

УДК 547.7+547.78+547.79

**Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вазіз САБЄРОВ¹, Василь ЄНЯ²,
Наталія ГЛИНЯНА², Максим НЕЧИТАЙЛОВ¹, Олесь ШВАЙКА²**

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ. II. N,N'-ДИЗАМІЩЕНІ АЗОЛІЛІДЕНИ ТА СИСТЕМИ З ПІДВИЩЕНОЮ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІСТЮ

¹Інститут органічної хімії НАН України,
Мурманська, 5, 02094 Київ, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

Розрахункові величини енергій димеризації (показник ESP) застосовують у роботі для оцінки стабільності складних карбенових систем симетричних азоліліденів та систем з підвищеною електронодонорністю. На підставі величин енергій димеризації зроблено висновки стосовно ефекту гетероциклічного ядра на стійкість карбенів. З'ясовано, що найвищу стабільність до димеризації виявляють системи імідазол-2-іліденів та 1,2,4-триазол-5-іліденів. Ряд впливу замісників на стабільність симетричних імідазол-2-іліденів: $\text{Dipp} (\text{ttt}, 178,7) > t\text{-Bu} (\text{cct}, 145,2) > 1\text{-Ad} (\text{cct}, 141,8) > \text{Mes} (\text{ttt}, 55,7) > n\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4 (\text{ttt}, 37,2) > \text{Nr} (\text{ttt}, 33,1) > i\text{-Pr} (\text{ttt}, -29,8) > \text{Ph} (\text{cct}, -34,3) > \text{Me} (\text{ttt}, -36,0)$. Електронодонорні замісники та стеричне екранування збільшують значення ESP і стабільність карбенів. Кон'юговані біс-1,2,4-триазол-5-ілідени стабільніші за відповідні моноциклічні карбени. Визначена структурна умова стабільності систем піридин-2-іліденів, піразол-5-іліденів, пірролідін-2-іліденів, циклічних та ациклічних діамінокарбенів – наявність стерично екрануючих N-замісників. Піридин-2-ілідени, піразол-5-ілідени, пірролідін-2-ілідени – децю дестабілізовані щодо імідазол-2-іліденів і можуть стати стійкішими зі стерично екрануючими замісниками. Аміногрупи у 3,5-положеннях стабілізують піридин-2-ілідени, але споріднені C-замісники діють набагато слабше. Стабілізації пірролідін-2-іліденів сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центра та стеричний захист з боку N-замісника. Ароматичні групи біля атомів нітрогену стабілізують діамінокарбени. Стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів, підвищуючи її.

Ключові слова: енергії димеризації, гетероциклічні карбени, вплив структури.

1. Вступ

Димеризація – основна властивість триплетних і синглетних карбенів [1, 2]. Таке перетворення характерне для нижчих і для карбо- та гетероциклічних карбенів. У першій праці цієї серії [3] ми проаналізували літературні дані з питання про димеризацію карбенів. Вони показують, що вплив структури складних карбенових сис-

тем на їхню стабільність ще не вивчали. В даній роботі ми зосередили увагу на стабільності N,N' -дизаміщених азоліліденів, враховуючи симетричні карбенові системи, на стабільності систем з підвищеною електронодонорністю – піридин-2-іліденів, піразол-5-іліденів, пірролідін-2-іліденів, циклічних та ациклічних діамінокарбенів, частина з яких вже відомі на окремих прикладах синтезованих індивідуальних карбенів.

У процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, які можуть приймати різні конформації. Можливий конформаційний склад подано в [3]. Величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в ряді випадків відповідно до постулату Хеммонда [4] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

1.1. Методи розрахунків. Ми провели дослідження енергій (ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду гетероциклічних карбенових систем, щоб оцінити не тільки вплив структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б допомогти спрямовувати вибір у синтетичному дизайні стабільних карбенових структур. Для цього використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціонала густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, STO-3G, RHF). За своєю природою зазначені величини E_{dim} є сумарною функцією електронних і стеричних впливів на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу введено термін «електронний і стеричний параметр» (ESP). Цей показник може слугувати для побудови шкали ESP димеризаційної здатності карбенів, принаймні в рамках окремих їхніх класів, зокрема певних рядів імідазоліліденів [3].

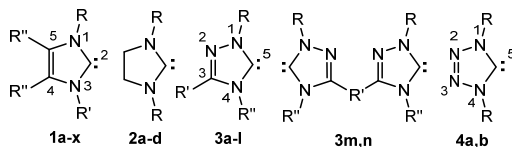
Розрахункові підходи, які застосовували у цій праці, аналогічні наведеним в [3].

2. Результати та їхнє обговорення

2.1. Стабільність N,N' -дизаміщених азоліліденів

Продовжуючи дослідження стабільності до димеризації азоліліденів, розглянемо дані розрахунків показників ESP для ряду N,N' -дизаміщених азоліліденів (див. табл. 1).

