

**М.І. Короткіх<sup>1</sup>, В.Ш. Сабєров<sup>2</sup>, Г.Ф. Раєнко<sup>1</sup>,  
Н.В. Глиняна<sup>1</sup>, А.В. Кнішевицький<sup>2</sup>, О.П. Швайка<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ

<sup>2</sup> Інститут органічної хімії НАН України, Київ

## ХІМІЯ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ ТА «ЗЕЛЕНІ» ТЕХНОЛОГІЇ



Наведено короткий аналіз результатів фундаментальних досліджень з хімії стабільних карбенів та прикладних розробок на їх основі з «зеленої» хімії, що проведені в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України за останнє десятиліття. Відкрито карбенові версії реакції естерної конденсації Кляйзена з утворенням цвіттеріонних сполук, реакції Лейкарта–Валлаха з автовідновленням карбеноїдних азолієвих солей, розщеплення продуктів вклинення амінокарбенів за Гофманом, індуквану тандемну автотрансформацію 1,2,4-триазол-5-іліденів у 5-амідино-1,2,4-триазоли. Знайдено нові карбенові реакції приєднання, деестерифікації, оксидації та комплексоутворення. Запропоновано ефективні методи одержання стабільних карбенів та карбеноїдів. Синтезовані нові типи карбенів: бензімідазолілідени, надстабільні коньюговані біскарбени та нові типи карбеноїдів. Теоретично передбачено і експериментально доведено існування гіпернуклеофільних карбенів. Показана перспективність використання карбенів та їх похідних (зокрема карбенових комплексів перехідних металів) в каталізі органічних реакцій та пошуку біологічно активних сполук.

**Ключові слова:** гетероароматичні карбени, синтез, властивості, перетворення, каталіз, біологічна активність, «зелена» хімія.

Хімію стабільних карбенів як сполук дво-валентного вуглецю виду  $RR'C$  почали вивчати ще в середині ХХ століття [1], але істотні успіхи в цій царині почалися після відкриття *Бертраном* (1988 р.) [2–4] та *Ардуенго* (1991 р.) [5] перших стабільних карбенів, якими були фосфанілсилілкарбени та гетероциклічні карбени. З того часу хімія карбенів розвивається дуже інтенсивно як в фундаментальному, так і прикладному напрямках, постійно відкриваючи нові можливості використання цих речовин у практиці [6]. У цьому огляді ми зупинимось лише на деяких аспектах хімії стабільних карбенів та їх похідних з описом їх певних типів, на властивостях, перетвореннях, найбільш перспективних в прикладному плані, зокрема в

каталізі органічних реакцій та пошуку біологічно активних сполук.

Ще на ранніх етапах вивчення карбенів було помічено їх лабільність в умовах зовнішнього середовища (кисню, вологи, діоксиду вуглецю), що довго не давало можливості виділити індивідуальні сполуки. Після встановлення істотного впливу стеричних факторів на стабільність радикалів ідеологія стеричного екранування реакційного центру як його стабілізуючого фактора була перенесена на карбени. Тому першими карбенами були саме стерично ускладнені біс(дізопропіламіно)фосфанілтриметилсилілкарбен та 1,3-ді(1-адамантил)імідазол-2-іліден. Вони виявилися набагато менш чутливими до факторів зовнішнього середовища, ніж стерично відкриті структури (хоча все ж таки вельми активними), що не дозволяло димеризуватися в похідні етилену. Однак пізніше було знайдено, що не всім карбенам притаманна димеризація, а такі струк-

тури, як імідазол-2-ілідени [7] та 1,2,4-триазол-5-ілідени [8] стабільні навіть у відсутності стерично об'ємних замісників завдяки сильній електронній стабілізації.

### РЕАКЦІЇ ВКЛИНЕННЯ ТА СИНТЕЗ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ

Подібно до своїх простіших аналогів, стабільні гетероароматичні карбени вступають в реакції вклинення в полярні зв'язки NH, OH, SH [8,9], утворюючи карбеноїдні азоліни, в яких атом вуглецю стає функціонально захищеним. Автори роботи [10] показали, що гетероциклічні карбени вступають також у реакції вклинення в C–H зв'язок ацетонітрилу (див. 1В, схема 1). На противагу 1,3,4,5-трифенілімідазол-2-ілідену та бензімідазол-2-ілідену, які реагують вельми легко навіть на холоді, 1,2,4-триазол-5-ілідени набагато менш активні, а на холоді утворюють з розчинником тільки сольвати. Ці спостереження дали можливість авторам розробити нові способи одержання стабільних карбенів. Перший з цих способів полягає у депротонуванні стерично екранованої 1,3-ді(1-адамантил)бензімідазолієвої солі 1А гідридом натрію в ацетонітрилі [11–14]. Отримана спочатку 2-ціанометильна похідна 1В при нагріванні у вакуумі легко утворює стабільний карбен 1С.

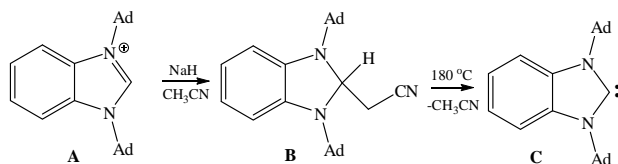
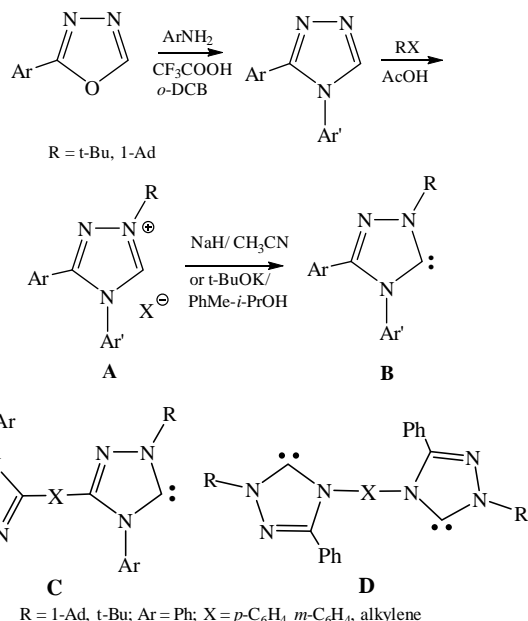


Схема 1

Другий спосіб полягає у депротонуванні 1,2,4-триазолієвих солей 2А за умови на холоді гідридом натрію в ацетонітрилі, що дозволяє одержувати вельми чисті похідні ряду 1,2,4-триазолу 2В [15] – не тільки монокарбени, а й біскарбени, в т.ч. кон'югованого типу 2С, D (схема 2) [16–18]. При нагріванні карбенів 2В з ацетонітрилом утворюються продукти вклинення карбенів у C–H зв'язок ацетонітрилу [15].

