

М. І. Короткіх¹, Г. Ф. Раєнко², В. Ш. Сабєров¹, В. І. Єня¹, О. П. Швайка²

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

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, Україна

Нові підходи до оцінки стабільності карбенів

Відомо, що карбени відносяться до вельми реактивних сполук, які до того ж можуть самоперетворюватися на димери та перегруповуватися. Тому питання про визначення стабільності карбенів є основним в дизайні сполук для їх подальшого синтезу та застосування.

Мета. Розглянути відомі методи оцінки стабільності та стабілізації карбенів, передусім створені авторами статті, показати їх можливості в передбаченні властивостей карбенів.

Обговорення результатів. Розглядаються шляхи вирішення проблеми стабільності карбенів методами квантової хімії, зокрема застосування нових критеріїв стабілізації циклічних сполук – енергій загальної та циклічної стабілізації, енергій неароматичної кон'югації. Для оцінки можливості виділення сполук в індивідуальному стані проведено дослідження їх стандартних ентальпій димеризації (за запропонованим електронним і стеричним параметром ESP) у різних класах гетероциклічних карбенів з врахуванням конформаційних факторів. Укладено ряди впливу замісників на стабільність карбенів. Показано, що стерично екрануючі замісники викликають не тільки кінетичну, але й термодинамічну стабілізацію. Остови молекул оцінено за рівнем впливу на стабільність сполук.

Методи розрахунків. Дослідження проводили, використовуючи метод DFT (B3LYP5, 6-311G**, RHF) для оцінки енергій стабілізації, DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) для отримання енергій димеризації.

Висновки. Запропоновані параметри оцінки енергій загальної і циклічної стабілізації карбенів та енергій димеризації (електронний і стеричний параметри) складних карбенів дозволяють виявляти найстабільніші структури в дизайні сполук для їх подальшого синтезу та застосування.

Ключові слова: карбени; енергії загальної та циклічної стабілізації; електронний і стеричний параметр замісників

N. I. Korotkikh¹, G. F. Rayenko², V. Sh. Saberov¹, V. I. Yenya¹, O. P. Shvaika²

¹ Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine

² Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine

New approaches to assessing the stability of carbenes

Carbenes are known to be highly reactive compounds, which can, in turn, spontaneously transform to dimers and products of rearrangements. Therefore, the question about the estimation of stability of carbenes is fundamental in the design of compounds for their subsequent synthesis and application.

Aim. To consider the known methods for assessing the stability and stabilization of carbenes, first of all, created by the authors of the article, and show their possibilities in predicting the properties of carbenes.

Materials and methods. The study was performed using the DFT method (B3LYP5, 6-311G**, RHF) to estimate the stabilization energies, and the DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) to obtain dimerization energies.

Results and discussion. The ways of solving the problem of stability of carbenes by the methods of quantum chemistry are discussed, in particular the application of new criteria for the stabilization of cyclic compounds – energies of the general and cyclic stabilization, energies of non-aromatic conjugations. To assess the possibility of isolating compounds the study of standard dimerization enthalpies (according to the ESP electronic and steric parameter proposed) for different classes of heterocyclic carbenes has been performed taking into account conformational factors. The scale of substituent effects on the stability of carbenes has been developed. It has been shown that sterically shielding substituents cause not only the kinetic stabilization, but also the thermodynamic one. The skeletons of the molecules have been estimated for their degree of influence on the stability of the compounds.

Conclusions. The parameters proposed for assessing the energies of the total and cyclic stabilization of carbenes, the dimerization energies of complex carbenes (electronic and steric parameter) allow identifying the most stable structures in the design of compounds for their subsequent synthesis and application.

Key words: carbenes; general and cyclic stabilization energies; electronic and steric parameter of substituents

Н. И. Коротких¹, Г. Ф. Раєнко², В. Ш. Сабєров¹, В. И. Єня¹, О. П. Швайка²

¹ Институт органической химии НАН Украины, Украина

² Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, Украина

Новые подходы к оценке стабильности карбенов

Известно, что карбены относятся к весьма реакционноспособным соединениям, которые к тому же могут автотрансформироваться в димеры и перегруппировываться. Поэтому вопрос об оценке стабильности карбенов является основным в дизайне соединений для их дальнейшего синтеза и применения.