Характерна особливість азоліліденів щодо димеризації полягає у пониженні значень ESP симетричних (тобто з однаковими N -замісниками) ароматичних похідних імідазол-2-іліденів **1a-l** (див. табл. 1) стосовно несиметричних аналогів, імовірно, завдяки істотному видовженню ланцюга кон'югації в димерах порівняно з відповідними карбенами. Так, для 1,3-димезитильного та dipp_2 -похідних імідазол-2-ілідену **1g,h** ESP становить у базисі 6-31G всього 55,7 та 178,5 кДж/моль, тоді як для Mes- (**1g**) та $\text{Dipp-}m\text{-}p\text{-}t\text{-}$ бутильних (**1h**) похідних 269,9 та 410,5 кДж/моль, відповідно. На користь цієї версії свідчить і те, що для аліфатичних похідних пониження ESP майже не спостерігається.



Приклади розрахункових конформацій димерів імідазол-2-іліденів і 1,2,4-триазол-5-іліденів зображено на рис. 1.

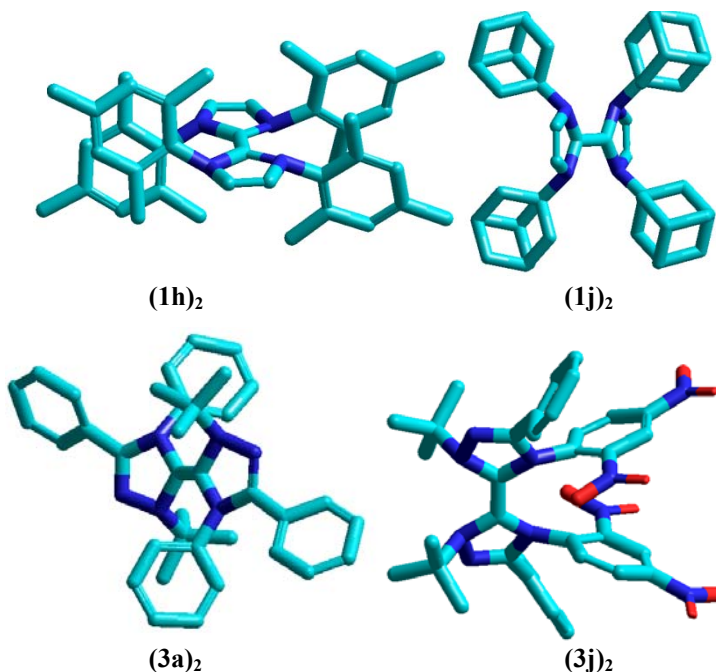


Рис. 1. Розрахункові конформації димерів **1h** (ttt), **1j** (cct), **3a** (cctt-t) та **3j** (cctt-c).

Fig. 1. Calculated conformations of dimers **1h** (ttt), **1j** (cct), **3a** (cctt-t) and **3j** (cctt-c).

Таблиця 1

Величини ESP для симетричних імідазол-2-іліденів,
1,3,4-тризаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів і тетразол-5-іліденів (в кДж/моль)¹

Table 1

Values of ESP for symmetrical imidazol-2-ylidenes, 1,3,4-trisubstituted 1,2,4-triazol-5-ylidenes and tetrazol-5-ylidenes (kJ/mol)¹

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	STO-3G 3-21G	6-31G або STO-3G 6-31G*
1a	Me, Me, H	cct	-52,3	—	-26,6
1a ²	Me, Me, H	ttt	—	—	-35,9
1b ²	Me, Me, Me	cct	-49,3	—	-46,1
1b	Me, Me, Me	ttt	—	—	-45,5
1c ²	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr, H	ttt	—	—	-7,2*
1c	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr, H	cct	—	—	113,8*
1d	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	ttt	98,7	—	146,9*