В обох випадках для успішного синтезу індивідуальних сполук використовувався захист кар-

бенового центру ацетонітрилом (за рахунок утворення продукту вклинення, що може розкладатися) або сольватації розчинником. Ще один спосіб захисту карбенового центру реалізовано при проведенні депротонування 1,2,4-триазолієвих солей трет-бутоксидом калію в суміші толуєну з ізопропанолом або іншими спиртами. Останні захищають карбеновий центр утворенням алкоксиазолінів, які легко розкладаються при виділенні з поверненням карбену. Такими способами отримано біля 30 індивідуальних структур карбенів триазольного ряду. Розроблена також схема синтезу таких карбенів виходячи від оксадіазолів (схема 2).



R = 1-Ad, t-Bu; Ar = Ph; X = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, alkylene

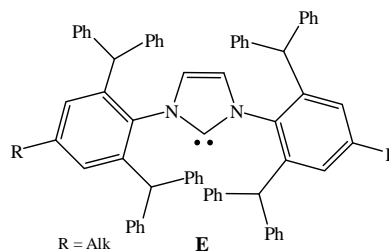
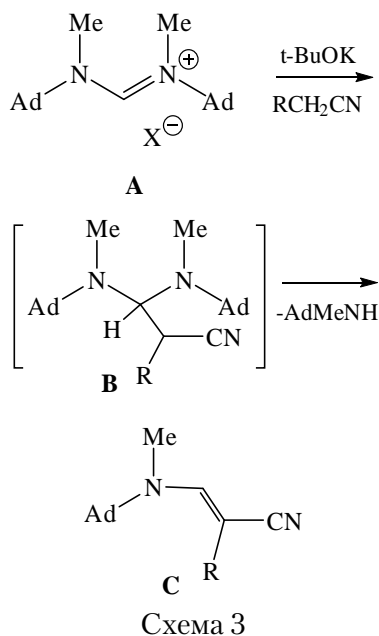


Схема 2

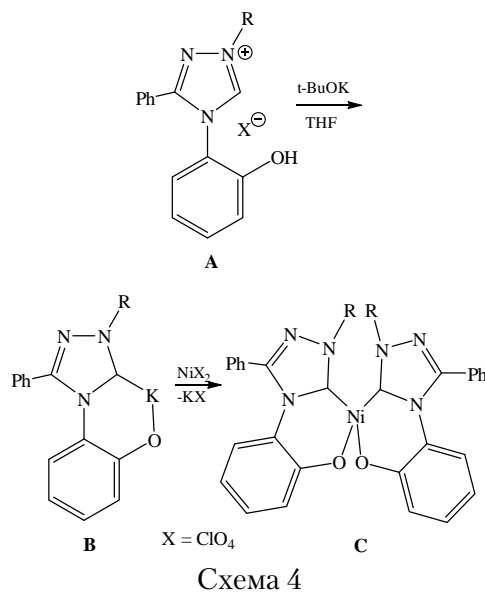
Продукти вклинення в C–H зв'язок в ряду діамінокарбенів 3В виявилися нестабільними та зазнають незвичайного карбеноїдного розщеплення Гофмана в неводному середовищі з

утворенням аміоакрилонітрилів 3С (схема 3) [19] в дуже лагідних умовах.



З метою вивчення властивостей карбенів з підсиленням стеричним екрануванням синтезовано стабільні імідазол-2-ілідени 2Е з ароматичними розгалуженими замісниками (2,6-добензгідріл-4-метил-(етил)фенільних – dbmp, dber). Властивості цих структур важливі в каталізі органічних реакцій.

В Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України (ІнФОВ НАНУ) вперше було синтезовано похідну гіпернуклеофільного карбену (4В) дією на відповідну триазолієву сіль 4А *трет*-бутоксидом калію в тетрагідрофурані (схема 4) [20, 21]. Коли протонна спорідненість РА 1-*трет*-бутил-3,4-дифеніл-1,2,4-триазол-5-іліденів оцінюється теоретично у 265,2 ккал/моль (DFT, B3LYP5, 3-21G, RHF), а всіх нуклеофільних карбенів в інтервалі 247–283 ккал/моль, то навіть *n*-аналог карбену 4В виявляється найосновнішим (286,2 ккал/моль), а його безкалієвий аналог аніон-карбен (від 4В) гіперосновним (330,5 ккал/моль). При дії солей нікелю комплекс 4В легко обмінює калій на нікель з утворенням вельми стабільного гетероароматичного комплексу 4С.



### ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ

Розрахункова загальна енергія стабілізації гетероароматичних ядер без замісників ( $E_s$ ) для синтезованих карбенів складає 92,4 ккал/моль для імідазол-2-ілідену, 100,1 ккал/моль для 1,2,4-триазол-5-ілідену та 138,2 ккал/моль для бензімідазол-2-ілідену [22]. Енергія ароматичної стабілізації ( $R_a$ ) оцінюється у 27,5, 30,4 та 21,9 ккал/моль відповідно. Хімічні жорсткості вказаних ядер ( $\eta$  5,47, 6,38, 6,68 eВ) знаходяться в області, характерній нуклеофільним карбенам. Але в залежності від типу структури та замісників властивості цих сполук сильно різняться. Наприклад, в каталізі реакції трансестерифікації найактивнішим є бензімідазоліліден 1С (близькі до нього також споріднені імідазол-2-ілідени), значно менш активні 1,2,4-триазол-5-ілідени 2В-D і особливо малоактивні імідазол-2-ілідени 2Е з розгалуженими ароматичними замісниками.

### ПЕРЕТВОРЕННЯ КАРБЕНІВ

*Автотрансформації.* Для гетероароматичних карбенів не характерні популярні для простих карбенів перегруповання з міграцією протонів та утворенням олефінів, але часто спо-

стерігаються міграції електрофільних груп від атома азоту до карбенового атома вуглецю [23]. 1,3-Ді(1-адамантил)імідазол-2-іліден термічно стабільний до 240 °С [5]. 1,2,4-Триазол-5-ілідени зазнають термолізу з утворенням нітрилів та карбодіімідів. У випадку 1-*tert*-бутилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів 5А розвивається індукована тандемна реакція, що веде до 5-амідино-1,2,4-триазолів 5D (схема 5) [24, 25].

