл), 1595 (ср); 1581 (ср); 1530 (ср); 1463 (с); 1434 (с); 1417 (ос); 1385 (ср); 1361 (ср); 1326 (ср); 1294 (ос); 1249 (сл); 1216 (сл), 1190 (ср); 1180 (сл), 1160 (ср); 1141 (ср); 1109 (сл); 1087 (сл); 1073 (сл), 1060 (сл), 1043 (ср); 1005 (сл); 972 (сл), 955 (ср); 935 (сл); 876 (ср); 846 (ср), 831 (с); 803 (ср); 779 (ос); 760 (с); 735 (сл), 716 (сл), 694 (сл); 634 (ср); 592 (сл), 573 (сл), 546 (ср); 507 (сл); 478 (сл); 455 (ср), 384 (сл).

$^1H$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  0.91 (d, 12H,  $CH_3$  ( $^iPr$ , координированный dpp-bian)) 0.99 (d, 12H,  $CH_3$  ( $^iPr$ , свободный dpp-bian)), 1.18 (d, 12H,  $CH_3$  ( $^iPr$ , свободный dpp-bian)), 1.51 (d, 12H,  $CH_3$  ( $^iPr$ , координированный dpp-bian)), 1.79–1.95 (m, 8H,  $CH_2$  (cod)), 2.35–2.50 (m, 8H,  $CH_2$  (cod)) 2.94 (sept, 4H, CH ( $^iPr$ , свободный dpp-bian)), 3.57 (sept, 4H, CH ( $^iPr$ , координированный dpp-bian)), 3.95 (s, 4H, CH (cod)) 4.22 (s, 4H, CH (cod)), 6.49 (d, 2H,  $H_3$ , (координированный dpp-bian)), 6.68 (d, 2H,  $H_3$ , (свободный dpp-bian)), 7.25–7.60 (m, 12H,  $H_{4,10,11}$  (свободный и координированный dpp-bian)), 7.98 (d, 2H,  $H_5$  (свободный dpp-bian)), 8.21 (d, 2H,  $H_5$  (координированный dpp-bian)) м.д. Нумерация протонов в dpp-bian показана на рис. 13.

Для  $C_{44}H_{52}N_2ClRh$  вычислено %: C 70.7; H 7.02; N 3.8; найдено: C 70.6; H 7.10; N 3.8.

Структура определена методом РСА:  $Pnma$ ,  $a = 18.7018 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.5383 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3665 (3) \text{ \AA}$ ,  $V = 3783.93 (17) \text{ \AA}^3$ .

### Получение $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] (\mathbf{2})$

К смеси  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (70 мг, 0.266 ммоль) и  $\text{dpp-bian}$  (133 мг, 0.266 ммоль) добавили 30 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Полученную суспензию желто-коричневого цвета кипятили при перемешивании в течение 12 часов, при этом выпал красный осадок и образовался красный раствор. Раствор отфильтровали от осадка, осадок промыли метанолом, затем эфиром и высушили в вакууме. Масса продукта 116 мг, выход 60 %. Кристаллы  $\mathbf{2} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем растворения осадка в большом количестве  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и последующим медленным упариванием. Образовавшиеся кристаллы промыли диэтиловым эфиром и сушили в вакууме в течение 6 часов.

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3347 (сл), 3176 (сп), 3058 (сл), 2970 (с), 2928 (с), 2865 (сп), 1659 (сл), 1619 (сл), 1597 (сп), 1570 (сп), 1487 (сл), 1463 (сп), 1434 (сп), 1417 (сп), 1383 (сп), 1361 (сп), 1324 (сл), 1293 (сп), 1273 (сп), 1221 (сл), 1181 (сп), 1148 (сл), 1085 (сл), 1058 (сл), 1042 (сл), 961 (сл), 938 (сл), 834 (с), 799 (с), 781 (с), 758 (с), 728 (с), 698 (сп), 647 (сл), 624 (сл), 546 (сп), 481 (сл), 408 (сл).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  0.57-0.73 (м, 12H,  $\text{CH}_3$  (ipr)), 1.20-1.36 (м, 12H,  $\text{CH}_3$  (ipr)), 3.75-4.05 (м, 4H,  $\text{CH}$  (ipr)), 6.29-6.54 (м, 2H,  $\text{H}_3$ ), 7.35-7.75 (м, 8H,  $\text{H}_{4,10,11,12}$ ), 8.30-8.39 (м, 2H,  $\text{H}_5$ ) м.д.

Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{ORh}$ : вычислено %: С 59.4; Н 5.83; N 3.8; найдено: С 59.2; Н 5.76; N 3.9.

Структура определена методом РСА:  $P -1$ ,  $a = 11.191 (4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.066 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.055 \text{ \AA}$  (5),  $\alpha = 76.987 (11)^\circ$   $\beta = 86.812 (10)^\circ$   $\gamma = 79.358 (11)^\circ$ ,  $V = 1817.1 (11) \text{ \AA}^3$ .

### Получение $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dpp-bian})_2] (\mathbf{3})$

100 мг (0.139 ммоль)  $[\text{Rh}_2(\text{coe})_4(\mu\text{-Cl})_2]$  и 140 мг (0.278 ммоль)  $\text{dpp-bian}$  растворили в 15 мл дихлорметана в инертной атмосфере. Раствор в течение 15 минут приобрел малиновую окраску. Далее раствор перемешивали в течение суток. Полученный раствор упарили в вакууме до 5 мл и наслоили на него гексан. В течение суток выросли монокристаллы комплекса  $\mathbf{3} \cdot 2.72 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 159 мг (79 %).

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3474 (с), 3058 (сл), 2960 (с), 2922 (сп), 2865 (сп), 1602 (сп), 1526 (сп), 1508 (сп), 1460 (сп), 1434 (сп), 1416 (сп), 1382 (сп), 1360 (сп), 1298 (сп), 1261 (сл), 1183 (сл), 1145 (сл), 1102 (с), 1085 (с), 1059 (сл), 1040 (с), 958 (сл), 936 (сл), 824 (сп), 802 (с), 776 (с), 761 (с), 700 (сл), 658 (сл), 547 (сл), 519 (сп), 478 (сп).

Для  $\text{C}_{72}\text{H}_{80}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Rh}_2$ : вычислено %: С 67.6 %; Н 6.32 %; N 4.4 %; найдено: С 67.2; Н 6.55; N 4.6.

Структура определена методом РСА: Pnma,  $a = 51.200 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.3795 (13) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.8631 (8) \text{ \AA}$ ,  $V = 14739.0 (16) \text{ \AA}^3$ .

### Получение комплексов иридия

#### Получение $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}] (4)$

Комплекс  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  синтезировали в атмосфере аргона, используя технику Шленка. К суспензии  $[\text{Ir}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 мг, 0.149 ммоль) в 20 мл толуола добавляли dpp-bian (149 мг, 0.298 ммоль). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 часов. Полученный изумрудный раствор упаривали в вакууме, остаток растворяли в 10 мл. смеси дихлорметан/толуол 3:1. Изумрудный кристаллический продукт получали упариванием раствора до 2 мл. Выход 190 мг (76 %).

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3443 (ср), 3059 (сл), 3009 (сл), 2959 (с), 2886 (с), 2877 (с), 2833 (сл), 1549 (с), 1495 (с), 1464 (ср), 1437 (ср), 1416 (с), 1385 (сл), 1362 (сл), 1323 (сл), 1305 (с), 1244 (сл), 1206 (сл), 1186 (сл), 1161 (сл), 1086 (сл), 1066 (сл), 1044 (сл), 1026 (сл), 1010 (сл), 953 (сл), 937 (сл), 908 (сл), 854 (сл), 827 (с), 802 (ср), 775 (с), 763 (ср), 700 (сл), 642 (сл), 548 (сл), 492 (ср).

Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{ClN}_2\text{Ir}$ : вычислено %: С, 63.17; Н, 6.27; N, 3.35 %; найдено: С, 63.0; Н, 6.22; N, 3.2 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.85 (m, 12H) 1.32 (d, 12H), 1.92 (m, 4H), 2.32 (m, 4H), 3.77 (sep, 4H), 4.04 (m, 4H), 6.54 (d, 2H), 7.22 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.46 (m, 2H), 7.96 (d, 2H) м.д.

Структура определена методом РСА: Pnma,  $a = 18.5911 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.4115 (8) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.2299 (5) \text{ \AA}$ ,  $V = 3691.8 (3) \text{ \AA}^3$ .

#### Получение $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2 (5)$

Комплекс  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  синтезировали в темноте в атмосфере аргона, используя технику Шленка. К раствору  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (50 мг, 0.060 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли  $\text{NOBF}_4$  (20 мг, 0.172 ммоль). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученный коричневый раствор упаривали до 5 мл и наслаивали гексан. Полученный кристаллический продукт промывали гексаном и сушили в вакууме. Выход: 40 мг (66 %).

IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3423 (ш), 3224 (ш), 2964 (с), 2926 (с), 2868 (ср), 1705 (ср), 1622 (ср), 1597 (ср), 1575 (ср), 1463 (с), 1436 (с), 1419 (с), 1389 (ср), 1366 (сл), 1300 (сл), 1000-1200 (ос, ш), 833 (ср), 804 (ср), 779 (ср), 762 (ср), 646 (сл), 548 (ср), 519 (сл), 474 (ср).

Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{OVB}_2\text{F}_8\text{Ir}$ : вычислено %: С, 52.6; Н, 5.21; N, 4.2; найдено: С, 52.3; Н, 5.05; N, 4.3 %.

Структура определена методом РСА:  $Pnma$ ,  $a = 11.2382 (18) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.668 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.330 (3) \text{ \AA}$ ,  $V = 5135.7 (14) \text{ \AA}^3$

#### Получение $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ (6)

К раствору  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (100 мг, 0.120 ммоль) в 10 мл дихлорметана добавляли  $\text{AgBF}_4$  (23.4 мг, 0.120 ммоль). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученный коричневый раствор упаривали в вакууме и перекристаллизовывали из системы дихлорметан/диэтиловый эфир с получением кристаллического продукта. Выход 95 мг (90 %).

ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435 (ш), 3060 (с), 2962 (ср), 2926 (ср), 2874 (сл), 1626 (сл), 1600 (ср), 1578 (сл), 1489 (сл), 1466 (ср), 1437 (ср), 1420 (сл), 1366 (сл), 1327 (сл), 1304 (ср), 1252 (сл), 1223 (сл), 1184 (сл), 1161 (сл), 1000-1100 (ос), 895 (ср), 833 (ср), 802 (ср), 781 (ср), 761 (ср), 646 (сл), 621 (сл), 546 (сл), 519(сл), 476 (сл).

Для  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{BF}_4\text{Ir}$ : вычислено %: С, 59.5; Н, 5.90; N, 3.15; найдено: С, 59.7; Н, 5.98; N, 3.2 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.97 (d, 12H) 1.52 (d, 12H), 1.95 (m, 4H), 2.32 (m, 4H), 3.44 (sep, 4H), 4.12 (m, 4H), 6.54 (d, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.49 (m, 2H), 8.57 (d, 2H) ppm.

Структура определена методом РСА:  $P4_2/mbc$ ,  $a = 20.1791 (4) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.1791 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.1826 (5) \text{ \AA}$ ,  $V = 7811.1 (4) \text{ \AA}^3$ .

#### Получение комплексов палладия и платины

##### Получение $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ (8)

Комплекс  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  синтезировали по модифицированной методике [55]. Смесь  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  (1.865 г, 4.86 ммоль) и  $\text{dpp-bian}$  (2.435 г, 4.86 ммоль) растворяли в 50 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 90 минут. Полученную оранжевую суспензию упаривали в вакууме. Твердый остаток промывали метанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме, получая  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  в виде твердого вещества желтого цвета. Выход: 3.03 г (92 %).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.99 (d, 12H), 1.52 (d, 12H), 3.52 (sep, 4H), 6.45 (d, 2H), 7.36–7.51 (m, 8H), 8.12 (d, 2H) м.д.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, 298 К,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  0.95 (d, 12H), 1.41 (d, 12H), 3.51 (sep, 4H), 6.45 (d, 2H), 7.42–7.72 (m, 8H), 8.38 (d, 2H) м.д.

Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ : вычислено %: С 63.8; Н 5.95; N 4.1; получено %: С 63.9; Н 6.00; N 4.1.

##### Получение $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$ (9)

Раствор  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  (200 мг, 0.295 ммоль) и  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  (139 мг, 0.147 ммоль) в 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов.

Полученное твердое вещество зеленого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Кристаллы **9**•2CHCl<sub>3</sub>, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в виде темно-зеленых пластин медленным упариванием раствора **9** в хлороформе. Выход: 238 мг (99 %).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2961 (с); 2924 (с); 2866 (сл); 1726 (сл); 1602 (ср); 1553 (сл); 1460 (ср); 1439 (сл); 1418 (ср); 1383 (сл); 1364 (сл); 1296 (ср); 1254 (сл); 1221 (сл); 1139 (сл); 1051 (ос); 1028 (с); 962 (ср); 829 (сл); 800 (ср); 773 (ср); 756(ср); 642 (сл); 544 (сл); 511 (ср); 472 (ср); 389 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.99 (d, 12H), 1.51 (d, 12H), 3.53 (sep, 4H), 6.59 (d, 2H), 7.39–7.57 (m, 8H), 8.11 (d, 2H) м.д. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, ДМСО-d<sub>6</sub>): δ 0.95 (d, 12H), 1.40 (d, 12H), 6.55 (d, 2H), 7.40–7.75 (m, 8H), 8.39 (d, 2H) м.д.

ЭСП (нм, ε(M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), CHCl<sub>3</sub>): 310 (4.2·10<sup>4</sup>); 474 (1.2·10<sup>4</sup>); 787 (5.8·10<sup>3</sup>).

Для C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Pd: вычислено %: C 58.3; H 5.05; N 3.5; найдено: C 58.4; H 5.00; N 3.4.

Структура определена методом PCA: Ama2, a = 21.0859(5) Å, b = 17.8485(4) Å, c = 11.8788(3) Å, V = 4470.61 Å<sup>3</sup>.

#### Получение [Pd(dpp-bian)(dsit)] (**10**)

Раствор [Pd(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (200 мг, 0.295 ммоль) и (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(dsit)<sub>2</sub>] (166 мг, 0.147 ммоль) в 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов. Полученное твердое вещество зеленого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Кристаллы **10**•2CHCl<sub>3</sub>, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены в виде темно-зеленых пластин медленным упариванием раствора **10** в хлороформе. Выход: 252 мг (95 %).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3063 (сл); 2961 (с); 2924 (с); 2864 (сл); 1728 (сл); 1620 (сл); 1603 (ср); 1462 (с); 1437 (ср); 1418 (ср); 1383 (ср); 1362 (ср); 1325 (сл); 1294 (с); 1254 (сл); 1221 (сл); 1188 (сл); 1138 (ср); 1051 (ос); 1024 (с); 961 (сл); 935 (сл); 827 (ср); 797 (ср); 773 (с); 756 (с); 732 (ср); 696 (сл); 640 (сл); 619 (сл); 544 (ср); 512 (ср); 471 (сл); 445 (сл); 428 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.98 (d, 12H), 1.52 (d, 12H), 3.56 (sep, 4H), 6.63 (d, 2H), 7.40–7.57 (m, 8H), 8.11 (d, 2H) м.д. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, ДМСО-d<sub>6</sub>): δ 0.92 (d, 12H), 1.42 (d, 12H), 6.57 (d, 2H), 7.49–7.75 (m, 8H), 8.39 (d, 2H) м.д.

ЭСП (нм, ε(M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), CHCl<sub>3</sub>): 318 (4.6·10<sup>4</sup>); 461 (1.2·10<sup>4</sup>); 756 (5.5·10<sup>3</sup>).

Для C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>Pd: вычислено %: C 52.2; H 4.49; N 3.1; найдено: C 52.0; H 4.41; N 3.1.

Структура определена методом PCA: Ama2, a = 21.0813(6) Å, b = 17.9351(4) Å, c = 12.1038(3) Å, V = 4576.39 Å<sup>3</sup>.

### Получение [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (11)

К смеси K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (200 мг, 0.482 ммоль) и dpp-bian (241 мг, 0.482 ммоль) добавляли 30 мл этилового спирта. Смесь кипятили 20 часов. Образовавшийся темно-красный раствор упаривали в вакууме. Твердый остаток растворяли в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. На полученный раствор наслаивали избыток н-гексана. Темно-красное твердое вещество, полученное путем диффузии гексана в дихлорметан, промывали н-гексаном и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 185 мг (50 %). Кристаллы **11**•CH<sub>3</sub>CN, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены наслаиванием диэтилового эфира на раствор **11** в CH<sub>3</sub>CN.

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3063 (сл); 2961 (с); 2926 (ср); 2868 (ср); 1774 (сл); 1724 (ср); 1655 (сл); 1601 (ср); 1520 (ср); 1464 (ср); 1435 (ср); 1418 (ср); 1385 (ср); 1364 (ср); 1327 (сл); 1304 (ср); 1256 (сл); 1221 (сл); 1188 (сл); 1150 (сл); 1107 (сл); 1088 (сл); 1059 (ср); 1043 (ср); 964 (сл); 935 (сл); 866 (сл); 833 (ср); 802 (ср); 779 (с); 762 (ср); 739 (сл); 700 (сл); 658 (сл); 627 (сл); 548 (сл); 378 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.98 (d, 12H), 1.52 (d, 12H), 3.53 (sep, 4H), 6.72 (d, 2H), 7.43–7.58 (m, 8H), 8.30 (d, 2H) м.д. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.92 (d, 12H), 1.38 (d, 12H), 3.54 (sep, 4H), 6.59 (d, 2H), 7.47–7.67 (m, 8H), 8.53 (d, 2H) м.д.

Для C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt: вычислено %: С 62.1; Н 5.79; N 4.0; найдено: С 62.0; Н 5.71; N 4.0.

Структура определена методом РСА: Р 2<sub>1</sub>/с, a = 11.9870(3) Å, b = 12.7077(3) Å, c = 23.8286(6) Å, α = 90.000°, β = 98.272°, γ = 90.000°, V = 3591.88 Å<sup>3</sup>.

### Получение [Pt(dpp-bian)(dmit)] (12)

Раствор [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (130 мг, 0.084 ммоль) и (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(dsit)<sub>2</sub>] (80 мг, 0.042 ммоль) в 12 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов. Полученное твердое вещество зеленого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 80 мг (58 %).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3061 (сл); 2961 (ср); 2930 (сл); 2864 (сл); 1603 (сл); 1528 (с); 1464 (сл); 1435 (сл); 1416 (с); 1383 (сл); 1362 (сл); 1302 (с); 1254 (сл); 1196 (ср); 1152 (сл); 1115 (сл); 1055 (ос); 1026 (ср); 960 (сл); 937 (сл); 887 (сл); 864 (сл); 827 (сл); 800 (сл); 773 (ср); 760 (сл); 700 (сл); 654 (сл); 583 (сл); 548 (сл); 513 (сл); 476 (сл); 397(сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.99 (d, 12H), 1.49 (d, 12H), 3.56 (sep, 4H), 6.62 (d, 2H), 7.34–7.60 (m, 8H), 8.19 (d, 2H) м.д. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.91 (d, 12H), 1.35 (d, 12H), 6.62 (d, 2H), 7.47–7.68 (m, 8H), 8.45 (d, 2H) м.д.

ЭСП (нм, ε(M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), CHCl<sub>3</sub>): 469 (5.2·10<sup>3</sup>); 801 (6.4·10<sup>3</sup>).

Для  $C_{39}H_{40}N_2S_5Pt$ : вычислено %: С 52.5; Н 4.52; N 3.1; S 18.0; найдено: С 52.0; Н 4.46; N 3.0; S 17.9.

#### Получение [Pt(dpp-bian)(dsit)] (13)

Раствор [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (130 мг, 0.084 ммоль) и (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(dsit)<sub>2</sub>] (96 мг, 0.042 ммоль) в 12 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали при комнатной температуре в течение 5 часов. Полученное твердое вещество зеленого цвета отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход: 96 мг (50 %).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3061 (сл); 2961 (сп); 2926 (сл); 2864 (сл); 1599 (сл); 1531 (сп); 1487 (сл); 1463 (сл); 1439 (сл); 1416 (сп); 1383 (сл); 1362 (сл); 1325 (сл); 1302 (с); 1254 (сл); 1219 (сл); 1194 (сп); 1152 (сл); 1053 (ос); 1025 (сп); 960 (сл); 937 (сл); 885 (сл); 860 (сл); 827 (сл); 800 (сл); 773 (сп); 760 (сл); 727 (сл); 700 (сл); 652 (сп); 625 (сл); 583 (сл); 548 (сп); 513 (сп); 476 (сл); 445 (сл); 428 (сп).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.99 (d, 12H), 1.49 (d, 12H), 3.56 (sep, 4H), 6.62 (d, 2H), 7.34–7.60 (m, 8H), 8.19 (d, 2H) м.д. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, 298 К, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.91 (d, 12H), 1.35 (d, 12H), 6.62 (d, 2H), 7.47–7.68 (m, 8H), 8.45 (d, 2H) м.д.

ЭСП (нм, ε(M<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), CHCl<sub>3</sub>): 454 (5.0·10<sup>3</sup>); 785 (6.2·10<sup>3</sup>).

Для  $C_{39}H_{40}N_2S_3Se_2Pt$ : вычислено %: С 47.5; Н 4.09; N 2.8; S 9.8; найдено: С 47.3; Н 4.00; N 2.8; S 9.6.

#### Синтез [Pd(dpp-bian)(C<sub>4</sub>(COOMe)<sub>4</sub>] (14)

К [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (100 мг, 102 ммоль) добавили 77.9 мкл диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (408 ммоль) и 15 мл ацетона в инертной атмосфере. Смесь перемешивали при нагревании до 50 °С. В течение двадцати минут выпал желтый осадок. Раствор упарили в вакууме, осадок растворили в 20 мл бензола и добавили dpp-bian (103 мг, 205 ммоль). Раствор приобрел оранжевую окраску. После перемешивания в течение часа выпал коричневый осадок, который был отфильтрован на стеклянном фильтре. Кристаллы **14**·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, пригодные для РСА, были получены путем диффузии диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетоне. Выход 170 мг (90 %).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3063 (сл), 2961 (с), 2868 (сл), 1707 (с), 1630 (сл), 1616 (сл), 1582 (сп), 1560 (сл), 1552 (сл), 1487 (сл), 1467 (сл), 1433 (сп), 1383 (сл), 1361 (сл), 1355 (сп), 1325 (сл), 1296 (сл), 1253 (сл), 1217 (с), 1196 (с), 1165 (с), 1112 (сп), 1061 (сл), 1005 (сп), 989 (сл), 954 (сл), 937 (сл), 908 (сл), 835 (сп), 800 (сп), 781 (сп), 761 (сп), 717 (сл), 615 (сл), 545 (сл), 413 (сл).

<sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.72 (d, 12H, CH<sub>3</sub> (i-Pr)), 1.47 (d, 12H, CH<sub>3</sub> (i-Pr)), 2.85 (s, 6H, CH<sub>3</sub> (COOMe)), 3.32 (sept, 4H, CH (i-Pr)), 3.56 (s, 6H, CH<sub>3</sub> (COOMe)) 5.83 (d, 2H), 7.35–7.50 (m, 8H), 7.99 (d, 2H) м.д.

Вычислено для  $C_{48}H_{52}N_2O_8Pd$ : C 64.7; H 5.88; N 3.1 %; найдено: C 64.9, H 5.95, N 3.4 %.

Структура определена методом РСА: Рbса  $a = 16.9069(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.5618(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.8902(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 9516.83(40) \text{ \AA}^3$ .

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Комплексы родия с dpp-bian

**Синтез комплекса 1.** Реакция  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian) в стехиометрии 1:2 в инертной атмосфере приводит к устойчивому на воздухе моноядерному комплексу  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (**1**) с выходом 52 % согласно схеме 44 [109]. В результате реакции происходит разрыв связи Rh-Cl и координация dpp-bian к атому родия.

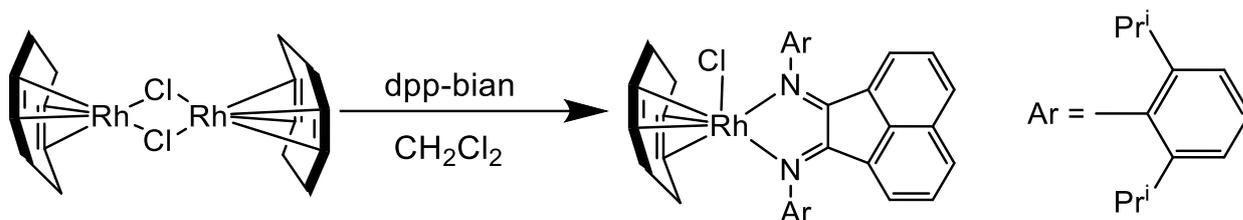
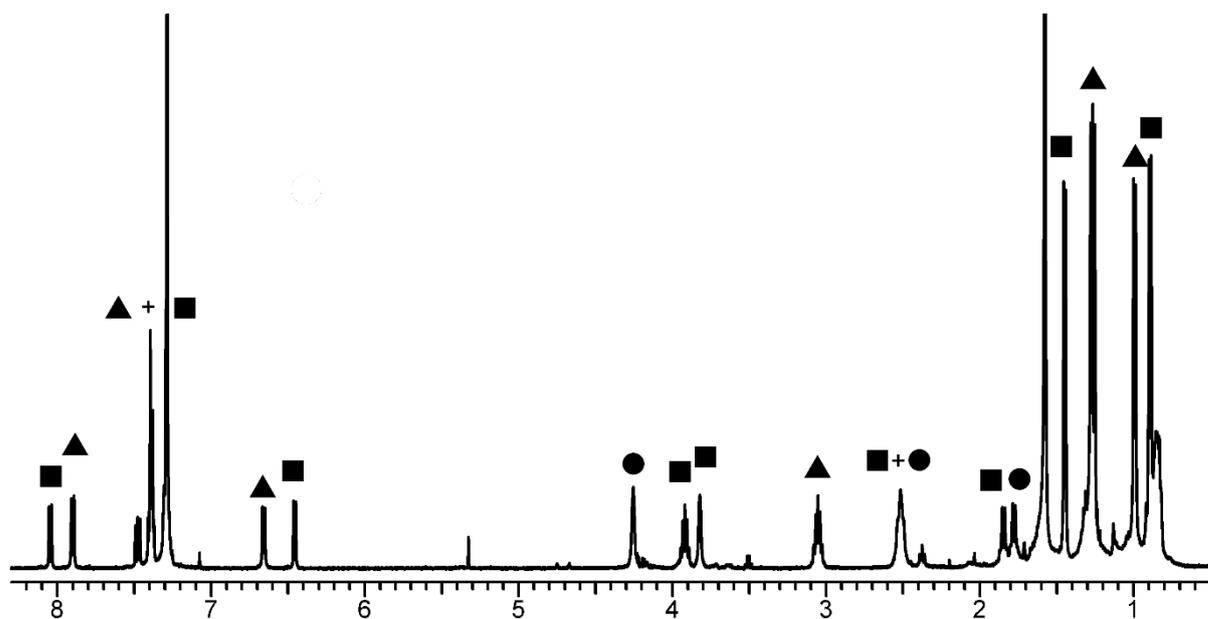


Схема 44

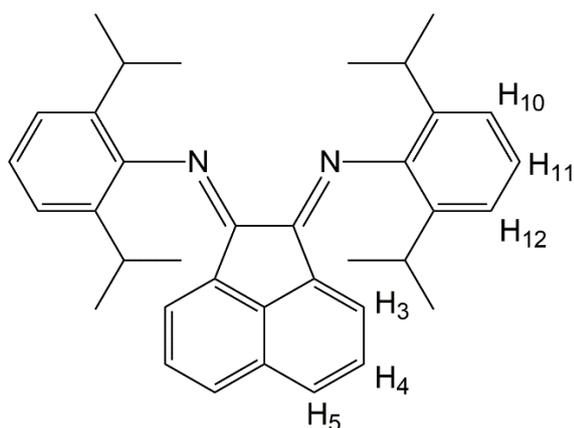
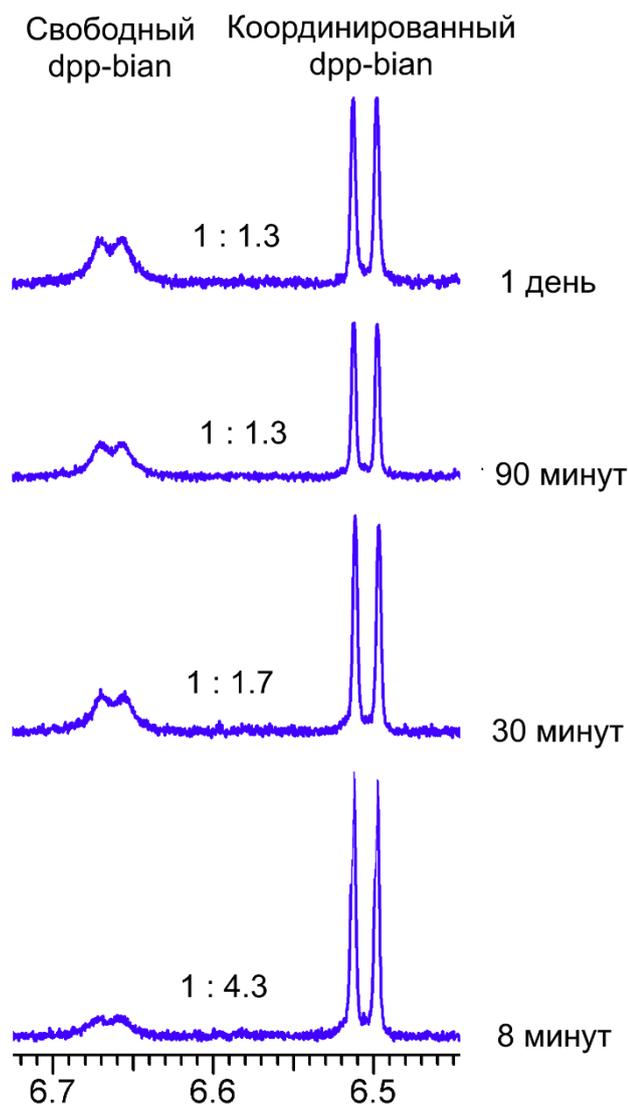
В ИК-спектре **1** наблюдаются характерные полосы колебаний связей в лиганде dpp-bian в области  $1595\text{-}1009\text{ см}^{-1}$ , а также полосы колебаний связей C-H в области  $2960\text{-}2827\text{ см}^{-1}$ .