Закінчення табл. 1

Карбен	<i>R, R', R''</i>	Конформація димеру	3-21G	STO-3G 3-21G	6-31G або STO-3G 6-31G*
1d ²	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	cct	—	—	145,0*
1e	Np, Np, H	ttt	-5,9	—	33,1
1e	Np, Np, H	cct	—	—	58,0*
1f	Ph, Ph, H	ttt	-51,8	—	-25,5*
1f	Ph, Ph, H	cct	—	—	-26,6*
1g	<i>n</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ , <i>n</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ , H	cct	—	—	37,4
1h ²	Mes, Mes, H	ttt	24,1	25,6	55,7*
1i ²	Dipp, Dipp, H	ttt	119,0	119,0	178,5*
1j ²	1-Ad, 1-Ad, H	cct	—	65,4	141,9*
1j	1-Ad, 1-Ad, H	ttt	—	—	184,3*
1k ²	1-Ad, 1-Ad, Ph	cct	79,0	—	143,9*
1k	1-Ad, 1-Ad, Ph	ttt	—	—	342,3*
1l	Me, Me, Ph	ttt	—	—	-34,4
2a	Ph	ttt	—	—	-78,4*
2b ²	Mes	ttt	—	—	-17,1*
2c ²	Dipp	ttt	—	—	187,7*
2d	1-Ad	cct	-24,1	—	63,9*
2f	<i>t</i> -Bu	cct	38,5	—	55,8*
3a	<i>t</i> -Bu, Ph, Ph	tttt-t	—	—	106,0*
3a ²	<i>t</i> -Bu, Ph, Ph	ccct-t	—	—	51,7*
3b ²	<i>t</i> -Bu, Ph, Dipp	cttt-t	—	382,33	444,5*
3c ²	<i>t</i> -Bu, Ph, Dbp	(tp)(tp)l(t(tp)-t ²	—	610,53	432,5*
3d ²	Ph, Ph, Ph	ccct-t	-53,7	-57,15	-33,5*
3d	Ph, Ph, Ph	tttt-t	—	-23,30	-14,9*
3e ²	Ph, Ph, Mes	ccct-t	—	13,10	20,9*
3f ²	Ph, Ph, Dipp	ccct-t	—	134,43	181,9*
3g	Me, H, Me	tttt-t	—	—	-34,1
3h	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, Cy	tttt-t	—	106,73	168,7*
3i	<i>t</i> -Bu, Ph, 4-NO ₂ C ₆ H ₄	tttc-t	-20,5	—	5,1
3i	<i>t</i> -Bu, Ph, 4-NO ₂ C ₆ H ₄	tttc-t	—	—	202,6
3j	<i>t</i> -Bu, Ph, 2,4-(NO ₂)C ₆ H ₄	ccct-c	-47,3	—	-7,0*
3j	<i>t</i> -Bu, Ph, 2,4-(NO ₂)C ₆ H ₄	ctt(ct)-t ³	—	—	75,5
3k	<i>t</i> -Bu, 4-NO ₂ C ₆ H ₄ , Ph	ctt(ct)-t ³	-37,5	—	25,4
3l	<i>t</i> -Bu, Ph, F ₅ C ₆	tttt-t	—	—	19,0
3m ²	<i>t</i> -Bu, Ph, <i>p</i> -C ₆ H ₄	ccct-t	-33,5	—	78,0
3n	Me, Ph, <i>p</i> -C ₆ H ₄	ccct-t	—	—	-10,7
4a	1-Ad	ttt	—	—	142,4*
4b	Me	cct	—	—	-17,1

Примітка: ¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопенти́л; Mes – мезити́л, Dipp – 2,6-діізопропілфені́л, Dbp – 2,6-добензгідрилфені́л; ²синтезовані сполуки; ³отримано при оптимізації структури димеру в конформації tttt-t.

Звертає увагу значне зростання величин ESP у разі переходу від простих алкілзаміщених імідазол-2-іліденів до третинних (*трет*-бутил-, 1-адамантил-), від фенілу через мезитил- та до *dipp*-заміщених, що свідчить про суттєве зростання стеричного екранування карбенів у цих рядах.

Для 4,5-дигідроімідазол-2-іліденів впливи виявилися аналогічними за тенденцією, хоча величини ESP в основному менші (для Ph, Mes, *Dipp*, Ad-похідних **2a-d** –78,2, –17,2, 187,9, 64,0 кДж/моль) (димеризація вигідніша), ніж для ароматичних похідних **1f,h-j** (–34,3, 55,7, 178,7, 141,8 кДж/моль), що зумовлено стабілізацією останніх ароматичною системою.

Для імідазол-2-іліденів чітко простежується різниця у стеричних та електронних впливах різних замісників. Введення *n*-диметиламіно-групи в кожне фенільне ядро 1,3-дифенілімідазол-2-ілідену **1f** (сполука **1g**) в конформації *cct* майже не змінює стеричне екранування, але забезпечує більше значення ESP (37,2 проти –34,3 кДж/моль для фенілзаміщеної сполуки). Тобто, введення зазначеної електронодонорної групи веде до суттєвої стабілізації карбенової системи.

Електронодонорний ефект мезитильної групи трохи більший за ефект *dipp*-групи, що випливає зі збільшення значень спорідненості до протона PA для сполуки **2h** порівняно з такою для сполуки **2i** [5,6]. Але показники ESP для *dipp*₂-заміщеного імідазол-2-ілідену **1i** значно більші, ніж для мезитил заміщеного **1h** (для симетричних заміщених в *ttt*-формі 178,5 проти 55,7 кДж/моль; схожі зміни ми бачили і в шкалах впливу замісників [3]). Тобто головний чинник, який впливає на величину ESP в цьому випадку, – стеричний.