Цель. Рассмотреть известные методы оценки стабильности и стабилизации карбенов, прежде всего созданные авторами статьи, показать их возможности в предсказании свойств карбенов.

Обсуждение результатов. Обсуждаются пути решения проблемы стабильности карбенов методами квантовой химии, в частности применение новых критериев стабилизации циклических соединений – энергий общей и циклической стабилизации, энергий неароматической конъюгации. Для оценки возможности выделения карбенов в индивидуальном состоянии проведено изучение их стандартных энтальпий димеризации (электронный и стерический параметр ESP) в различных классах гетероциклических карбенов. Предложены ряды влияния заместителей на стабильность карбенов. Показано, что стерически экранирующие заместители вызывают не только кинетическую, но и термодинамическую стабилизацию. Остовы молекул оценены по степени влияния на стабильность соединений.

Методы расчетов. Исследование проводили, используя метод DFT (B3LYP5, 6-311G**, RHF) для оценки энергий стабилизации и DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) для получения энергий димеризации.

Выводы. Предложенные параметры оценки энергий общей и циклической стабилизации карбенов и энергий димеризации (электронный и стерический параметры) карбенов позволяют выявлять наиболее стабильные структуры в дизайне соединений для их дальнейшего синтеза и применения.

Ключевые слова: карбены; энергии общей и циклической стабилизации; электронный и стерический параметр заместителей

Стабільні карбени все більше застосовуються сьогодні для ефективного каталізу органічних реакцій [1–6]. Визначення стабільності карбенів має значення в дизайні карбенових структур, а відтак для їх синтезу та практичного застосування. В плануванні синтезу нових карбенів важливими показниками є стабільність до димеризації та фактори стабілізації. Перший з них прямо стосується реактивності карбенів щодо будь-яких реагентів (оскільки передбачає нуклеофільно-електрофільні взаємодії при димеризації), а другий показник лише опосередкований (висока стабілізація ще не означає високої стабільності до димеризації або до інших реагентів). У літературі проводилося визначення енергій стабілізації карбенів в ізодесмічній реакції з алканами [7, 8], а також енергій гідрогенізації, магнітної чутливості та інших характеристик ароматичності [9–11], що мали б опосередковано характеризувати стабільність карбенів. Проте для відповіді на питання, чи можна карбен виділити в індивідуальному стані, дуже важливою є оцінка енергій димеризації карбенів, яка проводилася лише обмежено для простих систем [12–18]. У випадку енергій стабілізації важливою є оцінка вкладів як ароматичності системи, так і звичайної кон'югації. Таким чином, на теперішній час характеристики стабільності карбенів не можна вважати задовільними.

У нашій роботі узагальнено результати квантово-хімічних розрахунків авторів даної статті для оцінки рівня стабільності карбенів за показниками енергій стабілізації і димеризації.

1. Енергії стабілізації карбенів

Незважаючи на те, що існує багато способів оцінки енергій стабілізації, тільки деякі з них використовувалися в карбеновому ряду. Найчастіше це показник ентальпії обмінної ізодесмічної реакції з метаном або іншими алканами (Бенсон і Попл), що вказує на вклад карбенового центру в стабілізацію, але не показує вклад інших фрагментів молекули [13]. Більшість підходів до оцінки ароматичності карбенів [19] (емпіричні енер-

гії резонансу (Полінг), дьюарівські енергії резонансу, REPE, HOMA та HOSE індекси Криговського [20], показники NICS [8] тощо) майже не застосовувалися. Відомі вимірювання показників магнітної чутливості $\Delta\chi$ [9, 10] та у всіх експериментальних синтетичних роботах хімічних зсувів протонів, однак вони не завжди дають наочні результати (наприклад, хімічні зсуви залежать не тільки від ароматичності, але і від розміру циклу, наявності та кількості гетероатомів тощо) та важко порівнюються з іншими характеристиками.