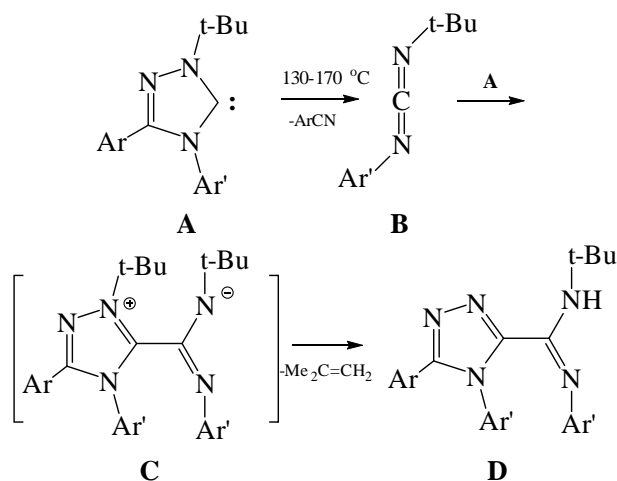


Схема 5

**Утворення цвіттеріонних сполук. Карбенова реакція Кляйзена.** Гетероароматичні карбени 6А здатні до утворення цвіттеріонних сполук 6С при взаємодії з естерами, що показано на прикладі реакції з малоновим естером (схема 6) [26].

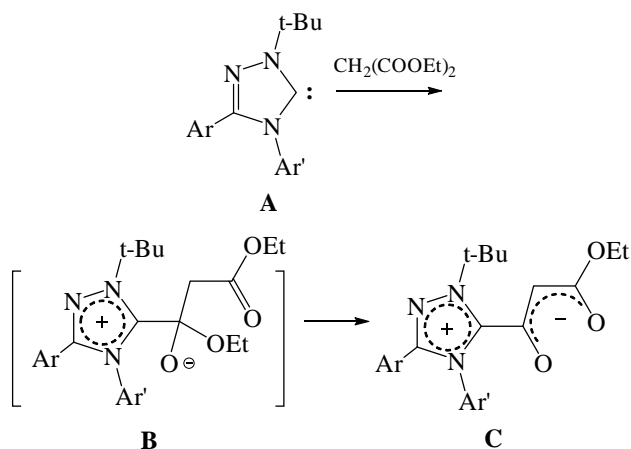


Схема 6

Трансформація є першою карбеновою версією реакції Кляйзена.

В реакції з іншими естерами відбувається деестерифікація з утворенням солей відповідних кислот 7С, D (схема 7) [27].

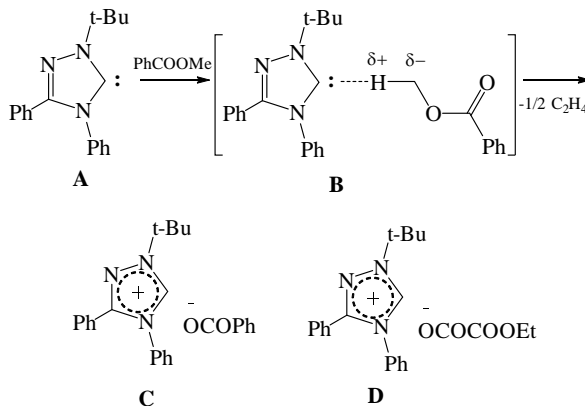


Схема 7

З циклічними сульфоестерами та електрофілами, що містять кон'юговані фрагменти, реакція йде в напрямку до цвіттеріонів 8В, С (схема 8) [27].

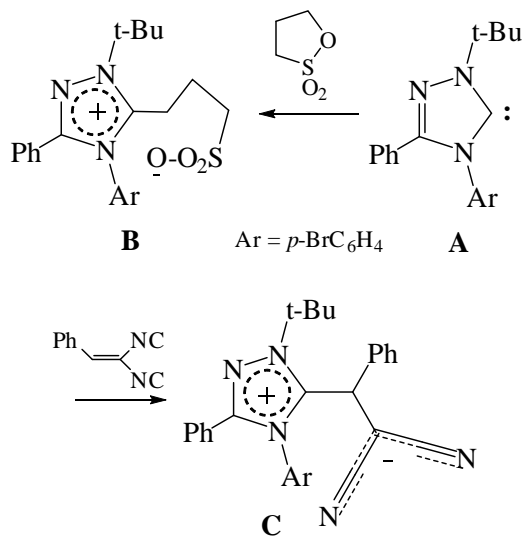


Схема 8

**Реакції приєднання та циклізації.** Через цвіттеріонні сполуки 9С перебігає реакція приєднання та циклізації карбенів з діарилкарбодіімідами, яка веде до спіроциклічних сполук 9D (карбеноспіроциклізація) (схема 9) [23].

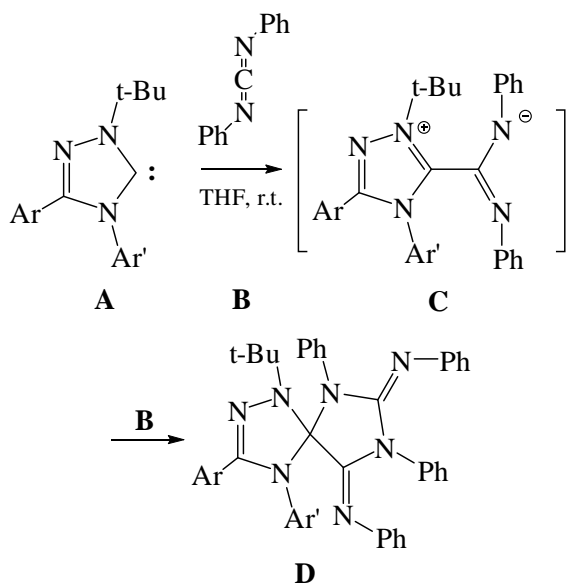


Схема 9

Нітрене приєднання до карбенів діазополук дає кон'юговані азини 10B,C та відкриває шляхи до полімерних структур подібного типу (схема 10) [28].

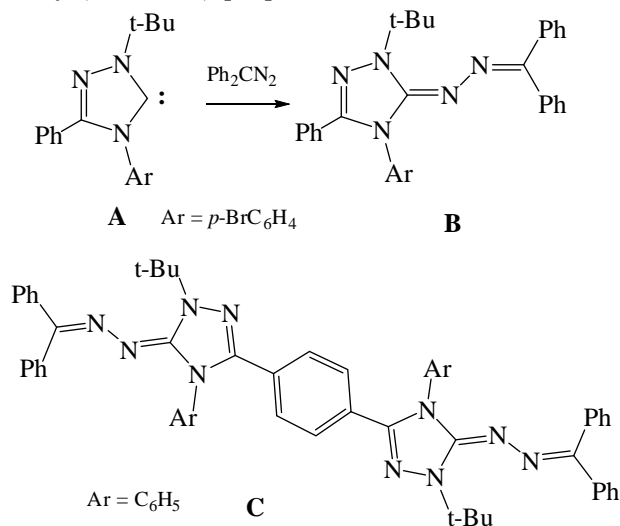


Схема 10

*Карбенова версія реакції Лейкарта–Валлаха (карбеноїдне автовідновлення катіонів азолію).* При нагріванні форміатів імідазолію та бензімідазолію відбувається автовідновлення (тобто внутрімолекулярне відновлення) з утворенням 2H-азолінів 11C (схема 11) [29].

