

УДК 547.7+547.78

Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вагіз САБЄРОВ¹, Олесь ШВАЙКА²

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ.

I. ІМІДАЗОЛ-2-ІЛІДЕНИ

¹Інститут органічної хімії НАН України,
Мурманська, 5, 02094, Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, 02160, Київ, Україна

Наведено огляд реакцій димеризації карбенів і методів їх вивчення. Представлено основні типи гетероциклічних карбенів, що утворюють димери, які виділено й охарактеризовано на сьогодні, типи карбенів, які не піддаються димеризації, димерні біскарбени, полікарбени, циклофанові димери. Запропоновано механізм утворення димерів на прикладі взаємодії карбенів різної природи. Описано підходи до визначення енергій димеризації через енергії синглет-триплетного розщеплення, ентальпії ізодесмічних реакцій з метаном і лінійні рівняння зв'язку електронних та стеричних параметрів замісників у досить простих карбенах. Енергії димеризації (показник ESP) вперше застосовують в роботі для оцінки стабільності складних заміщених карбенової системи імідазол-2-іліденив. Наведено результати розрахунків величин енергій димеризації відомих і нових перспективних карбенів ряду імідазол-2-іліденив. Розроблено шкалу впливу замісників на стабільність карбенів в ряду імідазол-2-іліденив. Для 1-трет-бутилзаміщених сполук спостерігається такий ряд замісників за показниками ESP: $\text{Dbr} > \text{Dipp} > \text{Mes} > \text{CPh}_3 > \text{PAd}_2 \approx \text{t-C}_4\text{F}_9 > \text{PtBu}_2 > \text{1-Ad} \approx \text{t-Bu} > \text{NMe}_2 > \text{Np} > \text{NiPr}_2 > \text{i-Pr} > \text{Me}$. На підставі величин енергій димеризації зроблено висновки стосовно ефекту гетероциклічного ядра на стабільність карбенів. Імідазол-2-ілідени належать до найстабільніших за цією властивістю. З'ясовано, що стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів.

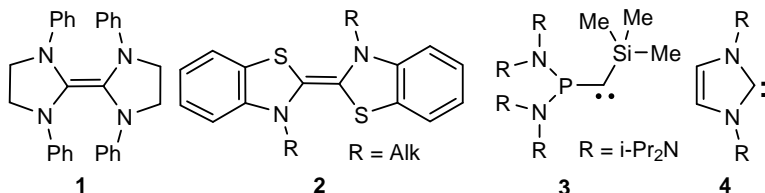
Ключові слова: енергії димеризації, гетероциклічні карбени, вплив структури.

1. Вступ

Карбени – високореактивні сполуки двовалентного вуглецю, які здатні до гетеромолекулярних і гомомолекулярних, передовсім димеризаційних, взаємодій. Вони в різній мірі проявляються, зокрема в синтезі карбенів, де часто превалюють над іншими чинниками і стають визначальними в стабільності ряду вільних карбенів.

Димеризація – одна з основних властивостей триплетних і синглетних карбенів [1–15]. В разі триплетних частинок реакція зумовлена взаємодією неспарених електронів, для синглетних – взаємодією електронної пари одної молекули карбену з

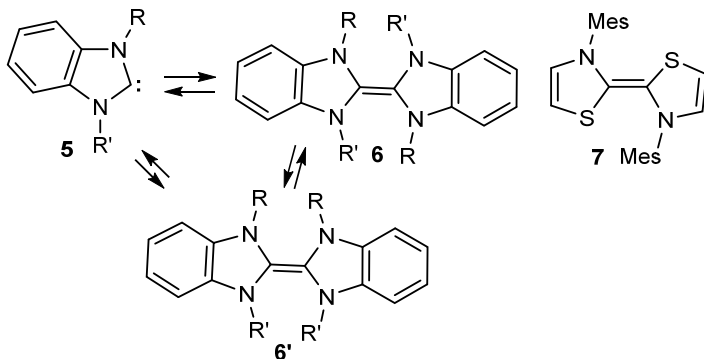
вакантною орбітальною другої. Перетворення найхарактерніше для нижчих карбенів, але Ванцлік вперше з'ясував, що димеризації підлягають і деякі гетероциклічні системи (наприклад, утворення димерів **1**, **2**) [15–17]. Пізніше було доведено, що більшість карбенів зазнає димеризації [4]. На рубежі 90-х років були синтезовані стабільні (вільні або індивідуальні) карбени, які, незважаючи на високу реактивність у різних напрямках, мало схильні або й не схильні до димеризації, завдяки стеричному екрануванню й електронному впливу основи молекули і замісників (**3**, **4**) [18–22].



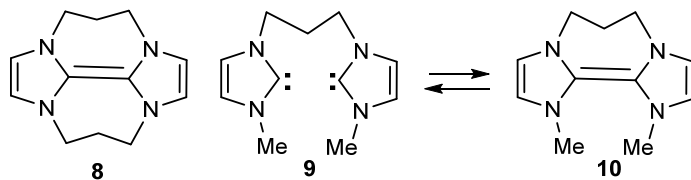
Стеричні ефекти замісників зумовлюють головно кінетичну, а електронні – термодинамічну стабільність карбенів. Кількісна оцінка цих ефектів досі викликає труднощі.