**ЯМР-спектроскопия.** Комплекс **1** неустойчив в растворе по отношению к диссоциации dpp-bian. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР **1** в  $\text{CD}_3\text{CN}$  наблюдаются два набора сигналов, которые относятся к dpp-bian и cod (рис. 12). Положения и ширина более широкого набора (полуширина 5 Гц) согласуются со спектром свободного dpp-bian в  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Вследствие этого был сделан вывод, что более широкий набор сигналов соответствует некоординированному dpp-bian, а более узкий набор ( $\sim 2$  Гц на полувысоте) соответствует dpp-bian, координированному к атому родия. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре **1** также есть два набора сигналов, которые относятся к cod, координированному к катиону Rh(I). По интегральным интенсивностям их можно отнести либо к комплексу Rh(I) с координированным лигандом dpp-bian, либо к комплексу без лиганда dpp-bian. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР косвенно подтверждают, что при растворении **1** в  $\text{CD}_3\text{CN}$  он диссоциирует на  $\text{Cl}^-$  и  $[\text{1-Cl}]^+$ , так как не наблюдается дополнительного расщепления в сигналах  $^1\text{H}$  от cod. С другой стороны, координация  $\text{Cl}^-$  к атому родия привела бы к неэквивалентности атомов водорода циклооктадиена, расположенных по разные стороны от экваториальной плоскости.



**Рисунок 12.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$ . Квадратом обозначены сигналы комплекса **1**, треугольником – свободного  $\text{dpp-bian}$ , кругом –  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Для количественного описания процесса диссоциации  $\text{dpp-bian}$  была изучена временная эволюция спектров  $^1\text{H}$  ЯМР **1**, растворенного в  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Сигналы от свободного  $\text{dpp-bian}$  появляются сразу после растворения комплекса **1**, и их интенсивность увеличивается со временем. В частности, наблюдались два дублетных сигнала при 6.53 и 6.69 м.д., которые соответствуют протонам  $\text{H}_3$  аценафтенной части координированного и некоординированного  $\text{dpp-bian}$  соответственно (рис. 13). Интегральное соотношение между этими сигналами через восемь минут после растворения составило 4.3:1. Через 90 минут это соотношение достигло 1.3:1 и оставалось постоянным в течение следующих 24 часов. Мы предполагаем, что равновесие между  $[\text{1-Cl}]^+$  и свободным  $\text{dpp-bian}$  достигается через 90 мин после растворения **1**. Аналогичное поведение обнаружено в слабокоординирующем  $\text{CDCl}_3$ .

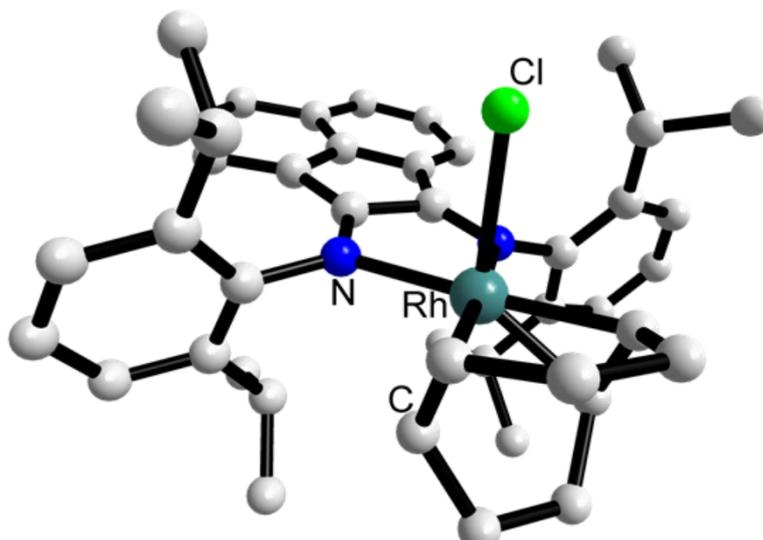


**Рисунок 13.** Эволюция во времени  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$  в области протонов  $\text{H}_3$ .  $\text{H}_3$  протоны указаны в структуре dpp-bian

**Кристаллическая структура комплекса 1.** Монокристаллы  $1 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ , пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращивали путем наслаивания *n*-гексана на раствор **1** в дихлорметане. Молекулярная структура **1** представлена на рис. 14. Катион родия(I) имеет искаженное квадратно-пирамидальное координационное окружение. Экваториальная

плоскость определяется атомами азота dpp-bian и двумя олефиновыми связями циклооктадиена, оставшийся аксиальный координационный центр занят хлоридным лигандом. Катион родия(I) расположен на 0.34 Å выше экваториальной плоскости. Длина одинарной связи Rh-N, равная 2.127 (2) Å, существенно не отличается от таковой для [Rh(CO)(dpp-bian)Cl] (2.00–2.12 Å) [33], [Rh(cod)(bpy)]<sup>+</sup>, [Rh(cod)(Me<sub>2</sub>bpy)]<sup>+</sup> (2.09–2.10 Å) [110, 111], [Rh(cod)(Ph<sub>2</sub>bpy)]<sup>+</sup> (2.08–2.16 Å), [Rh(cod)((CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>bpy)]<sup>+</sup> (2.08–2.09 Å) [112], [Rh(cod)(phen)]<sup>+</sup> (2.08–2.11 Å) [113]. Расстояния Rh-C составляют 2.115 и 2.142 Å, что характерно для фрагмента {Rh<sup>I</sup>(cod)} в подобных комплексах [114, 115]. Длины связей во фрагменте N=C-C=N указывают на наличие одной C-C одинарной связи и двух двойных связей C=N, что указывает на нейтральное состояние dpp-bian [116][76][117].

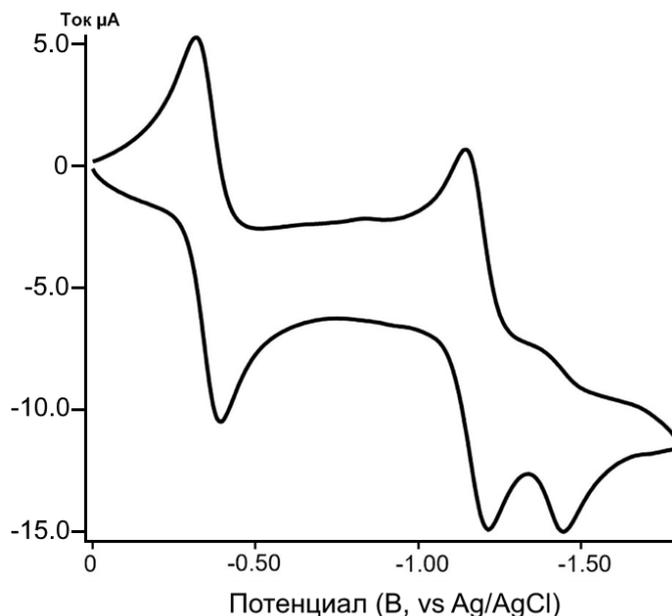
Примечательно, что длина связи Rh-Cl, равная 2.5908 (12) Å, лежит на верхней границе диапазона известных длин терминальной связи Rh-Cl, среднее значение которой составляет около 2.4 Å [118]. Известно лишь несколько комплексов родия с удлинённой одинарной связью Rh-Cl: это [Rh(Cp\*H)(bpy)Cl] (Cp\*H = пентаметилциклопентадиен) (2.544 Å) [119], [Rh(cod)(PP)Cl] (PP = дифосфин) (2.60 Å) [120] и [Rh(nbd)(bpy)Cl] (nbd = норборнадиен) (2.59 Å) [121]. Общей чертой этих комплексов является то, что хлорид находится в аксиальном положении к экваториальной плоскости, определяемой P- или N-донорным бидентатным лигандом и молекулой диена.



**Рисунок 14.** Строение комплекса 1. Атомы водорода не показаны

**Редокс-свойства.** Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) комплекса [Rh(dpp-bian)(cod)Cl] ( $10^{-3}$  М) в ацетонитриле (рис. 15) показала наличие двух обратимых одноэлектронных процессов с потенциалами полуволны  $E_{1/2} = -0.36$  В и  $E_{1/2} = -1.18$  В с последующим необратимым процессом при -1.49 В относительно хлорсеребряного электрода. Разность катодного и анодного потенциалов ( $\Delta E$ ) для первых двух процессов составляет 0.07 и 0.06 В, соответственно (при скорости сканирования 100 мВ/с), что

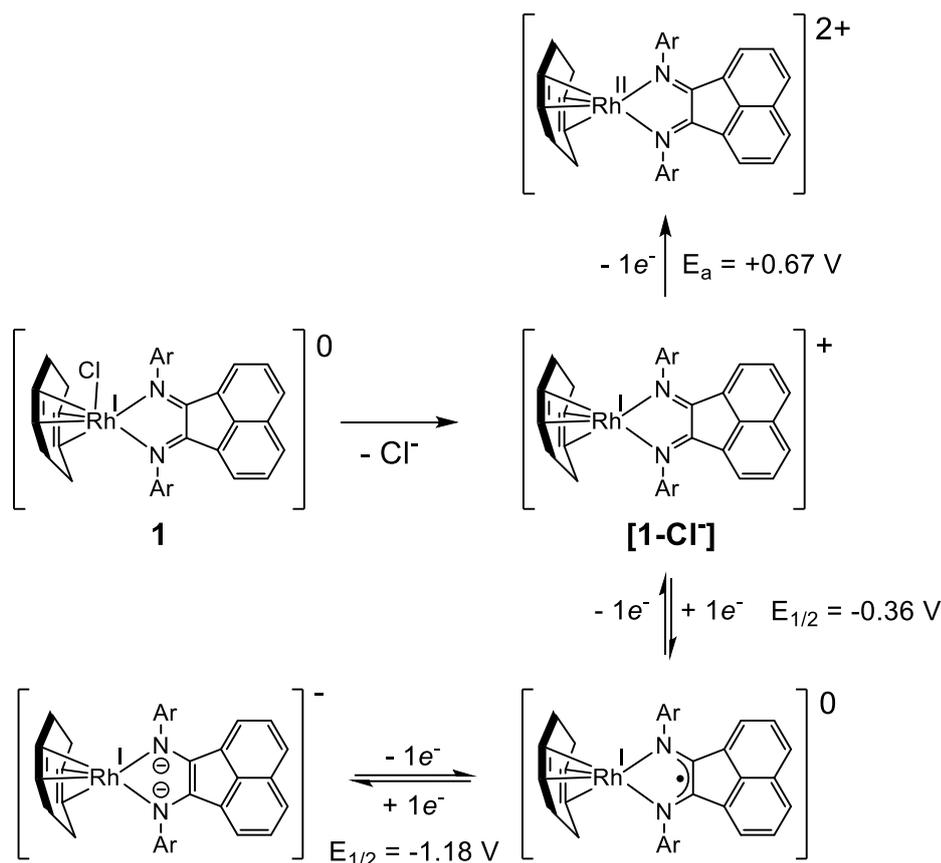
несущественно отличается от теоретического значения 0.057 В для полностью обратимого одноэлектронного перехода. Кроме того, эти значения практически не меняются при варьировании скорости сканирования (50-250 мВ/с), что также является характеристикой электрохимически обратимого электронного обмена. Эти редокс процессы можно отнести к последовательному восстановлению dpp-bian, в соответствии с лиганд-центрированным характером НСМО в  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$  (см. далее). Это согласуется с сильным электроноакцепторным характером dpp-bian и способностью аценафтендииминов превращаться в аценафтилендиамины.



**Рисунок 15.** ЦВА комплекса **1** в ацетонитриле

Этот вывод полностью согласуется с предыдущими спектроэлектрохимическими исследованиями аналогичного комплекса Rh(I) с dpp-bian,  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ , где было показано, что электроны, добавленные в результате электрохимического восстановления, локализованы преимущественно на ароматической  $\pi^*$ -системе dpp-bian. Продукты одно- и двухэлектронного восстановления: анион-радикал  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^-$  и дианион  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^{2-}$  – были обнаружены в растворе ТГФ с помощью ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопии [33]. В отличие от ТГФ, где связь Rh-Cl в  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^-$  сохраняется, в сильно координирующем PrCN хлоридный лиганд замещается молекулой растворителя с образованием радикала  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})(\text{PrCN})]^\cdot$ . Это приводит к тому, что первый катодный процесс становится необратимым в ЦВА  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  в PrCN. Это диаметрально противоположно ситуации с комплексом **2** в сильно координирующем ацетонитриле: оба процесса, наблюдаемых в ЦВА, являются обратимыми. Это могло бы означать, что связь Rh-Cl сохраняется при восстановлении. Однако, учитывая слабую координацию хлора к родию и его возможное отщепление на основе данных масс- и  $^1\text{H}$

ЯМР-спектров, мы полагаем, что все электрохимические процессы, обнаруженные в ЦВА, принадлежат к форме  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$ . Эта гипотеза была подтверждена DFT-расчетами, которые показали, что оптимизированная длина связи Rh-Cl для комплекса  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$  в ацетонитриле составляет 2.75 Å, что намного больше, чем в газовой фазе (2.59 Å). Кроме того, система, состоящая из ионов  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$  и  $\text{Cl}^-$  энергетически чуть более выгодна, чем  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$ . Полная интерпретация окислительно-восстановительных процессов представлена на рис. 16.

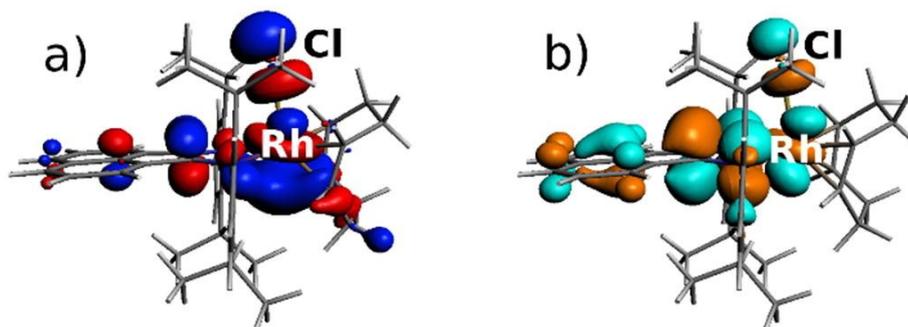


**Рисунок 16.** Схема редокс процессов, наблюдаемых в ЦВА комплекса  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$

**Квантово-химические расчеты.** DFT-расчеты для комплекса **1** были выполнены, чтобы объяснить anomalously длинное расстояние Rh-Cl и интерпретировать редокс поведение **1** в растворе. Рассчитанное оптимизированное расстояние Rh-Cl в газовой фазе составило 2.57 Å (табл. 1), что очень близко к значению, полученному методом рентгеноструктурного анализа  $1 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (2.5908 (12) Å). Столь большое расстояние можно объяснить тем, что ряд высших занятых молекулярных орбиталей, а также НСМО содержат только разрыхляющие вклады для взаимодействия Rh-Cl (рис. 17).

Для интерпретации окислительно-восстановительных процессов, обнаруженных в ЦВА, была проведена оптимизация геометрии  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (**1**) в ацетонитриле. В этом случае оптимизированное расстояние Rh-Cl увеличилось до 2.75 Å (табл. 1), что

свидетельствует о диссоциации комплекса в растворе. Для подтверждения этой гипотезы была рассчитана энергия связи между фрагментами  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$  ( $[\mathbf{1-Cl}]^+$ ) и  $\text{Cl}^-$  как разность между энергиями образования  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  в ацетонитриле и суммой энергий образования фрагментов в том же растворителе. Результирующее значение составляет +1.3 кДж/моль и увеличивается до +5.19 кДж/моль, если принять во внимание вибрационные поправки нулевой точки. Положительный знак свидетельствует о том, что система отдельных фрагментов  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$  и  $\text{Cl}^-$  энергетически более предпочтительна, чем  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ , хотя обе величины достаточно малы.

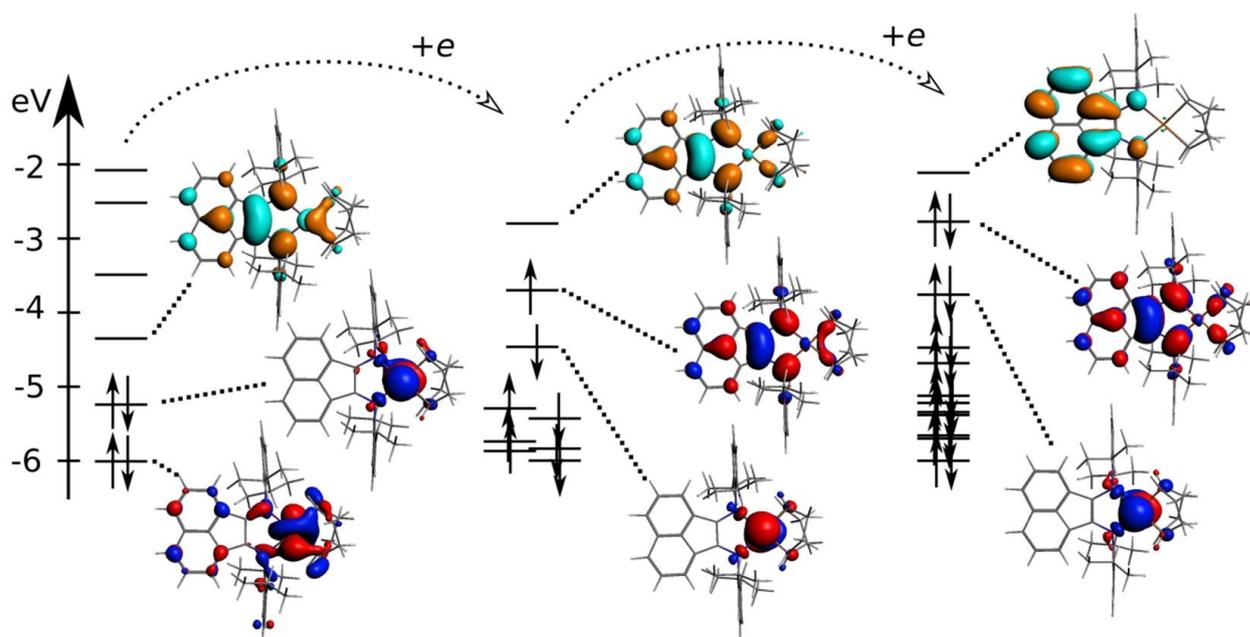


**Рисунок 17.** Диаграмма молекулярных орбиталей ВЗМО (a) и НСМО (b) комплекса **1**

**Таблица 1.** Выбранные оптимизированные межатомные расстояния для (d, Å) для  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$  в газовой фазе и  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$  и его восстановленных форм в ацетонитриле

	d(Rh-Cl), Å	d(Rh-C), Å	d(Rh-N), Å
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ в газовой фазе	2.57	2.14; 2.14; 2.14; 2.17	2.13; 2.14
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ в ацетонитриле	2.75	2.12; 2.13; 2.15; 2.18	2.15; 2.17
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$ в ацетонитриле	–	2.14; 2.14; 2.17; 2.17	2.14; 2.14
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]$ в ацетонитриле	–	2.12; 2.13; 2.15; 2.15	2.11; 2.12
$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^-$ в ацетонитриле	–	2.11; 2.12; 2.14; 2.15	2.08; 2.08

В то время как для исходного комплекса  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  ВЗМО имеет значительный вклад как от орбиталей хлора, так и орбиталей dpp-bian, ВЗМО катиона  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$  состоит преимущественно из орбиталей Rh (табл. 2). В то же время НСМО катиона  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$  состоит в основном из орбиталей dpp-bian. Восстановление катиона  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$  приводит к заселению вакантных орбиталей dpp-bian (табл. 2, рис. 18) и укорочению связей Rh-N (табл. 2). Таким образом, наблюдаемые процессы восстановления следует рассматривать, как протекающие преимущественно на дииминовом фрагменте комплекса.



**Рисунок 18.** ВЗМО и НВМО катиона  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$  и его восстановленных форм

**Таблица 2.** Вклады различных фрагментов в молекулярные орбитали комплекса **1**

		E, eV	Cl	Rh	dpp-bian	cod
$[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})\text{Cl}]$	НВМО	-3.649	7.58	17.69	67.69	0
	ВЗМО	-4.845	19.11	38.94	19.34	6.94
	ВЗМО-1	-5.426	55.82	16.31	2.61	4.92
$[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^+$	НВМО	-4.351	-	2.84	82.74	0
	ВЗМО	-5.242	-	83.81	0	0
	ВЗМО-1	-6.008	-	68.19	11.85	4.22
$[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]$	НВМО	-2.799	-	0	97.15	0
	ВЗМО	-3.700	-	1.56	79.9	2.15
	ВЗМО-1	-4.463	-	84.57	1.29	0
$[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{cod})]^-$	НВМО	-2.115	-	0	101.65	0
	ВЗМО	-2.774	-	2.10	75.13	6.39
	ВЗМО-1	-3.759	-	84.13	4.12	0

**Синтез комплекса 2.** Взаимодействие тригидрата  $\text{RhCl}_3$  с dpp-bian, взятых в соотношении 1:1, в метаноле, приводит к моноядерному комплексу *oc*- $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  (**2**) с выходом 60 %, согласно схеме 45 [122].

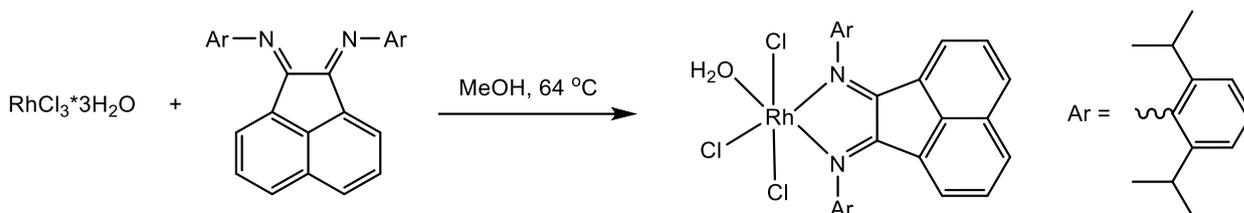
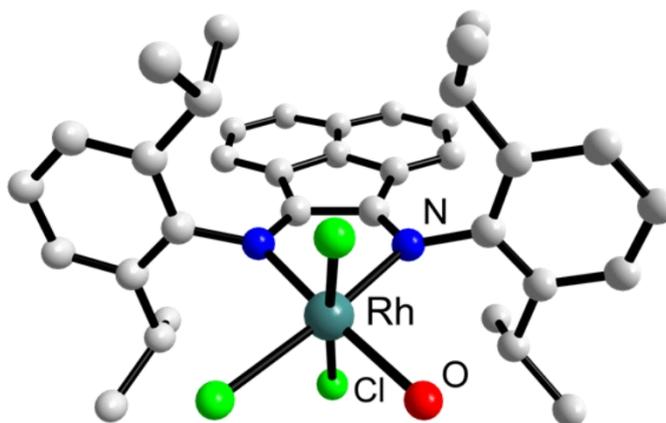


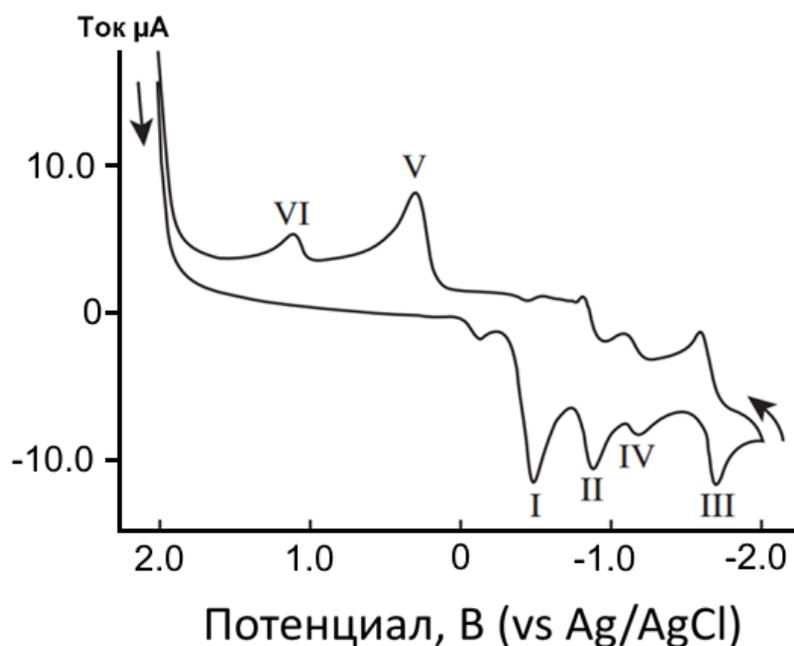
Схема 45

В ИК-спектре **2** наблюдаются характерные полосы колебаний связей в лиганде dpp-bian в области  $1625\text{--}1008\text{ см}^{-1}$ , а также полосы колебаний связей C-H в области  $2970\text{--}2865\text{ см}^{-1}$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре наблюдаются характерные сигналы от ароматических и алифатических протонов dpp-bian.

**Кристаллическая структура комплекса 2.** Монокристаллы **2**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены растворением **2** в большом количестве  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и последующим медленным упариванием раствора. Молекулярная структура **2** показана на рис. 19. Соединение представляет собой нейтральный комплекс родия(III). Атом родия окружен двумя атомами азота от dpp-bian, тремя атомами хлора, два из которых находятся в аксиальном положении и одним атомом кислорода от координированной воды. Длина связи Rh-N  $2.06\text{ \AA}$ , что характерно для комплексов родия с полипиридилными лигандами [123–125]. Длина связи Rh-O, равная  $2.13\text{ \AA}$ , подтверждает координацию воды, а не OH $^-$ . Расстояния Rh–N(1) и Rh–N(2) различаются на  $0.03\text{ \AA}$  и составляют  $2.067(4)$  и  $2.033(4)\text{ \AA}$  соответственно. Это различие можно объяснить тем, что атом N(1) находится в транс-положении к атому Cl(1), который проявляет более сильное транс-влияние, чем молекула воды. Подобное различие в длинах связей Rh–N наблюдалось и в других дииминовых комплексах Rh(III). Длины связей C–C и C=N в dpp-bian равны  $1.49$  и  $1.30\text{ \AA}$ , соответственно, что отвечает одинарной связи C–C и двойной связи C=N, что говорит о том, что dpp-bian в данном комплексе находится в нейтральной форме.

Рисунок 19. Строение комплекса **2**. Атомы водорода не показаны

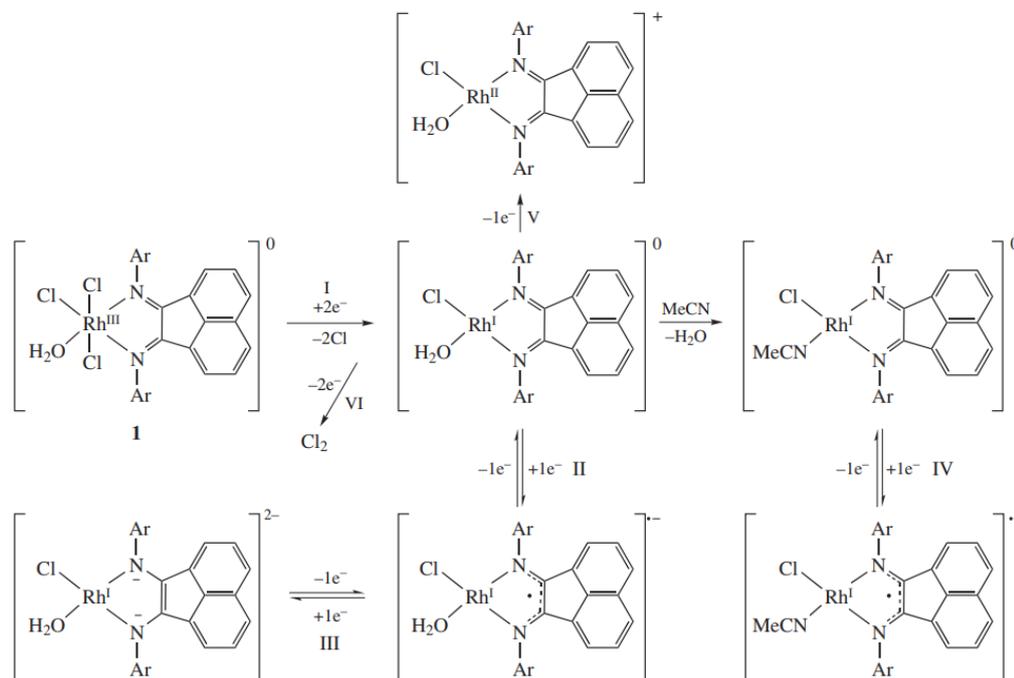
**Редокс-свойства и квантово-химические расчеты.** Циклическая вольтамперометрия комплекса **2** ( $10^{-3}$  М) в ацетонитриле (рис. 20) показала наличие необратимого процесса восстановления I со значением потенциала катодного тока  $E_c = -0.46$  В относительно хлорсеребряного электрода. По аналогии с электрохимическими данными схожих полипиридилных комплексов родия(III) мы предполагаем, что данный процесс относится к двухэлектронному восстановлению  $Rh^{3+}$  и, вероятно, происходит с элиминированием одного или двух хлоридных лигандов [126–128]. Помимо этого, наблюдаются обратимый и квазиобратимый одноэлектронные процессы II и III со значениями потенциалов полуволны  $E_{1/2} = -0.83$  В и  $E_{1/2} = -1.63$  В соответственно. Разность потенциалов для этих процессов  $\Delta E = 0.07$  В и  $\Delta E = 0.11$  В соответственно. Значение  $\Delta E = 0.07$  В несущественно отличается от величины 0.057 В и остается практически неизменным при варьировании скорости сканирования (50-250 мВ/с), что характерно для электрохимически обратимого электронного обмена.



**Рисунок 20.** ЦВА комплекса **2** в ацетонитриле

Металлоцентрированное двухэлектронное восстановление было подтверждено с помощью DFT-расчетов, которые показали, что добавление двух электронов к молекуле **2** приводит к разрыву двух связей Rh–Cl с образованием плоскоквадратного комплекса  $[Rh^I(dpp-bian)(H_2O)Cl]$ . Об образовании нейтрального комплекса Rh(I) свидетельствует также появление на ЦВА анодного пика V при  $E_a = +0.30$  В, соответствующего окислению Rh(I). Аналогичный процесс необратимого окисления при  $E_a = +0.9$  В (относительно Ag/AgCl) обнаружен для  $[Rh^I(dpp-bian)(CO)Cl]$ . [33]. Следует отметить, что эти анодные пики не появляются при отдельном сканировании в области от 0 до 2 В, что подтверждает, что все процессы окисления связаны с продуктами восстановления **2**. Таким образом,

последующие процессы одноэлектронного восстановления II и III относятся к восстановлению  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ . Полная схема редокс процессов представлена на рис. 21. Подобное поведение также наблюдается для комплекса 1.

