

Обзоры

УДК 544.47:546.74:546.98:547.15:547.78

N*-Гетероциклические карбеновые комплексы никеля и палладия: синтез и каталитическое применение в реакциях сочетания

З. Н. Гафуров,^{а,б} А. О. Кантюков,^б А. А. Кагилев,^б А. А. Балабаев,^б О. Г. Синяшин,^а Д. Г. Яхваров^{а,б*}

^аИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
Российская Федерация, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8.
Факс: (843) 273 2253. E-mail: yakhvar@iopc.ru

^бКазанский федеральный университет,
Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

N-Гетероциклические карбены широко используются в качестве лигандов металлокомплексных катализаторов на основе комплексов переходных металлов. По сравнению с комплексами переходных металлов на основе фосфиновых и азотсодержащих лигандов эти соединения проявляют намного более высокую каталитическую активность в процессах превращения органических соединений, особенно в реакциях образования связей углерод—углерод и элемент—углерод. Палладиевые комплексы на основе *N*-гетероциклических карбенов хорошо известны своей высокой каталитической активностью в процессах сочетания. В то же время никель является гораздо более дешевым металлом и перспективной альтернативой палладию, в связи с чем он привлекает все большее внимание исследователей. В настоящем обзоре рассмотрены новые разработки в области получения комплексов никеля и палладия с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами и их применение в катализе в реакциях кросс-сочетания органических галогенидов с различными органическими, элементоорганическими и металлоорганическими субстратами.

Ключевые слова: *N*-гетероциклические карбены, комплексы никеля и палладия, гомогенный катализ, реакции сочетания.

Введение

N-Гетероциклические карбены (ННС) во многом похожи на обогащенные электронами фосфины (PR₃). Эти карбены обладают низкой токсичностью и сильно выраженными σ-донорными свойствами,

которые могут быть легко «настроены» варьированием заместителей при атоме азота, а также проявляют заметные электронные и стерические эффекты. Благодаря этим уникальным свойствам ННС являются незаменимыми лигандами в координационной химии и гомогенном катализе с участием комплексов переходных металлов. Комплексы переходных металлов, содержащие ННС, приобретают все большее значение в области химии материалов, в медицине и,

* Посвящается академику Российской академии наук Г. А. Абакумову в связи с его 80-летием.

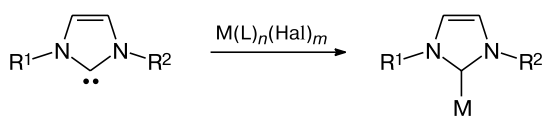
особенно, в катализе^{1–3}. Наиболее интенсивно изучаемые каталитические процессы с участием ННС-комплексов палладия представляют собой реакции образования связей углерод—углерод и элемент—углерод. Отметим, что в настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к никелю, как более дешевому и перспективному аналогу палладия. Так, недавно было показано, что некоторые комплексы никеля проявляют высокую каталитическую активность в широком диапазоне реакций, например, в реакциях сочетания Сузуки—Мияуры^{4–8}, Кумада—Корриу^{9,10}, Негиши¹¹ и др.

В настоящем обзоре обобщены примеры получения комплексов палладия и никеля, содержащих *N*-гетероциклические карбеновые лиганды, и проведено краткое сравнение их каталитических свойств в различных реакциях кросс- и гомо-сочетания, протекающих в условиях гомогенного катализа.

1. Получение комплексов палладия и никеля с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами

Известно большое количество методов синтеза *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия и никеля^{12,13}. Одним из основных методов получения комплексов никеля и палладия, содержащих *N*-гетероциклические карбеновые лиганды, является нуклеофильная реакция свободных карбенов с соответствующими предшественниками (прекурсорами) металлов (схема 1)^{14–18}. Однако для образования свободного карбена в качестве интермедиата зачастую требуется сильное основание (например, *трет*-бутилат калия (Bu^tOK)). Образующийся свободный карбен неустойчив.