2. Димери карбенів

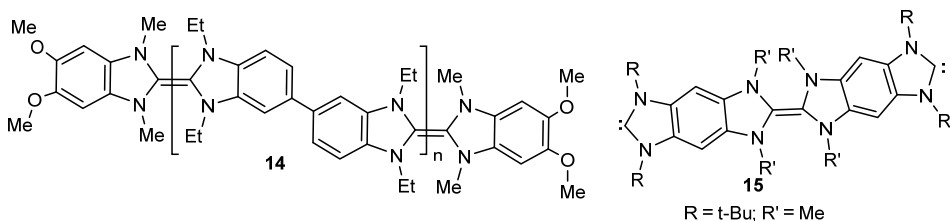
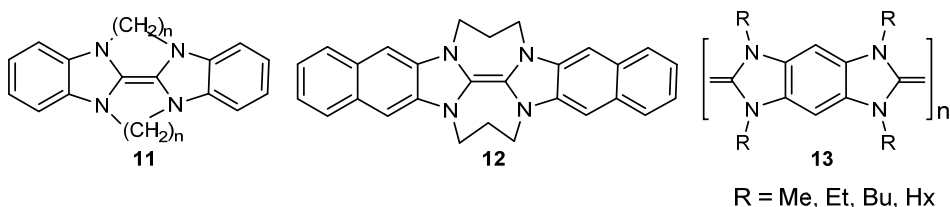
Для ряду карбенових сполук експериментально доведено наявність рівноваги між карбеновою та димерною формами залежно від умов і природи розчинника. У разі нагрівання димерів **6** вони іноді переходять у карбени **5** ($R = \text{Me}$). Значну дискусію викликало питання про можливість перехресної реакції димерів (крос-метатезису) ($6 \rightleftharpoons 6'$) [23]. За даними Ванцліка та Віберга така реакція не відбувається [24, 25], що свідчить про відсутність дисоціації димеру та рівноважного сполучення різних карбенів. Навпаки, Денк [26] показав, що реакція відбувається. Проти цього виступив Лемаль, який довів, що у відсутності електрофільних, зокрема протоновмісних каталітичних домішок крос-метатезис все ж таки не спостерігається [27]. З цим також узгоджуються факти легкої ініційованої димеризації в тіазоліліденовій системі **7** [28], в діамінокарбенах [29, 30], гетероциклічних конденсованих системах [31]. Відбувається також повільна димеризація за кімнатної температури в толуеновому розчині чистого 1,3-діізобутилбензімідазол-2-ілідену **5** ($R = i\text{-Bu}$) [32], який легко утворюється з відповідного тіону та металічних натрію або калію.



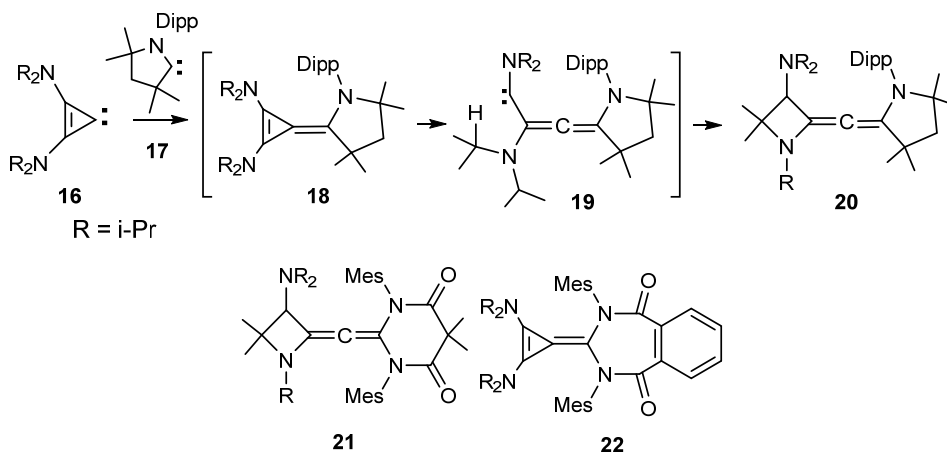
Татон і Чен виділили стабільний димер циклофанового імідазол-2-іліденового біскарбену з двома триметиленовими містками **8** та вільного біскарбену для тетраметиленового аналога [33], хоча сигнал карбенового атома вуглецю в спектрі ^{13}C ЯМР не знайдено. Те саме можна сказати також про нециклічний тетраметилен-містковий біскарбен цього ряду. В [34] доведено, що триметилен-містковий димер біскарбену **10**, отриманий при депротонуванні відповідної бісїмідазольової солі, існує у рівновазі з карбеном **9** приблизно порівну.



Як стабільні речовини описані бісбензімідазол-2-ілідени **6** [35], інші конденсовані аналоги **11**, **12**, які отримали Туммель і співавтори [36–38], полімерні бензендіїмідазол-2-ілідени **13** [39, 40]. Отримано комбінації (**14**) диметоксипохідних димерів з полімерними карбенами [39]. Коли, з одного боку, біскарбен має нижчі алкільні замісники, а з іншого – стерично екрануючі, то утворюються біскарбени димерів **15**, з боку менш стерично розвинених замісників ($\text{R} = \text{Me}$).



Бертран і співавтори провели крос-сполучення карбенів різної природи між ароматичним 1,2-біс(діізопропіламіно)циклопропеніліденом **16** і рядом неароматичних карбенів (пірролідін-2-іліденами **17**, 3,5-діоксо-4*H*-піримідин-2-іліденами, та 1,5-діоксобензо[*e*]-2,4-діазепін-3-іліденами [41]. Реакція розпочинається з утворення аддукту типу **18** (аналог димеру) з наступною карбеновою рециклізацією тричленного циклу до чотиричленного, через інтермедіат **19** (**20**, **21**). В разі реакції бензодіазепіну такої перебудови не відбувається і кінцевим продуктом стає аддукт **22**.



3. Оцінки енергій димеризації

Серйозне теоретичне зрушення в проблемі передбачення димеризації стабільних карбенів зроблено в праці Картера і Годдарда та інших [42, 43], які довели залежність енергій (ентальпій) димеризації від енергій їхнього синглет-триплетного розщеплення (E_{S-T}). Вони також запропонували для приблизної оцінки енергій димеризації різницю в енергії подвійного зв'язку в етилені та подвійної енергії E_{S-T} ($E_{dim} = 172 - 2E_{S-T}$). В основі підходу є уявлення, що синглетний карбен має перейти в триплетний стан, а триплетна частинка димеризується. Касе і співавтори недавно використали цей підхід для оцінки енергій димеризації тетразолілідів (нормальних та аномальних) [44]. Ньюлаши детально проаналізував зв'язок вільних енергій димеризації для нижчих та найпростіших гетероциклічних карбенів від енергій стабілізації в ізодемічних реакції з метаном [45]. Між ними відбувається хороша кореляція ($r = 0,994$), так що вільні енергії димеризації можна розрахувати за рівнянням $\Delta G_{dim} = 1,7769E_s - 183,14$. Автор вважає, що коли $E_s = 90$ ккал/моль (376,8 кДж/моль) [$\Delta G_{dim} = -23,2$ ккал/моль (-97,1 кДж/моль)], то карбени можуть бути синтезовані у стабільному стані з належними об'ємними замісниками. Істотно меншими вільні енергії димеризації виявилися для силіленів [46]. Кавалло та співавтори [47] знайшли зв'язок між стеричним параметром прихованого об'єму для гетероциклічних карбенів ($NHC_{ster.} = V_{bur}\%$) та електронним параметром ($NHC_{electr.} = E_{S-T}$) з енергією (ентальпією) димеризації $E_{dim} = A \cdot NHC_{ster.} + B \cdot NHC_{electr.} + C$. Наголошується, що оцінка ведеться тільки термодинамічної (не кінетичної) стабільності карбенів.