Як і для несиметричних похідних, для нижчих аліфатичних дизаміщених карбенів вигіднішими є частіше *ttt*-конформації димерів. Для ди-*трет*-бутилзаміщеної сполуки **1d** конформації *cct* і *ttt* майже рівнозначні. Для 1,3-дифенілзаміщеного імідазол-2-ілідену **1f** *cct*-конформація трохи вигідніша порівняно з *ttt*-конформацією за значеннями ESP (Δ ESP 8 кДж/моль).

Для димерів стерично ускладнених карбенів енергетично вигіднішими стають *cct*-конформації, причому зі зростанням стеричного екранування карбену різниці в ESP дуже високі. Для 1,3-діадамантілімідазол-2-ілідену **1j** різниця Δ ESP (*ttt*-*cct*) становить близько 41,8 кДж/моль, а для 1,3-діадамантил-4,5-дифенілімідазол-2-ілідену **1k** сягає вже 196,7 кДж/моль.

Отже, для симетричних N,N'-дизаміщених імідазол-2-іліденів **1a,c-j** маємо такий ряд величин ESP:

Dipp (*ttt*, 178,7) > *t*-Bu (*cct*, 145,2) > 1-Ad (*cct*, 141,8) > Mes (*ttt*, 55,7) > *n*-Me₂NC₆H₄ (*ttt*, 37,2) > Np (*ttt*, 33,1) > *i*-Pr (*ttt*, –29,8) > Ph (*cct*, –34,3) > Me (*ttt*, –36,0).

За рівнем стабільності до димеризації 1,2,4-триазол-5-ілідени близькі до імідазол-2-іліденів, що погоджується з попередніми висновками на підставі енергій стабілізації карбенів [7]. Хоча значення ESP для димеру трифенілзаміщеної похідної **3d** (*cc**tt*-*t*) майже така (–33,5 кДж/моль), як для 1,3-дифенілімідазол-2-ілідену (*ttt*) **1f** (–34,3 кДж/моль), введення вже однієї *трет*-бутильної групи в положенні 1 (**3a**) підвищує ESP до 51,9 кДж/моль (*cc**tt*-коформер) (пор. 28,0 кДж/моль для 1-метил-3-*трет*-бутилімідазол-2-ілідену **1d** та 69,0 кДж/моль для 1-феніл-3-*трет*-бутилімідазол-2-ілідену), а введення в 4 положення послідовно *dipp*- та *dbp*-груп (**3b,c**) веде до зростання ESP до 444,3 і 432,6 кДж/моль, відповідно. Введення

замість 4-фенільної мезитильної та *dppr*-груп у 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-ілідени (*scct*, **3e,f**) дає також підвищення стабільності карбенів (ESP –33,5, 20,9 і 182,0 кДж/моль відповідно). Але метильні замісники в триазолілідени **3g** (як і незаміщені фенільні в **3d**) не стабілізують системи стосовно імідазол-2-іліденовими аналогами. Для ще не синтезованої аліфатичної похідної триазолілідену **3g** ESP < 0 (–34,3 кДж/моль), як і для імідазоліліденів **1a,b,m** (–26,2 – –41,8 кДж/моль). Нарешті, електроноакцепторні замісники (**3i-l**) знижують стабільність триазоліліденів (ESP –7,1 – 25,5 кДж/моль). Примітно, що найвигіднішими в разі нітрозаміщених **3i,j** є конформації з *цис*-розташуванням несиметричних циклів (*tttc-t*, *scct-c*, рис. 1).

Зауважимо, що ряд обговорюваних стерично екранованих карбенів ряду 1,2,4-триазолу (**3a-f**) синтезували автори цієї праці [8–11].

Бістриазоліліден **3m** належить до більш стабілізованих систем, ніж монотриазолілідени **3a-l**. Перший синтез сполук цього типу виконали в [12, 13]. Зважаючи на те, що для розрахунку ESP димеризації використовували тільки один карбеновий центр (подібно до моноциклів) величина ESP зростає приблизно в 1,5 разу (*scct*, до 77,8 кДж/моль). Отже, кон'югація двох триазоліліденових циклів через ароматичний місток веде до підвищення стабільності біскарбенової системи до димеризації. Але введення метильної групи в положення 1 замість *трет*-бутилу зумовлює зниження стабільності (ESP падає майже на 83,7 кДж/моль).

Тетразол-5-ілідени **4a,b**, похідні яких виділяли у вигляді комплексів з перехідними металами [14], близькі за стабільністю до імідазол-2-іліденів та 1,2,4-триазол-5-іліденів (ESP 142,3, –17,2 кДж/моль, *ttt*). Невдачі з отриманням індивідуальних тетразол-5-іліденів зумовлені їхньою реактивністю щодо нуклеофілів [2].