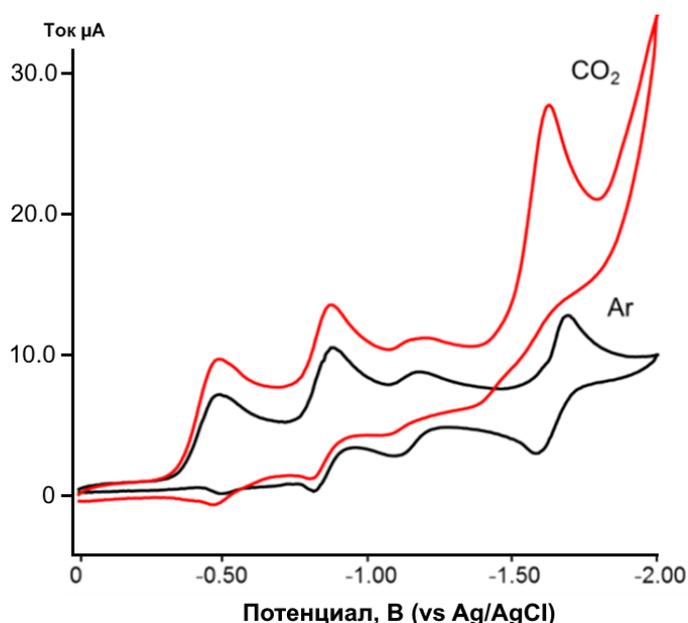


**Рисунок 21.** Схема редокс-процессов, наблюдаемых в ЦВА комплекса 2

Для комплекса 2 также были выполнены DFT-расчеты для интерпретации редокс-свойств 2 в растворе. Его ВЗМО и НСМО в основном локализованы на dpp-bian с 76 и 92 % вкладом, соответственно. Вклад атомных орбиталей Rh в ВЗМО и НСМО 2 составляет 12 и 4 %, соответственно. Поскольку НСМО 2 является разрыхляющей по отношению к связи Rh-Cl, ее заполнение должно приводить к удлинению связей Rh-Cl. Действительно, при одноэлектронном восстановлении 2 связь Rh-Cl удлиняется на 0.05 Å, тогда как двухэлектронное восстановление приводит к потере двух хлоридных лигандов, расположенных в аксиальных положениях, с образованием плоскоквадратного комплекса  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ . ВЗМО  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$  в основном состоит из атомных орбиталей Rh (83 %), что согласуется с металлоцентрированной природой двухэлектронного восстановления 2. Напротив, НСМО  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$  имеет преимущественно dpp-bian-центрированный характер (77 %), что дает нам основание полагать, что два последующих процесса восстановления для этого комплекса являются bian-центрированными.

**Электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$ .** Дииминовые комплексы родия(III) похожего типа [127–129] хорошо зарекомендовали себя как катализаторы восстановления углекислого газа в полезные соединения углерода. В связи с этим, была изучена возможность использования комплекса  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  в качестве катализатора в

подобных процессах с помощью ЦВА. После насыщения раствора комплекса **2** в ацетонитриле углекислым газом на циклической вольтамперограмме (рис. 22, красная кривая) наблюдается заметное возрастание катодного тока и появление пика при -1.6 В, связанного с восстановлением углекислого газа, что хорошо согласуется с литературными данными. Следует отметить, что восстановление углекислого газа в ацетонитриле в отсутствие катализатора протекает при -2.1 В [130], то есть наблюдается существенный катодный сдвиг потенциала при добавлении катализатора.



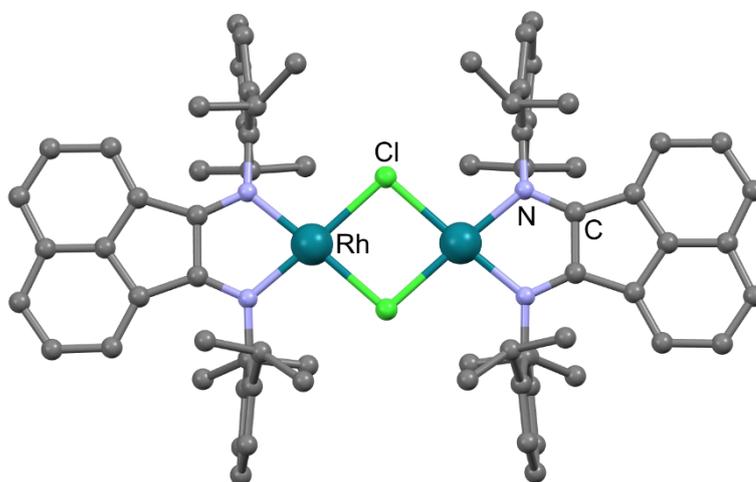
**Рисунок 22.** ЦВА комплекса  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  в ацетонитриле, насыщенном аргоном (черная кривая) и углекислым газом (красная кривая)

**Синтез комплекса 3.** Комплекс  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (**3**) был получен с выходом 79 % при взаимодействии  $[\text{Rh}_2(\text{coe})_4(\mu\text{-Cl})_2]$  с dpp-bian в дихлорметане в мольном соотношении 1:2 в инертной атмосфере [131] по модифицированной методике синтеза изоструктурного комплекса  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-DAB})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (DAB = диазабутадиен), который образуется при кипячении в толуоле в атмосфере  $\text{N}_2$  [132]. В результате реакции происходит замещение циклооктеновых лигандов на dpp-bian. Если в качестве исходного соединения родия использовать  $[\text{Rh}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ , то реакция с dpp-bian в дихлорметане приводит к образованию моноядерного комплекса  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (**1**).

В ИК-спектре **3** наблюдаются характеристичные полосы колебаний аценафтендииминового фрагмента в области  $1602\text{-}1040\text{ см}^{-1}$ , а также полосы колебаний связей  $\text{C-H}$  в области  $2960\text{-}2865\text{ см}^{-1}$ .

**Кристаллическая структура комплекса 3.** При медленной диффузии гексана в раствор дихлорметана получены монокристаллы  $\mathbf{3} \cdot 2.72\text{CH}_2\text{Cl}_2$  малинового цвета, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Строение комплекса представлено на рис. 23, геометрические параметры, характеризующие координационные узлы, приведены в

табл. 3. Структура комплекса аналогично строению диазабутадиенового аналога  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-DAB})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  [132]. Каждый атом родия имеет практически плоскоквадратное координационное окружение (максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости (СКП) не превышает  $0.04 \text{ \AA}$ ), состоящее из двух атомов N лиганда dpp-bian и двух мостиковых атомов Cl, которые связывают два фрагмента  $\{\text{Rh}(\text{dpp-bian})\}$  в биядерную структуру. Молекула dpp-bian координируется к родию симметрично, расстояние Rh—N равно  $1.983 \text{ \AA}$ . Расстояния C—N  $1.30 \text{ \AA}$  и C—C в  $1.46 \text{ \AA}$  указывают на нейтральное состояние лиганда dpp-bian. Все расстояния Rh—Cl совпадают в пределах погрешности определения и равны  $2.370 \text{ \AA}$ . Молекулы комплексов в структуре имеют небольшой изгиб по линии Cl1—Cl2: угол между СКП, проведенными через атомы хелатных циклов  $\{\text{RhC}_2\text{N}_2\}$ , составляет  $3.8^\circ$ . Найденные расстояния для **3** очень хорошо согласуются с расстояниями в комплексе  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-DAB})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (табл. 3).



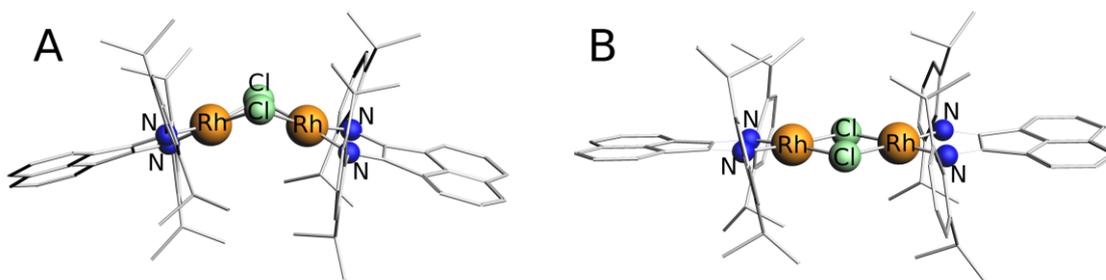
**Рисунок 23** Структура комплекса **3**. Атомы водорода не показаны

**Таблица 3.** Некоторые длины связи углы для комплекса **3** в структуре  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2] \cdot 2.72\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-DAD})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

Расстояния, $\text{\AA}$	Комплекс <b>3</b>	$[\text{Rh}_2(\text{dpp-DAB})_2(\mu\text{-Cl})_2]$
Rh—N1, Rh—N2	1.985(4), 1.981(4)	1.975(2), 1.970(2)
Rh—Cl1, Rh—Cl2	2.3696(11), 2.3658(11)	2.3816(7)
C1—N1, C2—N2	1.302(6), 1.309(6)	1.325(3), 1.316(3)
C1—C2	1.459(6)	1.426(3)
Углы, град.		
N1—Rh—N2	80.32(15)	78.36(8)
N1—Rh—Cl1, N2—Rh—Cl2	97.54(11), 97.44(11)	98.54(6), 176.82(6)
Cl1—Rh—Cl2	84.70(4)	83.74(2)

В качестве отправной точки для оптимизации геометрии  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  использовались данные рентгеноструктурного анализа. Без ограничений на симметрию комплекса результат оптимизации — структура А, в которой атомы Cl, Rh и N не лежат в одной плоскости (рис. 24, А). Известно, что подобную структуру имеет, например, комплекс  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2]$  [133]. Если зафиксировать симметрию  $D_2$ , результатом оптимизации будет структура В, где атомы Cl, Rh и N лежат почти в одной плоскости (рис. 24, В). Изомеры А и В имеют почти одинаковую энергию образования, энергия изомера А всего на 5 кДж/моль ниже, чем изомера В. Очевидно, межмолекулярные взаимодействия в кристалле компенсируют эту разницу.

Изомер В по сравнению с А характеризуется более длинными расстояниями Rh—Cl и более короткими расстояниями Rh—N (табл. 4). Помимо этого, в изомере В окружение Rh ближе к плоскочватратному (угол Cl—Rh—N (*trans*) равен  $176^\circ$ ).



**Рисунок 24.** Два изомера  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ , атомы водорода не показаны

**Таблица 4.** Усредненные значения некоторых межатомных расстояний (Å) и углов (град.) для изомеров А и В, экспериментальных данных PCA для  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  и литературных экспериментальных данных для  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2]$

	А	В	PCA	$[\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2]$
Rh—Cl	2.368	2.379	2.370	2.384
Rh—Rh	3.215	3.528	3.497	3.138
Rh—N/C	1.994	1.985	1.983	1.848
Rh—Cl—Rh	85.5	95.7	95.09	82.3
Cl—Rh—Cl	84.4	82.3	84.89	85.2
Cl—Rh—N/C	171.5 98.1	176.1 97.7	177.13 97.96	174.5 92.1
N/C—Rh—N/C	80.3	80.5	80.3	90.7
Rh—Cl—Cl—Rh	132.9	180.0	178.7	126.8

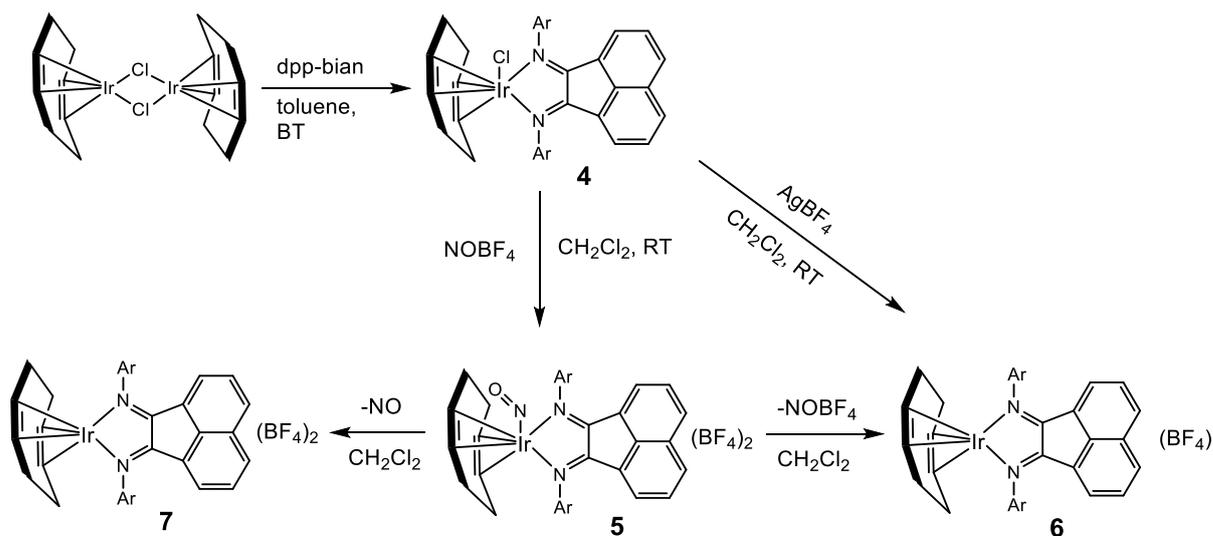
Заряды на атомах были рассчитаны в рамках теории AIM и в рамках метода NPA (Natural Population Analysis) [102]. Результаты приведены в табл. 5. Можно отметить немного больший положительный заряд на Rh, больший отрицательный на Cl и меньший отрицательный на N в изомере А по сравнению с изомером В.

**Таблица 5.** Заряды на избранных атомах и на лиганде dpp-bian в двух изомерах  $[\text{Rh}_2(\text{dpp-bian})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ . Все значения приведены в атомных единицах

	AIM		NPA	
	A	B	A	B
Rh	0.615	0.607	0.439	0.425
Cl	-0.455	-0.459	-0.350	-0.370
N	-0.951	-0.957	-0.385	-0.371
dpp-bian	-0.160	-0.148	-0.089	-0.055

### 3.2 Комплексы иридия с dpp-bian

**Синтез комплексов 4-6.** Общая схема синтеза комплексов **4-6** представлена на схеме 46. Взаимодействие биядерного комплекса  $[\text{Ir}_2(\text{cod})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  с dpp-bian в мольном соотношении 1:2 в толуоле в атмосфере аргона приводит к разрыву связей Ir-Cl с образованием моноядерного комплекса  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (**4**) с выходом 76 %. Обработка **4**  $\text{NOBF}_4$  приводит к нитрозокомплексу  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{NO})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (**5**) с выходом 66 %. Комплекс **5** нестабилен и разлагается с отщеплением одного эквивалента  $\text{NOBF}_4$  с образованием  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$  (**6**). Комплекс **6** также получен с выходом 90 % прямой реакцией **4** с  $\text{AgBF}_4$ , взятых в мольном соотношении 1:1. Комплексы **4** и **6** были охарактеризованы с помощью ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа, комплекс **5** был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Структуры **4-6** были подтверждены с помощью РСА. Неустойчивость комплекса **5** к потере NO-группы затрудняло его дальнейшую характеристику.



**Схема 46**

В ИК-спектре **4** наблюдаются характерные валентные колебания  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при  $1549\text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{C}-\text{C})$  при  $1497\text{ см}^{-1}$  лиганда dpp-bian. Положение этих полос поглощения

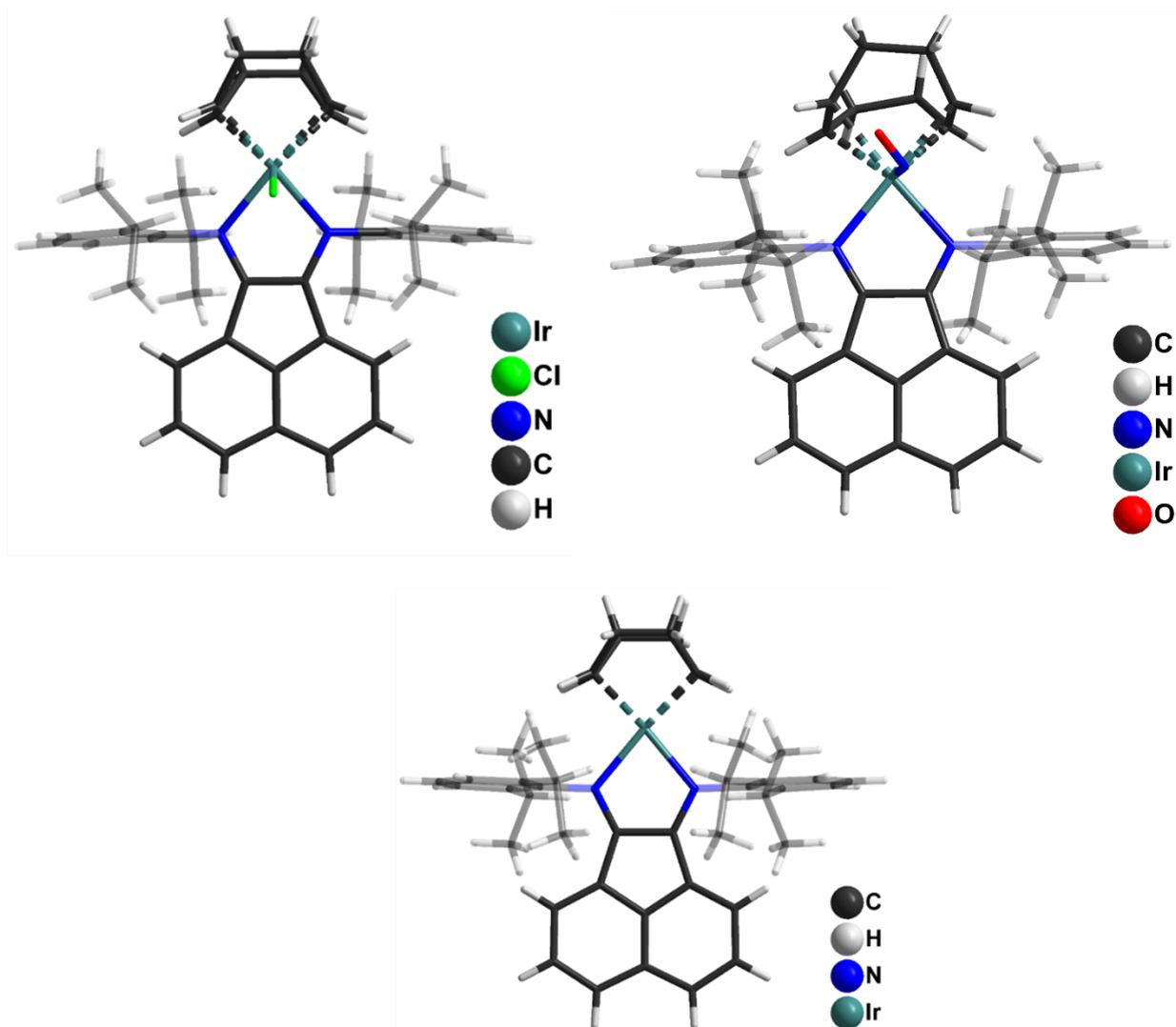
согласуется как с нейтральной, так и с анион-радикальной степенью окисления dpp-bian. Напротив, валентные колебания  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и  $\nu(\text{C}-\text{C})$  для **5** и **6** обнаружены в диапазоне 1575-1625  $\text{cm}^{-1}$  и 1469-1472  $\text{cm}^{-1}$ , что однозначно соответствует нейтральному состоянию dpp-bian. Колебание нитрозо-группы обнаружено при 1691  $\text{cm}^{-1}$ , что характерно для нитрозокомплексов с изогнутыми группами NO [134]. В ИК-спектрах **5** и **6** также наблюдалась широкая интенсивная полоса поглощения в области 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям аниона  $\text{BF}_4^-$ .

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР комплексов **4** и **6** наблюдаются характерные сигналы изопропильных групп dpp-bian при 0.85, 1.32 и 3.77 м.д. (для **4**) и 0.97, 1.52 и 3.44 м.д. (для **6**). Сигналы ароматических протонов dpp-bian находятся в диапазоне 6.5-8.5 м.д. Характерные сигналы координированного циклооктадиена обнаружены в области 1.92-4.24 м.д.

**Кристаллическая структура комплексов 4-6.** Монокристаллы **4**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным упариванием раствора **4** в смеси дихлорметан/толуол. Монокристаллы **5** и **6**, пригодные для РСА, были получены из смесей растворителей дихлорметан/гексан и дихлорметан/эфир соответственно. Молекулярные структуры соединений **4-6** показаны на рис. 25. Комплекс **4** имеет искаженное квадратно-пирамидальное строение координационного узла. Координационное окружение иридия состоит из двух атомов азота dpp-bian, двух  $\pi$ -связей циклооктадиена и аксиального атома хлора. Следует обратить внимание на несколько удлиненную связь Ir-Cl (2.480 Å), которая, однако, на 0.1 Å короче, чем в аналогичном родиевом комплексе  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  (**1**). В координированном dpp-bian связь C-C (1.458 Å) несколько укорочена, а связи C=N (1.314 Å) удлинены по сравнению со связями в **1** (C-C, 1.486 Å и C=N, 1.294 Å), что может свидетельствовать о более делокализованном характере электронной плотности в дииминовом фрагменте. Длина связи Ir-N составляет 2.080 Å, что находится в диапазоне длин связи Ir-N в аналогичных комплексах [135–137].

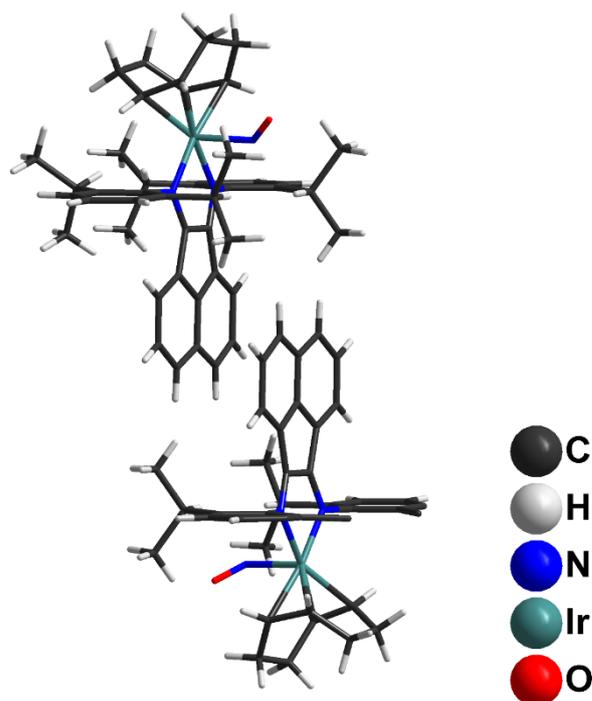
Комплекс **5** имеет аналогичное строение; атом азота группы NO расположен на вершине квадратной пирамиды вместо атома хлора. Нитрозо-группа разупорядочена по двум позициям. Внешняя координационная сфера содержит два аниона  $\text{BF}_4^-$ . Длины связей C-C и C=N в дииминовом фрагменте (1.50 и 1.30 Å соответственно) указывают на нейтральное состояние dpp-bian. Длины связи Ir-N (dpp-bian) составляют 2.12 Å, что немного больше, чем в комплексе **4**. Расстояние Ir-N (NO) составляет 1.95 Å, что попадает в диапазон длин связей Ir-N, наблюдаемых в нитрозокомплексах иридия [134, 138]. Угол Ir-N-O равен 125°, а длина связи N=O равна 1.2 Å, что характерно для нитрозокомплексов иридия с изогнутой нитрозильной группой [134].

Комплекс **6** имеет квадратную геометрию координационного узла, состоящую из двух атомов азота *dpp-bian* и двух  $\pi$ -связей циклооктадиена. Длины связей C-C и C=N в *dpp-bian* (1.493 и 1.298 Å соответственно) соответствуют нейтральному состоянию лиганда. Длина связи Ir-N составляет 2.095 Å, что является промежуточным значением между длинами связей в **4** и **5**.

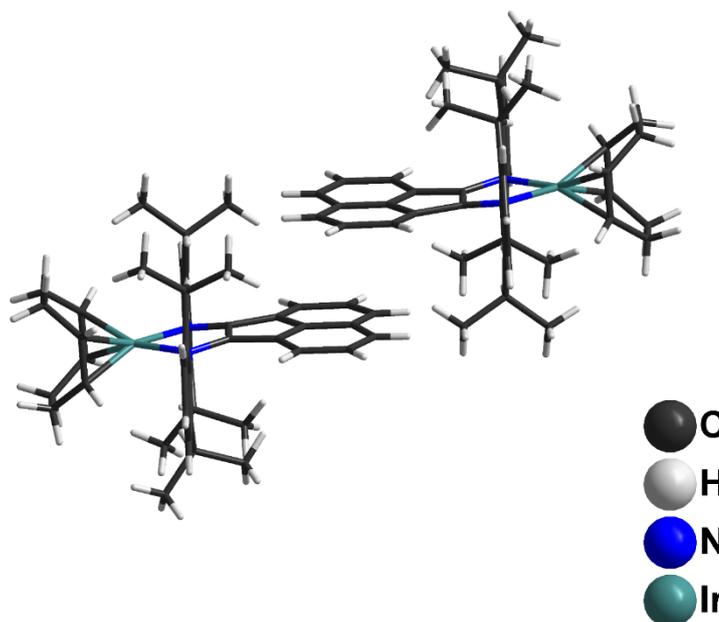


**Рисунок 25.** Строение комплексов **4**, **5** и катионной части комплекса **6**

Кристаллическая упаковка характеризуется межмолекулярными  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг взаимодействиями между аценафтеновыми фрагментами в **5** и **6**. Это приводит к образованию димеров между положительно заряженными комплексными катионами (рис. 26, 27). Эти димеры образуют кристаллическую упаковку, в которой анионы и молекулы растворителя заполняют свободное пространство.



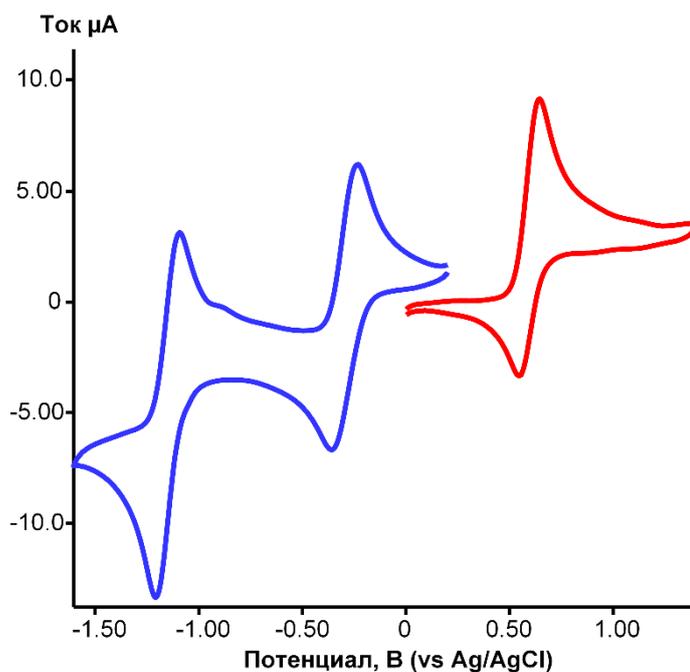
**Рисунок 26.** π-π-стэкинг взаимодействия в кристаллической упаковке **5**



**Рисунок 27.** π-π-стэкинг взаимодействия в кристаллической упаковке **6**

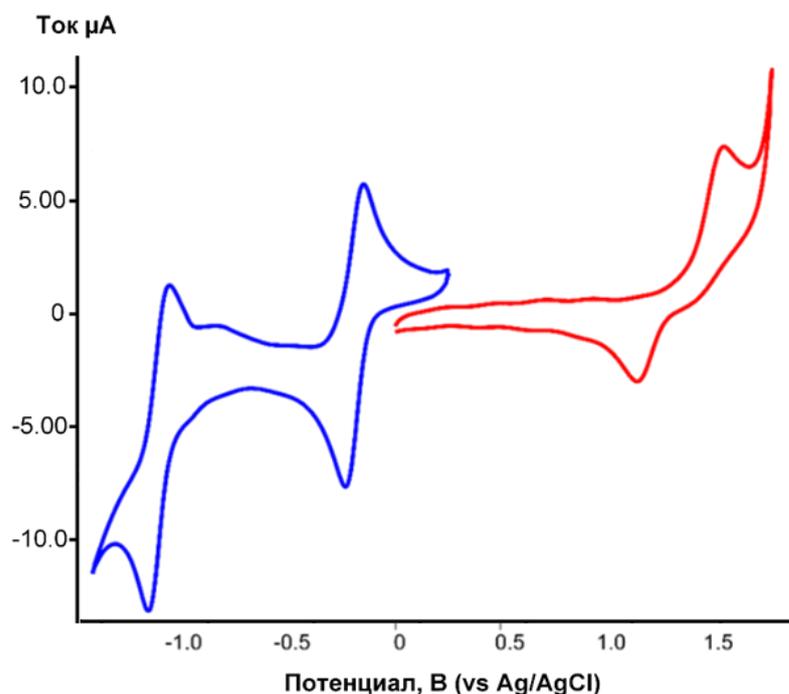
**Редокс-свойства.** Редокс-свойства комплексов иридия **4** и **6** исследованы в дихлорметане методом ЦВА. На циклической вольтамперограмме раствора **4** (рис. 28) были обнаружены две квазиобратимые волны восстановления при  $E_{1/2} = -0.30$  В ( $\Delta E = 110$  мВ) и  $E_{1/2} = -1.15$  В ( $\Delta E = 110$  мВ), а также один квазиобратимый процесс окисления при  $E_{1/2} = 0.60$  В ( $\Delta E = 96$  мВ). Эти процессы являются преимущественно лиганд-центрированными и соответствуют последовательному двухэлектронному восстановлению dpp-bian с образованием моноаниона и дианиона dpp-bian. Результаты расчетов DFT для **4** (см. ниже)

подтверждают основной вклад dpp-bian (64 %) в нижние свободные молекулярные орбитали, хотя вклад орбиталей иридия (23 %) в НСМО значителен. С другой стороны, процесс окисления мог бы относиться к редокс-паре Ir<sup>I</sup>/Ir<sup>II</sup>. Однако ВЗМО для **4** состоит на 42 % из орбиталей Ir и на 34 % из орбиталей dpp-bian, из чего следует, что этот процесс лучше отнести к смешанному окислению с участием как металла, так и лиганда. Примечательно, что процесс окисления является квазиобратимым, что свидетельствует об определенной стабильности продукта окисления.



**Рисунок 28.** ЦВА раствора комплекса **4** в дихлорметане

Комплекс **6** имеет аналогичное поведение в области восстановления (рис. 29), отраженное двумя квазиобратимыми волнами при  $E_{1/2} = -0.20$  В ( $\Delta E = 83$  мВ) и  $E_{1/2} = -1.14$  В ( $\Delta E = 70$  мВ). Кроме того, был обнаружен необратимый процесс окисления при  $E_a = 1.55$  В со значительным анодным сдвигом по сравнению с **4**. Согласно DFT-расчетам, ВЗМО и НСМО для **6** локализованы на иридии (98 %) и на dpp-bian (99 %), соответственно. Поэтому окисление **6** можно рассматривать как исключительно металлоцентрированный процесс, который является необратимым, в отличие от окисления **4**. По-видимому, участие dpp-bian в процессе окисления (как в случае **4**) является ключевым фактором для обеспечения обратимости этого процесса. Ранее упоминалось о необратимом металлцентрированном процессе окисления комплекса  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^+$ . Сильный анодный сдвиг согласуется с более низкой энергией ВЗМО для **6**. Таким образом, продуктом одноэлектронного окисления **6** должен быть комплекс Ir(II),  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (**7**), образование которого было доказано методом ЭПР-спектроскопии (см. ниже).