Зауважимо, що в [42, 43, 45, 47] розглядали димеризацію стосовно простих карбенових систем. У разі складніших сполук структура димерів може бути різною, внаслідок утворення ізомерів. Тому висновки щодо величин енергій димеризації за допомогою вищенаведених підходів можуть бути лише приблизними, бо ні енергія синглет-триплетного розщеплення карбенів, ні ентальпії ізодемічних реакцій не залежать від конформацій димерів. Те ж можна сказати про стеричні чинники карбенів (наприклад, прихований об'єм). Прямим способом вирішення проблеми могло б бути визначення енергій димеризації розрахунковим способом, враховуючи конформації димерів.

У наступному розділі зосереджена увага на стабільності N,N' -дизаміщених імідазол-2-іліденив, одних з найстабільніших серед синтезованих індивідуальних карбенів, за розрахунками для них енергій димеризації авторами статті.

4. Імідазол-2-ілідени

З наведених літературних даних видно, що проблема димеризації карбенів є центральною в пошукові нових стабільних карбенових систем, зокрема як каталізаторів органічних реакцій, і, особливо, у складі карбенометалокомплексних сполук [8, 12, 13]. У цьому випадку вплив структури складних карбенових систем на їхню стабільність ще не вивчали. Використовуючи певні показники енергій димеризації, можна запропонувати шкалу сумарного електронного та стеричного впливу замісників на стабільність карбенів, відтак використовуючи її в дизайні карбенів за участю функціональних груп у синтетичній практиці. Варто зазначити, що в процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, дигідроазинів, які можуть приймати різні конформації.

Карбенові димери з різними замісниками при атомах нітрогену (несиметричні системи) можуть існувати в шести основних конформаціях (A–F), які при однакових замісниках вироджуються в три форми A', C', E' (рис. 1) (жирним і звичайним шрифтами зображено зв'язки різних замісників).

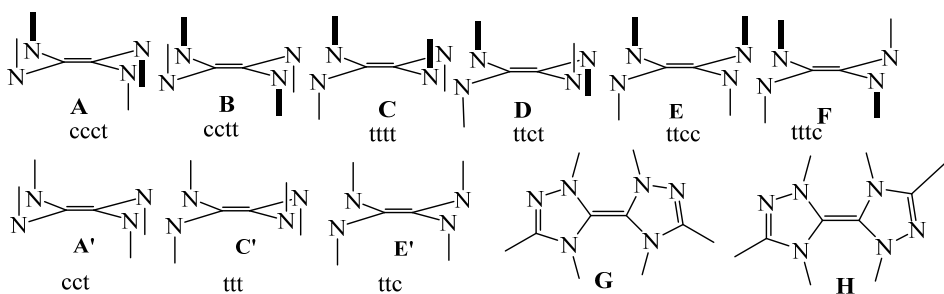


Рис. 1. Можливі конформації димерів дизаміщених карбенів та їхнє позначення.

Fig. 1. Possible conformations of dimers for disubstituted carbenes and their designations.

Для карбенових димерів азольного ряду з двома простими циклічними N -замісниками найвигідніші звичайно tttt-конформації. Перший символ (с- або t-) означає *цис*- або *транс*-розташування N -замісників в одному з циклів стосовно умовної площини циклу; другий (с- або t-) – *цис*- або *транс*-розташування N -замісників в другому з циклів; третій – с- або t-розташування однотипних замісників стосовно подвійного зв'язку); четвертий – с- або t-розташування замісників стосовно умовної площини циклу по один бік від подвійного зв'язку. Для об'ємних замісників стабільнішою стає конформація ccct (з *цис*-розташуванням N -замісників у кожному з циклів щодо умовної площини циклу). Для симетричних систем форми tttt та ccct вироджуються у ttt- і cct. Додатково можливе позначення *цис*- або *транс*- (с- або t-) розташування обох несиметричних циклів, коли асиметрію вносять інші атоми, не

зв'язані з подвійним зв'язком (наприклад, для димерів 1,2,4-триазол-5-іліденів **G** або **H**).

Згадані конформаційні особливості не можуть враховуватися ні в енергіях стабілізації (бо в ізодемічній реакції це не передбачається), ані в підході Картера і Годдарда (E_{S-T} – характеристика карбену і не може залежати від конформації димеру). В цьому випадку, крім того, енергія зв'язку $C=C$ в етилені не переноситься на інші сполуки. Тому єдиною залишається схема розрахунків енергій димеризації (енергій зв'язку $C=C$ в карбеноїдних димерах), де враховуються всі вищенаведені стереоізомери. Ці розрахунки громіздкі для складних систем. Імовірно тому в літературі досі дуже мало даних про енергії димеризації гетероциклічних карбенів, серед яких знайдено левовову частку стабільних сполук.

Відтак важливо знайти спрощений підхід, що за точністю не надто поступався би досі відомим.

Зауважимо, що величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в багатьох випадках відповідно до постулату Хеммонда [48] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

4.1. Методи розрахунків

Ми провели дослідження енергій (стандартних ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду гетероциклічних карбенових систем для оцінки не тільки впливу структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б допомогти спрямовувати вибір у синтетичному дизайнові стабільних карбенових структур. З цією метою використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціоналу густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, 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, в цьому випадку, певних рядів імідазоліліденів.

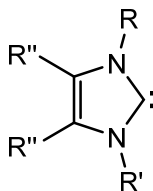
Дослідження проводили для гетероциклічних карбенів ряду імідазол-2-ілідену. В структуру сполук у певній конформації вводили різні замісники, проводили оптимізацію структури та вивчали дію чинників основної структури (гетероциклічний карбен і його димер у конформації cctt, ttcc або tttt) та замісників на величини ESP як різниць загальних (повних) енергій димеру та відповідних двох молекул карбенів. В низці випадків оптимізація таких конформерів дає складніші варіанти конформацій зі сплосченими або трохи зігнутими фрагментами. Їх обговорюємо далі. У разі оптимізації стерично ускладнених ароматичних карбенових систем відбувається сплюснення циклу, зв'язаного з ароматичним ядром і тоді утворюються модифіковані форми згаданих конформацій (наприклад, c(pt)t(tp), p(tp)t(pt), (cp)(cp)t(tp), (tp)(tp)t(tp) тощо; де «р» означає майже планарне (сплюснене) розташування замісників (одного або двох) з ядром, а позначення в дужках – різні (с, t, р) розташування *N*-замісників у межах одного циклу або однотипних замісників в різних циклах].