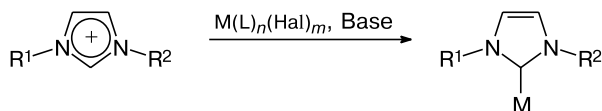
Схема 1



R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент, $\text{M}(\text{L})_n(\text{Hal})_m$ — прекурсор металла М, содержащий лиганд L и галоген Hal.

Другим распространенным методом синтеза является реакция *in situ* депротонирования соли имидазолия с прекурсором соответствующего металла в присутствии основания (K_2CO_3 , NEt_3 и др.) (схема 2)^{19–21}.

Схема 2

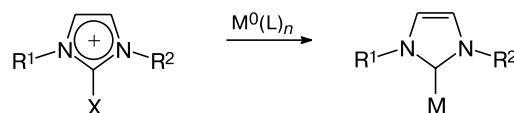


Base — основание.

R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент, $\text{M}(\text{L})_n(\text{Hal})_m$ — прекурсор металла М, содержащий лиганд L и галоген Hal.

Для синтеза карбеновых комплексов используют также реакцию окислительного присоединения соли имидазолия, содержащей в качестве заместителя H, Cl или I, к соответствующим комплексам металлов в низких степенях окисления (схема 3)^{22–26}. К недостатку данного метода можно отнести высокую чувствительность к влаге комплексов никеля(0) и палладия(0).

Схема 3

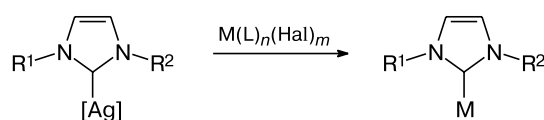


$\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{I}$

R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент, $\text{M}^0(\text{L})_n$ — соответствующий прекурсор металла М, содержащий лиганд L.

По сравнению с описанными способами перенос *N*-гетероциклического карбенового лиганда с одного металлического центра на другой (реакция переметаллирования) представляет собой интересный в практическом отношении подход, который удобно использовать для широкого круга солей имидазолия, содержащих различные заместители при атоме азота (схема 4)²⁷. Так, например, комплекс серебра(I), содержащий *N*-гетероциклический карбеновый лиганд, является наиболее часто используемым реагентом для переноса лиганда. Данным методом было получено большое количество ННС-комплексов никеля и палладия^{28–31}. Однако подобные комплексы серебра(I) чувствительны к свету и зачастую подвергаются разложению³².

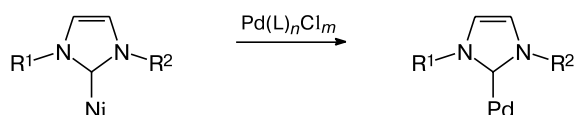
Схема 4



R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент, $\text{M}(\text{L})_n(\text{Hal})_m$ — прекурсор металла М, содержащий лиганд L и галоген Hal.

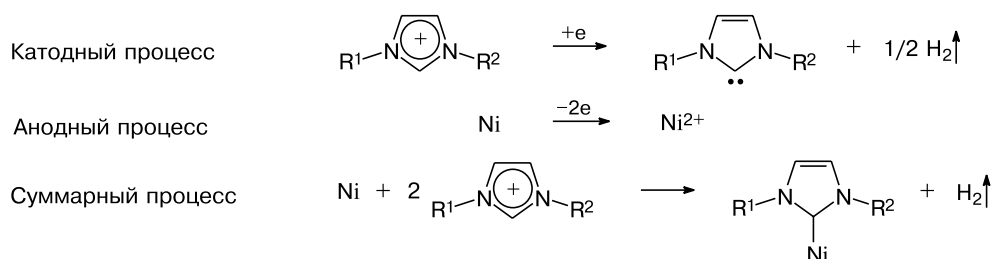
К методу получения *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия можно также отнести реакцию переметаллирования с использованием комплексов никеля в качестве исходных реагентов (схема 5)³³.

Схема 5



R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент, $\text{Pd}(\text{L})_n(\text{Hal})_m$ — прекурсор палладия, содержащий лиганд L.