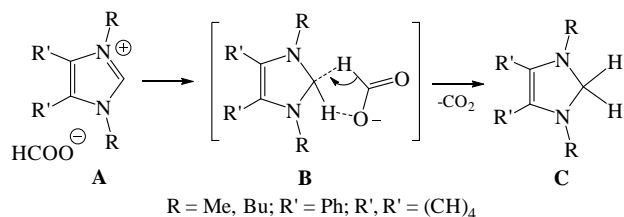


Схема 11

*Карбеноїдні реакції 2-ціанометилазолінів.* Продукти вклинення карбенів в C–H-зв'язок ацетонітрилу – 2-ціанометил-2H-бензімідазоліни – виявилися здатними не тільки генерувати стабільні карбени (див. схему 1), але й вступати у реакції з солями перехідних металів з утворенням карбенових комплексів 12B,C (схема 12) [28, 30].

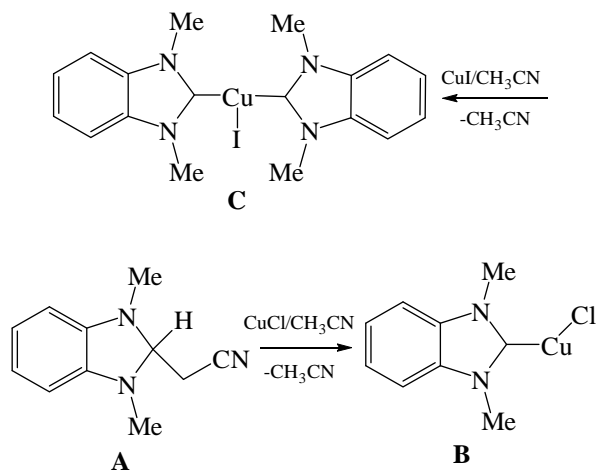


Схема 12

*Карбенові реакції мезоіонних сполук.* Мезоіонний 1,4-дифеніл-1,2,4-триазоліо-3-фенілімід 13A при дії трет-бутоксиду калію утворює гіпернуклеофільний карбен 13B, який в присутності навіть невеликої кількості кисню окиснюється з утворенням азоамідину 13C (схема 13) [27]. При нагріванні сполука 13A рівноважно генерує карбен 13D, який легко реагує з сіркою з утворенням відповідного тіону 13E, а з солями міді дає карбенові комплекси 13F,G.

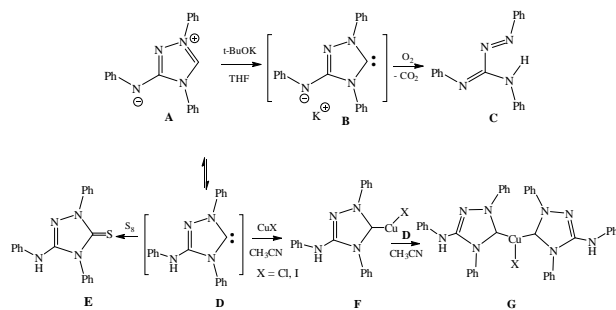


Схема 13

Отже, встановлено, що гетероароматичним карбенам притаманні ряд реакцій, які можуть бути використані для синтетичних цілей: 1) вклинення в С–Н-зв'язки, 2) автоіндуковані тандемні реакції, 3) утворення цвіттеріонних сполук з естерами (карбенова реакція Кляйзена) та 4) з електрофілами, що мають кон'юговані фрагменти, 5) карбеноспіроциклізація (утворення спіроциклічних сполук) з карбодімідами, 6) карбеноїдне розщеплення Гофмана, 7) деестерифікація, 8) реакції приєднання. Знайдено нові карбеноїдні реакції відновлення, оксидації та комплексоутворення.

### КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБЕНІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Індивідуальні карбени можуть каталізувати ряд органічних реакцій, серед яких відзначимо реакції трансестерифікації та бензоїнової конденсації [31].

**Каталіз карбенами.** В реакції трансестерифікації етилбензоату в метанолі (4 год, г.т.) найефективнішими виявилися адамантільні похідні 14А,В,Д-Е, циклогептатриєніліден 14С та полімерний карбен 14G (до TON 2350, TOF 588 год<sup>-1</sup> при співвідношенні реагентів 1 : 10 та TON до 4300, TOF 1075 год<sup>-1</sup> при співвідношенні реагентів 1 : 20) (схема 14) [32, 33] (TON – число циклів каталітичного перетворення, що дорівнює відношенню числа моль продукту до числа моль каталізатора за даних умов та характеризує ефективність каталізатора; TOF – величина TON за одиницю часу (звичайно 1 год), що характеризує продуктивність каталізатора).

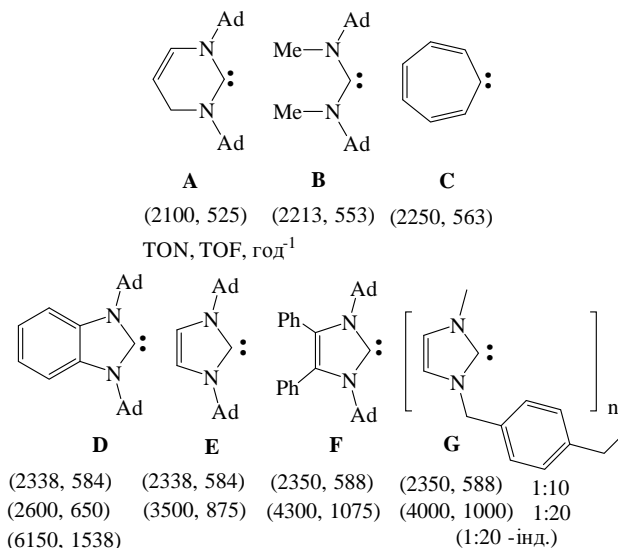
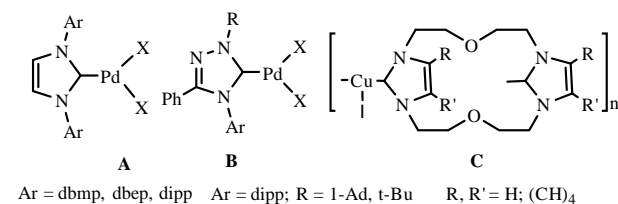


Схема 14

Індивідуальний карбен 14D є ефективнішим (TON 6150, TOF 1538 год<sup>-1</sup>), ніж будь-які *in situ* генеровані карбени та показує найвищий рівень ефективності в реакціях трансестерифікації на сьогодні. Реакція має значення у виробництві біодизельного палива.