Для складніших структур, зокрема димерів, виявилось неможливим отримати коректні значення ESP у рамках розрахункової схеми. Тому в цих випадках застосовували базис STO-3G для оптимізації структури, а енергії димеризації обчислю-

вали за базисами 3-21G та 6-31G. Як виявили порівняння значень ESP, отриманих за такою комбінованою схемою та за базисом 3-21G, різниця виявилася найчастіше незначною (4–6 кДж/моль) і лише в одному випадку була вище (24,3 кДж/моль), ніж в чистому варіанті 3-21G. На відміну від цього, комбіноване застосування напівемпіричного методу PM-3 та DFT, B3LYP5, 3-21G неефективне, бо дає дуже різні результати з розрахунками методом DFT. Для оцінки енергій вельми складних структур метод 3-21G, на відміну від 6-31G, також неприйнятний. Тому використання комбінованої схеми розрахунків STO-3G - DFT, B3LYP5, 3-21G та 6-31G для оцінки ESP треба вважати найкращим. На початку проведено порівняння експериментальних величин енергій подвійного зв'язку в етилені й енергії зв'язку в етані з їх розрахунковими значеннями різними методами. Найліпші результати для етилену дає метод 3-21G2P2D (743,2 кДж/моль), але базис 3-21G – не набагато гірші (756,2 кДж/моль): (за Картером і Годдардом [42] енергія зв'язку C=C в етилені 720 ± 8 кДж/моль при 298 К, в рівнянні Ньюлаші – 754 кДж/моль. Тому оцінки ESP вели в базисі 3-21G і порівнювали ці результати з даними в базисі 6-31G. Як з'ясувалось під час дослідження, дані в базисі 6-31G краще, ніж 3-21G описують здатність карбенів до димеризації. Для порівняння: енергія зв'язку C–C в етані за цим методом становить 408,7 кДж/моль (експериментальне значення 369 кДж/моль [49]). Можна бачити, що в більшості випадків величини енергії зв'язків C=C виявляються дещо завищеними, але це пов'язано з вимірюванням ентальпій, а не вільних енергій димеризації.

4.2. Шкала стабільності імідазол-2-іліденів до димеризації за показниками ESP

У таблиці подано енергії димеризації 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів **1a-p**, в яких один з замісників однаковий (метил, *трет*-бутил або бензгідріл). Це дає змогу їх порівнювати за вірогідністю до димеризації зі значень енергій зв'язків C=C і виявити вплив різних замісників на ESP цих карбенових систем.



1a-p

Оцінки всіма методами виявили, що аліфатичні та ароматичні замісники в імідазол-2-іліденах **I** не сприяють утворенню стійких етиленових зв'язків. Як було показано вище, результати, отримані за методом 6-31G або STO-3G-6-31G є найкращими за точністю (остання колонка справа в табл.) та будуть обговорюватись далі.

Дослідження конформацій димерів монометилзаміщених імідазол-2-іліденів **1a-o** засвідчило, що форми tttt з нижчими замісниками у багатьох випадках вигідніші (з меншою величиною ESP) за cctt (імовірно, в cctt-конформації взаємодія метилу з іншим замісником в своєму ядрі є більшою, ніж з іншим замісником в другому ядрі). Але для ароматичних Mes- та Dipp-заміщених похідних найвигідніші спло-

щені конформації, в яких метильні замісники звичайно перебувають у *транс*-конформації, а ароматичні в близькій до планарної. На рис. 2 зображено розрахункові конформації cctt, tttt і cttt гіпотетичного димеру 1-(1-адамантил)-3-метилімідазол-2-ілідену **1b**. В конформаційному аналізі карбенових димерів мають враховуватися в кожному випадку свої конформації. З наявних даних про величини ESP (табл.) для різних конформерів димерів у виборі стабільніших беремо до уваги ті, що менші, вони є енергетично вигіднішими.

Таблиця

Енергії димеризації 1,3-дизаміщених імідазол-2-іліденів (в кДж/моль)^{1,2}

Table

Dimerization energies for 1,3-disubstituted imidazol-2-ylidenes (kJ/mol)^{1,2}

Карбен	R, R', R''	Конформація димеру	3-21G	STO-3G, 3-21G	6-31G/STO-3G-6-31G*
1	2	3	4	5	6
1a	Me, Me, H	cct	-52,3	—	-26,6
1a ³	Me, Me, H	ttt	—	—	-35,9
1b	Me, <i>i</i> -Pr, H	cctt	-0,8	—	34,4
1b	Me, <i>i</i> -Pr, H	tttt	—	—	-26,2
1c	Me, 1-Ad, H	cctt	0,4	4,4	48,7*
1c	Me, 1-Ad, H	tttt	—	—	56,6*
1c	Me, 1-Ad, H	cttt	—	—	86,4*
1d	Me, <i>t</i> -Bu, H	cctt	9,3	14,0	58,0*
1d	Me, <i>t</i> -Bu, H	cctt	—	—	57,9
1d	Me, <i>t</i> -Bu, H	tttt	—	—	28,2
1e	Me, Np, H	cctt	-19,2	—	12,3
1e	Me, Np, H	tttt	—	—	12,4
1f	Me, CPh ₃ , H	cctt	79,3	82,7	124,8*
1f	Me, CPh ₃ , H	ctt(tc)	—	—	122,5*
1g	Me, Mes, H	cctt	126,0	150,3	192,8*
1g	Me, Mes, H	c(pt)t(tp) ⁴	—	—	-11,1
1h	Me, Dipp, H	cctt	314,9	314,1	379,5*
1h	Me, Dipp, H	p(tp)t(tp) ⁴	—	—	53,5
1i	Me, Dbp, H	(cp)(cp)t(tp) ⁵	—	—	163,4*
1i	Me, Dbp, H	(tp)(tp)t(tp) ⁴	—	—	-4,1*
1j	Me, Ph, H	tttt	—	—	-20,5
1j	Me, Ph, H	cctt	—	—	-22,1
1k	Me, NMe ₂ , H	cctt	-30,8	—	3,7
1k	Me, NMe ₂ , H	tttt	—	—	-20,1
1k	Me, NMe ₂ , H	ttct	—	—	-7,0
1l	Me, Ni-Pr ₂ , H	cctt	—	—	-15,1
1l	Me, Ni-Pr ₂ , H	tttt	—	—	41,9
1m	Me, PtBu ₂ , H	cctt	18,2	—	39,2
1m	Me, PtBu ₂ , H	tttt	—	—	47,5
1n	Me, PAd ₂ , H	cctt	—	123,0	149,8*
1n	Me, PAd ₂ , H	ctt(tc) ⁴	—	—	43,4*
1o	Me, P(<i>i</i> -Pr ₂ N) ₂ , H	cctt	—	—	15,2

Закінчення табл.