**Рисунок 29.** ЦВА раствора комплекса **6** в дихлорметане

**Неинноцентные свойства dpp-bian и NO в **4** и **5**.** Как отмечалось при обсуждении структур **4-6**, расстояния C-C и C=N внутри лиганда dpp-bian в **4** не типичны для нейтрального состояния dpp-bian. Эти значения лучше подходят для анион-радикального состояния dpp-bian, в отличие от значений, обнаруженных в **1**, **5** и **6**. Положения полос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и  $\nu(\text{C}-\text{C})$  в ИК-спектре **4** также согласуются с избыточной электронной плотностью на dpp-bian. Образование анион-радикала dpp-bian можно было бы объяснить переносом электронной плотности с иридия(I) на dpp-bian. В этом случае **4** следовало бы рассматривать как парамагнитный  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian}^{\cdot-})\text{Cl}]$  с двумя неспаренными электронами: один на иридии и один на dpp-bian. Однако измерения магнитной восприимчивости для **4** показали диамагнитное поведение вплоть до 20 К; ниже проявляется слабый парамагнитный вклад примесей. Отсутствие значимого парамагнитного отклика указывает на синглетное состояние  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian}^0)\text{Cl}]$  ( $S = 0$ ). DFT-расчеты, выполненные для **4**, исключают возможный переход из основного синглетного состояния в возбужденное парамагнитное состояние (см. ниже), поскольку диамагнитное состояние оказалось на 81 кДж/моль более выгодным, чем возбужденное парамагнитное состояние. Однако рассчитанный заряд на атоме Ir несколько выше, чем на атоме Rh в **1**, а на dpp-bian имеется небольшой отрицательный заряд, что может свидетельствовать о высокой степени делокализации электронной плотности между металлом и dpp-bian в **4**. Основываясь на этих результатах, мы полагаем, что зарядовое состояние dpp-bian в комплексе **4** формально лучше всего описывается как нейтральное,

хотя отток электронной плотности на редокс-активный лиганд влияет на расстояния C=N и C-C и соответствующие колебательные частоты.

Наличие обратимого окисления **4** при умеренном потенциале (см. данные ЦВА) побудило нас предпринять попытку получения парамагнитного комплекса Ir(II) предлагаемого состава  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]^+$  в результате одноэлектронного окисления **4** подходящим окислителем. В качестве такого окислителя был выбран  $\text{NOBF}_4$ . Однако взаимодействие **4** с  $\text{NOBF}_4$  приводит к образованию нитрозокомплекса **5**. На первый взгляд, эту реакцию можно описать как замещение  $\text{Cl}^-$  на  $\text{NO}^+$  с сохранением степени окисления Ir(I) и образованием  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{NO}^+)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ . С другой стороны, можно предположить возможность окислительного присоединения  $\text{NO}^+$  к Ir(I) с образованием  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^-)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ . Угол Ir-N-O в **5** составляет  $125^\circ$ , что очень далеко от значения  $180^\circ$ , которое является идеальным значением для координации  $\text{NO}^+$ . Значение угла  $125^\circ$  более характерно для состояния  $\text{NO}^-$ . В литературе имеются упоминания о комплексах Ir с  $\text{NO}^-$  лигандом. В частности, сообщалось о квадратно-пирамидальном комплексе иридия(III)  $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]$  с изогнутым нитрозильным лигандом [139]. Однако следует осознать некорректность такого подхода. Связь M-NO в основном ковалентная, и в зависимости от электронной конфигурации звена M-NO и спиновой локализации формальный заряд на металле и NO может значительно варьироваться без изменения угла M-N-O [140–142]. Следует отметить, что рассчитанные угол Ir-N-O и другие геометрические параметры для **5** хорошо согласуются с экспериментальными данными РСА.

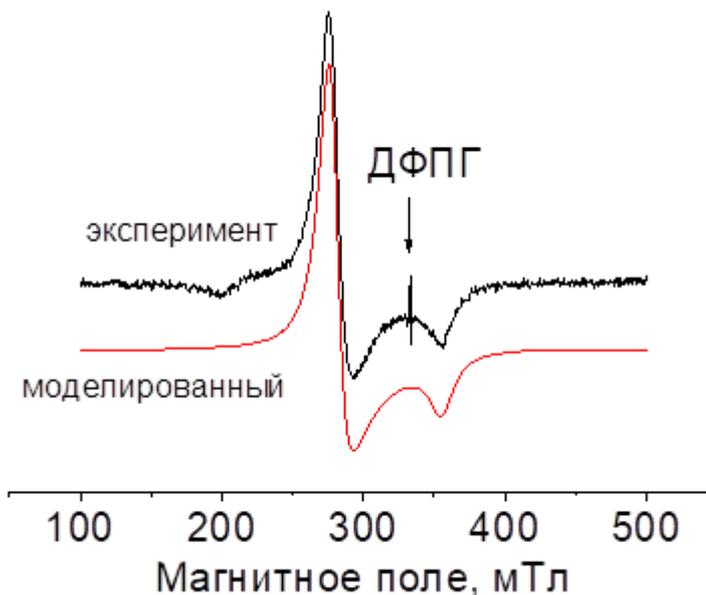
Таким образом, основное состояние комплекса **5** можно интерпретировать как диамагнитное (синглетное)  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{NO}^+)(\text{dpp-bian}^0)](\text{BF}_4)_2$  или  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^-)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ . В дополнение к основному синглетному состоянию для **5** можно предположить возбужденное парамагнитное состояние с двумя неспаренными электронами в результате внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия), учитывая наличие в **5** сразу трех центров, которые могут менять свою степень окисления (Ir, NO и dpp-bian). Одним из вариантов является перенос электрона с нитрозо-группы на Ir(III) с образованием  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian}^0)](\text{BF}_4)_2$  с двумя парамагнитными центрами:  $d^7$ -Ir(II) ион и группа  $\text{NO}^0$ . Другим вариантом является перенос заряда между фрагментами NO и dpp-bian через металл с образованием  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian}^{\cdot-})](\text{BF}_4)_2$ . В пользу последнего варианта говорит тот факт, что спиновая плотность для парамагнитного состояния **5** локализована в основном на фрагментах NO и dpp-bian без заметного вклада от иридия (см. ниже). Для проверки предположения о существовании парамагнитного состояния **5** были проведены магнетохимические измерения в статическом режиме (см. раздел магнетохимические

измерения), показавшие увеличение магнитного момента с ростом температуры при переходе из основного диамагнитного состояния в возбужденное парамагнитное состояние. Следует отметить, что при комнатной температуре это переход не является полностью завершённым, вероятно, из-за большой разницы энергий между этими состояниями.

Парамагнитная форма была также обнаружена в растворе **5** с помощью спектроскопии ЭПР (см. раздел ЭПР-спектроскопия). Однако эта форма представляет собой совершенно другой комплекс с  $S = 1/2$  и явно является продуктом разложения **5**. Учитывая неустойчивость нитрозокомплекса **5** к потере NO-группы, мы предложили два возможных пути распада **5**. Первый путь включает отщепление  $\text{NO}^+$  ( $\text{NOBF}_4$ ) от  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{NO}^+)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  в основном состоянии и образование диамагнитного комплекса Ir(I),  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$  (**6**), который был выделен и структурно охарактеризован. Другой возможностью является отщепление  $\text{NO}^0$  из возбужденного состояния  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  с образованием парамагнитного комплекса  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (**7**) с  $S = 1/2$ . Стоит отметить, что при работе с кристаллами **5** визуально наблюдалось их растрескивание с выделением газа. Рассчитанная энергия диссоциации связи Ir-NO составляет 173-179 кДж/моль с учетом различных путей разложения (с отщеплением  $\text{NO}^+$  или  $\text{NO}^0$ ). Это значительно меньше рассчитанной энергии диссоциации связи Ir-Cl (447 кДж/моль), что подтверждает легкость отщепления NO-группы. Кроме того, рассчитанные параметры ЭПР для **7** удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (см. ниже). Таким образом, данные спектроскопии ЭПР можно связать с разложением **5** в растворе с образованием комплекса Ir(II)  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (**7**). Однако наши попытки выделить этот парамагнитный комплекс в качестве индивидуальной фазы не увенчались успехом, по-видимому, из-за его низкой стабильности. Это косвенно согласуется с данными ЦВА, указывающими на необратимое окисление **6** и, следовательно, на нестабильность **7** как продукта одноэлектронного окисления **6**.

**ЭПР-спектроскопия.** Для обнаружения парамагнитного состояния Ir(II) в  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (**7**) был записан спектр ЭПР раствора **5** (предшественника **7**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 77 К. (рис. 30). Наблюдаемый спектр хорошо описывался спиновым гамильтонианом  $\hat{H} = g\beta\text{H}\hat{S}$  с  $S = 1/2$  и параметрами  $g_{xx} = g_{yy} = 2.393$  и  $g_{zz} = 1.88$ , характерными для иона Ir(II) с электронной конфигурацией  $5d^7$ . Близкие значения g-фактора наблюдались для аналогичных моноядерных комплексов Ir(II), описанных Фучигами [143]. Эти смешаннолигандные комплексы Ir(II) с полипиридиновыми и циклооктадиеновыми лигандами имеют следующие g-фактора:  $g_x = 2.456$   $g_y = 2.346$ ;  $g_z = 1.933$  для  $[(^{\text{Me}}\text{N}_4)\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})]^{2+}$  и  $g_x = 2.604$ ;  $g_y = 2.429$   $g_z = 1.911$  для  $[(^{\text{t-Bu}}\text{N}_4)\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})]^{2+}$ . В отличие от этих и других моноядерных комплексов Ir(II) [144, 145], в спектре ЭПР

соединения **7** сверхтонкой структуры от атомов азота не наблюдалось. Это согласуется с данными DFT-расчетов, которые показали почти нулевую спиновую плотность на атомах азота (см. ниже).

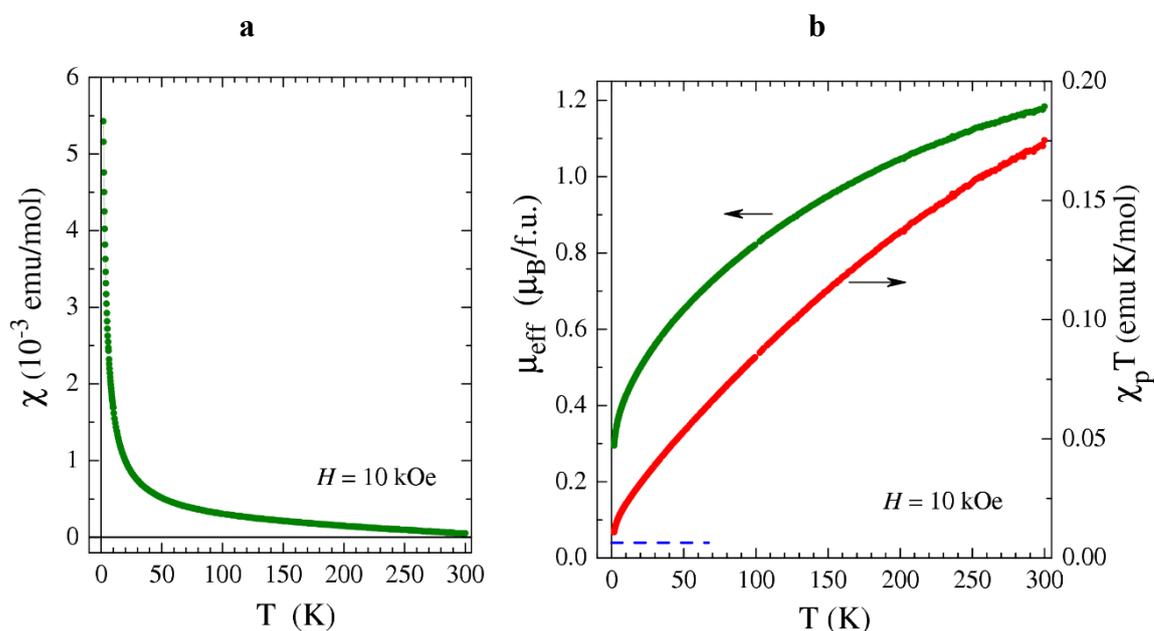


**Рисунок 30.** Спектр ЭПР **7** в дихлорметане при 77 К. черный – экспериментальный, красный – моделированный

**Магнетохимические измерения.** В отличие от диамагнитного комплекса **4**, комплекс **5** оказался парамагнитным в диапазоне температур 1.77-300 К (рис. 31а). Термические циклы, выполненные как в условиях охлаждения в нулевом поле (ZFC), так и в условиях охлаждения под полем (FC), продемонстрировали, что намагничивание является полностью обратимым и воспроизводимым, что указывает на отсутствие какого-либо статического намагничивания, а также на отсутствие обнаруживаемой химической деградации в экспериментальных условиях.

Несмотря на простой внешний вид  $\chi(T)$ , ее интерпретация является сложной. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости  $\chi_p(T)$ , полученная вычитанием диамагнитного вклада, сильно отклоняется от простой зависимости Кюри-Вейсса  $\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B(T - \theta)$  ( $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана). Это означает, что эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$  зависит от температуры. Расчетное значение  $\mu_{\text{eff}}$  уменьшается от  $\sim 1.2 \mu_B$  при  $T = 300$  К до  $\sim 0.3 \mu_B$  при  $T = 1.77$  К (рис. 4b);  $\chi_p T$  ведет себя аналогичным образом. Учитывая наличие парамагнитных примесей железа (аналогично случаю с **4**), которые вносят аддитивный вклад в  $\chi_p T$  (пунктирная линия на рис. 31b), низкотемпературное основное состояние **5** можно считать почти немагнитным. Поскольку кристаллическая структура **5** не может обеспечить значительного антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами иридия, сами эти ионы должны иметь

немагнитное низкотемпературное основное состояние. Последнее, однако, трудно согласовать с высокотемпературным поведением  $\chi_p(T)$ . Действительно, хорошо известно, что комплексы Ir(I) и Ir(III) с четным числом электронов на 5d-оболочке ( $5d^8$  и  $5d^6$ ) являются диамагнитными [146] из-за сильного расщепления d-орбиталей в поле лиганда, вызывающего спин-спаренное состояние ионов Ir ( $S = 0$ ) [147]. Для комплексов Ir(I) и Ir(III) можно было бы ожидать лишь слабого парамагнитного вклада Ван-Флека, который не должен зависеть от температуры из-за большой щели  $\Delta \gg k_B T$ , отделяющей триплетные уровни от заполненного синглетного [148]. В комплексах Ir(I) и Ir(III) диамагнитный вклад обычно превосходит слабый ван-флековский, обеспечивая общий диамагнитный отклик; **4** является таким примером. Однако магнитная восприимчивость комплекса **5** ведет себя по-другому: она достаточно велика при высоких температурах и меняется с температурой (рис. 31a). Такое поведение также не соответствует поведению комплексов Ir(II) и Ir(IV). С магнитной точки зрения Ir(II) и Ir(IV) напоминают ионы с одним неспаренным электроном ( $S = 1/2$ ); их эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}}$ , как известно, превышает чисто спиновое значение  $1.73 \mu_B$  из-за спин-орбитального взаимодействия и остается большим вплоть до низких температур, если кристаллическая структура обеспечивает их магнитно-разбавленное состояние.



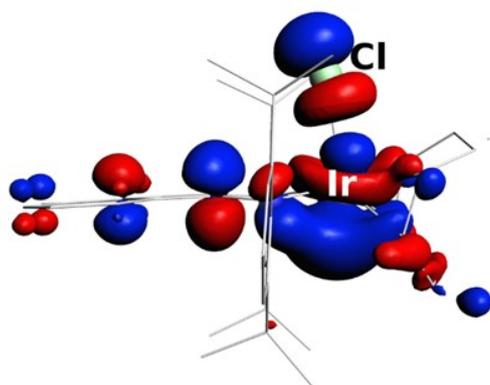
**Рисунок 31.** (a) Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$ , измеренная для **5** при магнитном поле  $H = 10$  кЭ. (b) Температурные зависимости эффективного момента  $\mu_{\text{eff}}$  и  $\chi_p T$  для **5**.

Кажущееся противоречие в магнитном поведении при низкой и высокой температуре может быть разрешено, если предположить перенос заряда при термическом воздействии между различными структурными фрагментами с переменной степенью

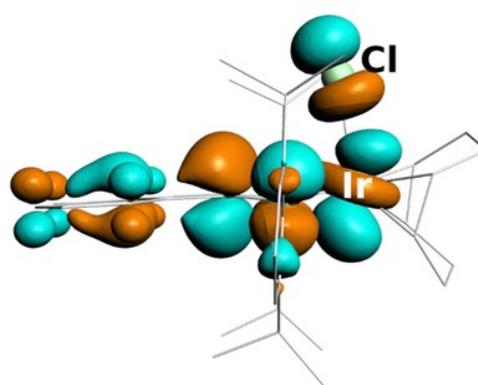
окисления (Ir, NO, dpp-bian) в **5**. Это явление известно как редокс-изомерия или валентная таутомерия и редко возникает в тех случаях, когда металл переменной валентности связан с редокс-активным лигандом [149]. Значение магнитного момента при комнатной температуре намного более низкое, чем ожидаемое для двух неспаренных электронов. Это свидетельствует о незавершенности перехода из диамагнитного в парамагнитное состояние, что говорит о существовании смеси двух редокс-состояний при этой температуре. Известно, что комплексы кобальта с диоксоленовыми лигандами и другими редокс-активными лигандами часто проявляют термически или фотоиндуцированные валентные таутомерные переходы [150–153]. Напротив, для комплексов родия и иридия валентная таутомерия ограничена лишь несколькими примерами [154–157].

**DFT-расчеты.** Для описания электронной структуры полученных комплексов иридия и интерпретации их неинноцентного поведения были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности в ADF 2021. Оптимизированные геометрии **4-6** хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. НСМО и ВЗМО в **4** имеют делокализованный характер (рис. 32). Однако, ВЗМО в большей степени локализована на Ir (42 %), тогда как НСМО в основном локализована на dpp-bian (64 %, табл. 6). Зазор ВЗМО-НСМО составляет 0.763 эВ. Помимо этого, было оптимизировано гипотетическое возбужденное парамагнитное состояние  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian}^{\cdot})\text{Cl}]$  для **4**, которое оказалось на 80.8 кДж/моль менее выгодным, чем синглетное состояние. Рассчитанный заряд атома Ir составил +0.85 (NBO) и +0.89 (AIM). Эти значения несколько выше, чем для атома Rh в **1** (+0.71 и +0.77 соответственно). Значения заряда NBO и AIM для лиганда dpp-bian составляют -0.25 и -0.19 соответственно. Эти значения, а также делокализованный характер граничных орбиталей указывают на частичный перенос электронной плотности с Ir(I) на dpp-bian, что согласуется с неинноцентным поведением редокс-активного dpp-bian. На основании анализа топологии электронной плотности все связи Ir-лиганд в **4** относятся к промежуточному типу. Связи Ir-C более ковалентны, чем связи Ir-N и Ir-Cl. Разрыхляющая природа ВЗМО по отношению к взаимодействию Ir-Cl отвечает за удлинение связи Ir-Cl. Однако эта связь все же прочнее связи Rh-Cl в **1**.

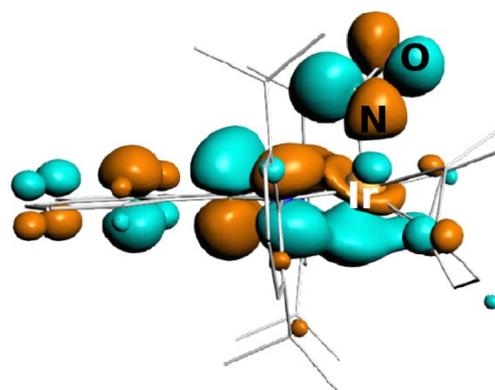
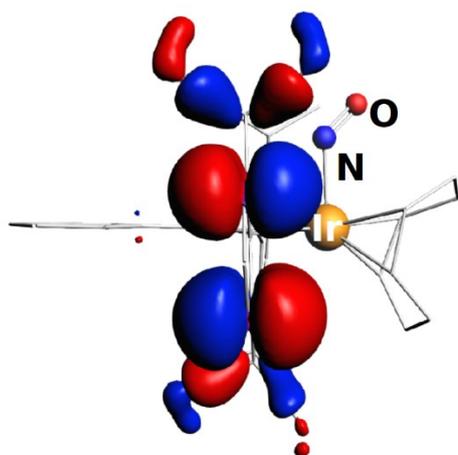
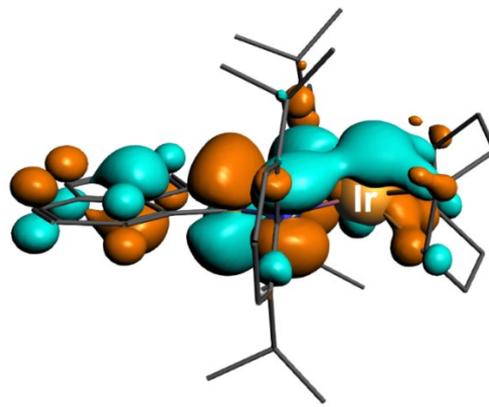
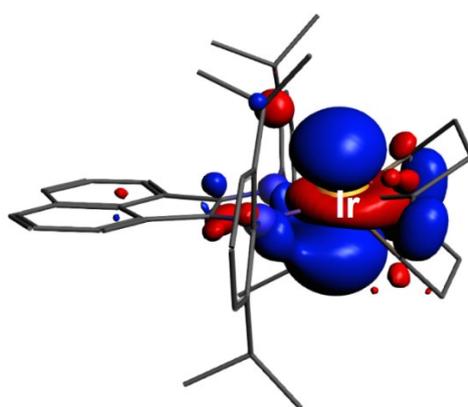
B3MO



HCMO



[Ir(cod)(dpp-bian)Cl] (4)

[Ir(cod)(NO)(dpp-bian)]<sup>2+</sup> (5-2BF<sub>4</sub>)[Ir(cod)(dpp-bian)]<sup>+</sup> (6-BF<sub>4</sub>)Рисунок 32. B3MO (слева) и HCMO (справа) комплексов 4, 5-2BF<sub>4</sub> и 6-BF<sub>4</sub>

**Таблица 6.** Энергия и вклады фрагментов в граничные молекулярные орбитали в **4**, **5-2BF<sub>4</sub>** и **6-BF<sub>4</sub>**

<b>[Ir(cod)(dpp-bian)Cl] (4)</b>					
Орбиталь	E, эВ	Ir	dpp-bian	cod	Cl
ВЗМО-2	-5.460	14.6 %	2.9 %	3.9 %	78.6 %
ВЗМО-1	-5.275	23.0 %	15.2 %	8.2 %	53.6 %
ВЗМО	-4.364	41.7 %	34.3 %	10.5 %	13.5 %
НСМО	-3.601	22.7 %	64.2 %	0.0 %	13.1 %
НСМО+1	-3.032	0.0 %	100.0 %	0.0 %	0.0 %
НСМО+2	-1.700	0.0 %	100.0 %	0.0 %	0.0 %
<b>[Ir(NO)(cod)(dpp-bian)]<sup>2+</sup> (5-2BF<sub>4</sub>)</b>					
Орбиталь	E, эВ	Ir	dpp-bian	cod	NO
ВЗМО-2	-11.314	1.2 %	95.9 %	2.9 %	0.0 %
ВЗМО-1	-11.201	0.0 %	100.0 %	0.0 %	0.0 %
ВЗМО	-11.157	0.0 %	100.0 %	0.0 %	0.0 %
НСМО	-10.001	5.7 %	58.7 %	4.2 %	31.4 %
НСМО+1	-9.883	10.5 %	9.3 %	6.3 %	73.9 %
НСМО+2	-8.975	24.9 %	36.3 %	6.0 %	32.8 %
<b>[Ir(cod)(dpp-bian)]<sup>+</sup> (6-BF<sub>4</sub>)</b>					
Орбиталь	E, эВ	Ir	dpp-bian	cod	
ВЗМО-2	-8.483	28.8 %	58.3 %	12.9 %	
ВЗМО-1	-8.318	80.8 %	14.4 %	4.8 %	
ВЗМО	-7.651	86.5 %	10.7 %	2.8 %	
НСМО	-6.804	0.0 %	97.6 %	2.4 %	
НСМО+1	-5.911	0.0 %	99.3 %	0.7 %	
НСМО+2	-4.493	5.2 %	86.7 %	8.1 %	

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что лиганд NO в **5** разупорядочен; поэтому были оптимизированы два возможных изомера **5-(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (**v1** и **v2** на рис. 33). Они отличаются расположением группы NO относительно лиганда cod. Изомер **v1** на 3 кДж/моль более стабилен, чем изомер **v2**. Основное состояние обоих изомеров синглетное. Соответствующие возбужденные парамагнитные состояния также были оптимизированы. Энергии этих возбужденных состояний оказались выше основных на 113.0 кДж/моль для изомера **v1** и на 112.3 кДж/моль для **v2**. Оптимизированный угол Ir-N-O составил 127.3° и 129.9° для **v1** и **v2** соответственно.

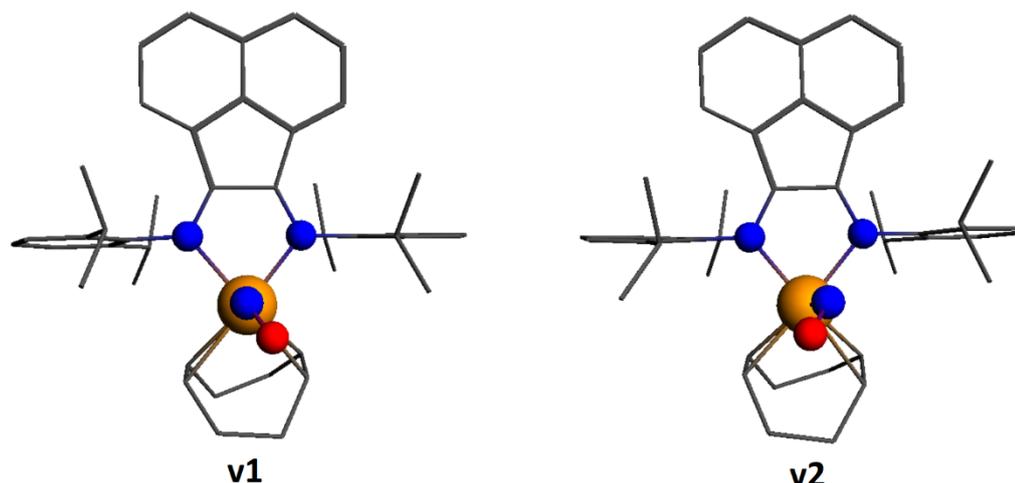


Рисунок 33. Два изомера **5-2BF<sub>4</sub>**

НСМО **5-(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** делокализована (рис. 34), но в основном лежит на dpp-bian, как и в **4**, в то время как ВЗМО полностью локализована на арильных кольцах dpp-bian. Таким образом, ВЗМО можно рассматривать как несвязывающую орбиталь в отношении взаимодействия Ir-лиганд. НСМО, НСМО+1 и НСМО+2 имеют значительный вклад от лиганда NO (табл. 6). Зазор ВЗМО-НСМО составляет 1.156 эВ.

Анализ NBO и AIM для **v1** и **v2** (основное или возбужденное состояния) показал, что заряд на Ir немного больше, чем в **4** (заряд AIM составляет 0.91/0.93 против 0.89 соответственно), в то время как заряд группы NO (заряд AIM составляет -0.06/-0.04) не является положительным. Такие небольшие изменения не позволяют однозначно определить формальные степени окисления Ir и NO [140], поэтому из этих расчетов можно предложить, как минимум три возможных состояния. Это  $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{NO}^+)(\text{dpp-bian})]^{2+}$  (основное),  $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{cod})(\text{NO}^-)(\text{dpp-bian})]^{2+}$  (основное) или  $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{NO}^0)(\text{dpp-bian})]^{2+}$  (возбужденное), где формальная степень окисления иридия находится в диапазоне от +1 до +3, а лиганд NO находится в соответствующей степени окисления (+1, 0 или -1). Примечательно, что спиновая плотность для парамагнитного **5-2BF<sub>4</sub>** сосредоточена в основном на NO и π-системе dpp-bian (рис. 34).

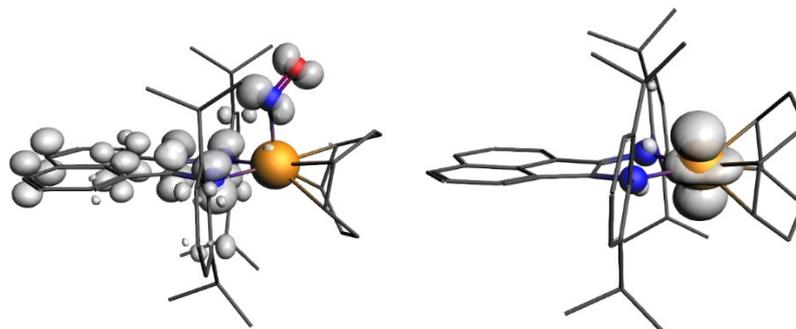


Рисунок 34. Спиновая плотность для парамагнитного изомера **v1**  $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^{2+}$  (**5-2BF<sub>4</sub>**) и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})]^{2+}$  (**7-2BF<sub>4</sub>**)

Поскольку неустойчивость комплекса **5** к потере группы NO была обнаружена экспериментально, была рассчитана энергия диссоциации связи Ir-NO. Учитывались два пути разложения **5**: с отщеплением NO<sup>+</sup> и образованием [Ir<sup>I</sup>(cod)(dpp-bian)]<sup>+</sup> (**6**-BF<sub>4</sub>) и с отщеплением NO<sup>0</sup> и образованием [Ir<sup>II</sup>(cod)(dpp-bian)]<sup>2+</sup> (**7**-BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Рассчитанные энергии диссоциации составили 178.93 кДж/моль и 177.12 кДж/моль (разрыв связи Ir-NO<sup>+</sup>) и 174.31 кДж/моль и 172.50 кДж/моль (разрыв связи Ir-NO<sup>0</sup>) для конформеров **v1** и **v2** соответственно. Эти значения намного меньше энергии, необходимой для гетеролитического разрыва связи Ir-Cl (447 кДж/моль). Стоит отметить, что превращение **4** в **5** происходит с разрывом связи Ir-Cl.

Чтобы подтвердить, что экспериментальный спектр ЭПР действительно относится к [Ir<sup>II</sup>(cod)(dpp-bian)]<sup>2+</sup> с S = 1/2, были проведены расчеты с использованием метода Gauge-Including Atomic Orbitals (GIAO) [158, 159], включая как скалярно-релятивистский подход с применением теории возмущений, так и двухкомпонентный спин-орбитальный релятивистский подход. Последний подход дает результаты, которые лучше всего согласуются с экспериментальными данными (табл. 7). Спиновая плотность почти полностью сосредоточена на Ir, что согласуется с отсутствием сверхтонкой структуры из-за расщепления на атомах азота в экспериментальном спектре ЭПР.