Карбен 14D є також найефективнішим у реакції бензоїнової конденсації (TON 120), переважаючи відомий карбен Ендерса (TON 78).

**Каталіз карбеновими комплексами перехідних металів.** У реакції гідрогалогенування галоаренів, яка має значення для знешкодження стійких органічних забруднювачів (СОЗ), найвищу на сьогодні ефективність виявляють карбенові комплекси паладію з розгалуженими ароматичними замісниками 15А,В, особливо 15А (TON до 318000, TOF 13350 год<sup>-1</sup>) (схема 15) [34–37]. Ефективність 15А (R = dbep) перевищує таку для відомих кращих каталізаторів в 10–30 разів.



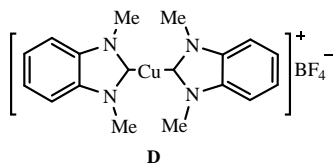


Схема 15

Комплекси 12С, 15С показали себе як найефективніші каталізатори реакції відновлення кратних зв'язків спиртами в лужному середовищі (hydrogen transfer) (TON до 50000–85000, TOF до 20000–32000 год<sup>-1</sup>) [30, 38, 39]. По відношенню до відомих каталізаторів комплекси міді (I) суттєво ефективніші (більше ніж на порядок) та набагато дешевші.

У популярній в *click*-хімії реакції циклоприєднання азидів до ацетиленів каталізатор 15D виявився ефективнішим по відношенню до кращого відомого (TON 20000 при кімнатній температурі проти приблизно таких же показників при 50 °С).

## ВИСНОВКИ

З наведених прикладів видна перспективність використання карбенів та карбенових комплексів перехідних металів в промисловості. Ефективність створених каталізаторів у синтезі біопалив (Японія планує за п'ять років перевести авіацію на біопаливо з морських водоростей), каталізаторів знешкодження СОЗ навіть сьогодні є достатньою для промислового застосування. Нові високоефективні каталізатори відкривають можливості для розвитку промислових методів «зеленої» хімії, що має на меті ліквідацію відходів та суттєво вищий рівень безпеки виробництва.

Слід зазначити також, що карбенові комплекси перехідних металів, як і їх прекурсори, виявляють антимікробну та за літературними даними протипухлинну активність, що є дуже перспективним для медичної галузі в пошуку нових ліків [40–44].

## ЛІТЕРАТУРА

1. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. Гетероароматические карбены // Химия гетероцикл. соед. — 1992. — № 9. — С. 1155–1170.
2. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous  $\alpha, \alpha'$ -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -Phosphinocarbene- $\lambda^5$ -Phosphaacetylene // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — V. 110. — P. 6463–6466.
3. Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand G. [Bis(dii-sopropylamino)phosphino] trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1989. — V. 28. — P. 621–622.
4. Gillette G.R., Baceiredo A., Bertrand G. Spontaneous Formation of Stable Phosphino(silyl)-carbenes from Unstable Diazo Compounds // Angew. Chem. Int. Ed. — 1990. — V. 102. — P. 1429–1431.
5. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — V. 113. — P. 361–362.
6. (a) Коротких М.І., Швайка О.П. Карбеновий та карбенокомплексний каталіз органічних реакцій. — Донецьк: ДонНУ. — 2013. — 372 с; (b) Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes, LAP Lambert Academic Publishing, 2015, — 385 p.
7. Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — P. 5530–5534.
8. Enders D., Breuer K., Raabe G. et al. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. — 1995. — V. 34, № 9. — P. 1021–1023.
9. Enders D., Breuer K., Runsink J., Teles J.H. Chemical Reactions of the Stable Carbene 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene // Liebigs Ann. Chem. — 1996. — P. 2019–2028.
10. Коротких М.І., Раєнко Г.Ф., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Вклинення гетероароматичних карбенів в С-Н зв'язок ацетонітрилу // Доп НАН України. — 1998. — № 6. — С. 149–152.
11. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Heteroaromatic carbenes of benzimidazole and 1,2,4-triazole series and their transformations with electrophilic agents // Report at the 17-th Congress of Heterocyclic Chemistry, (Vienna, 1999). — Vienna, 1999. — PO-383.
12. Раєнко Г.Ф., Коротких Н.И., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Адамантирование имидазолов и бензимидазола // Журн. орг. хим. — 2001. — Т. 37, № 8. — С. 1212–1216.
13. Коротких Н.И., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних кар-