1	2	3	4	5	6
Io	Me, P(<i>i</i> -Pr ₂ N) ₂ , H	ctt(tc) ⁴	—	—	–36,8*
Ia'	<i>t</i> -Bu, Me, H	cctt	—	—	59,2
Ia'	<i>t</i> -Bu, Me, H	tttt	—	—	28,2
Ib'	<i>t</i> -Bu, <i>i</i> -Pr, H	cctt	49,3	—	103,2
Ib'	<i>t</i> -Bu, <i>i</i> -Pr, H	tttt	—	—	56,2*
Ic'	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, H	cctt	68,7	76,4	147,9*
Ic'	<i>t</i> -Bu, 1-Ad, H	ttct	—	—	171,5*
Id'³	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	ttt	98,7	96,7	146,9*
Id'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -Bu, H	cct	—	—	145,0*
Ie'	<i>t</i> -Bu, Np, H	cctt	39,4	—	89,8
Ie'	<i>t</i> -Bu, Np, H	tttt	—	—	82,5*
If'	<i>t</i> -Bu, CPh ₃ , H	cctt	—	179,5	241,9*
Ig'	<i>t</i> -Bu, Mes, H	cctt	194,6	201,1	269,9*
Ig'	<i>t</i> -Bu, Mes, H	tttc	—	—	361,3*
Ih'	<i>t</i> -Bu, Dipp, H	cctt	326,1	332,6	410,5*
Ii'	<i>t</i> -Bu, Dbp, H	(tp)tt(ct) ⁴	—	354,5	438,0*
Ii'	<i>t</i> -Bu, Dbp, H	ctt(tc) ⁵	—	—	431,6*
Ik'	<i>t</i> -Bu, NMe ₂ , H	cctt	31,3	—	97,6
Ik'	<i>t</i> -Bu, NMe ₂ , H	tct ³	—	—	85,1*
II'	<i>t</i> -Bu, Ni-Pr ₂ , H	cct ³	—	4,8	97,4*
II'	<i>t</i> -Bu, Ni-Pr ₂ , H	tttt	—	—	68,3*
Im'	<i>t</i> -Bu, P <i>t</i> Bu ₂ , H	cctt	116,4	116,4	164,2*
In'	<i>t</i> -Bu, PAd ₂ , H	cctt	—	116,4	176,2*
Ip'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -C ₄ F ₉ , H	tttt	60,1	—	176,9
Ip'	<i>t</i> -Bu, <i>t</i> -C ₄ F ₉ , H	cctt	—	—	316,6
Ia''	CHPh ₂ , Me, H	tttt	—	—	79,5
Ib''	CHPh ₂ , <i>i</i> -Pr, H	tttt	—	—	71,7
Id''	CHPh ₂ , <i>t</i> -Bu, H	tp ⁴	—	—	192,3
Ig''	CHPh ₂ , Mes, H	ctt(ct) ⁴	—	—	95,6
Ih''	CHPh ₂ , Dipp, H	ctt(ct) ⁴	—	—	242,3
Ii''	CHPh ₂ , Dbp, H	cctt ^{3,6}	—	—	310,4

Примітки:

¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопенти́л; Mes – мезитил, Dipp – 2,6-діізопропілфеніл, Dbp – 2,6-добензгідрілфеніл.²Конформації гетероциклів **Ig**, **h**, **i**, **Ig'**, **h'**, **i'**, **Ig''**, **h''**, **i''** сплюснені в зоні приєднання ароматичних кілець.³Синтезовані сполуки;⁴Отримано під час оптимізації структури димеру в конформації tttt-t.⁵Отримано під час оптимізації структури димеру в конформації cctt-t.⁶Один з циклів з'єднаний з іншим під тупим кутом.

За даними табл. функціональні групи за сумарним електронним і стеричним впливом на димеризацію монометилзаміщених імідазол-2-іліденив **Ia-o** в порядковій шкалі ESP (величини в кДж/моль, розраховані в базисі 6-31G) розташовуються

в наступний ряд зі зниженням стабільності карбенів щодо димеризації (всі позитивні та невеликі негативні значення відповідають можливості виділення сполук в індивідуальному стані)

CPh_3 (ctt(tc), 122,6) > Dipp (p(tp)t(tp), 53,6) > 1-Ad (ccct, 48,5) > PAd_2 (ctt(tc), 47,7) > PtBu_2 (ccct, 39,3) > *t*-Bu (tttt, 28,0) > Np (ccct, 12,1) > Dbp (tp)(tp)p(tp), -4,2) > Mes (c(pt)t(tp), -11,1) > NiPr_2 (ccct, -15,1) > NMe_2 (tttt, -20,1) > Ph (ccct, -22,2) > *i*-Pr (tttt, -26,4) > Me (ttt, -36,0) > $\text{P}(i\text{-Pr}_2\text{N})_2$ (ctt(tc), -36,8).

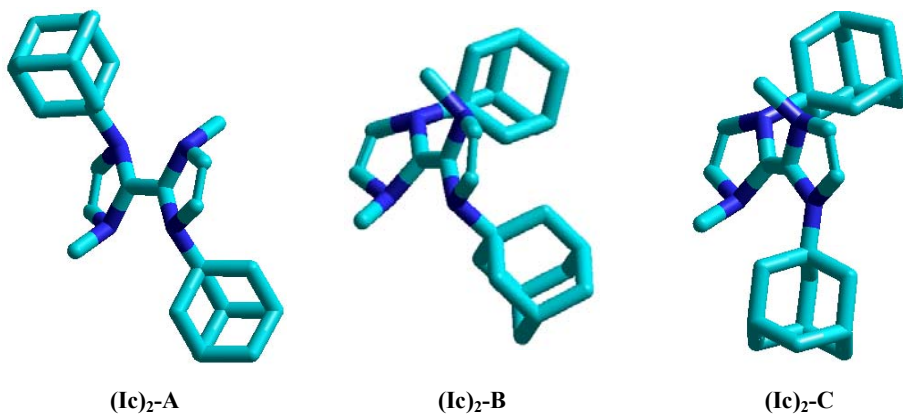


Рис. 2. Розрахункові конформації ccct (A), tttt (B) та cttt (C) димеру Ic (тут і далі атоми водню прибрані для простоти).