Схема 6



R^1 и R^2 — алкильный или арильный фрагмент.

Другие доступные методы получения подобных комплексов никеля включают электролиз раствора соли имидазолия в присутствии растворимого металлического анода (схема 6)³⁴. Преимуществами электрохимического метода являются протекание синтеза при комнатной температуре и использование обычной металлической пластины в качестве прекурсора металла вместо комплексов никеля. Кроме того, электролиз протекает значительно быстрее (в среднем 2 ч), чем классические химические реакции. В качестве растворителя обычно применяют ацетонитрил, а растворенная в нем соль имидазолия выполняет роль как источника *N*-гетероциклического карбена, так и фонового электролита. В качестве побочного процесса иногда наблюдается выделение водорода.

Описанные выше методы были использованы для получения широкого круга комплексов никеля и палладия, содержащих *N*-гетероциклические карбеновые лиганды. Свойства полученных соединений карбенового типа изменяются в очень широких пределах. Так, валентность металлического центра принимает значение от 0 до +2. Эти соединения могут представлять собой как ионный, так и нейтральный комплекс, природа используемых лигандов варьируется от моно-, бис- и трис- до тетракис- и хелатных соединений. Наконец, эти комплексы содержат различное количество *N*-гетероциклических карбеновых лигандов и металлических центров (моно-, ди- и полиядерные комплексы) и др. Разнообразные комплексные соединения никеля и палладия достаточно подробно рассмотрены в обзорах^{12,13}.

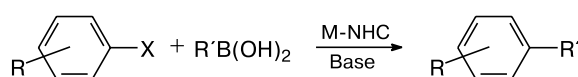
2. Применение комплексов никеля и палладия с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами в гомогенном катализе

Использование комплексов металлов, содержащих NHC ($M-NHC$), в гомогенном катализе довольно хорошо изучено. Основными каталитическими процессами являются реакции гидросилилирования^{12,35}, окисления и восстановления^{12,36}, реакции олигомеризации и полимеризации ненасыщенных соединений^{12,36} и ряд других. В настоящем обзоре мы рассмотрим лишь некоторые процессы, такие как реакции сочетания различных органических субстра-

тов, приводящие к образованию связей углерод—углерод и углерод—элемент.

Реакция Сузуки—Мияуры. Одним из наиболее распространенных применений *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля и палладия в катализе является реакция Сузуки—Мияуры (схема 7). Данная реакция кросс-сочетания борорганических соединений привлекает к себе особое внимание, поскольку многие борорганические реагенты являются коммерчески доступными, влаго- и воздухоустойчивыми^{37–39}. В реакцию могут вступать соединения с различными функциональными группами. Высокой активностью в данном процессе обладают арил-иодиды и арилбромиды, а также активированные арилхлориды при их сочетании с ариlbороновыми кислотами в присутствии основания. Кроме того, описано¹² использование в реакции Сузуки—Мияуры арилфторидов при катализе карбеновыми комплексами никеля. В результате этой реакции образуются диарилы.

Схема 7



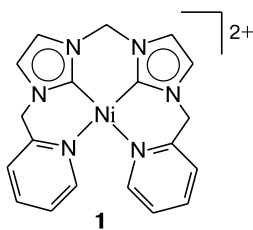
$X = F, Br, Cl, I$; $M = Ni, Pd$

Base — основание.

Классическими катализаторами реакции Сузуки—Мияуры являются комплексы палладия, в том числе и содержащие *N*-гетероциклические карбеновые лиганды^{40–50}. Первый пример использования карбенового комплекса никеля описан в 1999 г.⁴ С тех пор ряд комплексов никеля с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами, способных катализировать данный процесс, довольно расширился^{5,7,31,51–55}.