2.2. Стабільність до димеризації карбенових систем з підвищеною електронодонорністю та їхніх аналогів

У табл. 2 наведено енергії димеризації карбенів, які належать до сполук з підвищеною електронодонорністю [5, 6]. Це представники ще невідомих піразол-5-іліденів і піридин-2-іліденів, а також відомих пірролідін-2-іліденів Бертрана [15], циклічних та ациклічних діамінокарбенів Олдера [16], Білавські [17] і Кейвела [18] та для порівняння з діамінокарбенами фосфанілсилілкарбен Бертрана [19].

Молекули димерів піразолін-5-ілідену **6** і пірролідін-2-ілідену **7a** мають тільки по одному N-заміснику в кожному циклі та приймають в оптимальному виді спрощені конфігурації *c-t* і *t-t*, відповідно (*-t* означає транс розташування циклів). Але для сполуки **7b** можливе різне розташування циклогексанового циклу (в оптимальній формі *tt-t*). Системи піразол-5-ілідену **5** та піразолін-5-ілідену **6** навіть з ефективним стеричним захистом все ж мають дуже від'ємні значення ESP (–92,1 – –276,1 кДж/моль) (табл. 2). Новий пірролідін-2-іліден Бертрана **7a** [15] нестабільний до димеризації навіть з *dppr*-замісником біля атома азоту. Але його більш стерично захищений аналог **7b** не димеризується (ESP 45,6 кДж/моль). Отже, стабілізації пірролідін-2-іліденів сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центру від C-замісника та стеричний захист з боку N-замісника.

Конформації димерів піридин-2-іліденів **8**, подібно до сполук **6,7a**, приймають частіше всього (в тій чи іншій мірі) вигнуту форму *t-t* (дієдральний кут між циклами менше 180°), що можна бачити особливо наочно на прикладі стерично ускладненої адамантильної похідної **8b** (рис. 2).

Більшість наведених піридин-2-іліденів **8** малостабільні до димеризації. Але 3,5-діамінозаміщені сполуки **8c,i** зі стеричним захистом в 1 положенні **8c,i** мають

бути дещо стабільнішими (ESP 15,1 – 24,7 кДж/моль). У протилежність до них, стерично ускладнені 3,5-С-заміщені сполуки **8d,e** значно менш стабільні (ESP –15,1 – –51,0 кДж/моль). Причиною підвищення стійкості карбенів **8c,i** до димеризації є, ймовірно, електронна та стерична стабілізація сполук дизаміщеними аміногрупами та *N*-адамантильним або *трет*-бутильним замісниками.

Таблиця 2

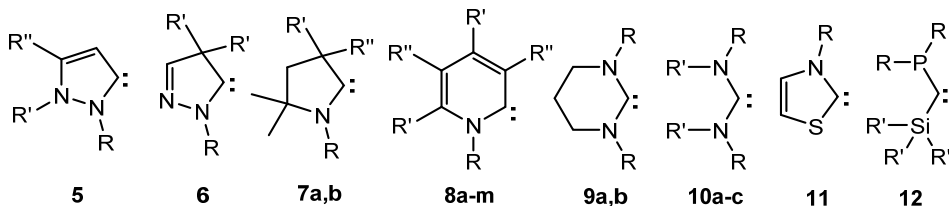
Величини ESP для електронодонорних карбенів 5-8 (кДж/моль)

Table 2

Values of ESP for electron donating carbenes 5-8 (kJ/mol)

Карбен	R, R', R''	Конформація	3-21G	6-31G або STO 3G-6-31G(*)
5	Dipp, Me, Me	ttt-t	–116,6	–95,0
6	Dipp, Me	c-t ²	–142,0	–109,8
7a	Dipp, Me, Me	t-t ³	–326,6	–274,7*
7b¹	Dipp, spiro-Cy	tt-t ³	–	45,6*
8a	Me, NMe ₂ , Me	t-t ³	–	–115,1*
8b	1-Ad, NMe ₂ , H	t-t ³	–119,0	–62,7
8c	1-Ad, Ni-Pr ₂ , H	t-t ³	–48,4	14,9*
8d	<i>t</i> -Bu, Mes, H	c-t	–	–51,2*
8e	Me, CPh ₃ , H	c-t ⁴	–80,3	–14,9*
8e	Me, CPh ₃ , H	t-t ⁴	–	143,4*
8f	1-Ad, Me, H	t-t ³	–173,1	–136,9
8g	1-Ad, pyr ₂ me ₂ , H ⁵	t-t ³	–216,3	–172,0*
8h	Cum ⁶ , pyr ₂ me ₂ , H	t-t ³	–217,4	–154,8*
8i	<i>t</i> -Bu, NPh ₂ , H	t-t ³	–55,0	24,8*
8j	<i>t</i> -Bu, Br, H	t-t ³	–183,6	–176,0*
8k	CPh ₃ , H, H	t-t ³	–144,4	–104,0*
8l	CPh ₃ , Br, H	t-t ³	–115,0	–105,1*

Примітки: ¹Синтезована сполука; ²конформація карбенового димеру з *цис*-розташуванням *N*-замісників, майже планарним розташуванням ароматичних груп і *транс*-розташуванням кілець. ³конформація з *транс*-розташуванням *N*-замісників у двох різних циклах та *транс*-розташуванням кілець; ⁴конформації карбенових димерів з *цис*- або *транс*-розташуванням *N*-алкільних замісників і розворотом двох кілець; ⁵pyr₂me – 3,5-диметилпіразол-1-іл. ⁶Cum – куміл (диметилфенілметил).