**Таблица 7.** Расчетные диагональные компоненты тензора g-фактора и значение изотропного g-фактора для [Ir(cod)(dpp-bian)]<sup>2+</sup> (**7**-BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в сравнении с экспериментальными значениями

	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$	$g_{iso}$
Теория возмущений	2.917	2.757	2.029	2.568
Двухкомпонентный СО- подход	2.691	2.598	1.893	2.394
Эксперимент	2.393	2.393	1.88	2.222

### 3.3 Комплексы палладия и платины с dpp-bian

**Синтез комплексов 8-13.** Взаимодействие [Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] с dpp-bian в дихлорметане, взятых в мольном соотношении 1:1, приводит к моноядерному комплексу [Pd(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (**8**) с выходом 92 %. В результате реакции происходит замещение бензонитрильных лигандов на dpp-bian. Взаимодействие K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] с dpp-bian в этаноле, взятых в мольном соотношении 1:1 приводит к аналогичному моноядерному комплексу [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] (**11**).

При замене хлоридных лигандов на дитиолаты Pt(II) и Pd(II) образуются так называемые «пуш-пульные» комплексы вида [M(диимин)(дитиолат)] (содержащие одновременно лиганды с π-донорными (дитиолат) и π-акцепторными (диимин)

свойствами). Комплексы  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Pt}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  были использованы в качестве исходных соединений для синтеза гетеролептических комплексов  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$  и  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Они были получены при взаимодействии  $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  с  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$  или  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$  в виде кристаллических порошков зеленого цвета с выходами 95-99 % для палладия и 50-58 % для платины [160]. Общая схема синтеза данных комплексов представлена на схеме 47. Следует отметить, что комплексы **9**, **10**, **12** и **13** имеют низкую растворимость во многих органических растворителях.

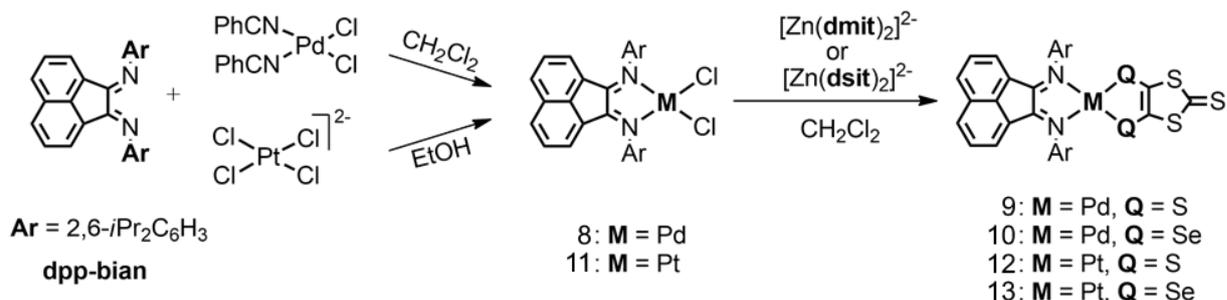


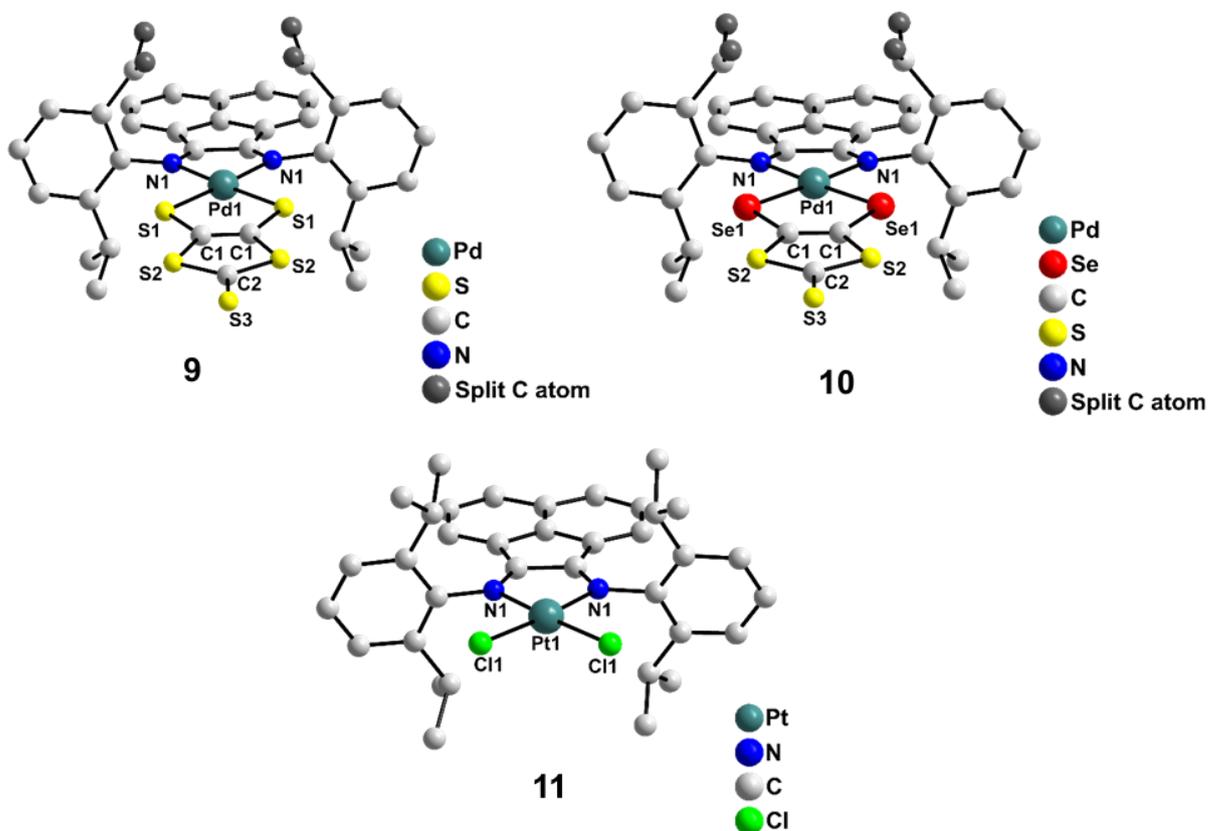
Схема 47

В ИК-спектрах диимин-ди(тио/селено)латных комплексов палладия и платины **9**, **10**, **12**, и **13** наблюдается интенсивная полоса при 1052-1055  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям связи C=S лигандов dmit и dsit. В ИК-спектрах комплексов **8-13** наблюдаются полосы колебаний аценафтендииминового фрагмента в области 1620-1045  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы колебаний групп C-H проявляются при 2864-2961  $\text{cm}^{-1}$ .

В <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах комплексов **8-13** наблюдаются характерные сигналы от алифатических и ароматических протонов dpp-bian.

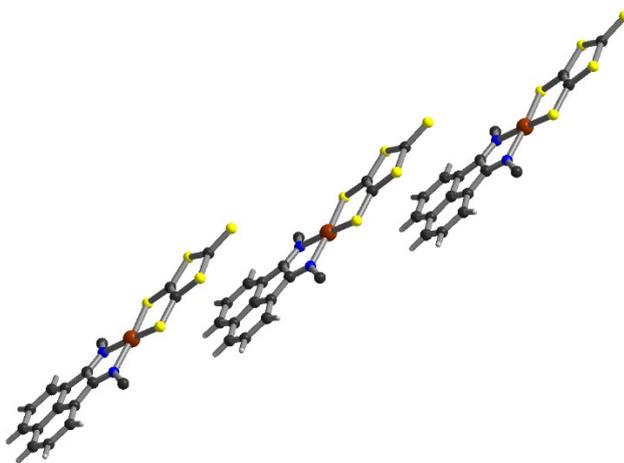
**Кристаллические структуры комплексов 9-11.** Монокристаллы **9**•2CHCl<sub>3</sub> и **10**•2CHCl<sub>3</sub>, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены при медленном упаривании растворов **9** и **10** в хлороформе. Кристаллы соединения **11**•CH<sub>3</sub>CN получены медленной диффузией диэтилового эфира в раствор **11** в ацетонитриле. Молекулярные структуры **9**, **10** и **11** показаны на рис. 35. Все соединения представляют собой нейтральные комплексы Pd(II) (**9** и **10**) или Pt(II) (**11**), которые имеют типичное квадратное координационное окружение, состоящее из двух атомов азота от dpp-bian, двух атомов серы или селена от лигандов dmit и dsit в комплексах **9** и **10** соответственно и двух атомов хлора для комплекса **11**. Длины связей C–C и C=N в dpp-bian составляют 1.480 и 1.306 Å (**2**), 1.497 и 1.316 Å (**3**) и 1.48 и 1.29 Å (**4**) соответственно, что согласуется с нейтральным состоянием dpp-bian. Расстояния Pd-S и Pd-Se составили 2.247 Å в **9** и 2.357 Å в **10**, расстояния Pd-N составили 2.095 и 2.087 Å в **9** и **10** соответственно, что согласуется с данными для комплексов вида [Pd(диимин)(дитио(селено)лат)] [161, 162]. Длины связей Pt-N и Pt-Cl в **X**

составляют 2.020 и 2.282 Å соответственно, что хорошо согласуется с таковыми для комплексов [Pt(диимин)Cl<sub>2</sub>] [76, 78].



**Рисунок 35.** Строение комплексов 9-11. Атомы водорода не показаны

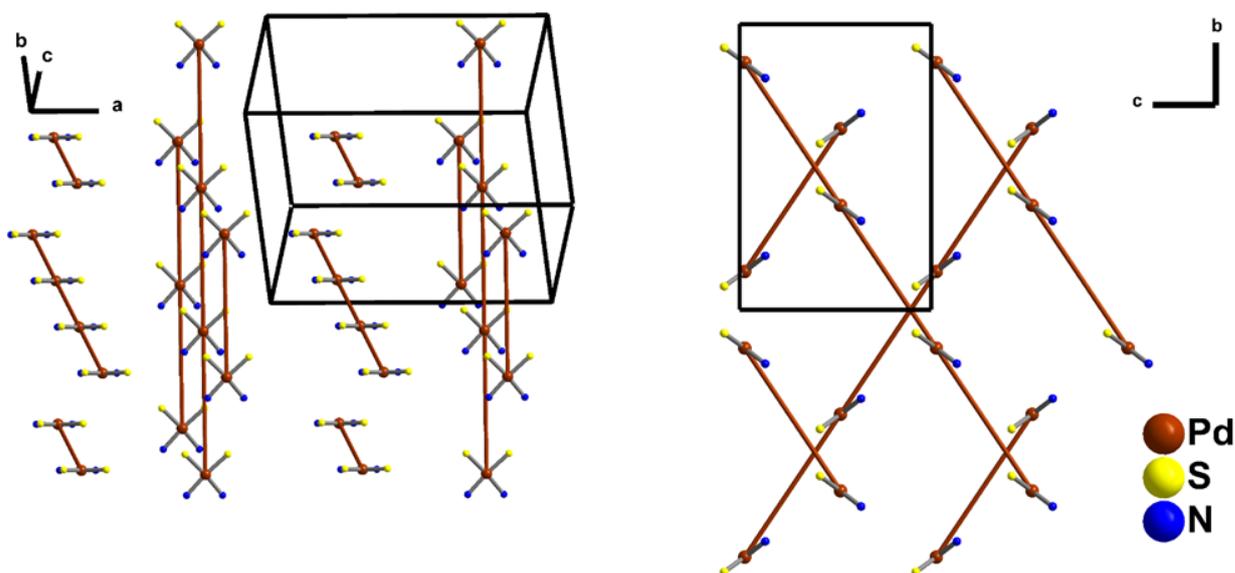
Кристаллические структуры  $9 \cdot 2\text{CHCl}_3$  и  $10 \cdot 2\text{CHCl}_3$  изотипны. В обеих структурах основные блоки [Pd(dpp-bian)(dmit/dsit)] объединены в бесконечные цепочки за счет сильных  $\pi$ -донорных (dmit/dsit)– $\pi$ -акцепторных (dpp-bian) взаимодействий (ближайшие расстояния между атомами С составляют 3.405 и 3.457 Å для 9 и 10 соответственно) (рис 36).



**Рисунок 36.** Кристаллическая упаковка комплекса 9.

Подобные стэкинг-взаимодействия были обнаружены в комплексах [M(диимин)(дитиолат)] (M = Pd, Pt) [161, 163, 164]. Интересно, что в структуре [Pt(mes-

bian)(dmit)] таких взаимодействий обнаружено не было. Эти цепочки можно упростить, соединив два атома палладия, что создает два типа косых линий, ориентированных в направлениях [01-1] и [011] кристалла (рис. 37). Комбинация этих линий приводит к образованию псевдослоев, расположенных в кристаллографической плоскости (011), которые укладываются по типу АВАВ. Кристаллическая структура **11**•CH<sub>3</sub>CN была сформирована из звеньев [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>] в качестве основных строительных блоков. Отсутствие каких-либо специфических взаимодействий приводило к преобладанию взаимодействий CH $\cdots$ Cl с образованием бесконечных цепочек молекул [Pt(dpp-bian)Cl<sub>2</sub>], ориентированных в кристаллографическом направлении [100].



**Рисунок 37.** Два типа донорно-акцепторных цепочек в структуре **9**•2CHCl<sub>3</sub>

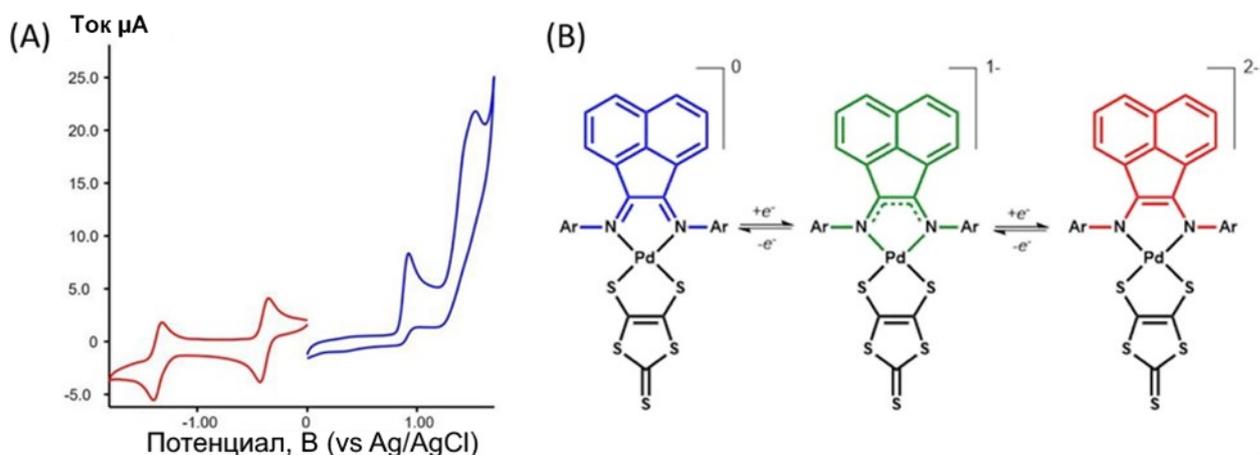
**Квантово-химические расчеты.** Чтобы исследовать межмолекулярные  $\pi$ - $\pi^*$  взаимодействия в структурах **9** и **10** были выполнены DFT-расчеты и топологический QTAIM-анализ распределения электронной плотности. QTAIM-анализ структур **9** и **10** показал наличие связевых критических точек (3,-1), характеризующихся низким значением электронной плотности (0.004–0.005 а.е.), положительными значениями лапласиана электронной плотности (0.012–0.017 а.е.). Эти наблюдения типичны для стэкинг-взаимодействий в подобных системах [165–167]. Общая расчетная сила межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в рентгеновских структурах **9** и **10** составила примерно 4 ккал/моль. Отношение между лагранжевой кинетической энергией  $G(r)$  и плотностью потенциальной энергии  $V(r)$  в связевых критических точках (3,-1) показало, что ковалентный вклад во всех межмолекулярных контактах, ответственных за стэкинг-взаимодействия в структурах **9** и **10**, отсутствует.

**Редокс-свойства комплексов 9-13.** ЦВА комплексов **9-13** продемонстрировали, что данные соединения обладают схожим окислительно-восстановительным поведением,

отраженным двумя последовательными обратимыми одноэлектронными процессами, связанными с двухэлектронным восстановлением dpp-bian (рис. 38, красная кривая). Для всех комплексов первый процесс лежит в диапазоне -0.39 – -0.43 В (отн. Ag/AgCl), тогда как второй процесс проявляется в области -1.37 – -1.46 В (табл. 8). Значения окислительно-восстановительных потенциалов для **9-13** мало зависят от природы металлического центра в соответствии с лиганд-центрированным характером электрохимических процессов. Разность между катодным и анодным пиками для каждого из этих процессов ( $\Delta E$ ) отклонялась от теоретического значения не более чем на 20 мВ. Для «пуш-пульных» комплексов **9**, **10**, **12** и **13** в положительной области ЦВА присутствовали два анодных пика в диапазонах 0.92–1.01 и 1.12–1.46 В (рис. 38, синяя кривая), связанные с окислением дитио/диселенолатного лиганда.

**Таблица 8.** Редокс-потенциалы для комплексов **9-13** относительно электрода сравнения Ag/AgCl

Комплекс	Восстановление, $E_{1/2}$ ( $\Delta E$ , mV)	Окисление, $E_a$
[Pd(dpp-bian)(dmit)] ( <b>9</b> )	-0.39 (71), -1.37 (70)	0.92, 1.46
[Pd(dpp-bian)(dsit)] ( <b>10</b> )	-0.42 (77), -1.38 (60)	0.97, 1.51
[Pt(dpp-bian)Cl <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	-0.41 (77), -1.46 (70)	1.18
[Pt(dpp-bian)(dmit)] ( <b>12</b> )	-0.43 (59), -1.42 (70)	0.93, 1.12
[Pt(dpp-bian)(dsit)] ( <b>13</b> )	-0.42 (65), -1.40 (79)	1.01, 1.46

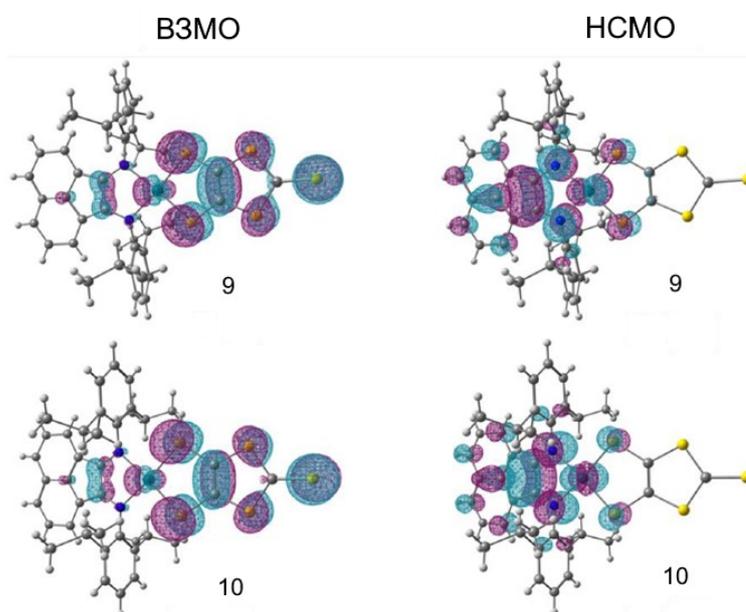


**Рисунок 38.** ЦВА **9** в ДМФА в области -1.8–1.7 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (А) и схема последовательного обратимого восстановления для **9** (В)

Такое редокс-поведение характерно для комплексов металлов с лигандами типа bian, что является следствием выраженных  $\pi$ -акцепторных свойств bian и расположения НСМО на дииминной части (рис. 39) [55, 77]. Ранее с помощью ЭПР-спектроскопии было доказано bian-центрированное восстановление схожих по строению комплексов при -0.5 и -1.5 В (отн. Fc/Fc<sup>+</sup>). В спектре ЭПР [Pt(dpp-bian)(Py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (продукт одноэлектронного

восстановления  $[\text{Pt}(\text{dpp-bian})(\text{Py})_2]^{2+}$  обнаружен дублет с  $g = 1.99$ , характерный для органического радикала.

Следует отметить, что второй процесс восстановления для комплекса **11** был обратимым. Напротив, для близкого по структуре комплекса  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$  (**8**) этот процесс был необратимым и сопровождался отщеплением хлоридного лиганда [168].

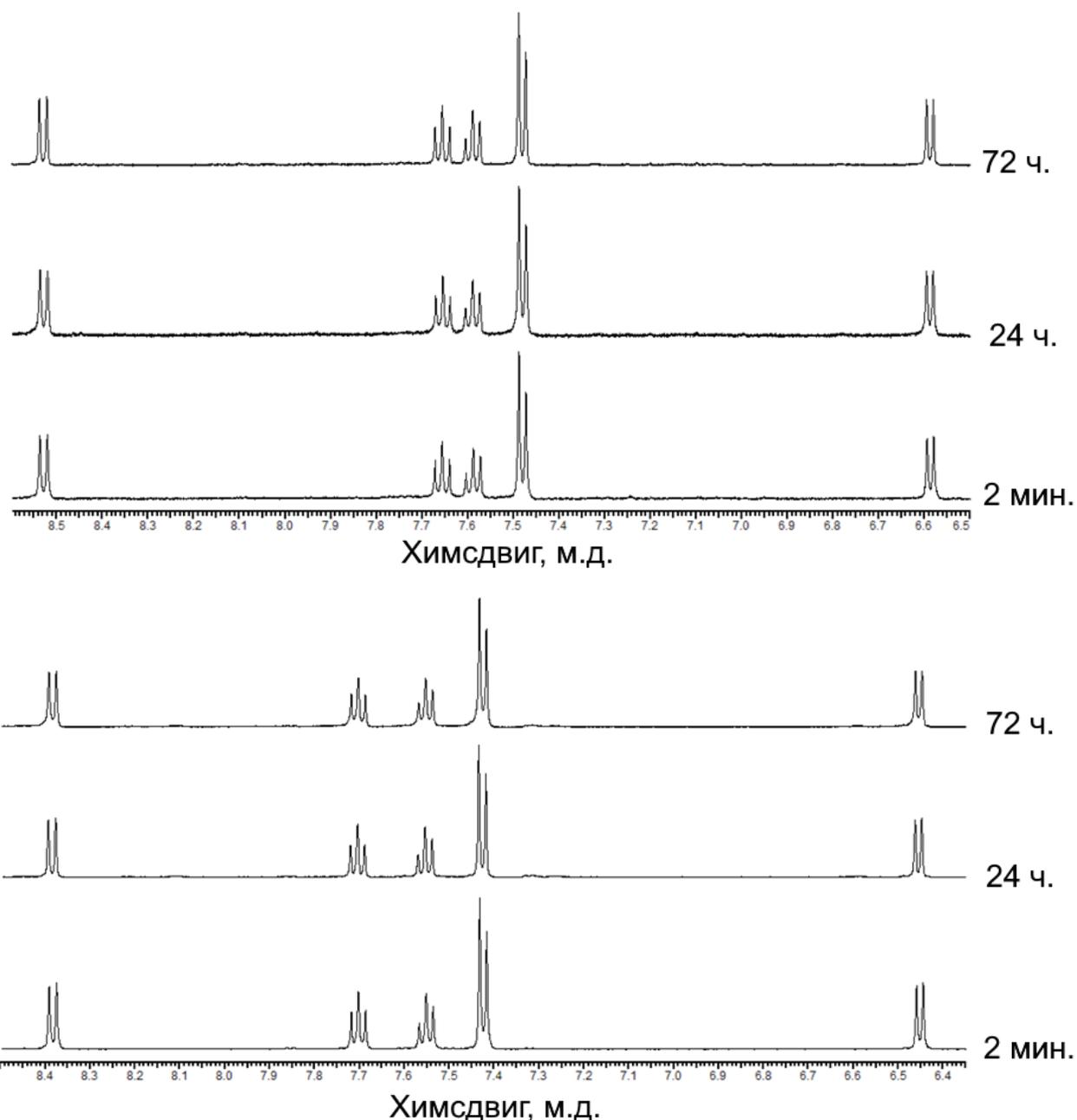


**Рисунок 39.** ВЗМО и НСМО для **9** и **10**

**ЭСП.** Как правило, комплексы  $[\text{M}(\text{диимин})(\text{дитиолат})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) демонстрируют поглощение в видимой и ближней ИК-области из-за перехода с переносом заряда с  $\pi$ -орбитали дитиолата или смешанной орбитали металла и дитиолата на  $\pi^*$ -орбиталь, локализованную на диимине, обозначенное в более ранних работах как LL'CT (перенос заряда с одного лиганда на лиганд другого сорта) или MMLL'CT (перенос заряда с смешанного уровня металл/лиганд на лиганд другого сорта) соответственно [161, 163, 169]. Максимумы поглощения в электронных спектрах **9** и **10** наблюдались при 787 и 756 нм с молярными коэффициентами экстинкции 5800 и 5500  $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  соответственно. Для комплексов Pt **12** и **13** наблюдался батохромный сдвиг с максимумами поглощения при 801 и 785 нм и молярными коэффициентами экстинкции 6400 и 6200  $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  соответственно. Поглощение с переносом заряда в области низких энергий для соединений **9**, **10**, **12** и **13** совпадало с положением поглощения, о котором сообщалось ранее для структурно схожего комплекса  $[\text{Pt}(\text{mes-bian})(\text{dmit})]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 774$  нм в ДМФА).

**Исследования стабильности комплексов 8-13 в растворе.** Была изучена устойчивость комплексов палладия и платины **8-13** с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Было показано, что эти комплексы не подвергаются реакции лигандного обмена с  $\text{DMCO-d}_6$ , в отличие от цисплатина, который, как известно, реагирует с  $\text{DMCO}$ , что приводит к

снижению его противоопухолевой активности [170]. Были выбраны комплексы **8** и **11** для контроля их стабильности в ДМСО-d<sub>6</sub>. (рис. 40). Как правило, при координации лигандов ДМСО к ионам металла происходит сдвиг сигналов в слабое поле от ~2.53 м.д. до 3.80-3.30 м.д. для S-координированного ДМСО и 3.03-2.59 м.д. для O-координированного ДМСО [171–174]. Выдерживание **8** и **11** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> в течение 72 ч не приводило к каким-либо изменениям в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР, что свидетельствует о том, что ДМСО не влияет на стабильность этих комплексов и их последующую трансформацию в раковых клетках.



**Рисунок 40.** Временная эволюция <sup>1</sup>H ЯМР-спектров комплексов **8** (сверху) и **11** (снизу) в ДМСО-d<sub>6</sub>.

**Противораковая активность.** Была исследована цитотоксическая активность комплексов **8-13** и некоординированного лиганда *dpp-bian* *in vitro* на клетках

аденокарциномы молочной железы MDA-MB-231 и MCF-7 колориметрическим МТТ-тестом при времени выдерживания 72 часа. Значения  $IC_{50}$  для **8-13** и dpp-bian по сравнению с цисплатином представлены в табл. 9.

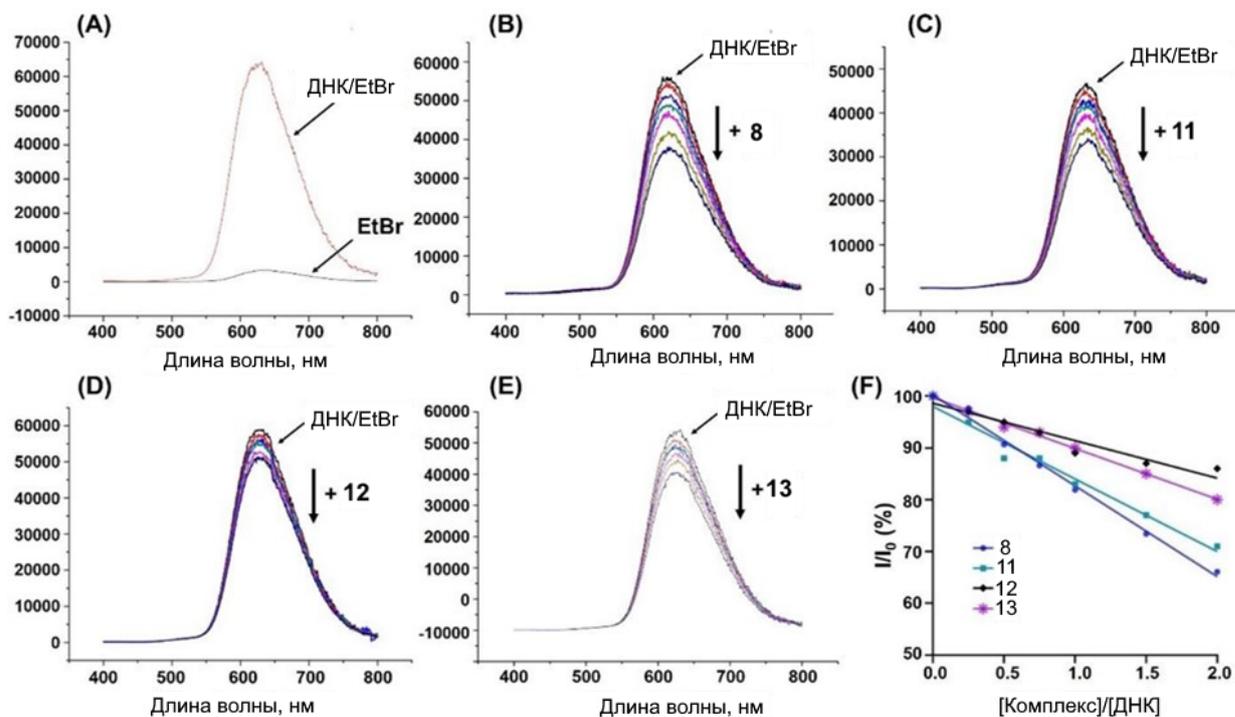
**Таблица 9.** Цитотоксичность и факторы селективности комплексов **8-13** в сравнении с dpp-bian и цисплатином

$IC_{50}$ [мкМ]				SF
Комплекс	MDA-MB-231	MCF-7	MRC-5	
<b>8</b>	$3.1 \pm 0.9$	$7.0 \pm 1.1$	$8.2 \pm 1.5$	2.6
<b>9</b>	$> 1.1$	$> 1.1$	$> 1.1$	-
<b>10</b>	$> 0.9$	$> 0.9$	$> 0.9$	-
<b>11</b>	$2.2 \pm 0.7$	$2.6 \pm 0.6$	$6.2 \pm 1.1$	2.8
<b>12</b>	$> 1.1$	$0.97 \pm 0.05$	$> 1.1$	-
<b>13</b>	$1.3 \pm 0.3$	$1.6 \pm 0.4$	$> 1.8$	$> 1.4$
<b>dpp-bian</b>	$> 11$	$> 11$	$> 11$	-
<b>Цисплатин</b>	$21 \pm 5$	$9.6 \pm 2.5$	$5.5 \pm 0.4$	0.3

Координация нецитотоксического dpp-bian к центрам Pt или Pd приводила к значительному увеличению цитотоксичности. Аналогичным образом, координация умеренно цитотоксических [175] или нецитотоксичных [176] лигандов типа bian к металлическим центрам Ru, Co или Mo приводила к улучшению их противоопухолевой активности [175, 176]. Комплексы **8** и **11** с хлоридными лигандами продемонстрировали противораковую активность в низком микромолярном диапазоне, а замена Pt на Pd приводила к снижению цитотоксичности в 1.4-2.7 раза. Это наблюдение согласуется с ранее опубликованными результатами для других комплексов Pd, которые были менее цитотоксичны, чем их платиновые аналоги, вероятно, из-за их высокой реакционной способности в водной среде [177]. Противораковая активность комплексов Pd **9** и **10** с лигандами dmit и dsit была ограничена их растворимостью, которая не превышала 0.2 мМ даже в ДМСО. Однако схожие по строению комплексы Pt **12** и **13** продемонстрировали усиление противоопухолевой активности до 2.7 раз. Напротив, клинически используемый препарат цисплатин продемонстрировал лишь умеренную цитотоксичность, которая была более чем в шесть раз ниже активности аналогов Pt(dpp-bian). Важно отметить, что комплексы **8**, **11** и **13** показали более высокую противораковую активность, чем другие комплексы металлов с лигандами bian, включая комплексы V [178], Co [176] или Mo [175]. Например, комплексы молибдена полностью лишены цитотоксического действия на клеточные линии MDA-MB-231 и умеренно цитотоксичны в случае MCF-7, хотя экспериментальные условия нельзя сравнивать напрямую [175]. Напротив, некоторые комплексы Ru [90] и Au [179] продемонстрировали цитотоксичность в низком микромолярном или субмикромолярном диапазоне.