Универсальным катализатором реакции кросс-сочетания Сузуки—Мияуры, способным вовлекать во взаимодействие как арилбромиды, так и арилхлориды и арилиодиды, является дикатионный комплекс **1**.⁸

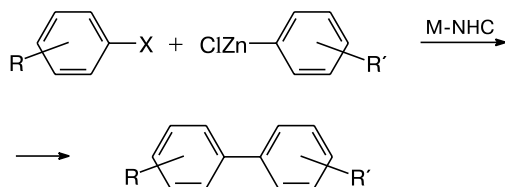
В литературе также описано проведение данной реакции сочетания с использованием палладиевых катализаторов, образованных органоселеновыми хе-



латными лигандами⁵⁶ и палладиевыми наночастицами⁵⁷, т.е. целевые процессы можно проводить в отсутствие фосфиновых и карбеновых лигандов.

Реакция Негиши. Другим примером образования новой связи углерод—углерод является реакция кросс-сочетания Негиши между цинкорганическими (реже алюминийорганическими и цирконийорганическими) соединениями и ароматическими галогенидами, содержащими различные функциональные группы (схема 8). К сожалению в литературе можно найти лишь немногочисленные данные о каталитической активности никелевых и палладиевых карбеновых комплексов в реакции Негиши. Так, до 2005 г. можно встретить лишь два упоминания о комплексах палладия, катализирующих данный процесс^{58,59}. Однако за последнее десятилетие интерес к данной реакции, катализируемой *N*-гетероциклическими карбеновыми комплексами никеля^{11,15} и палладия^{60,61}, значительно возрос.

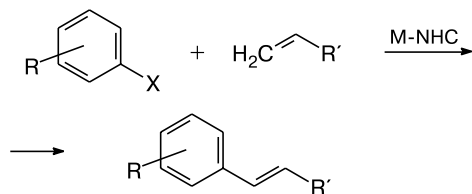
Схема 8



X = Br, Cl, I
M = Ni, Pd

Реакция Хека. Установлено, что комплексы палладия и никеля способны также катализировать реакцию Хека — кросс-сочетание активированных олефинов с арилгалогенидами (схема 9).

Схема 9

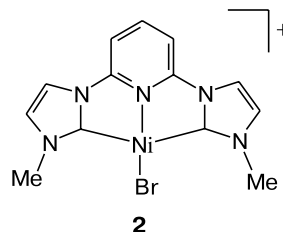


X = Cl, Br, I
M = Ni, Pd

В подавляющем большинстве работ, описывающих данную реакцию, были использованы комплексы палладия^{62–71}, хотя приведено несколько приме-

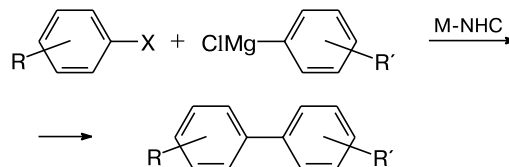
ров использования и никелевых производных^{31,72,73}. Однако протекание реакции Хека в присутствии комплексов никеля менее изучено.

Наибольшую каталитическую активность в данной реакции проявил комплекс **2**.³¹ Этот комплекс способен вовлекать во взаимодействие как арилхлориды, так и арилиодиды и арилбромиды в количестве лишь 5 мол.% при использовании в качестве оснований Na_2CO_3 и Bu_4NI .



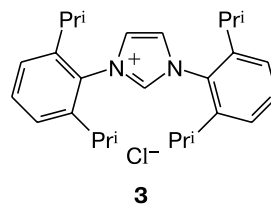
Реакция Кумады—Такао—Корриу. Описана катализируемая никелем и палладием реакция Кумады—Такао—Корриу, которая интересна тем, что в каталитическое сочетание можно вводить реактивы Гриньяра и арилгалогениды, а также некоторые другие субстраты (схема 10). Хотя реактивы Гриньяра и являются влаго- и воздухочувствительными, большинство металлоорганических производных (соединения бора, цинка, олова, никеля и др.) были получены исходя из соответствующих магнийорганических соединений.