З точки зору наочності результатів найкращими вважаються енергетичні показники, які кількісно показують рівень стабілізації. Але кожен з відомих показників специфічний і має значні недоліки [19]. Крім того, вони однобічно характеризують сполуку (її ароматичну чи іншу стабілізацію).

Ми запропонували показники, які б давали загальну енергетичну характеристику сполуки (включаючи ароматичну – R_a – та неароматичну – E_{con} – складові стабілізації) [21]. Для цього використовували два типи ізодесмічних реакцій. В простому вигляді для молекули бензену вони виглядають так, як показано на схемі 1.

Квантовохімічні розрахунки енергій E_s і R_a проводили за методом DFT (B3LYP5, 6-311G**, RHF) [21]. Всі вони ґрунтуються на вимірюваннях стандартних ентальпій (ΔH_{298}^0) подібних ізодесмічних реакцій. Досліджено значну кількість звичайних моноядерних ароматичних сполук, а також ряд ароматичних та неароматичних карбенів.

Для бензену отримано енергію циклічної (ароматичної) стабілізації $R_a = 33,4$ ккал/моль і загальної стабілізації $E_s = 49,9$ ккал/моль. Енергія неароматичної (кон'югаційної) E_{con} стабілізації розраховується за рівнянням:

$$E_s = R_a + E_{con}$$

і для бензену дорівнює $49,9 - 33,4 = 16,5$ ккал/моль.

Для гетероциклічних карбенів, які мають додаткові функції, крім подвійних зв'язків (гетеро-

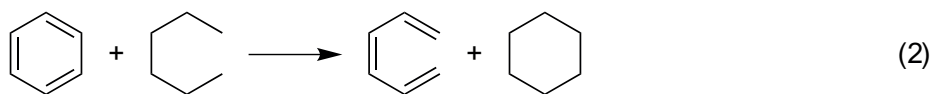
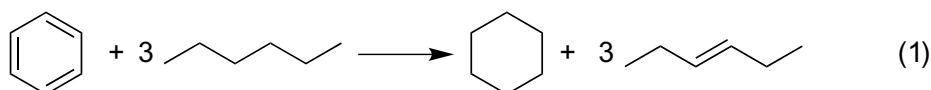


Схема 1

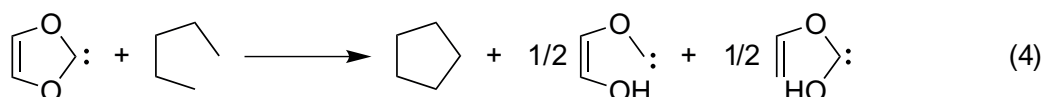
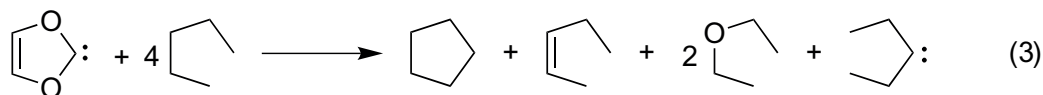


Схема 2

атомів, карбенових центрів) рівняння іноді ускладнюються через неоднаковий вклад тих чи інших функцій. Так, для діоксол-2-ілідену маємо реакції, подані на схемі 2.

Ентальпія першої реакції характеризує загальну стабілізацію молекули, оскільки кожна функція окремо переноситься до насиченої ациклічної сполуки. В другій характеризується тільки ароматична (в загальному плані циклічна) стабілізація, оскільки в ациклічну молекулу переносяться разом усі зв'язані кон'юговані функції.

Отримані результати для ряду модельних ароматичних карбенів (замісники – атоми водню) показано на схемі 3.

Як видно з наведених даних, рівень ароматичної (циклічної) стабілізації карбенів суттєво відрізняється в залежності від природи циклу. Так, імідазол-2-іліден **3**, 1,2,4-триазол-5-іліден **5**, тетразол-5-іліден **6**, піридин-2-іліден **8** мають значення R_a , близьке до бензену (27,4–33,2 ккал/моль).