Fig. 2. Calculated conformations ccct (A), tttt (B) and cttt (C) for dimer Ic (here and further the hydrogen atoms have been deleted for simplicity).

Звертає на себе увагу маленький сумарний електронний і стеричний вплив біс(діізопропіламіно)фосфанільної групи, що ймовірно зумовлено великим розміром атома фосфору, який через додатковий атом азоту значно віддаляє стерично об'ємні групи від маленької метильної групи. Групами з найвищим стеричним і електронним ефектами в цьому ряді є тритильна (CPh_3), Dipp, 1-Ad, PAd_2 , PtBu_2 .

Для моно-*трет*-бутилзаміщених імідазол-2-іліденів **Ia'-n'**, **p'** (за тим самим базисом) найстабільнішими у випадках маленьких замісників є теж tttt-конформації, але частіше ccct-конформації (в цій конформації взаємодія *трет*-бутилу з іншим замісником у своєму ядрі є меншою, ніж з іншим замісником в другому ядрі). Серед об'ємних замісників ми знайшли лише два винятки з цього спостереження – *t*-C₄F₉ – *t*-Bu, dbp – *t*-Bu – похідні **Ii'**, **p'**. Сплошена (tp)tt(ct)-конформація для Dbp-*t*-Bu сполуки **Ii'** лише трохи вигідніша, але різниця в енергіях з ctt(tc)-конформером невелика (ΔESP 6 кДж/моль). То ж ряд функціональних груп за впливом на стабільність моно-*t*-Bu-заміщених імідазол-2-іліденів у шкалі ESP виглядає так:

Dbp ((tp)tt(ct), 431,8) > Dipp (ccct, 410,5) > Mes (ccct, 269,9) > CPh_3 (ccct, 241,8) > PAd_2 (ccct, 176,2) \approx *t*-C₄F₉ (tttt, 177,0) > PtBu_2 (ccct, 164,0) > 1-Ad (ccct, 147,7) \approx *t*-Bu (cct, 145,2) > NMe_2 (ttct, 84,9) > Np (tttt, 82,4) > NiPr_2 (tttt, 68,2) > *i*-Pr (tttt, 56,1) > Me (tttt, 28,0).

У цьому випадку стерично ускладнені ароматичні групи Dbp, Dipp, Mes вже стають впливовішими на величини ESP, ніж такі об'ємні групи, як PAd₂, PtBu₂ і тритил (CPh₃).

Ще кілька прикладів наведемо для димерів N-бензгідрилзаміщених імідазол-2-іліденів **1a''**, **b''**, **d''**, **g''**– **i''**. Для них найвигіднішими конформаціями стають tttt, ttct та їхні сплюснені структури для метильного ізопропильного, *трет*-бутильного та мезитильного замісників та конформація ctt(ct) для стерично ускладненіших Dipp і Dbp-груп. Отримуємо такий ряд впливу функціональних груп на стабільність карбенів у порядковій шкалі ESP:

Dbp (cctt, 310,5) > Dipp (ctt(ct), 242,3) > t-Bu (tptt, 192,5) > Mes (ctt(ct), 95,8) > Me (tttt, 79,5) > i-Pr (tttt, 71,6).

Різниця в ESP у наведених рядах полягає в рівні взаємодії замісників з метильною, *трет*-бутильною та бензгідрильною групами. Об'ємні ароматичні замісники стерично сильніше взаємодіють з *трет*-бутильною й особливо з бензгідрильною групами. Тому, наприклад, Dbp-група, що виглядала слабшою, ніж більшість замісників, у першому ряді впливу замісників, стає найсильнішою в другому та ще сильнішою в третьому. Очевидно, що подальше ускладнення структури введенням додаткових ароматичних груп (наприклад, для біс-Dbp похідних) має ще посилювати взаємодію і підвищувати показник ESP. Таке передбачення повністю узгоджується з величинами прихованих об'ємів за Ноланом, де показник %V_{bur} сягає 53 для dbmp₂-імідазол-2-іліденових комплексів проти 44,5 для dipp₂- та 36,5 для mes₂-заміщених [50]. Тобто, вплив електронних чинників замісника на стабільність ароматичних похідних імідазол-2-іліденів (який можна оцінити, наприклад, за даними спорідненостей до протона або за електронними параметрами Толмана [51]) не є основним, а стеричний – домінуючий. Варто зазначити, що всі сполуки ряду мають близьку електронну стабілізацію імідазоліліденового циклу, а вищенаведений висновок стосується лише впливу замісників на стабільність цих сполук.

Отож, на підставі параметрів ESP енергій димеризації можна запропонувати порядкову шкалу сумарного електронного та стеричного впливу замісників на стабільність карбенів, відтак використовуючи її в дизайні карбенів за участю функціональних груп у синтетичній практиці. Безумовно, величини ESP залежать не тільки від виду та конформації замісників, а й від типу карбену (природи гетероциклу – ароматичності, наявності, кількості та виду гетероатомів тощо). У цьому випадку дані отримали для імідазол-2-іліденів **I**. Але певною мірою зазначені впливи мають бути схожими й для інших типів карбенів.

Зазначимо, що відомі експериментальні дані про електронний вплив карбенів у комплексах [51, 52] (електронний параметр Толмана TEP за частотами карбонільного поглинання карбонільних комплексів металів) діють також у рамках тільки одного виду комплексу з одним металом і можуть перераховуватися для споріднених комплексів інших металів за лінійними залежностями. Оцінка стеричного впливу карбенів у комплексах ведеться найчастіше за прихованими об'ємами V_{bur}% [50] (об'єм, який займає ліганд у сфері, в якій атом металу розташований у вершині). Обидва варіанти оцінки характеризують не стільки замісники, скільки карбен (або інший ліганд) як ціле, хоча величини TEP та V_{bur}% і залежать від типу замісників.