Схема 10



X = F, Cl, Br, I, OMe
M = Ni, Pd

Первый пример этой реакции, катализируемой *N*-гетероциклическим карбеновым комплексом палладия, был описан в 1999 г.⁷⁴ Катализатор получали *in situ* из комплекса нульвалентного палладия $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba — дибензилиденацетон) и 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илдена (**3**). Данная система показала хорошие результаты в реакции Кумады и уже в 2000 и 2001 гг. было найдено, что эту реакцию могут катализировать комплексы никеля, содержащие в том числе и ли-



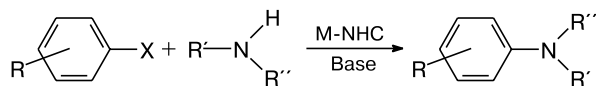
ганд (3), причем комплексы никеля не уступали по каталитической активности комплексам палладия^{75,76}.

В дальнейшем круг каталитических систем для данного процесса был расширен, и высокую активность в этих системах показали комплексы как палладия^{77–79}, так и никеля^{15,80–89}.

Другие реакции сочетания. Другие реакции образования связей углерод—углерод основаны на кросс-сочетаниях арилбромидов и арилхлоридов с титанорганическими⁸⁹ и марганецорганическими⁹⁰ реагентами в присутствии лиганда 3 в качестве прекурсора *N*-гетероциклического карбена. Кроме того, описаны α -арилирование кетонов⁹¹ и гомо-сочетание ароматических бромидов (реакция Ульмана)^{92,93} в условиях катализа комплексами никеля(II), содержащими *N*-гетероциклические карбены в качестве лигандов.

К реакциям сочетания, катализируемым палладиевыми и никелевыми *N*-гетероциклическими карбеновыми комплексами, можно отнести и некоторые реакции, протекающие с образованием связи элемент—углерод (где элемент — азот, сера и некоторые другие). Примером такой реакции является реакция аминирования Бухвальда—Хартвига — кросс-сочетание арилгалогенидов с аминами в присутствии сильного основания (схема 11).

Схема 11



X = Cl, Br; M = Ni, Pd

Base — основание.

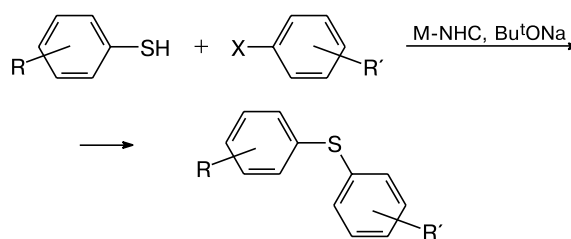
Классическими катализаторами этой реакции являются комплексы палладия, в том числе и содержащие *N*-гетероциклический карбеновый лиганд⁹⁴. В эту реакцию могут вовлекаться как первичные и вторичные амины, так и амиды, NH-имины и даже аммиак⁹⁵. До сих пор это единственная реакция кросс-сочетания, катализируемая карбеновым комплексом палладия, для которой проведено исследование каталитического цикла с использованием как экспериментальных, так и расчетных данных^{96–98}.

Кроме карбеновых комплексов палладия, катализирующих данную реакцию^{99–103}, в этом процессе хорошо изучено поведение карбеновых комплексов никеля. Так, было описано взаимодействие ароматических хлоридов с различными аминами и в присутствии генерированных *in situ* комплексов никеля(0) с 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-иумом (SIPr)^{104,105} в качестве катализатора. Кросс-сочетание ароматических хлоридов со вторичными циклическими и с ациклическими аминами, а также первичными и вторичными анилинами протекает с хорошими выходами при использовании SIPr в качестве источника *N*-гетероциклического карбена и частиц никеля(0), генерирован-

ных из [Ni(acac)₂] (acac — ацетилацетонат) под действием NaH и Bu^tOH. В дальнейших работах круг никелевых комплексов, содержащих *N*-гетероциклические карбеновые лиганды и способных катализировать данный процесс, удалось расширить^{36,106–112}.

Примером образования связи сера—углерод может служить реакция кросс-сочетания ароматических тиолов с ароматическими галогенидами (или алкинами)¹¹³ (схема 12), приводящая к образованию ароматических сульфидов, важных полупродуктов в фармацевтике и биологии^{114,115}.