- бенів // Доп. НАН України. — 2000. — № 2. — С. 135–140.
14. Korotkikh N.I., Raenko G.F., Pekhtereva T.M. et al. Stable Carbenes. Synthesis and Properties of Benzimidazol-2-ylidenes // Rus. J. Org. Chem. — 2006. — V. 42, № 12. — P. 1822–1833.
  15. Korotkikh N.I., Rayenko G. F., Shvaika O. P. et al. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens // J. Org. Chem. — 2003. — V. 68, № 14. — P. 5762–5765.
  16. Короткіх М.І., Кисельов А.В., Раєнко Г.Ф. та ін. Перший стабільний кон'югований біскарбен // Доп. НАН України. — 2003. — № 6. — 142–146.
  17. Kiselyov A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et al. Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties // ARKIVOC. — 2008. — № 15. — P. 329–342.
  18. Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et al. Copper(I) Halide Complexes of the New 4,4'-Bridged Heteroaromatic Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series // J. Organomet. Chem. — 2008. — V. 693. — P. 1405–1411.
  19. Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et al. A Base Induced Transformation of a 1,3-Dimethyl-1,3-di(1-adamantyl)formamidinium Salt into  $\beta$ -[Methyl-(1-adamantyl)amino]acrylonitriles in Aliphatic Nitriles // ARKIVOC. — 2012. — № 2. — P. 60–73.
  20. Короткіх М.І., Кисельов А.В., Пехтерева Т.М. та ін. Хелатні гетероароматичні аніонокарбенові комплекси — новий тип карбеноїдних структур // Доп. НАН України. — 2005. — № 6. — С. 150–155.
  21. Korotkikh N.I., Shvaika O.P., Rayenko G.F. et al. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series // ARKIVOC. — 2005. — № 8. — P. 10–43.
  22. Короткіх М.І., Кисельов А.В., Раєнко Г.Ф. та ін. Порівняльна оцінка стабілізації кон'югованих і ароматичних сполук за ентальпіями ізодесмічних реакцій // Праці наук. тов. ім. Т.Г. Шевченко, Сер. Хімія. — 2008. — Т. 21. — С. 7–63.
  23. Короткіх Н.І., Глиняная Н.В., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Стабильные азольные карбены в органическом синтезе // Стаття в монографії «Химия и биологическая активность азолов (избранные обзоры)» под ред. В. Броварец, В. Зябров. — LAP Lambert Academic Publishing, 2014. — С. 423–449.
  24. Korotkikh N.I., Glinyanaya N.V., Cowley A.H. et al. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles // ARKIVOC. — 2007. — № 16. — P. 156–172.
  25. Швайка О.П., Короткіх М.І. Карбенові варіації класичних реакцій // Журн. орган. фарм. хім. — 2013. — Т. 11, 4(44). — P. 3–14.
  26. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A. et al. Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester // Org. Biomol. Chem. — 2008. — № 1. — 195–199.
  27. Глиняная Н.В. Синтез та перетворення стабільних карбенів ряду 1,2,4-триазолу / Дис. ... канд. хім. наук. — Донецьк, 2011. — 155 р.
  28. Кисельов А.В. Синтез гетероароматичних біскарбенів ряду 1,2,4-триазолу та нові шляхи отримання карбенових комплексів перехідних металів / Дис. ... канд. хім. наук. — Донецьк, 2007. — 156 с.
  29. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Нова версія реакції Лейкарта—Валлаха. Автовідновлення форміатів бензімідазолію до 2H-бензімідазолінів // Доп. НАН України. — 2001. — № 11. — С. 130–133.
  30. Korotkikh N.I., Sabarov V.Sh., Kiselev A.V. et al. Heterocyclic carbene complexes of nickel, palladium, and copper(I) as effective catalysts for the reduction of ketones // Chem. Heter. Comp. — 2012. — V. 47, № 12. — P. 1551–1560.
  31. Korotkikh N.I., Sabarov V.Sh., Glinyanaya N.V. et al. Catalysis of organic reactions by carbenes and carbene complexes // Chem. Het. Comp. — 2013. — V. 49, № 1. — P. 19–38.
  32. Марічев К.О., Короткіх М.І., Кисельов А.В. та ін. Карбеновий катализ реакції трансестерифікації // Доп. НАН України. — 2011. — № 7. — С. 133–137.
  33. Пат. України 68789 А. Карбени / Короткіх М.І., Марічев К.О., Кисельов А.В., Кнішевицький А.В., Глиняная Н.В., Попов А.Ф., Швайка О.П.; заявл. 28.09.11, опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.
  34. Сабєров В.Ш., Короткіх М.І., Глиняная Н.В. та ін. Катализ відновного дехлорування *n*-дихлорбензену карбеновими комплексами паладію // Доп. НАН України. — 2013. — № 2. — P. 112–117.
  35. Пат. України № 77420. Карбенові комплекси паладію / Короткіх М.І., Сабєров В.Ш., Глиняная Н.В., Кисельов А.В., Попов А.Ф., Швайка О.П.; заявл. 21.08.2012, опубл. 11.02.2013, Бюл. № 3.
  36. Sabarov V.Sh., Evans D.A., Korotkikh N.I. et al. Exceptionally Efficient Catalytic Hydrodechlorination of Persistent Organic Pollutants: Application of New Sterically Shielded Palladium Carbene Complexes // Dalton Trans. — 2014. — V. 43 (43). — P. 18117–18122.
  37. Glinyanaya N.V., Sabarov V.Sh., Korotkikh N.I. et al. 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. — V. 43 (43). — P. 16227–16237.
  38. Пат. України № 62301 А. Карбенові комплекси перехідних металів / Короткіх М.І., Сабєров В.Ш., Кисельов А.В., Марічев К.О., Глиняная Н.В., Швайка О.П.; заявл. 17.01.2011, опубл. 25.08.2011, Бюл. № 16.