Зіставлення значень ESP споріднених замісників з різними стеричними ефектами **If-j** (CPh₃, Ph, Mes, Dipp, Dbp) для всіх рядів виявили зростаючу стабільність систем з більшим стеричним екрануванням. Зростання стеричного екранування у разі переходу від Mes до Dipp-заміщених похідних (**Ig,h**, **Ig'h'**, **Ig'',h''**) відбувається за незначного падіння електронодонорного впливу, який впливає з трохи знижених значень протонної спорідненості для Dipp-сполук [53,54]. Тобто, за такого переходу (**g**→**h**) простежується не тільки кінетична, а й термодинамічна стабілізація.

5. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (показники ESP) можуть слугувати цінним критерієм для пошуку стабільних структур карбенів. Ці показники несуть інформацію про їхню здатність до димеризації. Зі збільшенням значення показника ESP димеризаційна здатність карбенів знижується (вони стають стабільнішими системами).
2. Розрахункові величини ESP засвідчують, що:
 - системи з більшим стеричним екрануванням стабільніші до димеризації;
 - імідазол-2-ілідени належать до високостабільних до димеризації карбенових систем;
 - запропоновано порядкову шкалу ESP впливу замісників на стабільність імідазол-2-іліденів.
3. Отримані дані з ESP для імідазол-2-іліденів виявили, що стерична стабілізація карбенів зумовлена не тільки кінетичними, а й термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію системи.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kirmse W.* Chemistry of carbenes. Moscow: Mir. 1966. 324 p.
2. Nefedov O. M., Ioffe A. I., Menchikov L. G. Chemistry of carbenes. Moscow: Khimiya. 1990. 303 p.
3. *Herrmann W.A., Kocher K.* Heterocyclic carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. Vol. 36. P. 2162–2187 (<https://doi.org/10.1002/anie.199721621>).
4. *Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G.* Stable carbenes // *Chem. Rev.* – 2000. Vol. 100. P. 39–92 (<https://doi.org/10.1002/anie.199721621>).
5. *Vignolle J., Cattoen X., Bourissou D.* Stable Noncyclic Singlet Carbenes // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. P. 3333–3384 (<http://dx.doi.org/10.1021/cr800549j>).
6. *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>).
7. *Martin D., Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G.* A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. P. 5304–5313 (<http://dx.doi.org/10.1021/om200650x>).
8. *Jahnke M. C., Hahn F. E.* RSC Catalysis, Ser. 6: N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools, Diez-Gonzalez, S. Ed.; RSC. 2011; Chapter 1. P. 1–41 (<http://dx.doi.org/10.1039/9781782626817>).

9. Carbene chemistry. From fleeting intermediates to powerful reagent, *Bertrand G.* Ed.; Fontis Media. 2002. 303 p. (doi: 10.1021/ja0252882).
10. *Kirmse W.* The Beginnings of N-Heterocyclic Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8798–8801 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201001658>).
11. *Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F.* An overview of N-heterocyclic carbenes // *Nature*. 2014. Vol. 510. P. 485–496 (<http://dx.doi.org/10.1038/nature13384>).
12. *Kühl O.* Functionalised N-heterocyclic carbene complexes. John Wiley & Sons Ltd. 2010. 353 p.
13. *Korotkikh N., Shvaika O.* Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing. 2015. 385 p.
14. *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>).
15. *Shvaika O.P., Korotkikh N.I., Aslanov A.F.* Heteroaromatic carbenes // *Chem. Heter. Compd.* 1992. № 9. P. 1155 – 1170 (in Russian).
16. *Wanzlick H.-W.* Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1962. Vol. 1. P. 75–80 (<https://doi.org/10.1002/anie.196200751>).
17. *Wanzlick H.-W., Schikora E.* Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie // *Angew. Chem.* 1960. Vol. 72. P. 494–500 (<https://doi.org/10.1002/ange.19600721409>).
18. *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>).
19. *Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand G.* [Bis(diisopropylamino)phosphino]trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989. Vol. 28. P. 621–622 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.198906211>).
20. *Gillette G.R., Baceiredo A., Bertrand G.* Spontaneous formation of stable phosphino-(silyl)carbenes from unstable diazocompounds // *Angew. Chem.* 1990. Vol. 102. P. 1486–1488 (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.198906211>).
21. *Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M.* A stable crystalline carbene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 361–363 (<http://dx.doi.org/10.1021/ja00001a054>).
22. *Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M.* Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 5530–5534 (<http://dx.doi.org/10.1021/ja00040a007>).
23. *Hahn F. E., Jahnke M. C.* Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 3122 – 3172 (doi:10.1002/anie.200703883).
24. *Wanzlick H. W., Kleiner H. J.* Energiearme Carbene // *Angew. Chem.* 1963. Vol. 75. P. 1204 (<https://doi.org/10.1002/ange.19630752406>).
25. *Wiberg N.* Tetraaminoethylenes as Strong Electron Donors // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1968. Vol. 7. P. 766–779 (<https://doi.org/10.1002/anie.196807661>).
26. *Denk M. K., Hatano K., Ma M.* Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: a reinvestigation // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. P. 2057–2060 ([https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00164-1)).
27. *Liu Y., Lindner P. E., Lemal D. M.* Thermodynamics of a Diaminocarbene-Tetraaminoethylene Equilibrium // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 10626–10627 (DOI: 10.1021/ja9922678).
28. *Arduengo A. J., III, Goerlich J. R., Marshall W. J.* A stable thiazol-2-ylidene and its dimer // *Lieb. Ann. Chem. Rec.* 1997. P. 365–374 (<https://doi.org/10.1002/jlac.199719970213>).