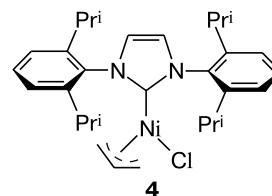
Схема 12



X = Cl, Br

M = Ni, Pd

В данном процессе высокую активность проявил π -аллильный комплекс 4.¹¹⁶ Известны и некоторые другие комплексы, способные катализировать эту реакцию^{117,118}.



Другие примеры применения *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля и палладия можно найти в обзорах^{2,37,119,120}.

В работе¹²¹ описано получение карбенового комплекса кадмия, содержащего бис-*O*-семихиноновый лиганд. Известно, что соединения на основе редокс-активных семихинонов обладают уникальной способностью к обратимому окислению или восстановлению в координационной сфере металла^{122–124}. В этом случае лиганд служит «электронным хранилищем», что позволяет изменять электронную структуру комплексов металлов в широких пределах.

Заключение

В литературе описаны многочисленные реакции образования связей углерод—углерод и элемент—углерод, катализируемые комплексами никеля и палладия, содержащими *N*-гетероциклические карбеновые лиганды. В этих реакциях участвуют стабильные, стерически загруженные предварительно синтезированные комплексы, а также генерированные *in situ* активные формы катализаторов. В последнее

десятилетие наблюдается рост интереса к использованию данных систем.

Наряду с комплексами палладия, традиционно используемыми в реакциях кросс-сочетания, активными катализаторами этих процессов зарекомендовали себя комплексы никеля. В настоящее время актуальным вопросом крупномасштабного промышленного применения катализаторов является удешевление процесса их получения и стабилизации. Особое внимание уделяется каталитически активным соединениям, способным выдерживать большое количество каталитических циклов, а также комплексам никеля, которые могут служить недорогими прекурсорами для получения каталитически активного комплекса. Можно также отметить возрастающую тенденцию использования электрохимических методов синтеза данных катализаторов.