Димер відомого мезитилзаміщеного карбену **9a** вигідніший у формі ttt (ESP 20,5 кДж/моль) (табл. 3). Для димеру адамантилзаміщеного циклічного діамінокарбену **9b** (рис. 2) виявилося, що *cst*-конформація вигідніша, ніж *ttt*-конформація

(51,0 проти 62,3 кДж/мол, а сам карбен стабільніший до димеризації, ніж мезитил-заміщена сполука **9a** (51,0 проти 20,5 кДж/моль).

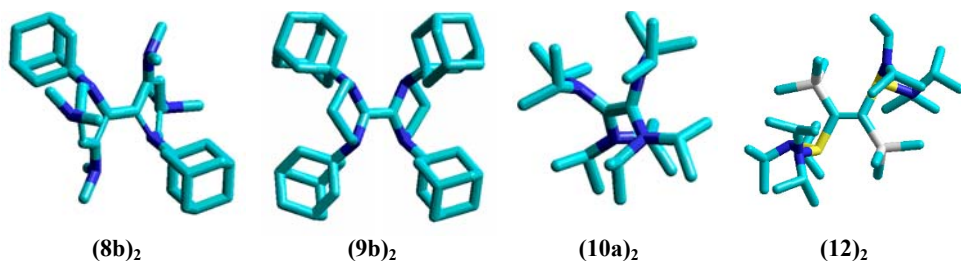


Рис. 2. Розрахункові конформації димерів **8b** (t-t), **9b** (cct), **10a** та **12** (t).

Fig. 2. Calculated conformations of dimers **8b** (t-t), **9b** (cct), **10a** and **12** (t).

Таблиця 3

Величини ESP для діамінокарбенів **9a,b**, **10a-c** та відомих аналогів **11**, **12** (в кДж/моль)

Table 3

Values of ESP for diaminocarbenes **9a,b**, **10a-c** and known analogues **11**, **12** (kJ/mol)

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	6-31G або STO 3G-6-31G(*)
9a	Mes	cct	22,3	84,7
9a ¹	Mes	ttt	—	20,5*
9b	1-Ad	ttt	-8,8	62,5*
9b	1-Ad	cct	—	51,0*
10a ¹	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	²	—	-38,3*
10b	Me, 1-Ad	ttt	—	-36,2*
10c	Me, Mes	ccc ³	4,7	89,3
10c ¹	Me, Mes	ttt	—	64,1*
11 ¹	Dipp	c-t ⁴	—	-149,1*
11	Dipp	t-t ⁵	—	280,2*
12 ¹	Ni-Pr ₂ , Me	T ⁶	-377,9	-311,4*

Примітки. ¹Синтезовані сполуки; ²конформація з розвернутими під гострим кутом діамінокарбеновими фрагментами; ³конформація діамінокарбенових фрагментів з *цис*-розташуванням метильних і мезитильних груп у кожному діамінокарбеновому фрагменті та по один бік від етиленового зв'язку; ⁴конформація карбенового димеру з *цис*-розташуванням N-замісників і *транс*-розташуванням гетерокілець. ⁵майже плоска конформація щодо N-замісників і циклів, повернутих один щодо іншого; ⁶конформація карбенового димеру з *транс*-розташуванням фосфанільних і силільних замісників.

Характерна особливість структури димерів ациклічних діамінокарбенів – розворот одного карбеноїдного фрагмента стосовно іншого на певний гострий кут уздовж етиленового зв'язку. Різниця в енергіях димеризації ациклічних діамінокарбенів **10a,b** невелика (-36,0 – -38,5 кДж/моль), незважаючи на об'ємні адамантільні ядра в сполуці **10b**. Завдяки сильній взаємодії ароматичних ядер з аміно-

групою в діамінокарбені **10c** ця сполука найстабільніша у згаданій групі. На відміну від карбенів **10a,c** [18], сполуку **10b** не вдалося отримати – вона зазнає незвичайного карбенового приєднання-розщеплення у неводному середовищі (в ацетонітрилі) [20].