39. Коротких М.І., Марічев К.О., Кисельов А.В., Швайка О.П. Синтез похідних краункарбеноїдів // *Українська bioorganica acta*. — 2008. — Т. 6, № 2. — Р. 22—27.
40. Коротких М.І., Швайка О.П., Кисельов А.В. та ін. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів і азинів // *Вісник нац. університету «Львівська політехніка»*. — 2008. — № 622. — С. 3—6.
41. Кисельов А.В., Кнішевицький А.В., Раєнко Г.Ф. та ін. Синтез та антибактеріальна активність деяких ароматичних похідних азолів // *Журн. орган. фарм. хім.* — 2009. — Т. 7, в. 1(25). — С. 59—63.
42. Марічев К.О., Глиняна Н.В., Коротких М.І. та ін. Антимікробна активність прото- та металокарбенових сполук ряду азолів і піридину // *Журн. орган. фарм. хім.* — 2011. — Т. 9, в. 3(35). — С. 72—79.
43. Сабєров В.Ш., Марічев К.О., Коротких М.І. та ін. Синтез і антимікробна активність прекарбенових та металокарбенових сполук ряду імідазолу // *Журн. орган. фарм. хім.* — 2014. — Т. 12, в. 2 (46). — Р. 36—43.
44. Глиняна Н.В., Сабєров В.Ш., Кнішевицький А.В. та ін. Синтез і антимікробна активність металокарбенових сполук ряду триазолів // *Журн. орган. фарм. хім.* — 2014. — Т. 12, в. 2 (46). — С. 44—52.
1. Shvajka O.P., Korotkikh N.I., Aslanov A.F. Geteroaromaticeskies karbeny. *Himija geterocikl. soed.* 1992, N 9: 1155—1170 [in Russian].
2. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous  $\alpha, \alpha'$ -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -Phosphinocarbene- $\lambda^3$ -Phosphaacetylene. *J. Amer. Chem. Soc.* 1988, V. 110: 6463—6466.
3. Igau A., Baceiredo A., Trinquier G., Bertrand G. Bis (diisopropylamino)phosphino trimethylsilylcarbene: A Stable Nucleophilic Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, V. 28: 621—622.
4. Gillette G.R., Baceiredo A., Bertrand G. Spontaneous Formation of Stable Phosphino(silyl)-carbenes from Unstable Diazo Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1990, V. 102: 1429—1431.
5. Arduengo A.J., Harlow R.L., Kline M. A stable crystalline carbene. *J. Amer. Chem. Soc.* 1991, V. 113: 361—362.
6. (a) Korotkikh M.I., Shvajka O.P. *Karbenovij ta karbenokompleksnij kataliz organichnyh reakcij*. Donec'k: Don NU, 2013. (b) Korotkikh N.I., Shvaika O.P. *Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes*, LAP Lambert Academic Publishing, 2015 [in Ukrainian].
7. Arduengo A.J., Dias H.V.R., Harlow R.L., Kline M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes. *J. Amer. Chem. Soc.* 1992, 114: 5530—5534.
8. Enders D., Breuer K., Raabe G. et al. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34(9): 1021—1023.
9. Enders D., Breuer K., Runsink J., Teles J.H. Chemical Reactions of the Stable Carbene 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene. *Liebigs Ann. Chem.* 1996: 2019—2028.
10. Korotkikh M.I., Raenko G.F., Pehtereva T.M., Shvajka O.P. Vkljennja geteroaromatychnyh karbeniv v C-H зв'язok acetontrylu. *Dop NAN Ukrain'ny.* 1998, N 6: 149—152 [in Ukrainian].
11. Korotkikh N.I., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Heteroaromatic carbenes of benzimidazole and 1,2,4-triazole series and their transformations with electrophilic agents. *Report at the 17-th Congress of Heterocyclic Chemistry*, (Vienna, 1999). Vienna, 1999. PO-383.
12. Raenko G.F., Korotkikh N.I., Pehtereva T.M., Shvajka O.P. Adamantilirovanie imidazolov i benzimidazola. *Zhurn. org. him.* 2001, 37(8): 1212—1216 [in Russian].
13. Korotkikh N.Y., Rajenko G.F., Shvajka O.P. Novi pidhody do syntezy stabil'nyh geteroaromatychnyh karbeniv. *Dop. NAN Ukrain'ny.* 2000, N 2: 135—140 [in Ukrainian].
14. Korotkikh N.I., Raenko G.F., Pekhtereva T.M. et al. Stable Carbenes. Synthesis and Properties of Benzimidazol-2-ylidenes. *Rus. J. Org. Chem.* 2006, 42(12): 1822—1833.
15. Korotkikh N.I., Rayenko G. F., Shvaika O. P. et al. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens. *J. Org. Chem.* 2003, 68(14): 5762—5765.
16. Korotkikh M.I., Kysel'ov A.V., Rajenko G.F. ta in. Pershyj stabil'nyj kon'jugovanyj biskarben. *Dop. NAN Ukrain'ny.* 2003, N 6: 142—146 [in Ukrainian].
17. Kiselyov A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et. al. Synthesis of heteroaromatic conjugated biscalbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties. *ARKIVOC.* 2008, N 15: 329—342.
18. Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et. al. Copper(I) Halide Complexes of the New 4,4'-Bridged Heteroaromatic Biscalbenes of the 1,2,4-Triazole Series. *J. Organomet. Chem.* 2008, V. 693: 1405—1411.
19. Knishevitsky A.V., Korotkikh N.I., Cowley A.H. et. al. A Base Induced Transformation of a 1,3-Dimethyl-1,3-di(1-adamantyl)formamidinium Salt into  $\beta$ -[Methyl-(1-adamantyl)amino]acrylonitriles in Aliphatic Nitriles. *ARKIVOC.* 2012, N 2: 60—73.
20. Korotkikh M.I., Kysel'ov A.V., Pehtereva T.M. ta in. Helatni geteroaromatychni anionokarbenovi kompleksy — novyj typ karbenoi'dnyh struktur. *Dop. NAN Ukrain'ny.* 2005, N 6: 150—155 [in Ukrainian].
21. Korotkikh N.I., Shvaika O.P., Rayenko G.F. et. al. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series. *ARKIVOC.* 2005, N 8: 10—43.
22. Korotkikh M.I., Kysel'ov A.V., Rajenko G.F. ta in. Porivnjal'na ocinka stabilizacii' kon'jugovanyh i aromatychnyh