Список литературы

1. L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1903.
2. S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612.
3. M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3677.
4. D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics*, 1999, **18**, 1596.
5. K. Inamoto, J. Kuroda, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Synthesis*, 2007, 2853.
6. C. C. Lee, W. C. Ke, K. T. Chan, C. L. Lai, C. H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 582.
7. Z. X. Xi, X. M. Zhang, W. Z. Chen, S. Z. Fu, D. Q. Wang, *Organometallics*, 2007, **26**, 6636.
8. P. L. Chiu, C. L. Lai, C. F. Chang, C. H. Hu, H. M. Lee, *Organometallics*, 2005, **24**, 6169.
9. J. Wolf, A. Labande, J. C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 433.
10. S. K. Schneider, C. F. Rentzsch, A. Krueger, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **265**, 50.
11. Z. X. Xi, Y. B. Zhou, W. Z. Chen, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8497.
12. A. P. Prakasham, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **431**, 61.
13. S. Gu, C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *Curr. Org. Chem.*, 2011, **15**, 3291.
14. A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. M. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530.
15. C. Zhang, Z.-X. Wang, *Organometallics*, 2009, **28**, 6507.
16. Y. Kong, M. Cheng, H. Ren, S. Xu, H. Song, M. Yang, B. Liu, B. Wang, *Organometallics*, 2011, **30**, 1677.
17. K. Zhing, M. Conda-Sheridan, S. R. Cooke, J. Louie, *Organometallics*, 2011, **30**, 2546.
18. C. A. Laskowski, A. J. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 771.
19. C.-Y. Liao, K.-T. Chan, J.-Y. Zeng, C.-H. Hu, C.-Y. Tu, H. M. Lee, *Organometallics*, 2007, **26**, 1692.
20. F. J.-B. dit Dominique, H. Gornitzka, C. Hemmert, *Organometallics*, 2010, **29**, 2868.
21. A. V. Astakhov, O. V. Khazipov, E. S. Degtyareva, V. N. Khrustalev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Organometallics*, 2015, **34**, 5759.
22. T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics*, 2009, **28**, 2830.
23. D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8317.
24. A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics*, 2003, **22**, 907.
25. D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1833.
26. A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16400.
27. H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, 1998, **17**, 972.
28. S. Wang, F. Ren, Y. Qiu, M. Luo, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **788**, 27.
29. Y.-H. Chang, Z.-Y. Liu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 489.
30. P. V. Simpson, B. W. Skelton, D. H. Brown, M. V. Baker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 1937.
31. Y. Zhou, Z. Xi, W. Chen, *Organometallics*, 2008, **27**, 5911.
32. D. Baskakov, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, *Organometallics*, 2007, **26**, 626.
33. B. Liu, X. Liu, Ch. Chen, C. Chen, W. Chen, *Organometallics*, 2012, **31**, 282.
34. B. Liu, Y. Zhang, D. Xu, W. Chen, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2883.
35. M. R. Chaulagain, G. M. Mahandru, J. Montgomery, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 7560.
36. R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-Gonzalez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, 2005, **24**, 3442.
37. M. A. Selepe, F. R. V. Heerden, *Molecules*, 2013, **18**, 4739.
38. S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 9633.
39. S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4544.
40. S. S. Gujral, S. Khatri, P. Riyal, V. Gahlot, *Indo Global. J. Pharm. Sci.*, 2012, **2**, 351.
41. D. Astruc, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399**, 1811.
42. X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 9047.
43. F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 3047.
44. R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1461.
45. F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis*, 2004, **15**, 2419.
46. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457.
47. C. Valente, S. Calimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 3314.
48. G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5151.
49. N. Muthukumar, P. Govindan, R. Rangasamy, V. Periasamy, M. J. Grzegorz, L. Wolfgang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **397**, 56.
50. L. Luconi, Z. N. Gafurov, A. Rossin, G. Tuci, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, G. Giambastiani, *Inorg. Chim. Acta*, 2017; DOI: 10.1016/j.ica.2017.03.026.
51. F. S. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5270.
52. K. Inamoto, J.-I. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 389.
53. K. Inamoto, J.-I. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto, *Organometallics*, 2006, **25**, 3095.
54. T. Tu, H. Mao, C. Herbert, M. Xu, K. H. Dötz, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7796.
55. M. Xu, X. Li, Z. Sun, T. Tu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 11539.
56. A. S. Sigeev, A. S. Peregodov, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **357**, 417.
57. A. N. Kashin, O. G. Ganina, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 2113.
58. S. Iyer, A. Jayanthi, *Synlett*, 2003, 1125.
59. J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12527.
60. N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 3805.