Як і пірролідину **7a**, так і тіазолілідену **11** та фосфанілсилілкарбену **12** відповідає високе від'ємне значення ESP ($-149,0 - -311,3$ кДж/моль.). Можна припустити, що в усіх випадках причиною експериментальної стабільності цих карбенів є їхня кінетична стабілізація. Але термодинамічно вони все ж таки малостабільні. Примітно, що *t-t*-корформер димеру тіазолілідену **11** значно менш вигідний, ніж його *c-t*-конформер. Для фосфанілсилілкарбену **12** в *t*-конформації певне значення в його кінетичній стабілізації може мати вклад фосфаацетиленова резонансна структура. З отриманих даних про вплив різних груп на стабільність карбенів, можна передбачити, що заміна в фосфанілсилілкарбені **12** біс-(діізопропіламіно)фосфанільної групи на біс-*трет*-бутилфосфанільну або діадамантилфосфанільну має суттєво стабілізувати систему.

3. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (величини ESP) можуть слугувати ефективними критеріями для пошуку стабільних структур карбенів. Зі зростанням значення показника ESP стабільність карбенів підвищується;
 - найстабільнішими до димеризації з моноциклічних карбенів є імідазол-2-ілідени та 1,2,4-триазол-5-ілідени;
 - ароматичні карбени стабільніші, ніж неароматичні;
 - тетразол-5-ілідени стабільні до димеризації, але нестійкі до нуклеофілів.
2. Піридин-2-ілідени, піразол-3-ілідени, пірролідин-2-ілідени суттєво дестабілізовані стосовно імідазоліліденів, але вони можуть бути стійкими за наявності стерично екрануючих замісників або за кінетичними причинами.
3. Аміногрупи у 3,5-положеннях стабілізують піридин-2-ілідени, але споріднені C-замісники діють набагато слабше.
4. Стабілізації пірролідин-2-іліденів сильно сприяють спіроциклічний захист карбенового центра від C-замісника та стеричний захист з боку N-замісника.
5. Стерично екрануючі ароматичні мезитильні замісники сильно стабілізують діамінокарбени циклічного та ациклічного типів.
6. Електронна та стерична стабілізація карбенів зумовлюються як кінетичними, так і термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію димеризації системи. Електронодонорні ефекти та стеричне екранування карбенів сприяють зростанню ESP і стабільності систем, електроноакцепторні ефекти та стерична відкритість дестабілізують карбени.

Робота виконана в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22-19).

ЛІТЕРАТУРА

1. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Clyburne J.A.C., Robertson K.N., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // *Arkivoc*. 2017. № 1. P. 257–355 (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).
2. Korotkikh N., Shvaika O. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes.- LAP Lambert Academic Publishing. 2015. 385 p.
3. Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Shvaika O. Dimerization energies as an important factor of carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* – 2019.– Vol. 56.– P. 7–22.
4. Hammond G. A correlation of reaction rates // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 334–338 (DOI: 10.1021/ja01080a034).
5. Korotkikh N. I., Saberov V. Sh., Rayenko G. F., Shvaika O. P. Proton affinity of heterocyclic carbenes // *Scientific notes of V. Gnatyuk Ternopil national pedagogic university*. 2016. Vol. 23. P. 3–11 (in Ukrainian) (http://catalog.library.tnpu.edu.ua/naukovi_zapusku/himiya/2016_23.pdf).
6. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Saberov V.Sh., Popov A.F., Shvaika O.P. Proton affinity of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms // *Ukrainian chemical journal*. 2018. Vol. 84, № 11. P. 31–43 (in Ukrainian) (<https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/10/11-2018>).
7. Korotkikh N. I., Kiselyov A.V., Rayenko G. F., Opeida I.O., Shvaika O. P. Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds via enthalpies of isodesmic reactions // *Proceedings of the T.G.Shevchenko scientific community, Ser. Chemistry*. 2008. Vol. 21. P. 7–63 (in Ukrainian) (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/74094>).
8. Korotkikh N.I., Glinyanaya N. V., Cowley A. H., Moore J. A., Knishevitsky A. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // *Arkivoc*. 2007. №16. P. 156–172 (<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0008.g17>).
9. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Glinyanaya N. V., Panov I.S., Rayenko G.F., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester // *Org. Biomol. Chem.* 2008. №1. P. 195–199 (<https://doi.org/10.1039/B712885A>).
10. Glinyanaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43 № 43. P. 16227–16237 (DOI: 10.1039/C4DT01353K).
11. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically Shielded Stable Carbenes and Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series. A New Method for the Preparation of 1,3,4-Triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes // *Chemistry Select*. 2018. Vol. 3. P. 5244–5248 (<https://doi.org/10.1002/slct.201800658>).
12. Korotkikh N. I., Kiselyov A.V., Rayenko G. F., Oliinik M.M., Shvaika O. P. The first stable conjugated biscarbene // *Reports of the Ukrainian National Academy of Sciences*. 2003. № 6. P. 142–146 (in Ukrainian).
13. Kiselyov A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Pekhtereva T.M., Shvaika O.P. Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties // *Arkivoc*. 2008. № 15. P. 329–342 (<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.f29>).