Кроме того, мы определили селективность комплексов Pt и Pd по отношению к раковым клеткам по сравнению с здоровыми фибробластами легких человека MRC-5. Комплекс **11** продемонстрировал 2–3-кратную селективность по отношению к MDA-MB-231 и MCF-7, тогда как комплекс **8** был селективен только к MDA-MB-231, но не к MCF-7. Важно отметить, что новые комплексы Pt и Pd с dpp-bian были значительно более селективными в отношении раковых клеток, чем цисплатин. Для сравнения, комплексы золота с bian продемонстрировали необычно высокую селективность по отношению к раковым клеткам здоровых эмбриональных клеток почки HEK293, [179] что не характерно для комплексов Au, обладающих противораковой активностью, а комплексы рутения с bian не показали какой-либо селективности к раковым клеткам по сравнению с эмбриональными фибробластами NIH3T3. [90].

**Связывание с ДНК.** Ранее было показано, что некоторые металлокомплексы с bian могут связываться с ДНК [175][180], что приводит к деградации ДНК [176] и повреждению ДНК [178] в раковых клетках. Поскольку комплексы **8–13** имеют плоскую ароматическую гетероциклическую структуру, они потенциально могут располагаться между парами оснований двойной спирали ДНК. Чтобы оценить, связана ли противораковая активность комплексов **8, 9, 10** и **11** с их взаимодействием с ДНК, мы провели анализ связывания ДНК с использованием анализа замещения бромидом этидия (EtBr). Известно, что интеркаляция EtBr в ДНК характеризуется значительным увеличением ее флуоресценции (рис. 41А). Ожидается, что последующее добавление интеркаляторов ДНК приведет к конкуренции с EtBr с последующим его вытеснением и тушением флуоресценции. Последовательное добавление комплексов **9, 10-12** к интеркаляту ДНК спермы лосося и EtBr приводило к дозозависимому тушению флуоресценции при 625–629 нм, что соответствует предполагаемому способу действия (рис. 41В–Е). Зависимость поглощения от концентрации ДНК спермы лосося показана на рисунке 41F.



**Рисунок 41.** Спектры флуоресценции системы ДНК/EtBr+комплекс **8, 11-13**

Чтобы количественно оценить тушение флуоресценции, был построен график зависимости  $I_0/I$  от концентрации комплексов **8, 9–11** (рис. 41) и рассчитаны константы тушения ( $K_{sv}$ ) по наклону прямых линий, используя уравнение Штерна-Фольмера (табл. 10, рис. 42). Согласно расчетам, комплексы **8** и **12** продемонстрировали наибольшую и наименьшую склонность к тушению флуоресценции системы ДНК-EtBr соответственно. Кроме того, была рассчитана константа связывания ( $K$ ) с использованием графиков Скратчарда (рис. 43), отражающих способность комплексов связываться с ДНК (табл. 10). **Таблица 10.** Рассчитанные константы Штерна-Фольмера ( $K_{sv}$ ), константы связывания ( $K$ ) и количество сайтов связывания ( $n$ ) по данным спектров флуоресценции бромида этидия-ДНК для комплексов **8** и **11–13**.

Комплекс	$K_{sv}$ [ $M^{-1}$ ]	$K$ [ $M^{-1}$ ]	$n$
<b>8</b>	$8.46 (\pm 0.04) \times 10^3$	$9.25 (\pm 0.65) \times 10^3$	0.93
<b>11</b>	$7.90 (\pm 0.03) \times 10^3$	$10.0 (\pm 1.0) \times 10^3$	0.84
<b>12</b>	$4.23 (\pm 0.04) \times 10^3$	$6.07 (\pm 0.65) \times 10^3$	0.74
<b>13</b>	$5.30 (\pm 0.02) \times 10^3$	$6.40 (\pm 0.76) \times 10^3$	0.85

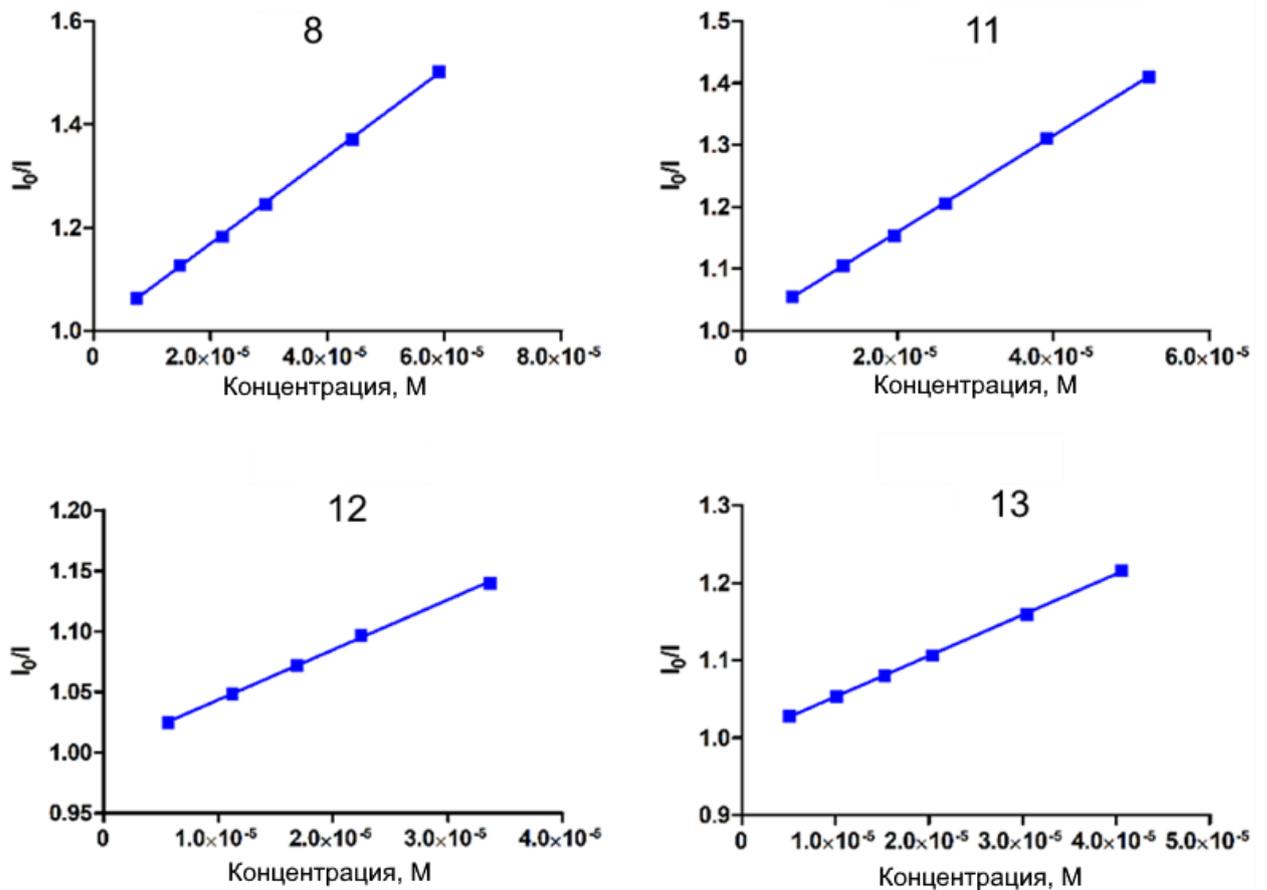


Рис. 42. Графики Штерна-Фольмера для комплексов 8, 11-13

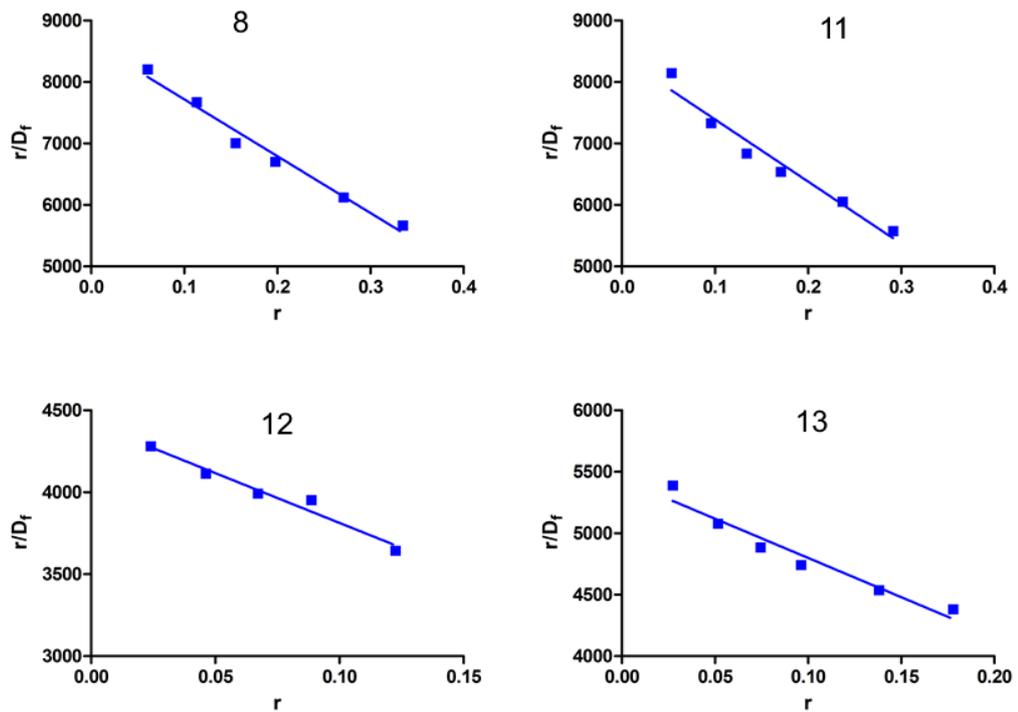


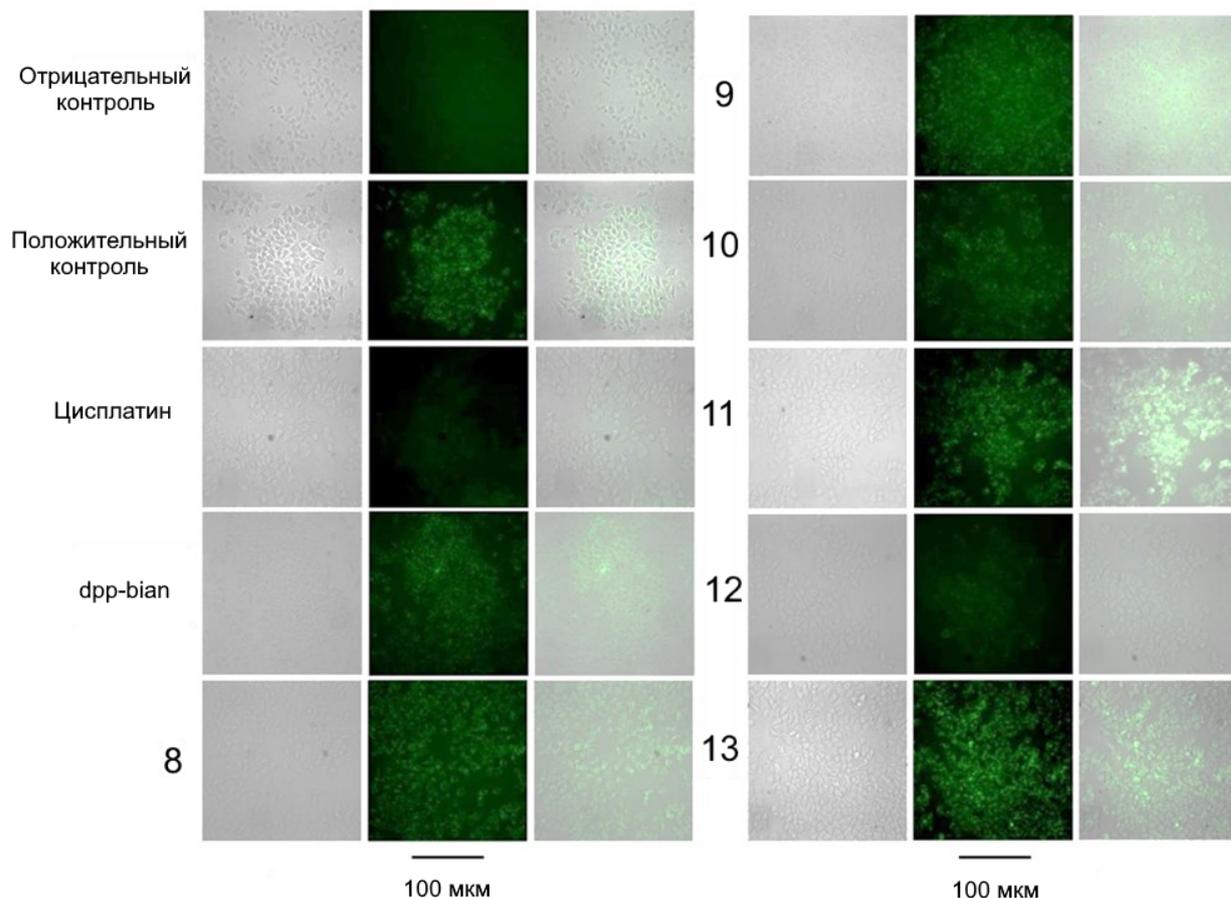
Рисунок 43. Графики Скрэтчарда для комплексов 8, 11-13

Комплексы 8 и 11 продемонстрировали более высокую эффективность связывания с ДНК, что отражается в более высоких значениях  $K$ . В то же время комплексы 12 и 13

показали более слабое взаимодействие с ДНК, что согласуется с более низкими значениями  $K$ . Кроме того, был обнаружен только один сайт связывания комплексов **8**, **11–13** на молекулах ДНК. Как и ожидалось, все комплексы продемонстрировали ту или иную степень взаимодействия с ДНК, что, однако, не объясняет различий в их цитотоксичности.

**Обнаружение активных форм кислорода с помощью флуоресцентной микроскопии.** В дополнение к механизму интеркаляции ДНК, который является известным для комплексов Pt(II), мы предположили, что редокс-активность лиганда  $\text{dpp-bian}$  может способствовать специфическому механизму действия в биологических системах, такому как генерация активных форм кислорода (АФК). АФК представляют собой высокореакционноспособные соединения, вырабатываемые живыми клетками из кислорода в качестве побочных продуктов их метаболической активности. Высокий уровень АФК может быть вредным для нормальной клеточной функции и вызывать смертельный окислительный стресс и повреждение ДНК; следовательно, в здоровых клетках генерация АФК строго контролируется и поддерживается на низком уровне [181]. Однако раковые клетки характеризуются повышенным уровнем АФК из-за их измененного окислительно-восстановительного и метаболического баланса; следовательно, редокс-активные молекулы лекарств могут повышать уровни АФК в раковых клетках до высокотоксичных уровней, оставляя здоровые клетки менее затронутыми [181]. Окно биологически доступного окислительно-восстановительного потенциала в клетках имеет узкий диапазон от  $-0.4$  до  $+0.8$  В (относительно стандартного водородного электрода, СВЭ), и окислительно-восстановительные реакции с более высокими или более низкими потенциалами не могут протекать в клеточной среде. Основываясь на экспериментах ЦВА, редокс потенциалы комплексов **9–13** первого процесса восстановления варьировались от  $-0.30$  до  $-0.34$  В (пересчитаны относительно СВЭ), что попадает в указанный выше интервал. Поэтому мы предположили, что эти комплексы могут индуцировать накопление АФК, и провели исследование на клетках MCF-7 с использованием флуоресцентного красителя 2',7'-дихлордигидрофлуоресцеина диацетата ( $\text{H}_2\text{DCFDA}$ ), чувствительного к проникающим в клетки АФК. Поскольку повышенный уровень АФК может быть либо причиной, либо следствием клеточного повреждения, клетки MCF-7 обрабатывали комплексами **8–13** только в течение 4 часов, сравнивая с комплексом Cu(II), генерирующим АФК [182], в качестве положительного контроля (стандарта). Мы продемонстрировали, что необработанные клетки и клетки, обработанные цисплатином ( $1 \times \text{IC}_{50}$ ), не давали какой-либо флуоресценции, в то время как клетки MCF-7, обработанные высокой концентрацией положительного контроля ( $5 \times \text{IC}_{50}$ ), демонстрировали значительную генерацию АФК, обусловленную интенсивной зеленой флуоресценцией (рис. 44).

Для сравнения, комплексы **8–11** и **13**, а также некоординированный dpp-bian индуцировали заметное количество АФК даже при низких концентрациях ( $1 \times IC_{50}$ ), что указывает на то, что окислительно-восстановительная активность dpp-bian является важной составляющей для противораковой активности комплексов **8–13**.



**Рисунок 44.** Обнаружение АФК с помощью флуоресцентной микроскопии

Таким образом, данные комплексы представляют собой редкие примеры комплексов Pt(II) и Pd(II), которые вызывают гибель раковых клеток в результате генерации АФК. Это является прямым следствием редокс-активности комплексов в пределах биологически доступного окна потенциалов.

**Синтез комплекса  $[Pd(dpp-bian)(C_4(COOMe)_4)]$  (14).** Комплексное соединение  $[Pd(dpp-bian)(C_4(COOMe)_4)]$  (14) было получено из  $[Pd_2(dba)_3]$  (dba = дибензилиденацетон) в две стадии. Первая стадия – окислительное присоединение двух молекул  $MeO_2CC \equiv CCO_2Me$  к палладию с отщеплением дибензилиденацетона (dba). Лимитирующей стадией реакции является образование реакционноспособного моноалкинового интермедиата [183]. В ходе этой реакции происходит окисление нульвалентного палладия до двухвалентного состояния; после присоединения второй молекулы диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты образуется палладациклопентадиенильный фрагмент. На второй стадии происходит присоединение dpp-bian с образованием конечного продукта

(схема 48), выход которого составил 90 %. Комплекс **14** устойчив на воздухе в твердом виде [184].

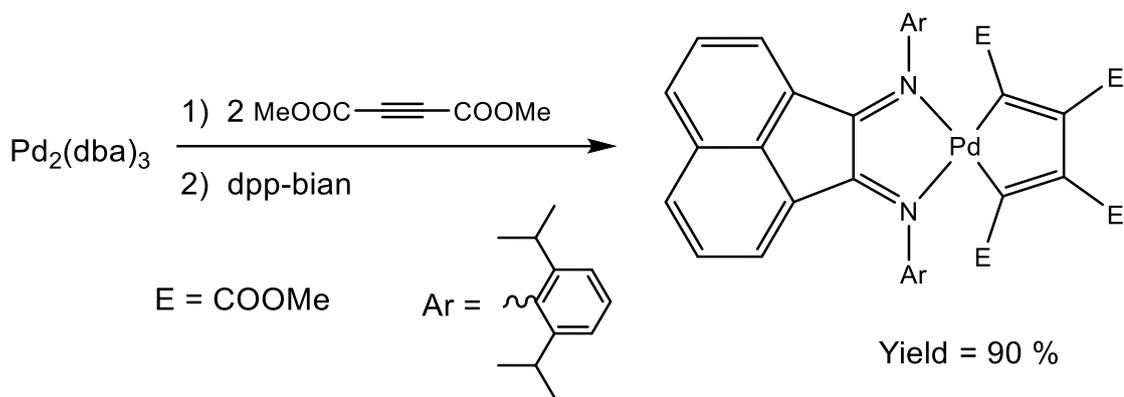
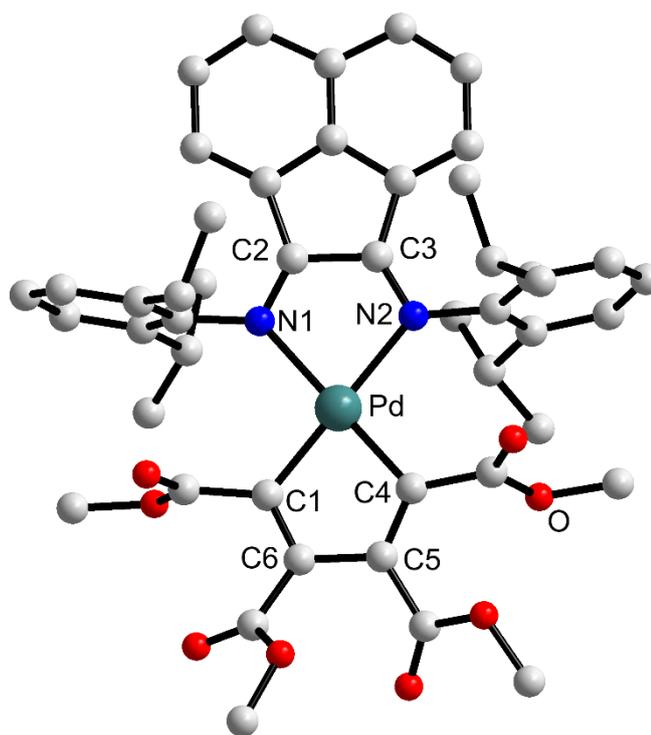


Схема 48

В ИК-спектре комплекса **15** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1720–1700 и 1230–1190  $\text{см}^{-1}$ , связанные с валентными колебаниями связей C=O и C–O карбоксиметильной группы соответственно. Кроме того, в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения при 1580–1550  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связи C=N лиганда dpp-bian. В  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектре наблюдаются характеристичные пики от dpp-bian и карбоксиметильных групп фрагмента  $\text{C}_4(\text{COOMe})_4^{2-}$ .

Монокристаллы комплекса **14**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены посредством медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор **14** в ацетоне. Атом палладия имеет практически квадратное окружение, состоящее из двух атомов азота от dpp-bian и двух атомов углерода от диенового лиганда (рис. 45). Углы C1-Pd-C4 и N1-Pd-N2 составляют  $79.14^\circ$  и  $78.46^\circ$  соответственно. Двугранный угол между плоскостями, образованными аценафтенной частью dpp-bian и атомами палладациклопентадиенового цикла, составляет  $5.2^\circ$ . Молекула dpp-bian координирована к палладию не совсем симметрично: длины связей Pd-N1 и Pd-N2 составляют 2.164 Å и 2.146 Å соответственно. Расстояния C=N (1.289 Å) и C-C (1.500 Å) указывают на нейтральное состояние лиганда dpp-bian. Среднее расстояние Pd-C составляет 2.020 Å, что согласуется с длинами связей Pd-C в известных палладациклопентадиенильных комплексах [183, 185–191]. В структуре наблюдаются межмолекулярные водородные связи: между атомами водорода аценафтенной части dpp-bian и атомом кислорода карбоксиметильной группы (2.45 Å), между карбоксиметильными группами палладациклопентадиена (2.6 Å), а также между атомом кислорода сольватной молекулы диэтилового эфира и атомом водорода карбоксиметильной группы палладациклопентадиена (2.4 Å).

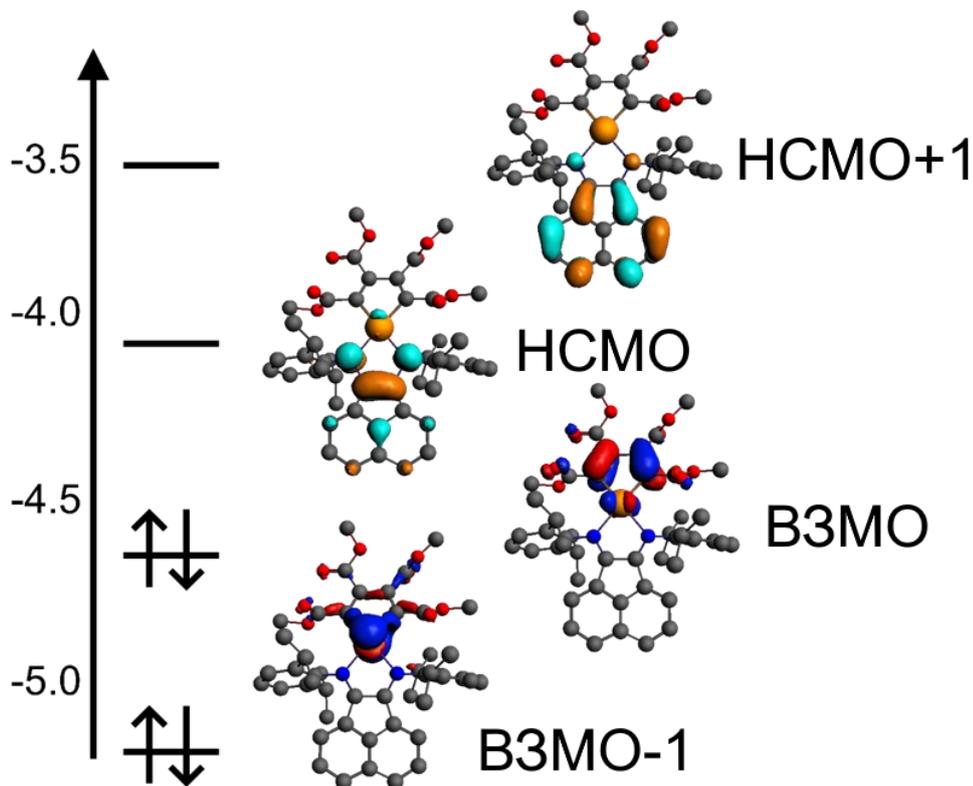


**Рисунок 45.** Строение комплекса **14**. Атомы водорода не показаны

Для оптимизации геометрии  $[\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)(\text{dpp-bian})]$  были взяты данные рентгеноструктурного анализа. Оптимизированная геометрия изолированного комплекса  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$  хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Ее отличает лишь небольшое удлинение связи  $\text{C}=\text{C}$  в палладациклопентадиеновом фрагменте (средняя длина 1.363 Å) и увеличение двугранного угла между плоскостями, образованными аценафтенной частью dpp-bian и атомами палладациклопентадиенового фрагмента ( $10.2^\circ$ ). Средняя длина связи  $\text{Pd}-\text{C}$  составляет 2.019 Å. Помимо этого, наблюдается симметризация координации dpp-bian к атому палладия: длины связей  $\text{Pd}-\text{N1}$  и  $\text{Pd}-\text{N2}$  составляют 2.175 и 2.172 Å, соответственно. Длины связей  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}-\text{C}$  в dpp-bian составляют 1.297 и 1.489 Å, соответственно. Углы  $\text{C1}-\text{Pd}-\text{C4}$  и  $\text{N1}-\text{Pd}-\text{N2}$  составляют и  $77.67^\circ$  и  $79.13^\circ$ , соответственно.

Диаграмма и вид граничных орбиталей для **14** представлены на рис. 46. Молекулярные орбитали ВЗМО и ВЗМО-1 являются невырожденными и центрированы на палладациклопентадиенильном фрагменте. Основной вклад в ВЗМО-1 (энергия -5.256 эВ) вносят 4d (45 %) и 5s орбитали (13 %) палладия, p орбитали углерода (17 %) и кислорода (9 %); в ВЗМО (энергия -4.680 эВ) вклад орбиталей палладия составляет около 17 %, вклад p орбиталей углерода и кислорода составляет 60 и 11 % соответственно. Орбитали НСМО и НСМО+1 также не вырождены и центрированы на лиганде dpp-bian. НСМО (энергия -4.081 эВ) состоит преимущественно из p-орбиталей углерода (42 %) и азота (39 %) dpp-bian с очень небольшим вкладом от d-орбиталей палладия (~2 %). Основной вклад в НСМО+1

(энергия -3.514 эВ) вносят р-орбитали атомов углерода аценафтового фрагмента (86 %) и р-орбитали атомов азота (7 %). Качественно можно заключить, что ВЗМО-1 отвечает  $d_{z^2}$ -орбитали палладия, НОМО -  $\pi$ -связям в палладациклопентадиенильном фрагменте, а НСМО –  $\pi$ -системе дииминовой части лиганда dpp-bian.



**Рисунок 46.** Диаграмма и вид граничных орбиталей комплекса **14**.

Для дополнительного описания природы химических связей в **14** был проведен анализ топологии электронной плотности в рамках теории AIM (Atoms In Molecules) Р.Бэйдера, где химическим связям соответствуют критические точки (3, -1) (BCPs). Результаты приведены в табл. 11. Значения лапласиана электронной плотности критических точек на связях Pd-N и Pd-C указывают на промежуточный тип связи. Если посмотреть на плотность энергии этих связей, то отношение  $|V|/G$  очень показательно. Так, отношение  $|V|/G > 2$  указывает на высокую долю ковалентного взаимодействия в связи, а  $|V|/G < 1$  – на высокую долю ионного взаимодействия в связи. Таким образом, тип связывания между Pd и C, а также Pd и N не может быть описан как исключительно ковалентный, поскольку вклад ионного взаимодействия в образование данных связей довольно значителен. При этом связи Pd-C имеют более выраженный ковалентный характер и являются более прочными, что следует из значений  $\rho$  для соответствующих связевых критических точек (BCP). Результаты NBO анализа показали отсутствие связевых орбиталей Pd-N. При этом наблюдаются связевые орбитали Pd-C, локализованные на 35 % на атоме палладия и на 65 % на атоме углерода. Кроме того, характеристики BCP на связях

C-C и C=C в палладациклопентадиенильном фрагменте указывают на сильное ковалентное связывание между атомами углерода.