61. I. D. Hills, M. R. Netherton, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **115**, 5927.
62. X. M. Zhang, Z. X. Xi, A. L. Liu, W. Z. Chen, *Organometallics*, 2008, **27**, 4401.
63. X. M. Zhang, A. L. Liu, W. Z. Chen, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 3849.
64. J. S. Ye, W. Z. Chen, D. Q. Wang, *Dalton Trans.*, 2008, 4015.
65. D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, 2000, **19**, 741.
66. S. Grundemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2001, **20**, 5485.
67. E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 201.
68. J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2002, **21**, 700.
69. M. Yus, I. M. Pastor, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 94.
70. A.-L. Lee, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, 2009, **105**, 421.
71. A. V. Astakhov, O. V. Khazipov, A. Yu. Chernenko, D. V. Pasyukov, A. S. Kashin, E. G. Gordeev, V. N. Khrustalev, V. M. Chernyshev, V. P. Ananikov, *Organometallics*, 2017, **36**, 1981.
72. K. Inamoto, J. Kuroda, T. Danjo, T. Sakamoto, *Synlett*, 2005, 1624.
73. T. A. P. Paulose, S. C. Wu, J. A. Olson, T. Chau, N. Theaker, M. Hassler, J. W. Quail, S. R. Foley, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 251.
74. J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9889.
75. V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstottmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 1602.
76. V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstottmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3387.
77. A. C. Frisch, F. Rataboul, A. Zapf, M. Beller, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 403.
78. M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 150.
79. A. C. Frisch, A. Zapf, O. Briel, B. Kayser, N. Shaikh, M. Beller, *J. Mol. Catal.*, 2004, **214**, 231.
80. C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 2012, **696**, 4166.
81. K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics*, 2006, **25**, 3422.
82. S. J. Gu, W. Z. Chen, *Organometallics*, 2009, **28**, 909.
83. A. L. Liu, X. M. Zhang, W. Z. Chen, *Organometallics*, 2009, **28**, 4868.
84. C. B. Kim, H. Jo, B. K. Ahn, C. K. Kim, K. Park, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 9566.
85. H. V. Huynh, R. Jothibasu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1926.
86. J. Berding, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Organometallics*, 2009, **28**, 1845.
87. J. Berding, T. F. van Dijkman, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Dalton Trans.*, 2009, 6948.
88. S. Miyazaki, Y. Koga, T. Matsumoto, K. Matsubara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1932.
89. G. Manolikakes, N. Dastbaravardeh, P. Knochel, *Synlett*, 2007, 2077.
90. A. Leleu, Y. Fort, R. Schneider, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 1086.
91. K. Matsubara, K. Ueno, Y. Koga, K. J. Hara, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 5069.
92. H. V. Huynh, L. R. Wong, P. S. Ng, *Organometallics*, 2008, **27**, 2231.
93. T. Zell, P. Fischer, D. Schmidt, U. Radius, *Organometallics*, 2012, **31**, 5065.
94. L. Jiang, S. L. Buchwald, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Eds A. de Meijere, F. Diederich, 2nd ed., 2004, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p. 699.
95. Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10028.
96. J. C. Green, B. J. Herbert, R. Lonsdale, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 6054.
97. S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. Leonard, A. K. De K. Lewis, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, *Organometallics*, 2002, **21**, 4318.
98. A. K. de K. Lewis, S. Caddick, F. G. N. Cloke, N. C. Billingham, P. B. Hitchcock, J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10066.
99. M. S. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2229.
100. M. S. Viciu, R. A. Kelly III, E. D. Stevens, F. Naud, M. Studer, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1479.
101. N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4101.
102. M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernandez, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, 2002, **21**, 5470.
103. O. Navarro, N. Marion, N. M. Scott, J. Gonzalez, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9716.
104. B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 5689.
105. C. Desmarests, R. Schneider, Y. Fort, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3029.
106. S. Kuhl, Y. Fort, R. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 6169.
107. R. Omar-Amrani, A. Thomas, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2311.
108. C. Chen, L. M. Yang, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 6324.
109. C.-Y. Gao, L.-M. Yang, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 1624.
110. K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics*, 2008, **27**, 6020.
111. M. Tobisu, T. Shimasaki, N. Chatani, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 710.
112. T. Shimasaki, M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2929.
113. E. S. Degtyareva, J. V. Burykina, A. N. Fakhrutdinov, E. G. Gordeev, V. N. Khrustalev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7208.
114. G. Bastug, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9303.
115. E. Brachet, J. D. Brion, M. Alami, S. Messaoudi, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 15276.
116. M. J. Iglesias, A. Prieto, M. C. Nicasio, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 1949.
117. F.-J. Guoa, J. Suna, Z.-Q. Xub, F. E. Kühnc, S.-L. Zanga, M.-D. Zhou, *Catal. Commun.*, **96**, 11.
118. Y. G. Zhang, K. C. Ngeow, J. Y. Ying, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3495.
119. G. U. Shaojin, N. I. Peng, C. Wanzhi, *Chin. J. Catal.*, 2010, **31**, 875.
120. E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 2768.
121. E. V. Bellan, A. I. Poddel'sky, N. A. Protasenko, A. V. Cherkasov, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1.
122. A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 291.
123. V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, L. G. Abakumova, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 3916.
124. E. V. Ilyakina, A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 208.