14. Schaper L.-A., Wei X., Altmann P. J., Öfele K., Pöthig A., Drees M., Mink J., Herdtweck E., Bechlers B., Herrmann W. A., Kühn F. E. Synthesis and Comparison of Transition Metal Complexes of Abnormal and Normal Tetrazolylidenes: A Neglected Ligand Species // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 7031–7044 (DOI: 10.1021/ic4005449).
15. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable cyclic carbenes and related species beyond diaminocarbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8810–8849 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201000165>).
16. Alder R.W., Allen P.R., Williams S.J. Stable Carbenes as Strong Bases // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. P. 1267–1268 (<http://dx.doi.org/10.1039/C39950001267>).
17. Rosen E. L., Sanderson M. D., Saravanakumar S., Bielawski C. W. Synthesis and Study of the First N-Aryl Acyclic Diaminocarbene and Its Transition-Metal Complexes // *Organometallics*. 2007. Vol. 26. P. 5774–5777 (DOI: 10.1021/om7007925).
18. Iglesias M., Beetstra D. J., Stasch A., Horton P. N., Hursthouse M. B., Coles S. J., Cavell K. J., Dervisi A., Fallis A. First Examples of Diazepanylidene Carbenes and Their Late-Transition-Metal Complexes // *Organometallics*. 2007. Vol. 26. P. 4800–4809 (DOI: 10.1021/om7004904).
19. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous α,α' -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable λ^3 -P hosphinocarbene- λ^5 -Phosphaacetylene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 6463–6466 (<http://dx.doi.org/10.1021/ja00227a028>).
20. Knishevitsky A. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Moore J. A., Vasudevan K. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P. A Base Induced Transformation of a 1,3-Dimethyl-1,3-di(1-adamantyl) formamidinium Salt into β -[Methyl-(1-adamantyl)amino]acrylonitriles in Aliphatic Nitriles // *Arkivoc*. 2012. Vol. 2. P. 60 – 73 (<http://www.arkat-usa.org/get-file/43795>).

SUMMARY

**Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Vasyl YENYA²,
Nataliya GLINYANAYA², Maxim NECHITAILOV¹, Oles SHVAIKA²**

DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY. II. N,N'-DISUBSTITUTED AZOLYLIDENES AND SYSTEMS WITH INCREASED ELECTRON DONATING ABILITY

¹*Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094, Kyiv, Ukraine*

²*The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

The dimerization energies (E_{dim} , ESP) have been calculated using the DFT method (B3LYP5, 3-21G та 6-31G, RHF) to estimate stabilities of N,N'-disubstituted azolyldiene systems of symmetrical imidazol-2-ylidenes, 1,3,4-trisubstituted 1,2,4-triazol-5-ylidenes and 1,4-disubstituted tetrazol-5-ylidenes. Based on the values of the dimerization energies, the conclusions are made regarding the effect of the heterocyclic nuclei on the persistence of carbenes. The systems of imidazol-2-ylidenes and 1,2,4-triazol-5-ylidenes are shown to have the highest stability to dimerization. A series of substituent effects on the stability of symmetric imidazol-2-ylidenes was proposed to be as follows: Dipp (ttt, 178,7) > t-Bu (cct, 145,2) > 1-Ad (cct, 141,8) > Mes (ttt, 55,7) > π -Me₂NC₆H₄ (ttt, 37,2) > Np (ttt, 33,1) > i-Pr (ttt, -29,8) > Ph (cct, -34,3) > Me (ttt, -36,0). The electron donating substituents and their steric shielding increase the values of ESP and the carbene stability. Conjugated bis-1,2,4-triazol-5-ylidenes are more stable than the respective monocyclic carbenes. The steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes. The structural condition of stability for the systems of pyridin-2-ylidenes, pyrazol-5-ylidenes, pyrrolidin-2-ylidenes, cyclic and acyclic diaminocarbons is determined to be the presence of sterically shielding N-substituents. Pyridin-2-ylidenes, pyrazol-5-ylidenes, pyrrolidin-2-ylidenes are relatively destabilized with respect to imidazol-2-

ylidenes and can be more persistent with sterically shielding substituents. The amino groups in the 3,5-positions stabilize pyridin-2-ylidenes, but the related C-substituents are much weaker. Stabilization of pyrrolidin-2-ylidenes is strongly promoted by spirocyclic protection of the carbene center from the neighbour carbon atom and steric protection from the N-substituent. Aromatic groups near the nitrogen atoms stabilize diaminocarbenes. The steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes, increasing it.

Keywords: dimerization energies, heterocyclic carbenes, effect of structure.

Стаття надійшла 30.04.2019.
Після доопрацювання 25.06.2019.
Прийнята до друку 28.08.2019.