29. Alder R. W., Blake M. E., Oliva J.M. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about Carbene-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and ^{13}C NMR Shifts // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 11200–11211 (DOI: 10.1021/jp9934228).
30. Alder R. W., Chaker L., Paolini F. P. V. Bis(diethylamino)carbene and the mechanism of dimerisation for simple diaminocarbenes // Chem. Commun. 2004. P. 2172 – 2173 (<http://dx.doi.org/10.1039/B409112D>).
31. Ma Y., Wei S., Lan J., Wang J., Xie R., You J. Pyrido[1,2-a][1,2,4]triazol-3-ylidenes as a New Family of Stable Annulated N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Reactivity, and Their Application in Coordination Chemistry and Organocatalysis // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. P. 8256–8264 (DOI: 10.1021/jo801349d).
32. Hahn F.E., Wittenbecher L., Van D.L., Frolich R. Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. P. 541–544 ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B)).
33. Taton T. A., Chen P. A stable tetraazafulvalene // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. Vol. 35. P. 1011–1013 (<https://doi.org/10.1002/anie.199610111>).
34. Jolly P. I., Zhou S., Thomson D. W., Garnier J. A., Tuttle T., Murphy J. A. Imidazole-derived carbenes and their elusive tetraazafulvalene dimers // Chem. Sci. 2012. Vol. 3. P. 1675–1679 (<https://doi.org/10.1039/C2OB25116G>).
35. Cetinkaya E., Hitchcock P. B., Kucukbay H., Lappert M. F., Al-Juaid S. Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes $\text{RhCl}(\text{L}^{\text{R}})_3$ and $[\text{RhCl}(\text{COD})\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{L}^{\text{R}} = \text{dCN}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{Me-o}$) and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L_2^{R} and its salt $[\text{L}_2^{\text{R}}][\text{BF}_4]$ // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 481. P. 89–95 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)85013-5)).
36. Shi Z., Thummel R. P. Bridged Dibenzimidazolinylidenes as New Derivatives of Tetraaminoethylene // Tetrahedron Lett. 1995. Vol. 36. P. 2741–2744 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00386-Q](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00386-Q)).
37. Shi Z., Thummel R. P. N,N-Bridged Derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 5935–5945 (DOI: 10.1021/jo00123a034).
38. Shi Z., Thummel R. P. An aza-analogue of TTF: 1,1';3,3'-bistrimethylene-2,2'-diimidazolinylidene // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. P. 2357–2360 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00290-0](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00290-0)).
39. Kamplane J.W., Bielawski C. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization // Chem. Commun. 2006. P. 1727–1729 (DOI: 10.1039/b518246h).
40. Kamplane J.W., Lynch V.M., Bielawski C. Synthesis and Study of Differentially Substituted Dibenzotetraazafulvalenes // Org. Lett. 2007. Vol. 9. P. 5401–5404 (DOI: 10.1021/ol702230r).
41. Weinstein C. M., Martin C. D., Liu L., Bertrand G. Cross-Coupling Reactions between Stable Carbenes // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 6550–6553 (<https://doi.org/10.1002/anie.201404199>).
42. Carter E.A., Goddard W.A. Relation between Singlet-Triplet Gaps and Bond Energies // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 998–1001 (DOI: 10.1021/j100278a006).
43. Malrieu J. P., Trinquier G. Trans-bending at double bonds. Occurrence and extent // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 5916–5921 (DOI: 10.1021/ja00197a061).
44. Rezaee N., Ahmadi A., Kassae M. Z. Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 13224–13233 (<https://doi.org/10.1039/C5RA21247B>).
45. Nyulaszi L., Veszpremi T., Forro A. Stabilized carbenes do not dimerize // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 3127–3129 (<https://doi.org/10.1039/B003588M>).

46. Olah J., Veszpremi T. Relationship between stability and dimerization ability of silylenes // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 686. P. 112–117 ([https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00534-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00534-5)).
47. Poater A., Ragone F., Giudice S., Costabile C., Dorta R., Nolan S. P., Cavallo L. Thermodynamics of N-Heterocyclic Carbene Dimerization: The Balance of Sterics and Electronics // Organometallics. 2008. Vol. 27. P. 2679–2681 (DOI: 10.1021/om8001119).
48. Hammond G. A correlation of reaction rates // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 334–338 (DOI: 10.1021/ja01080a034).
49. Gordon A., Ford R. The chemist's companion, New-York: Wiley. 1972. 541 p (in Russian).
50. Clavier H., Nolan S. P. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 841–861 (<https://doi.org/10.1039/B922984A>).
51. Nelson D. J., Nolan S. P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 6723–6753 (<https://doi.org/10.1039/C3CS60146C>).
52. Tolman C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis // Chem. Rev. 1977. Vol. 77. P. 313–348 (DOI: 10.1021/cr60307a002).
53. 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).
54. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Saberov V.Sh., Popov A.F., Shavaka 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/10/1-2018>).

SUMMARY

Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Oles SHVAIKA²

DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY. I. IMIDAZOL-2-YLIDENES.

¹*Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094 Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

²*The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160 Kyiv, Ukraine*

A review of the dimerization reactions of carbenes and methods for their studies is given. The basic types of heterocyclic carbene dimers, which have been isolated and described up today, the types of carbenes that do not undergo dimerization, dimeric biscarbenes, cyclophanic dimers and polycarbenes, are presented. The mechanism of dimers formation on the example of interaction of carbenes of different nature is determined including the cases of recyclization reactions of cyclopropenylidene derivatives. It was described the approaches to the determination of the dimerization energy via the singlet-triplet splitting energies (the approach of Carter and Goddard, Kassae), via the enthalpies of isodesmic reactions with methane and the linear equations between the electron and steric parameters of substituents for relatively simple carbenes (Nyulaszi). The energy of dimerization (electronic and steric parameter ESP) is first used in the work to assess the stability of the complicated substituted carbenic system of imidazol-2-ylidenes. The quantum-chemical calculation results of the dimerization energies of known and new promising carbenes of a series of imidazol-2-ylidenes are estimated in this work using the DFT method (B3LYP/5, 3-21G та 6-31G, RHF). The scale of influence of substituents on the stability of carbenes in a series of imidazol-2-ylidenes has been developed. For

1-*tert*-butyl substituted compounds, the following range of substituents is observed for the ESP: Dbp > Dipp > Mes > CPh₃ > PAd₂ ≈ t-C₄F₉ > PtBu₂ > 1-Ad ≈ t-Bu > NMe₂ > Np > NiPr₂ > i-Pr > Me. For 1-benzhydryl substituted substituted the series is as follows: Dbp > Dipp > t-Bu > Mes > Me > i-Pr. For 1-methyl substituted compounds the next row is given: CPh₃ > Dipp > 1-Ad > PAd₂ > PtBu₂ > t-Bu > Np > Dbp > Mes > NiPr₂ > NMe₂ > Ph > i-Pr > Me > P(i-Pr₂N)₂. Based on the values of the dimerization energies, conclusions are made regarding the effect of the heterocyclic nucleus on the stability of carbenes. Imidazol-2-ylidenes are among the most stable according to this property. It is shown that the steric influence of the substituents affects not only the kinetic, but also the thermodynamic stabilization of the carbenes.

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

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