- spoluk za ental'pijamy izodesmichnyh reakcij. *Praci nauk. tov. im. T.G. Shevchenko*, Ser. Himija. 2008, T. 21: 7–63 [in Ukrainian].
23. Korotkih N.I., Glinjanaja N.V., Raenko G.F., Shvajka O.P. Stabil'nye azol'nye karbeny v organicheskom sinteze. *Stat'ja v monografii «Himija i biologicheskaja aktivnost' azolov (izbrannye obzory)»* pod red. V. Brovarec, V. Zjabrev. LAP Lambert Academic Publishing, 2014 [in Russian].
  24. Korotkikh N.I., Glinyanaya N.V., Cowley A.H. et. al. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles. *ARKIVOC*. 2007, N 16: 156–172.
  25. Shvajka O.P., Korotkih M.I. Karbenovi variacii' klasychnyh reakcij. *Zhurn. organ. farm. him.* 2013, T. 11, 4(44): 3–14 [in Ukrainian].
  26. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A. et. al. Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester. *Org. Biomol. Chem.* 2008, N 1: 195–199.
  27. *Glynjana N.V. Syntez ta peretvorennja stabil'nyh karbeniv rjadu 1,2,4-tryazolu*. Dys. ... kand. him. nauk. Donec'k, 2011 [in Ukrainian].
  28. *Kyselev A.V. Syntez geteroaromatychnyh biskarbeniv rjadu 1,2,4-tryazolu ta novi shljahy otrymannja karbenovyh kompleksiv perehidnyh metaliv*. Dys. ... kand. him. nauk. Donec'k, 2007 [in Ukrainian].
  29. Korotkih M.I., Rajenko G.F., Shvajka O.P. Nova versija reakcii' Lejkarta–Vallaha. Avtovidnovlennja formiativ benzimidazoliu do 2H-benzimidazoliniv. *Dop. NAN Ukrainy*. 2001, N 11: 130–133 [in Ukrainian].
  30. Korotkikh N.I., Saberov V.Sh., Kiselev A.V. et. al. Heterocyclic carbene complexes of nickel, palladium, and copper(I) as effective catalysts for the reduction of ketones. *Chem. Heter. Comp.* 2012, 47(12): 1551–1560.
  31. Korotkikh N.I., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V. et. al. Catalysis of organic reactions by carbenes and carbene complexes. *Chem. Het. Comp.* 2013, 49(1): 19–38.
  32. Marichev K.O., Korotkih M.I., Kysel'ov A.V. ta in. Karbenovyj kataliz reakcii' transesteryfikacii'. *Dop. NAN Ukrainy*. 2011, N 7: 133–137 [in Ukrainian].
  33. *Pat. Ukrainy 68789*. A. Karbeny. Korotkih M.I., Marichev K.O., Kysel'ov A.V., Knishevyc'kyj A.V., Glynjana N.V., Popov A.F., Shvajka O.P. [in Ukrainian].
  34. Sabjerov V.Sh., Korotkih M.I., Glynjana N.V. ta in. Kataliz vidnovnogo dehloruvannja p-dyhlorbenzenu karbenovymy kompleksamy paladiju. *Dop. NAN Ukrainy*. 2013, N 2: 112–117 [in Ukrainian].
  35. *Pat. Ukrainy № 77420*. Karbenovi komplekсы paladiju. Korotkih M.I., Sabjerov V.Sh., Glynjana N.V., Kysel'ov A.V., Popov A.F., Shvajka O.P. [in Ukrainian].
  36. Saberov V.Sh., Evans D.A., Korotkikh N.I. et. al. Exceptionally Efficient Catalytic Hydrodechlorination of Persistent Organic Pollutants: Application of New Sterically Shielded Palladium Carbene Complexes. *Dalton Trans.* 2014, 43(43): 18117–18122.
  37. Glinyanaya N.V., Saberov V.Sh., Korotkikh N.I. et. al. 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, 43(43): 16227–16237.
  38. *Pat. Ukrainy № 62301*. A. Karbenovi komplekсы perehidnyh metaliv. Korotkih M.I., Sabjerov V.Sh., Kysel'ov A.V., Marichev K.O., Glynjana N.V., Shvajka O.P. [in Ukrainian].
  39. Korotkih M.I., Marichev K.O., Kysel'ov A.V., Shvajka O.P. Syntez pohidnyh kraunkarbenoi'div. *Ukrainica bioorganica acta*. 2008, 6(2): 22–27 [in Ukrainian].
  40. Korotkih M.I., Shvajka O.P., Kysel'ov A.V. ta in. Antymikrobna aktyvnist' proto- ta metalokarbenovyh spoluk rjadu azoliv i azyniv. *Visnyk nac. universytetu «Lviv-s'ka politehnika»*. 2008, N 622: 3–6 [in Ukrainian].
  41. Kysel'ov A.V., Knishevyc'kyj A.V., Rajenko G.F. ta in. Syntez ta antybakterial'na aktyvnist' dejakyh aromaticnyh pohidnyh azoliv. *Zhurn. organ. farm. him.* 2009, T. 7, v. 1(25): 59–63 [in Ukrainian].
  42. Marichev K.O., Glynjana N.V., Korotkih M.I. ta in. Antymikrobna aktyvnist' proto- ta metalokarbenovyh spoluk rjadu azoliv i pirydynu. *Zhurn. organ. farm. him.* 2011, T. 9, v. 3(35): 72–79 [in Ukrainian].
  43. Sabjerov V.Sh., Marichev K.O., Korotkih M.I. ta in. Syntez i antymikrobna aktyvnist' prekarbenovyh ta metalokarbenovyh spoluk rjadu imidazolu. *Zhurn. organ. farm. him.* 2014, T. 12, v. 2 (46): 36–43 [in Ukrainian].
  44. Glynjana N.V., Sabjerov V.Sh., Knishevyc'kyj A.V. ta in. Syntez i antymikrobna aktyvnist' metalokarbenovyh spoluk rjadu tryazoliv. *Zhurn. organ. farm. him.* 2014, T. 12, v. 2 (46): 44–52.

Н.И. Коротких<sup>1</sup>, В.Ш. Сабєров<sup>2</sup>, Г.Ф. Раєнко<sup>1</sup>,  
Н.В. Глиняная<sup>1</sup>, А.В. Книшевицкий<sup>2</sup>, О.П. Швайка<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Институт органической химии НАН Украины, Киев

#### ХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ КАРБЕНОВ И «ЗЕЛЕННЫЕ» ТЕХНОЛОГИИ

Представлен краткий анализ результатов фундаментальных исследований по химии стабильных карбенов и прикладных разработок на их основе в области «зеленой» химии, проводившихся в Институте физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины за последнее десятилетие. Обнаружены карбеновые версии эфирной конденсации Кляйзена с образованием цвиттер-ионных соединений, реакции Лейкарта–Валлаха с автостановлением карбеноидных азолиевых солей, расщепления по Гофману продуктов внедрения аминокарбенов, индужи-

рована тандемна автотрансформація 1,2,4-триазол-5-илиденів в 5-амидино-1,2,4-триазоли. Найдені нові карбенові реакції присоединення, дезтерифікації, окислення і комплексоутворення. Предложено ефективні методи отримання стабільних карбенів і карбеноїдів. Синтезовані нові типи карбенів: бензимидазолілидени, сверхстабільні сопряженні біскарбени і нові типи карбеноїдів. Теоретично передбачено і експериментально підтверджено існування гіпернуклеофільних карбенів. Показано перспективність використання карбенів і їх похідних, зокрема карбенових комплексів перехідних металів, в каталізі органічних реакцій і пошуку біологічно активних сполучень.

*Ключевые слова:* гетероароматическіе карбени, синтез, свойства, превращення, катализ, біологічна активність, «зелена» хімія.

*N.I. Korotkikh<sup>1</sup>, V.Sh. Sabero<sup>2</sup>, G.F. Rayenko<sup>1</sup>, N.V. Glinyanaya<sup>1</sup>, A.V. Knishevitsky<sup>2</sup>, O.P. Shvaika<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

<sup>2</sup> Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

#### CHEMISTRY OF STABLE CARBENES AND «GREEN» TECHNOLOGIES

Brief analysis of fundamental research in the chemistry of stable carbenes and applications in the field of «green»

chemistry on their basis carried out at the L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of NAS of Ukraine over the last decade is given. Carbene versions of ester Claisen condensation to form zwitterionic compounds, the Leuckart-Wallach reaction with the autoreduction of carbenoid azolium salts, Hofmann cleavage of aminocarbene insertion products, an induced tandem autotransformation of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles were found. New carbene reactions of addition, deesterification, oxidation and complexation were revealed. Effective methods of obtaining stable carbenes and carbenoids were suggested. New types of carbenes, namely benzimidazolyliidenes, superstable conjugated biscarbenes and new types of carbenoids were synthesized. The existence of hypernucleophilic carbenes was theoretically predicted and experimentally confirmed. The prospects of the use of carbenes and their derivatives, in particular, carbene complexes of transition metals in catalysis of organic reactions and the search of biologically active compounds were shown.

*Keywords:* heteroaromatic carbenes, synthesis, properties, transformations, catalysis, biological activity, «green» chemistry.

Стаття надійшла до редакції 29.07.15