**Таблица 11.** Свойства избранных связевых критических точек (BCP) электронной плотности: электронная плотность  $\rho$ , лапласиан электронной плотности  $\Delta\rho$ , плотности кинетической (G) и потенциальной (V) энергии и отношение модуля плотности потенциальной энергии к модулю плотности кинетической энергии. Все значения приведены в атомных единицах

	$\rho(r_{BCP})$	$\Delta\rho(r_{BCP})$	G( $r_{BCP}$ )	V( $r_{BCP}$ )	$ V /G$
Pd-N1	0.0792	0.3049	0.0928	-0.1092	1.1767
Pd-N2	0.0800	0.3049	0.0935	-0.1107	1.1840
Pd-C1	0.1309	0.1551	0.1227	-0.2067	1.6846
Pd-C4	0.1287	0.1731	0.1231	-0.2029	1.6483
C2=N1	0.3721	-1.1442	0.3619	-1.0098	2.7903
C3=N2	0.3727	-1.1466	0.3632	-1.0131	2.7894
C2-C3	0.2678	-0.6476	0.2115	-0.5849	2.7655
C4=C5	0.3227	-0.8734	0.2903	-0.7992	2.7530
C1=C6	0.3252	-0.8791	0.2952	-0.8101	2.7442
C5-C6	0.2689	-0.6479	0.2135	-0.5892	2.7597

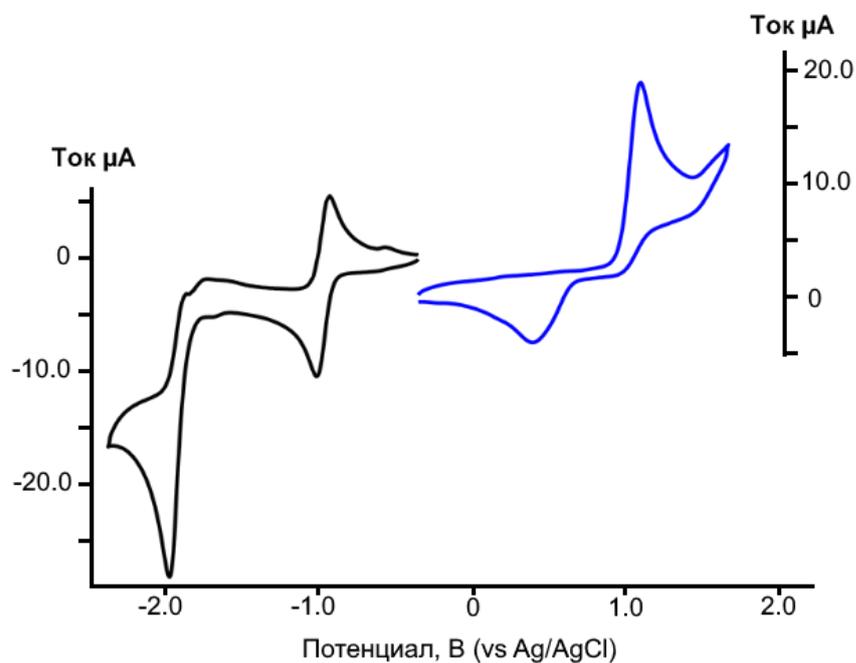
Заряды на атомах рассчитаны в рамках теории AIM и в рамках метода NPA. Результаты приведены в табл. 12. Можно отметить наличие довольно большого отрицательного заряда на атомах азота и положительного заряда на атоме палладия, что указывает на значительную степень ионности связи Pd-N. С другой стороны, отрицательный заряд на атомах C1 и C4 меньше, чем на атомах азота, что говорит о большем вкладе ковалентного взаимодействия в связь Pd-C, что согласуется с результатами анализа связевых критических точек.

**Таблица 12.** Заряды на избранных атомах в комплексе **14**. Все значения приведены в атомных единицах

	AIM	NPA
Pd	0.5308	0.6419
N1/N2	-0.9917/-0.9828	-0.4203/-0.4196
C1/C4	-0.123/-0.1325	-0.1574/-0.2266

Редокс-свойства **14** были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). В катодной области ЦВА **14** в ацетонитриле проявляется один обратимый процесс с потенциалом полуволны  $E_{1/2} = -0.39$  В ( $\Delta E = 0.08$  В) с последующим необратимым процессом при  $-1.49$  В (отн. Ag/AgCl) (рис. 47). Оба процесса, вероятно, относятся к восстановлению лиганда dpp-bian, учитывая bian-центрированную природу НСМО. В анодной области наблюдается необратимый процесс при  $+1.46$  В с соответствующим ему

контриком при +0.68 В. Этот электрохимический переход, предположительно, относится к окислению палладациклопентадиенильного фрагмента, исходя из данных DFT-расчетов (орбитали палладациклопентадиенильного фрагмента вносят основной вклад в ВЗМО).



**Рисунок 47.** ЦВА **14** в дихлорметане при скорости развертки потенциала 100 мВ/с

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены новые семейства редокс-активных комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian). Нам удалось значительно расширить знания в области химии комплексов родия, иридия, палладия и платины с редокс-активными иминоаценафтенами не только за счет получения ряда новых комплексов и установления их строения, но и за счет всестороннего исследования их свойств (окислительно-восстановительных, магнитных, каталитических, цитотоксических). Было показано, что все полученные комплексные соединения обладают богатой окислительно-восстановительной химией, включающей в себя как обратимые, так и необратимые электрохимические переходы различной природы. Было установлено, что редокс-активная природа гетеролептических комплексов палладия и платины является ключевым фактором, обеспечивающим их высокую противораковую активность в отношении агрессивных клеток рака молочной железы. Одной из важнейших находок данной работы стало получение уникального нитрозокомплекса иридия, содержащего сразу три фрагмента переменной валентности (Ir, NO, dpp-bian). Была обнаружена парамагнитная природа этого комплекса, что является следствием неинноцентных свойств лигандов NO и dpp-bian. На основании этого было сделано предположение о термически индуцированном внутримолекулярном переносе электрона (валентной таутомерии) и существовании двух электронных изомеров (диамагнитного и парамагнитного). Полученные нами результаты указывают на то, что следующим шагом должна быть модификация иминоаценафтенного остова посредством введения в его состав заместителей с различными электронными и стерическими свойствами. Это позволит нам не только получить новые типы координационных соединений благородных металлов с интересными свойствами, но и, что самое важное, проследить взаимосвязь между строением и свойствами образующихся соединений.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Разработаны и оптимизированы методы синтеза 14 новых комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с редокс-активным 1,2-бис{(2,6-диизопропилфенил)имино}аценафтенном (dpp-bian). Строение полученных соединений определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что в растворе они претерпевают многостадийные окислительно-восстановительные превращения, включающие обратимые и необратимые электрохимические переходы, центрированные на лиганде, металле или на обоих фрагментах.
2. Получено новое семейство комплексов родия и иридия с dpp-bian. Показано, что комплекс Rh(III) состава  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ . Методом статической магнитной восприимчивости установлено, что нитрозокомплекс иридия  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  является парамагнитным, что является следствием неинноцентного поведения лигандов NO и dpp-bian. Методом ЭПР-спектроскопии доказано образование парамагнитного комплекса двухвалентного иридия  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  как продукта разрушения нитрозокомплекса.
3. Синтезирован и структурно охарактеризован комплекс палладия  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$ , содержащий в своем составе палладоциклопентаденильный фрагмент, путем окислительного присоединения двух молекул диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = дибензилиденацетон) с последующим добавлением dpp-bian.
4. Получена и детально охарактеризована серия новых гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины вида  $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$  и  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$ . Установлено, что эти комплексы обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Показано, что координация редокс-активного и объемного диимина dpp-bian к иону Pt(II) или Pd(II) приводит к нетипичному для таких соединений механизму действия на раковые клетки, а именно к интеркаляции ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Small, B. L., Rios, R., Fernandez, E. R., Gerlach, D. L., Halfen, J. A., Carney, M. J. Oligomerization of ethylene using new tridentate iron catalysts bearing  $\alpha$ -diimine ligands with pendant S and P donors // *Organometallics*. – 2010. – V. 29. – N. 24. – P. 6723–6731.
2. Hill, N. J., Vargas-Baca, I., Cowley, A. H. Recent developments in the coordination chemistry of bis(imino)acenaphthene (BIAN) ligands with s- and p-block elements // *Dalton Trans.* – 2009. – N. 2. – P. 240–253.
3. Van Asselt, R., Gielens, E. E. C. G., Rülke, R. E., Elsevier, C. J. Isolation of alkyl- and acyl-palladium complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands by stepwise successive insertion of CO and alkenes // *Chem. Commun.* – 1993. – N. 15. – P. 1203–1205.
4. Fedushkin, I. L., Lukoyanov, A. N., Ketkov, S. Y., Hummert, M., Schumann, H. [(dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian)] and [(dpp-bian)Zn-Ga(dpp-bian)]: Synthesis, molecular structures, and DFT studies of these novel bimetallic molecular compounds // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – N. 25. – P. 7050–7056.
5. Fedushkin, I. L., Skatova, A. A., Ketkov, S. Y., Eremenko, O. V., Piskunov, A. V., Fukin, G. K. [(dpp-bian)Zn-Zn(dpp-bian)]: A zinc-zinc-bonded compound supported by radical-anionic ligands // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 23. – P. 4302–4305.
6. Bernauer, J., Pölker, J., Jacobi von Wangelin, A. Redox-active BIAN-based Diimine Ligands in Metal-Catalyzed Small Molecule Syntheses // *ChemCatChem*. – 2022. – V. 14. – N. 1. – P. e202101182
7. Abakumov, G. A., Piskunov, A. V., Cherkasov, V. K., Fedushkin, I. L., Ananikov, V. P., Eremin, D. B., Gordeev, E. G., Beletskaya, I. P., Averin, A. D., Bochkarev, M. N., Trifonov, A. A., Dzhemilev, U. M., D'yakonov, V. A., Egorov, M. P., Vereshchagin, A. N., Syroeshkin, M. A., Jouikov, V. V., Muzafarov, A. M., Anisimov, A. A., Arzumanyan, A. V., Kononevich, Y. N., Temnikov, M. N., Sinyashin, O. G., Budnikova, Y. H., Burilov, A. R., Karasik, A. A., Mironov, V. F., Storozhenko, P. A., Shcherbakova, G. I., Trofimov, B. A., Amosova, S. V., Gusarova, N. K., Potapov, V. A., Shur, V. B., Burlakov, V. V., Bogdanov, V. S., Andreev, M. V. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 87. – N. 5. – P. 393–507.
8. Kaim, W. Chelate rings of different sizes with non-innocent ligands // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 24. – P. 8521–8529.
9. Fedushkin, I. L., Moskalev, M. V., Lukoyanov, A. N., Tishkina, A. N., Baranov, E. V., Abakumov, G. A. Dialane with a redox-active bis-amido ligand: Unique reactivity towards alkynes // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 36. – P. 11264–11276.

10. Fedushkin, I. L., Skatova, A. A., Bazyakina, N. L., Chudakova, V. A., Khvoynova, N. M., Nikipelov, A. S., Eremenko, O. V., Piskunov, A. V., Fukin, G. K., Lyssenko, K. A. Syntheses and structures of magnesium, calcium, europium, gallium, and zinc complexes with bis(imino)acenaphthene ligands // *Russ. Chem. Bull.* – 2013. – V. 62. – N. 8. – P. 1815–1828.
11. Arrowsmith, M., Hill, M. S., Kociok-Köhn, G. Dearomatized BIAN alkaline-earth alkyl catalysts for the intramolecular hydroamination of hindered aminoalkenes // *Organometallics.* – 2014. – V. 33. – N. 1. – P. 206–216.
12. Wang, J., Ganguly, R., Yongxin, L., Díaz, J., Soo, H. Sen, García, F. Synthesis and the Optical and Electrochemical Properties of Indium(III) Bis(arylimino)acenaphthene Complexes // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 14. – P. 7811–7820.
13. Rosa, V., Santos, C. I. M., Welter, R., Aullón, G., Lodeiro, C., Avilés, T. Comparison of the structure and stability of new  $\alpha$ -diimine complexes of copper(I) and silver(I): Density functional theory versus experimental // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 19. – P. 8699–8708.
14. Yambulatov, D. S., Nikolaevskii, S. A., Kiskin, M. A., Kholin, K. V., Khrizanforov, M. N., Budnikova, Y. G., Babeshkin, K. A., Efimov, N. N., Goloveshkin, A. S., Imshennik, V. K., Maksimov, Y. V., Kadilenko, E. M., Gritsan, N. P., Eremenko, I. L. Generation of a hetero spin complex from iron(II) iodide with redox active acenaphthene-1,2-diimine // *Molecules.* – 2021. – V. 26. – N. 10. – P. 2998.
15. Fedushkin, I. L., Makarov, V. M., Sokolov, V. G., Fukin, G. K., Maslov, M. O., Ketkov, S. Y. Compounds of chromium, titanium, and zirconium with different reduced forms of acenaphthene-1,2-diimine // *Russ. Chem. Bull.* – 2014. – V. 63. – N. 4. – P. 870–882.
16. Villa, M., Miesel, D., Hildebrandt, A., Ragaini, F., Schaarschmidt, D., Jacobi von Wangelin, A. Synthesis and Catalysis of Redox-Active Bis(imino)acenaphthene (BIAN) Iron Complexes // *ChemCatChem.* – 2017. – V. 9. – N. 16. – P. 3203–3209.
17. Fomenko, I. S., Gongola, M. I., Shul'pina, L. S., Ikonnikov, N. S., Komarovskikh, A. Y., Nadolinny, V. A., Kozlov, Y. N., Gushchin, A. L., Shul'pin, G. B. Mononuclear Oxidovanadium(IV) Complexes with BIAN Ligands: Synthesis and Catalytic Activity in the Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols with Peroxides // *Catalysts.* – 2022. – V. 12. – N. 10. – P. 1168
18. Johnson, L. K., Killian, C. M., Brookhart, M. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – N. 23. – P. 6414–6415.
19. Komlyagina, V. I., Romashev, N. F., Kokovkin, V. V., Gushchin, A. L., Benassi, E., Sokolov, M. N., Abramov, P. A. Trapping of  $\text{Ag}^+$  into a Perfect Six-Coordinated Environment: Structural Analysis, Quantum Chemical Calculations and Electrochemistry // *Molecules.* – 2022.

– V. 27. – N. 20. – P. 6961

20. Fedushkin, I. L., Maslova, O. V., Baranov, E. V., Shavyrin, A. S. Redox isomerism in the lanthanide complex [(dpp-bian)Yb(DME)( $\mu$ -Br)]<sub>2</sub> (dpp-bian 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 6. – P. 2355–2357.

21. Bendix, J., Clark, K. M. Delocalization and Valence Tautomerism in Vanadium Tris(iminosemiquinone) Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – N. 8. – P. 2748–2752.

22. Maier, T. M., Gawron, M., Coburger, P., Bodensteiner, M., Wolf, R., Van Leest, N. P., De Bruin, B., Demeshko, S., Meyer, F. Low-valence anionic  $\alpha$ -diimine iron complexes: Synthesis, characterization, and catalytic hydroboration studies // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – N. 21. – P. 16035–16052.

23. Kluwer, A. M., Koblenz, T. S., Jonischkeit, T., Woelk, K., Elsevier, C. J. Kinetic and spectroscopic studies of the [palladium(Ar-bian)]-catalyzed semi-hydrogenation of 4-octyne // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – N. 44. – P. 15470–15480.

24. Guo, H., Zheng, Z., Yu, F., Ma, S., Holuigue, A., Tromp, D. S., Elsevier, C. J., Yu, Y. [Pd(Ar-BIAN)(alkene)]-Catalyzed Highly Chemo-, Regio-, and Stereoselective Semihydrogenation of 1,2-Allenyl Phosphonates and Related Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 118. – N. 30. – P. 5119–5122.

25. Sandl, S., Maier, T. M., Van Leest, N. P., Kröncke, S., Chakraborty, U., Demeshko, S., Koszinowski, K., De Bruin, B., Meyer, F., Bodensteiner, M., Herrmann, C., Wolf, R., Von Jacobi Wangelin, A. Cobalt-Catalyzed Hydrogenations via Olefin Cobaltate and Hydride Intermediates // *ACS Catal.* – 2019. – V. 9. – N. 8. – P. 7596–7606.

26. Viganò, M., Ragaini, F., Buonomenna, M. G., Lariccia, R., Caselli, A., Gallo, E., Cenini, S., Jansen, J. C., Drioli, E. Catalytic Polymer Membranes under Forcing Conditions: Reduction of Nitrobenzene by CO/H<sub>2</sub>O Catalyzed by Ruthenium Bis(arylimino)acenaphthene Complexes // *ChemCatChem.* – 2010. – V. 2. – N. 9. – P. 1150–1164.

27. Ragaini, F., Cenini, S., Borsani, E., Dompé, M., Gallo, E., Moret, M. Synthesis of N-arylpyrroles, hetero-diels-alder adducts, and allylic amines by reaction of unfunctionalized dienes with nitroarenes and carbon monoxide, catalyzed by Ru(CO)<sub>3</sub>(Ar-BIAN) // *Organometallics.* – 2001. – V. 20. – N. 16. – P. 3390–3398.

28. Yakub, A. M., Moskalev, M. V., Bazyakina, N. L., Fedushkin, I. L. Carbon—carbon and carbon—nitrogen bond formation reactions catalyzed by the magnesium and calcium acenaphthene-1,2-diimine complexes // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – V. 67. – N. 3. – P. 473–478.

29. Li, L., Lopes, P. S., Figueira, C. A., Gomes, C. S. B., Duarte, M. T., Rosa, V., Fliedel, C., Avilés, T., Gomes, P. T. Cationic and neutral (Ar-BIAN)copper(I) complexes containing

phosphane and arsane ancillary ligands: Synthesis, molecular structure and catalytic behaviour in cycloaddition reactions of azides and alkynes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N. 9. – P. 1404–1417.

30. Li, L., Lopes, P. S., Rosa, V., Figueira, C. A., Lemos, M. A. N. D. A., Duarte, M. T., Avilés, T., Gomes, P. T. Synthesis and structural characterisation of (aryl-BIAN)copper(I) complexes and their application as catalysts for the cycloaddition of azides and alkynes // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 17. – P. 5144–5154.

31. Cenini, S., Ragaini, F., Tollari, S., Paone, D. Allylic amination of cyclohexene catalyzed by ruthenium complexes. A new reaction involving an intermolecular C-H functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 47. – P. 11964–11965.

32. Fedushkin, I. L., Skatova, A. A., Chudakova, V. A., Fukin, G. K. Four-step reduction of dpp-bian with sodium metal: Crystal structures of the sodium salts of the mono-, di-, tri- and tetraanions of dpp-bian // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – N. 28. – P. 3294–3298.

33. Mahabiersing, T., Luytenn, H., Nieuwendam, R. C., Hartl, F. Synthesis, spectroscopy and spectroelectrochemistry of chlorocarbonyl {1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene- $\kappa^2$ -N,N'}rhodium(I) // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* – 2003. – V. 68. – N. 9. – P. 1687–1709.

34. Kennedy, D. F., Messerle, B. A., Smith, M. K. Synthesis of Cp\* iridium and rhodium complexes containing bidentate sp<sup>2</sup>-N-donor ligands and counter-anions [Cp\*MCl<sub>3</sub>]- // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – N. 1. – P. 80–89.

35. Singh, S. K., Dubey, S. K., Pandey, R., Mishra, L., Zou, R. Q., Xu, Q., Pandey, D. S. Ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) based effective catalysts for hydrogenation under aerobic conditions // *Polyhedron.* – 2008. – V. 27. – N. 13. – P. 2877–2882.

36. Gray, K., Page, M. J., Wagler, J., Messerle, B. A. Iridium(III) Cp\* complexes for the efficient hydroamination of internal alkynes // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – N. 17. – P. 6270–6277.

37. Hasan, K., Zysman-Colman, E. Panchromic cationic iridium(III) complexes // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 22. – P. 12560–12564.

38. Hasan, K., Zysman-Colman, E. The effect of aryl substitution on the properties of a series of highly absorptive cationic iridium(III) complexes bearing ancillary bis(arylimino)acenaphthene ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – N. 25. – P. 4421–4429.

39. van Asselt, R., Elsevier, C. J. New palladium complexes of Cis-Fixed Bidentate Nitrogen Ligands as catalysts for Carbon-Carbon Bond Formation // *Organometallics.* – 1992. – V. 11. – N. 6. – P. 1999–2001.

40. Camacho, D. H., Salo, E. V., Guan, Z., Ziller, J. W. Nickel(II) and palladium(II)

complexes with an alkane-bridged macrocyclic ligand: Synthesis, characterization, and polymerization tests // *Organometallics*. – 2005. – V. 24. – N. 21. – P. 4933–4939.

41. Neu, J. P., Di Martino-Fumo, P., Oelkers, B., Sun, Y., Neuba, A., Gerhards, M., Thiel, W. R. Playing with Pearson's concept: Orthogonally functionalized 1,4-diaza-1,3-butadienes leading to heterobinuclear complexes // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – N. 29. – P. 9643–9656.

42. Yang, X. W., Li, D. H., Song, A. X., Liu, F. S. "Bulky-Yet-Flexible"  $\alpha$ -Diimine Palladium-Catalyzed Reductive Heck Cross-Coupling: Highly Anti-Markovnikov-Selective Hydroarylation of Alkene in Air // *J. Org. Chem.* – 2020. – V. 85. – N. 18. – P. 11750–11765.

43. Guo, L., Kong, W., Xu, Y., Yang, Y., Ma, R., Cong, L., Dai, S., Liu, Z. Large-scale synthesis of novel sterically hindered acenaphthene-based  $\alpha$ -diimine ligands and their application in coordination chemistry // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – V. 859. – P. 58–67.

44. Ban, Q., Zhang, J., Liang, T., Redshaw, C., Sun, W. H. 2,6-Dibenzhydryl-N-(2-aryliminoacenaphthylidene)-4-chlorobenzenamino- palladium dichlorides: Synthesis, characterization, and use as catalysts in the Heck-reaction // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 713. – P. 151–156.

45. Wójcik, P., Rosar, V., Gniewek, A., Milani, B., Trzeciak, A. M. In situ generated Pd(0) nanoparticles stabilized by bis(aryl)acenaphthenequinone diimines as catalysts for aminocarbonylation reactions in water // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2016. – V. 425. – P. 322–331.

46. Talukder, M. M., Cue, J. M. O., Miller, J. T., Gamage, P. L., Aslam, A., McCandless, G. T., Biewer, M. C., Stefan, M. C. Ligand steric effects of  $\alpha$ -diimine nickel(II) and palladium(II) complexes in the suzuki-miyaura cross-coupling reaction // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5. – N. 37. – P. 24018–24032.

47. Talukder, M. M., Miller, J. T., Cue, J. M. O., Udammulle, C. M., Bhadrans, A., Biewer, M. C., Stefan, M. C. Mono- And Dinuclear  $\alpha$ -Diimine Nickel(II) and Palladium(II) Complexes in C-S Cross-Coupling // *Organometallics*. – 2021. – V. 40. – N. 1. – P. 83–94.

48. Chen, F. M., Huang, F. D., Yao, X. Y., Li, T., Liu, F. S. Direct C-H heteroarylation by an acenaphthyl-based  $\alpha$ -diimine palladium complex: Improvement of the reaction efficiency for bi(hetero)aryls under aerobic conditions // *Org. Chem. Front.* – 2017. – V. 4. – N. 12. – P. 2536–2542.

49. Grasa, G. A., Singh, R., Stevens, E. D., Nolan, S. P. Catalytic activity of Pd(II) and Pd(II)/DAB-R systems for the Heck arylation of olefins // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – V. 687. – N. 2. – P. 269–279.

50. Zhou, J., Sun, H., Harms, K., Sundermeyer, J. Synthesis and X-ray crystal structures of acenaphthenequinone-based  $\alpha$ -diimine palladium complexes and a novel V-shape tripalladium cluster // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. – 2008. – V. 634. – N. 9. – P. 1517–1521.

51. van Asselt, R., Elsevier, C. J., Smeets, W. J. J., Spek, A. L. Zerovalent Palladium and Platinum Complexes Containing Rigid Bidentate Nitrogen Ligands and Alkenes: Synthesis, Characterization, Alkene Rotation and Substitution Reactions. X-ray Crystal Structure of [Bis((2,6-diisopropylphenyl)imino)acenaphthene](maleic // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – N. 7. – P. 1521–1531.
52. Kooijman, H., Spek, A. L., Van Belzen, R., Elsevier, C. J. {1,2-Bis[N-(4-methylphenyl)imino-N]-acenaphthene}( $\eta^2$ -maleic anhydride)palladium(0) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1997. – V. 53. – N. 11. – P. 1593–1596.
53. Gasperini, M., Ragaini, F., Gazzola, E., Caselli, A., Macchi, P. Synthesis of mixed Ar,Ar'-BIAN ligands (Ar,Ar'-BIAN = bis(aryl) acenaphthenequinonediimine). Measurement of the coordination strength of hemilabile ligands with respect to their symmetric counterparts // *Dalton Trans.* – 2004. – N. 20. – P. 3376–3382.
54. Groen, J. H., De Jong, B. J., Ernsting, J. M., Van Leeuwen, P. W. N. M., Vrieze, K., Smeets, W. J. J., Spek, A. L. Synthesis, characterization and reactivity of ionic palladium(II) complexes containing bidentate nitrogen ligands in a unidentate coordination model // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 573. – N. 1–2. – P. 3–13.
55. Plessius, R., Orth, N., Ivanović-Burmazović, I., Siegler, M. A., Reek, J. N. H., Van Der Vlugt, J. I. Reversible multi-electron storage in dual-site redox-active supramolecular cages // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – N. 84. – P. 12619–12622.
56. Zhu, L., Fu, Z. S., Pan, H. J., Feng, W., Chen, C., Fan, Z. Q. Synthesis and application of binuclear  $\alpha$ -diimine nickel/palladium catalysts with a conjugated backbone // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 7. – P. 2900–2906.
57. Vasudevan, K. V., Cowley, A. H. New bimetallic complexes supported by a tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligand // *New J. Chem.* – 2011. – V. 35. – N. 10. – P. 2043–2046.
58. Zhai, F., Jordan, R. F. ( $\alpha$ -Diimine)nickel Complexes That Contain Menthyl Substituents: Synthesis, Conformational Behavior, and Olefin Polymerization Catalysis // *Organometallics.* – 2017. – V. 36. – N. 15. – P. 2784–2799.
59. Chen, C., Jordan, R. F. Palladium-catalyzed dimerization of vinyl ethers to acetals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 30. – P. 10254–10255.
60. Williams, B. S., Leatherman, M. D., White, P. S., Brookhart, M. Reactions of vinyl acetate and vinyl trifluoroacetate with cationic diimine Pd(II) and Ni(II) alkyl complexes: Identification of problems connected with copolymerizations of these monomers with ethylene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – N. 14. – P. 5132–5146.
61. Ma, X., Hu, X., Zhang, Y., Mu, H., Cui, L., Jian, Z. Preparation and in situ chain-end-functionalization of branched ethylene oligomers by monosubstituted  $\alpha$ -diimine nickel catalysts //

Polym. Chem. – 2019. – V. 10. – N. 20. – P. 2596–2607.

62. Guo, L., Sun, W., Li, S., Xu, G., Dai, S. Bulky yet flexible substituents in insertion polymerization with  $\alpha$ -diimine nickel and palladium systems // Polym. Chem. – 2019. – V. 10. – N. 35. – P. 4866–4871.

63. Park, S., Takeuchi, D., Osakada, K. Pd complex-promoted cyclopolymerization of functionalized  $\alpha,\omega$ -dienes and copolymerization with ethylene to afford polymers with cyclic repeating units // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – N. 11. – P. 3510–3511.

64. Zeng, Y., Mahmood, Q., Zhang, Q., Liang, T., Sun, W. H. Highly thermo-stable and electronically controlled palladium precatalysts for vinyl homo/co-polymerization of norbornene-ethylene // Eur. Polym. J. – 2018. – V. 103. – P. 342–350.

65. Wang, F., Tanaka, R., Li, Q., Nakayama, Y., Yuan, J., Shiono, T. Synthesis and application of  $\alpha$ -diimine Ni(II) and Pd(II) complexes with bulky steric groups to polymerization of ethylene and methyl methacrylate // J. Mol. Catal. A Chem. – 2015. – V. 398. – P. 231–240.

66. Amoroso, F., Zangrando, E., Carfagna, C., Müller, C., Vogt, D., Hagar, M., Ragaini, F., Milani, B. Catalyst activity or stability: The dilemma in Pd-catalyzed polyketone synthesis // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – N. 40. – P. 14583–14602.

67. Rosar, V., Meduri, A., Montini, T., Fini, F., Carfagna, C., Fornasiero, P., Balducci, G., Zangrando, E., Milani, B. Analogies and differences in palladium-catalyzed Co/styrene and ethylene/methyl acrylate copolymerization reactions // ChemCatChem. – 2014. – V. 6. – N. 8. – P. 2403–2418.

68. Zou, W., Chen, C. Influence of Backbone Substituents on the Ethylene (Co)polymerization Properties of  $\alpha$ -diimine Pd(II) and Ni(II) Catalysts // Organometallics. – 2016. – V. 35. – N. 11. – P. 1794–1801.

69. Gong, Y., Li, S., Tan, C., Kong, W., Xu, G., Zhang, S., Liu, B., Dai, S.  $\pi$ - $\pi$  interaction effect in insertion polymerization with A-Diimine palladium systems // J. Catal. – 2019. – V. 378. – P. 184–191.

70. Park, S., Okada, T., Takeuchi, D., Osakada, K. Cyclopolymerization and copolymerization of functionalized 1,6-heptadienes catalyzed by pd complexes: Mechanism and application to physical-gel formation // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16. – N. 29. – P. 8662–8678.

71. Sui, X., Hong, C., Pang, W., Chen, C. Unsymmetrical  $\alpha$ -diimine palladium catalysts and their properties in olefin (co)polymerization // Mater. Chem. Front. – 2017. – V. 1. – N. 5. – P. 967–972.

72. Mundil, R., Wilson, L. E., Schaarschmidt, D., Císařová, I., Merna, J., Long, N. J. Redox-switchable  $\alpha$ -diimine palladium catalysts for control of polyethylene topology // Polymer. – 2019. – V. 179. – P. 121619.

73. Dai, S., Li, S., Xu, G., Wu, C., Liao, Y., Guo, L. Flexible cycloalkyl substituents in insertion polymerization with  $\alpha$ -diimine nickel and palladium species // *Polym. Chem.* – 2020. – V. 11. – N. 7. – P. 1393–1400.
74. Zhao, Y., Li, S., Fan, W., Dai, S. Reversion of the chain walking ability of  $\alpha$ -diimine nickel and palladium catalysts with bulky diarylmethyl substituents // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 932. – P. 121649.
75. Dai, S., Li, G., Lu, W., Liao, Y., Fan, W. Suppression of chain transfer via a restricted rotation effect of dibenzosuberyl substituents in polymerization catalysis // *Polym. Chem.* – 2021. – V. 12. – N. 22. – P. 3240–3249.
76. Adams, C. J., Fey, N., Harrison, Z. A., Sazanovich, I. V., Towrie, M., Weinstein, J. A. Photophysical properties of platinum(II) - Acetylide complexes: The effect of a strongly electron-accepting diimine ligand on excited-state structure // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 18. – P. 8242–8257.
77. Bauer, S., Zális, S., Fiedler, J., Ringenberg, M. R., Kaim, W. Oxidation State Assignments in the Organoplatinum One-Electron Redox Series  $[(N^{\wedge}N)PtMes_2]_n$ ,  $n = +, 0, -, 2$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 2020. – N. 25. – P. 2435–2443.
78. Lohr, T. L., Piers, W. E., Parvez, M. Monomeric platinum(II) hydroxides supported by sterically dominant  $\alpha$ -diimine ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 9. – P. 4900–4902.
79. Parmene, J., Krivokapic, A., Tilset, M. Synthesis, characterization, and protonation reactions of Ar-BIAN and Ar-BICAT diimine platinum diphenyl complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – N. 9. – P. 1381–1394.
80. Singh, A., Anandhi, U., Cinellu, M. A., Sharp, P. R. Diimine supported group 10 hydroxo, oxo, amido, and imido complexes // *Dalton Trans.* – 2008. – N. 17. – P. 2314–2327.
81. Lohr, T. L., Piers, W. E., Sgro, M. J., Parvez, M. Silver ion enhanced C-H activation in Pt(II) hydroxo complexes // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 37. – P. 13858–13864.
82. Adams, C. J., Fey, N., Parfitt, M., Pope, S. J. A., Weinstein, J. A. Synthesis, structures and properties of a new series of platinum–diimine–dithiolate complexes // *Dalton Trans.* – 2007. – N. 39. – P. 4446–4456.
83. Lohr, T. L., Piers, W. E., Parvez, M. Reversible insertion of carbon dioxide into Pt(II)-hydroxo bonds // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 41. – P. 14742–14748.
84. Lohr, T. L., Piers, W. E., Parvez, M. Arene C-H bond activation across Pt(II)-OH bonds: Catalyzed vs. uncatalyzed pathways // *Chem. Sci.* – 2013. – V. 4. – N. 2. – P. 770–775.
85. O'Brien, C., Wong, M. Y., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Zysman-Colman, E. Cationic platinum(II) complexes bearing aryl-BIAN ligands: Synthesis and structural and optoelectronic characterization // *Organometallics.* – 2015. – V. 34. – N. 1. – P. 13–22.

86. Shiotsuki, M., White, P. S., Brookhart, M., Templeton, J. L. Mechanistic studies of platinum(II)-catalyzed ethylene dimerization: Determination of barriers to migratory insertion in diimine Pt(II) hydrido ethylene and ethyl ethylene intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – N. 13. – P. 4058–4067.
87. Giordano, G., Crabtree, R. H., Heintz, R. M., Forster, D., Morris, D. E. Di- $\mu$ -Chloro-Bis( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadiene) Dirhodium(I) // 2007. – P. 218–220.
88. Lee, C. I., Hirscher, N. A., Zhou, J., Bhuvanesh, N., Ozerov, O. V. Adaptability of the SiNN Pincer Ligand in Iridium and Rhodium Complexes Relevant to Borylation Catalysis // *Organometallics*. – 2015. – V. 34. – N. 13. – P. 3099–3102.
89. Grobbelaar, E., Purcell, W., Basson, S. S. A kinetic investigation of the oxidative addition reactions of the dimeric  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ir}_2(\mu\text{-Dcbp})(\text{cod})_2]$  complex with iodomethane // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – N. 12. – P. 3800–3806.
90. Xu, Z., Huang, J., Kong, D., Yang, Y., Guo, L., Jia, X., Zhong, G., Liu, Z. Potent half-sandwich Ru(II) N<sup>N</sup> (aryl-BIAN) complexes: Lysosome-mediated apoptosis, in vitro and in vivo anticancer activities // *Eur. J. Med. Chem.* – 2020. – V. 207. – P. 112763.
91. Wu, L. P., Suenaga, Y., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Furuichi, K., Munakata, M. Syntheses, structures and properties of palladium(II) complexes with photochromic 4-methoxyazobenzene // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 248. – N. 2. – P. 147–152.
92. Wang, C., Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Howard, J. A. K. An improved, large-scale (90 g) synthesis of bis(tetraethylammonium)bis(1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiol)zincate: Synthesis and x-ray crystal structures of bicyclic and tricyclic 1,4- dithiocines derived from 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT) // *Synthesis*. – 1998. – N. 11. – P. 1615–1618.
93. Chesney, A., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Howard, J. A. K. 1,4-Diselenine synthesis by Diels-Alder reaction of a novel exocyclic 1,2-diselone: X-ray crystal structure of (5,6-dimethoxycarbonyl-1,4-diselenine-2,3-dithiolate)Ni(dppe) [dppe = 1,2-(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] // *Chem. Commun.* – 1997. – N. 23. – P. 2293–2294.
94. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.
95. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
96. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M., Dittrich, B. ShelXle : a Qt graphical user interface for SHELXL // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – V. 44. – N. 6. – P. 1281–1284.
97. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – V. 42. – N. 2. – P. 339–341.

98. ADF: SCM, Vrije Universiteit, Theoretical Chemistry: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
99. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – N. 7. – P. 1456–1465.
100. Van Lenthe, E., Baerends, E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24. – N. 9. – P. 1142–1156.
101. Perdew, J. P., Burke, K. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional // *Int. J. Quantum Chem.* – 1996. – V. 57. – N. 3. – P. 309–319.
102. Reed, A. E., Weinstock, R. B., Weinhold, F. Natural population analysis // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – N. 2. – P. 735–746.
103. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – N. 18. – P. 3865–3868.
104. Jorge, F. E., Canal Neto, A., Camiletti, G. G., MacHado, S. F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – N. 6. – P. 064108.
105. Canal Neto, A., Jorge, F. E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 582. – P. 158–162.
106. de Berrêdo, R. C., Jorge, F. E. All-electron double zeta basis sets for platinum: Estimating scalar relativistic effects on platinum(II) anticancer drugs // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2010. – V. 961. – N. 1–3. – P. 107–112.
107. Lu, T., Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33. – N. 5. – P. 580–592.
108. Swart, M. A new family of hybrid density functionals // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 580. – P. 166–171.
109. Romashev, N. F., Gushchin, A. L., Fomenko, I. S., Abramov, P. A., Mirzaeva, I. V., Kompan'kov, N. B., Kal'nyi, D. B., Sokolov, M. N. A new organometallic rhodium(I) complex with dpp-bian ligand: Synthesis, structure and redox behaviour // *Polyhedron.* – 2019. – V. 173. – P. 114110.
110. Peng, Y., Ramos-Garcés, M. V., Lionetti, D., Blakemore, J. D. Structural and Electrochemical Consequences of [Cp\*] Ligand Protonation // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 17. – P. 10824–10831.
111. Álvarez, Á., Macías, R., Fabra, M. J., Martín, M. L., Lahoz, F. J., Oro, L. A. Square-planar rhodium(I) complexes partnered with [arachno-6-SB<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]-: A route toward the synthesis of new rhodathiaboranes and organometallic/thiaborane salts // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N.

16. – P. 6811–6826.

112. Carrasco, A. C., Pidko, E. A., Masdeu-Bultó, A. M., Lutz, M., Spek, A. L., Vogt, D., Müller, C. 2-(2'-Pyridyl)-4,6-diphenylphosphinine versus 2-(2'-pyridyl)-4, 6-diphenylpyridine: An evaluation of their coordination chemistry towards Rh(i) // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34. – N. 8. – P. 1547–1550.

113. Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Bianchini, G., Drozdov, A., Vertlib, V., Troyanov, S. The reactivity of new (1,5-cyclooctadiene)rhodium acylpyrazolonates towards N- and P-donor ligands: X-ray structures of [Rh(1,5-COD)Qs], [Rh(1,5-COD)(phen)]Qs·0.5H<sub>2</sub>O (HQs=1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-pyrazol-5-one) and [Rh(1,5-COD)Br]<sub>2</sub> // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – V. 651. – N. 1–2. – P. 5–14.

114. Jiménez, M. V., Bartolomé, M. I., Pérez-Torrente, J. J., Lahoz, F. J., Oro, L. A. Rhodium(I) Complexes with Hemilabile Phosphines: Rational Design for Efficient Oxidative Amination Catalysts // *ChemCatChem.* – 2012. – V. 4. – N. 9. – P. 1298–1310.

115. Burling, S., Field, L. D., Li, H. L., Messerle, B. A., Turner, P. Mononuclear rhodium(I) complexes with chelating N-heterocyclic carbene ligands - Catalytic activity for intramolecular hydroamination // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – N. 17. – P. 3179–3184.

116. Fedushkin, I. L., Yambulatov, D. S., Skatova, A. A., Baranov, E. V., Demeshko, S., Bogomyakov, A. S., Ovcharenko, V. I., Zueva, E. M. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 16. – P. 9825–9833.

117. Tao, W. J., Li, J. F., Peng, A. Q., Sun, X. L., Yang, X. H., Tang, Y. Water as an activator for palladium(II)-catalyzed olefin polymerization // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – N. 41. – P. 13956–13961.

118. Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Taylor, R. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals // *Dalton Trans.* – 1989. – N. 12. – P. S1-S83

119. Pitman, C. L., Finster, O. N. L., Miller, A. J. M. Cyclopentadiene-mediated hydride transfer from rhodium complexes // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – N. 58. – P. 9105–9108.

120. Meißner, A., Kçnig, A., Drexler, H. J., Thede, R., Baumann, W., Heller, D. New pentacoordinated rhodium species as unexpected products during the in Situ Generation of Dimeric Diphosphine-Rhodium Neutral Catalysts // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 45. – P. 14721–14728.

121. Robertsor, J. J., Kadziola, A., Krause, R. A., Larsen, S. Preparation and Characterization of Four- and Five-coordinate Rhodium(I) Complexes: Crystal Structures of

Chloro(2-(phenylazo)pyridine)(norbornadiene)rhodium(I), (2,2'-bipyridyl)(norbornadiene)rhodium(I) Chloride Hydrate, and Chloro(2,2'-bipyridyl) // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – N. 11. – P. 2097–2102.

122. Gushchin, A. L., Romashev, N. F., Shmakova, A. A., Abramov, P. A., Ryzhikov, M. R., Fomenko, I. S., Sokolov, M. N. Novel redox active rhodium(III) complex with bis(arylimino)acenaphthene ligand: synthesis, structure and electrochemical studies // *Mendeleev Commun.* – 2020. – V. 30. – N. 1. – P. 81–83.

123. Baker, A. T., Tikkanen, W. R., Kaska, W. C., Ford, P. C. Observation of both Bridging and Chelating Modes of the 2-(2-Pyridyl)-1, 8-naphthyridine Ligand (pynp) in a Single Dirhodium(II) Complex: X-ray Structure of  $[\text{Rh}_2(\text{pynp})_3\text{Cl}_2][\text{PF}_6]_2$  // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – N. 20. – P. 3254–3256.

124. Zenkina, O. V., Keske, E. C., Kochhar, G. S., Wang, R., Crudden, C. M. Heteroleptic rhodium NHC complexes with pyridine-derived ligands: Synthetic accessibility and reactivity towards oxygen // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 6. – P. 2282–2293.

125. De Pater, B. C., Frühauf, H. W., Vrieze, K., De Gelder, R., Baerends, E. J., McCormack, D., Lutz, M., Spek, A. L., Hartl, F. Strongly nucleophilic RhI centre in square-planar complexes with terdentate ( $\kappa^3$ ) 2,2':6',2''-terpyridine ligands: Crystallographic, electrochemical and density functional theoretical studies // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – N. 8. – P. 1675–1686.

126. Mark Bolinger, C., Nicole Story, B., Sullivan, P., Meyer, T. J. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by 2,2'-Bipyridine Complexes of Rhodium and Iridium // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – N. 25. – P. 4582–4587.

127. Paul, P., Tyagi, B., Bilakhiya, A. K., Bhadbhade, M. M., Suresh, E., Ramachandraiah, G. Synthesis and Characterization of Rhodium Complexes Containing 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine and Its Metal-Promoted Hydrolytic Products: Potential Uses of the New Complexes in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 22. – P. 5733–5742.

128. Lebedeva, O., Root, N., Kultin, D., Moiseeva, A., Kustov, L. Focus on Fuel Quality: Removal of Sulfur-, Nitrogen-, and Oxygen-Containing Aromatic Compounds by Extraction from Hydrocarbons into the Regenerable Ionic Liquid // *Energy and Fuels.* – 2015. – V. 29. – N. 8. – P. 5253–5258.

129. Collin, J. P., Sauvage, J. P. Electrochemical reduction of carbon dioxide mediated by molecular catalysts // *Coord. Chem. Rev.* – 1989. – V. 93. – N. 2. – P. 245–268.

130. Bolinger, C. M., Sullivan, B. P., Conrad, D., Gilbert, J. A., Story, N., Meyer, T. J. Electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> based on polypyridyl complexes of rhodium and ruthenium // *Chem. Commun.* – 1985. – N. 12. – P. 796–797.

131. Romashev, N. F., Mirzaeva, I. V., Bakaev, I. V., Komlyagina, V. I., Komarov, V. Y., Fomenko, I. S., Gushchin, A. L. Structure of a Binuclear Rhodium(I) Complex With the Acenaphthene- 1,2-Diimine Ligand // *J. Struct. Chem.* – 2022. – V. 63. – N. 2. – P. 242–251.
132. Geier, S. J., Chapman, E. E., McIsaac, D. I., Vogels, C. M., Decken, A., Westcott, S. A. Bulky rhodium diimine complexes for the catalyzed borylation of vinylarenes // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – V. 9. – N. 8. – P. 788–791.
133. Walz, L., Scheer, P. Structure of di- $\mu$ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 1991. – V. 47. – N. 3. – P. 640–641.
134. Hattori, T., Matsukawa, S., Kuwata, S., Ishii, Y., Hidai, M. Mono(sulfido)-bridged mixed-valence nitrosyl complex: protonation and oxidative addition of iodine across the Ir(II)-Ir(0) bond // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 3. – N. 4. – P. 510–511.
135. Seechurn, C. C. C. J., Sivakumar, V., Satoskar, D., Colacot, T. J. Iridium-catalyzed C-H borylation of heterocycles using an overlooked 1,10-phenanthroline ligand: Reinventing the catalytic activity by understanding the solvent-assisted neutral to cationic switch // *Organometallics.* – 2014. – V. 33. – N. 13. – P. 3514–3522.
136. Crotti, C., Farnetti, E., Filipuzzi, S., Stener, M., Zangrando, E., Moras, P. Evaluation of the donor ability of phenanthrolines in iridium complexes by means of synchrotron radiation photoemission spectroscopy and DFT calculations // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2006. – N. 1. – P. 133–142.
137. Emerson-King, J., Knighton, R. C., Gyton, M. R., Chaplin, A. B. Rotaxane synthesis exploiting the M(i)/M(III) redox couple // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 35. – P. 11645–11655.
138. Tiripicchio, A., Camellini, M. T., Neve, F., Ghedini, M. Heterobinuclear nitrosyl complexes. Part 2. Crystal structures of  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NO})\text{Ir}(\mu\text{-dppn})(\mu\text{-Cl})\text{PdCl}][\text{PF}_6]_2$  and  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Ir}(\mu\text{-NO})-(\mu\text{-dppn})\text{PdCl}]\text{PF}_6$  [dppn = 3,6-bis(2'-pyridyl)pyridazine] // *Dalton Trans.* – 1990. – N. 5. – P. 1651–1656.
139. Matsukawa, S., Kuwata, S., Hidai, M. Syntheses, structures, and reactivities of mono- and dinuclear iridium thiolato complexes containing nitrosyl ligands // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 4. – P. 791–798.
140. Ampßler, T., Monsch, G., Popp, J., Riggermann, T., Salvador, P., Schröder, D., Klüfers, P. Not Guilty on Every Count: The “Non-Innocent” Nitrosyl Ligand in the Framework of IUPAC’s Oxidation-State Formalism // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – N. 30. – P. 12381–12386.
141. Hasil, A., Beck, D., Schröder, D., Pillet, S., Wenger, E., Woike, T., Klüfers, P., Schaniel, D. Pas de Deux of an NO Couple: Synchronous Photoswitching from a Double-Linear

to a Double-Bent Ru(NO)<sub>2</sub> Core under Nitrosyl Charge Conservation // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – V. 61. – N. 42. – P. e202210671.

142. Popp, J., Klüfers, P. Bond Strength of a Diatomic Acceptor Ligand: A Reliable Measure of Its Antibond Occupation and Its Charge? // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2022. – V. 2022. – N. 32. – P. e202200374

143. Fuchigami, K., Rath, N. P., Mirica, L. M. Mononuclear Rhodium(II) and Iridium(II) Complexes Supported by Tetradentate Pyridinophane Ligands // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 16. – P. 9404–9408.

144. Hetterscheid, D. G. H., Klop, M., Kicken, R. J. N. A. M., Smits, J. M. M., Reijerse, E. J., De Bruin, B. Hydrogen-atom transfer in open-shell organometallic chemistry: The reactivity of Rh<sup>II</sup>(cod) and Ir<sup>III</sup>(cod) radicals // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – N. 12. – P. 3386–3405.

145. de Bruin, B., Peters, T. P. J., Thewissen, S., Blok, A. N. J., Wilting, J. B. M., de Gelder, R., Smits, J. M. M., Gal, A. W. Dioxygen Activation by a Mononuclear Ir<sup>II</sup>–Ethene Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 114. – N. 12. – P. 2239.

146. Pandey, K. K. Mononuclear d<sup>7</sup> complexes of platinum metals // *Coord. Chem. Rev.* – 1992. – V. 121. – P. 1–42.

147. Mason, R., Thomas, K. M., Empsall, H. D., Fletcher, S. R., Heys, P. N., Hyde, E. M., Jones, C. E., Shaw, B. L. Synthesis and structural characteristics of planar iridium(II) complexes // *Chem. Commun.* – 1974. – N. 15. – P. 612–614.

148. Malatesta, L., Angoletta, M., Caglio, G. Nitrosyl(triphenylphosphine)iridium Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1963. – V. 2. – N. 12. – P. 739–739.

149. Tezgerevska, T., Alley, K. G., Boskovic, C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 268. – P. 23–40.

150. Pierpont, C. G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 216–217. – P. 99–125.

151. Sato, O., Cui, A., Matsuda, R., Tao, J., Hayami, S. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. – N. 5. – P. 361–369.

152. Zolotukhin, A. A., Korshunova, A. A., Bubnov, M. P., Bogomyakov, A. S., Baranov, E. V., Cherkasov, V. K. Nickel(II) and Cobalt(III) bis(dioxolene) complexes with di(2-pyridyl)imine ligands: Synthesis and magnetic properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2020. – V. 512. – P. 119869

153. Zolotukhin, A. A., Bubnov, M. P., Skorodumova, N. A., Kocherova, T. N., Bogomyakov, A. S., Kozlova, E. A., Fukin, G. K., Cherkasov, V. K. Valence tautomerism in cobalt

complexes based on isopropyl- and cyclohexyl-substituted o-quinones // *Inorg. Chim. Acta.* – 2022. – V. 534. – P. 120811.

154. Mitsumi, M., Komatsu, Y., Hashimoto, M., Toriumi, K., Kitagawa, Y., Miyazaki, Y., Akutsu, H., Akashi, H. Large-Amplitude Thermal Vibration-Coupled Valence Tautomeric Transition Observed in a Conductive One-Dimensional Rhodium–Dioxolene Complex // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – N. 9. – P. 3074–3084.

155. Maity, S., Kundu, S., Bera, S., Weyhermüller, T., Ghosh, P. o-Iminobenzoquinone and o-Iminobenzosemiquinonate Anion Radical Complexes of Rhodium and Ruthenium // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 2016. – N. 22. – P. 3691–3697.

156. Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K., Bubnov, M. P., Abakumova, L. G., Zakharov, L. N., Fukin, G. K. New semiquinone-catecholate rhodium complex with 2,2'-dipyridyl // *Russ. Chem. Bull.* – 1999. – V. 48. – N. 9. – P. 1762–1766.

157. Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K., Nevodchikov, V. I., Bubnov, M. P. Preparation of iridium o-semiquinone complexes and a study of their reactions with n-donor ligands // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* – 1987. – V. 36. – N. 8. – P. 1725–1727.

158. Van Lenthe, E., Van Der Avoird, A., Wormer, P. E. S. Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108. – N. 12. – P. 4783–4796.

159. Autschbach, J., Pritchard, B. Calculation of molecular g-tensors using the zeroth-order regular approximation and density functional theory: Expectation value versus linear response approaches // *Theor. Chem. Acc.* – 2011. – V. 129. – N. 3–5. – P. 453–466.

160. Romashev, N. F., Abramov, P. A., Bakaev, I. V., Fomenko, I. S., Samsonenko, D. G., Novikov, A. S., Tong, K. K. H., Ahn, D., Dorovatovskii, P. V., Zubavichus, Y. V., Ryadun, A. A., Patutina, O. A., Sokolov, M. N., Babak, M. V., Gushchin, A. L. Heteroleptic Pd(II) and Pt(II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 4. – P. 2105–2118.

161. Smucker, B. W., Hudson, J. M., Omary, M. A., Dunbar, K. R. Structural, magnetic, and optoelectronic properties of (diimine)(dithiolato)platinum(II) and -palladium(II) complexes and their charge-transfer adducts with nitrile acceptors // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 15. – P. 4714–4723.

162. Canty, A. J., Jin, H., Skelton, B. W., White, A. H. Oxidation of Complexes by (O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub> and (ER)<sub>2</sub> (E = S, Se), Including Structures of Pd(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)(SePh)<sub>2</sub>(bpy) (bpy = 2,2'-Bipyridine) and MME<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub> (L<sub>2</sub>) (M = Pd, Pt; L<sub>2</sub> = bpy, 1,10-Phenanthroline) and C···O and C···E Bond Formation at Palladium(IV) // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 16. – P. 3975–3981.

163. Yzambart, G., Fabre, B., Roisnel, T., Dorcet, V., Ababou-Girard, S., Meriadec, C., Lorcy, D. Assembly of platinum diimine dithiolate complexes onto hydrogen-terminated silicon surfaces // *Organometallics*. – 2014. – V. 33. – N. 18. – P. 4766–4776.

164. Geary, E. A. M., Yellowlees, L. J., Jack, L. A., Oswald, I. D. H., Parsons, S., Hirata, N., Durrant, J. R., Robertson, N. Synthesis, structure, and properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] dyes with 3,3', 4,4', and 5,5'-disubstituted bipyridyl: Applications in dye-sensitized solar cells // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 2. – P. 242–250.

165. Ivanov, D. M., Kirina, Y. V., Novikov, A. S., Starova, G. L., Kukushkin, V. Y. Efficient  $\pi$ -stacking with benzene provides 2D assembly of trans-[PtCl<sub>2</sub>(p-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN)<sub>2</sub>] // *J. Mol. Struct.* – 2016. – V. 1104. – P. 19–23.

166. Rozhkov, A. V., Krykova, M. A., Ivanov, D. M., Novikov, A. S., Sinelshchikova, A. A., Volostnykh, M. V., Kononov, M. A., Grigoriev, M. S., Gorbunova, Y. G., Kukushkin, V. Y. Reverse Arene Sandwich Structures Based upon  $\pi$ -Hole...[M<sup>II</sup>] (d<sup>8</sup> M=Pt, Pd) Interactions, where Positively Charged Metal Centers Play the Role of a Nucleophile // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – N. 13. – P. 4164–4168.

167. A. Katkova, S., S. Mikherdov, A., A. Kinzhalov, M., S. Novikov, A., A. Zolotarev, A., Boyarskiy, V. P., Kukushkin, V. Y. (Isocyano Group  $\pi$ -Hole)...[d<sub>22</sub>-M<sup>II</sup>] Interactions of (Isocyanide)[M<sup>II</sup>] Complexes, in which Positively Charged Metal Centers (d<sup>8</sup>-M=Pt, Pd) Act as Nucleophiles // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 36. – P. 8590–8598.

168. Van Asselt, R., Elsevier, C. J., Amatore, C., Jutand, A. Divalent palladium and platinum complexes containing rigid bidentate nitrogen ligands and electrochemistry of the palladium complexes // *Organometallics*. – 1997. – V. 16. – N. 3. – P. 317–328.

169. Hissler, M., McGarrah, J. E., Connick, W. B., Geiger, D. K., Cummings, S. D., Eisenberg, R. Platinum diimine complexes: Towards a molecular photochemical device // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 208. – N. 1. – P. 115–137.

170. Hall, M. D., Telma, K. A., Chang, K. E., Lee, T. D., Madigan, J. P., Lloyd, J. R., Goldlust, I. S., Hoeschele, J. D., Gottesman, M. M. Say no to DMSO: Dimethylsulfoxide inactivates cisplatin, carboplatin, and other platinum complexes // *Cancer Res.* – 2014. – V. 74. – N. 14. – P. 3913–3922.

171. Babak, M. V., Pfaffeneder-Kmen, M., Meier-Menches, S. M., Legina, M. S., Theiner, S., Licon, C., Orvain, C., Hejl, M., Hanif, M., Jakupec, M. A., Keppler, B. K., Gaiddon, C., Hartinger, C. G. Rollover Cyclometalated Bipyridine Platinum Complexes as Potent Anticancer Agents: Impact of the Ancillary Ligands on the Mode of Action // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 5. – P. 2851–2864.

172. Zucca, A., Petretto, G. L., Stoccoro, S., Cinellu, M. A., Manassero, M., Manassero,

C., Minghetti, G. Cyclometalation of 2,2-bipyridine. mono- and dinuclear C,N platinum(II) derivatives // *Organometallics*. – 2009. – V. 28. – N. 7. – P. 2150–2159.

173. Diao, T., White, P., Guzei, I., Stahl, S. S. Characterization of DMSO coordination to palladium(II) in solution and insights into the aerobic oxidation catalyst, Pd(DMSO)<sub>2</sub>(TFA)<sub>2</sub> // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 21. – P. 11898–11909.

174. Nagy, E. M., Pettenuzzo, A., Boscutti, G., Marchiò, L., Dalla Via, L., Fregona, D. Ruthenium(II/III)-based compounds with encouraging antiproliferative activity against non-small-cell lung cancer // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 45. – P. 14464–14472.

175. Quintal, S., Pires Da Silva, M. J., Martins, S. R. M., Sales, R., Félix, V., Drew, M. G. B., Meireles, M., Mourato, A. C., Nunes, C. D., Saraiva, M. S., Machuqueiro, M., Calhorda, M. J. Molybdenum(II) complexes with: P-substituted BIAN ligands: Synthesis, characterization, biological activity and computational study // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 23. – P. 8449–8463.

176. Shridhar, P., Purushothaman, S., Ganeshpandian, M. Organometallic Anticancer Compounds: Novel Half-Sandwich Ru(II)- and Co(II)-Arene Complexes, Their Cytotoxicity, and Apoptosis-Inducing Activity in Liver Cancer Cells // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2020. – V. 90. – N. 11. – P. 2170–2175.

177. Elding, L. I. Palladium(II) halide complexes, II. Acid hydrolyses and halide anations of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1972. – V. 6. – P. 683–688.

178. Melounková, L., Machálková, A., Havelek, R., Honzíček, J., Řezáčová, M., Císařová, I., Peterová, E., Vinklárek, J. Vanadocene complexes bearing N,N'-chelating ligands: Synthesis, structures and in vitro cytotoxic studies on the A549 lung adenocarcinoma cell line // *J. Inorg. Biochem.* – 2019. – V. 195. – P. 182–193.

179. Farooq, M., Taha, N. A., Butorac, R. R., Evans, D. A., Elzatahry, A. A., Wadaan, M. A. M., Cowley, A. H. BIAN N-heterocyclic gold carbene complexes induced cytotoxicity in human cancer cells via upregulating oxidative stress // *Asian Pacific J. Cancer Prev.* – 2015. – V. 16. – N. 16. – P. 7003–7006.

180. El-Ayaan, U., Abdel-Aziz, A. A. M., Al-Shihry, S. Solvatochromism, DNA binding, antitumor activity and molecular modeling study of mixed-ligand copper(II) complexes containing the bulky ligand: Bis[N-(p-tolyl)imino]acenaphthene // *Eur. J. Med. Chem.* – 2007. – V. 42. – N. 11–12. – P. 1325–1333.

181. Reczek, C. R., Chandel, N. S. The two faces of reactive oxygen species in cancer // *Annu. Rev. Cancer Biol.* – 2017. – V. 1. – P. 79–98.

182. Sîrbu, A., Palamarciuc, O., Babak, M. V., Lim, J. M., Ohui, K., Enyedy, E. A., Shova,

S., Darvasiová, D., Rapta, P., Ang, W. H., Arion, V. B. Copper(II) thiosemicarbazone complexes induce marked ROS accumulation and promote nrf2-mediated antioxidant response in highly resistant breast cancer cells // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 12. – P. 3833–3847.

183. Canovese, L., Visentin, F., Chessa, G., Uguagliati, P., Levi, C., Dolmella, A. Attack of substituted alkynes on olefin palladium(0) derivatives of pyridylthioethers. The first kinetic study on the mechanism of formation of palladacyclopentadiene complexes // *Organometallics.* – 2005. – V. 24. – N. 23. – P. 5537–5548.

184. Romashev, N. F., Bakaev, I. V., Komlyagina, V. I., Sokolov, M. N., Gushchin, A. L. Synthesis and Structure of Palladacyclopentadienyl Complex With Acenaphthene-1,2-Diimine Ligand // *J. Struct. Chem.* – 2022. – V. 63. – N. 8. – P. 1304–1312.

185. Canovese, L., Santo, C., Scattolin, T., Visentin, F., Bertolasi, V. Synthesis and characterization of palladacyclopentadiene complexes with N-heterocyclic carbene ligands // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 794. – P. 288–300.

186. Sánchez, G., Vives, J., Serrano, J. L., Pérez, J., López, G. New palladacyclopentadiene complexes containing an N,P-donor setting. Crystal structure of  $[\text{Pd}\{\text{C}_4(\text{COOMe})_4\}(\text{o-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-CH=NiPr})]$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – V. 328. – N. 1. – P. 74–80.

187. Serrano, J. L., Fairlamb, I. J. S., Sánchez, G., García, L., Pérez, J., Vives, J., López, G., Crawforth, C. M., Taylor, R. J. K. Palladacyclopentadiene complexes with mono- and didentate imidato ligands: Synthesis, hemilabile behaviour and catalytic application in the stille reaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – N. 13. – P. 2706–2715.

188. Fukuzumi, K., Nishii, Y., Miura, M. Palladium-Catalyzed Synthesis of Heteroarene-Fused Cyclooctatetraenes through Dehydrogenative Cyclodimerization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – V. 129. – N. 41. – P. 12920–12924.

189. Sánchez, G., Vives, J., López, G., Serrano, J. L., García, L., Perez, J. Exploring the reactivity towards acidic protic ligands of the Di- $\mu$ -hydroxo complex  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2\{\text{C}_4(\text{COOMe})_4\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ : A convenient precursor in the preparation of new palladacyclopentadiene complexes // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – N. 12. – P. 2360–2367.

190. Yamamoto, Y., Nagata, A., Nagata, H., Ando, Y., Arikawa, Y., Tatsumi, K., Itoh, K. Palladium(0)-catalyzed intramolecular [2+2+2] alkyne cyclootrimerizations with electron-deficient diynes and triynes // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – N. 11. – P. 2469–2483.

191. Wagner, H. K., Ansmann, N., Gentner, T., Wadepohl, H., Ballmann, J. The Multifaceted Palladium Chemistry of 2,2'-Diphosphenotolanes // *Organometallics.* – 2021. – V. 40. – N. 6. – P. 804–812.