Але енергії загальної стабілізації E_s піридин-2-ілідену **8** помітно поступаються першим трьом сполукам (78,3 проти 88,2–92,6 ккал/моль). Піри-

мідин-2-іліден **9** ще менше стабілізований ($E_s = 70,3$ ккал/моль, $R_a = 11,8$ ккал/моль відповідно), ніж піридин-2-іліден. Дифосфол-2-іліден **7** має суттєво знижений рівень енергій стабілізації ($E_s = 32,5$ ккал/моль, $R_a = 10,6$ ккал/моль) стосовно інших наведених сполук. Трохи більша загальна стабілізація, характерна для діоксол-2-ілідену **1** стосовно дитіол-2-ілідену **2**, зумовлена більшою неароматичною кон'югацією ($E_{con} = 47,2$ ккал/моль та 35,1 ккал/моль), ніж ароматичною (21,9 ккал/моль та 30,7 ккал/моль).

Цікаві результати отримано для ряду неароматичних модельних карбенів **10–16** (схема 4). Для них виявлено значну циклічну (неароматичну) стабілізацію для сполук **10–14**, що зростає для сполук **13,14** до 14,9–19,5 ккал/моль, як у ароматичних речовинах (для ароматичного фурану – 16 ккал/моль). Це означає виявлення для деяких неароматичних сполук внутрішньоциклічної взаємодії, подібної до ароматичної.

Разом з цим для сполуки **13** загальна стабілізація маленька ($E_s = 23,9$ ккал/моль при $E_{con} = 9$ ккал/моль), в той час як для карбенів **10–12** і **14–16** вона достатньо велика (49–72 ккал/моль).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E_s	69,1	65,8	92,4	138,2	88,2	92,6	32,5	78,3	70,3
R_a	21,9	30,7	27,5	21,9*	30,4	33,2	10,6	27,4	11,8
$E_{s/T}^{**}$	75,9	51,2	91,5	80,6	91,5	91,8	17,0	38,8	22,1

Схема 3

Примітка: * – енергія ароматичної стабілізації тільки імідазольного циклу; ** – енергія синглет-триплетного розщеплення

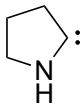
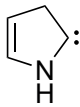
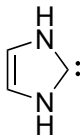
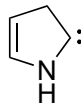
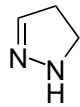
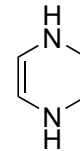
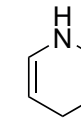
							
	10	11	12	13	14	15	16
E_s	51,3	55,6	71,4	23,9	49,4	53,6	72,4
R_a	5,2	9,3	9,4	14,9	19,5	-3,3	-1,3
E_{con}	46,1	46,3	62,0	9,0	29,9	56,9	73,7
$E_{S/T}^{**}$	48,7	47,3	69,1	15,4	50,4	41,1	55,2

Схема 4

Для так званих електрофільних ароматичних карбенів **17–19** величини R_a виявилися від'ємними (від $-2,0$ до $-17,4$ ккал/моль), так що ароматичними вони в дійсності не є (схема 5).

Майже вся стабілізація в них зумовлена неароматичною кон'югаційною складовою ($E_{con} = 27,4–41,3$ ккал/моль). Очевидно, що це зумовлено не підходящими кутами орбіталей для ефективної ароматичної взаємодії в циклі, незважаючи на формальну відповідність сполук правилу Хюкеля.

Таким чином, нові енергетичні показники стабілізації циклічних сполук R_a , E_{con} можуть бути дуже корисними як доповнення до правила Хюкеля для оцінки ароматичності сполук. Раніше подібні випадки від'ємних енергій стабілізації іншими способами вже спостерігалися для ароматичних сполук, наприклад, для віц-тетразину **22**, гексазину **23** (для останнього розщеплення молекули спостерігається вже при оптимізації структури порівняно з дійсно ароматичними сполуками **20**, **21**), що також підтверджено і нами [21]. Але для карбенів це виявлено вперше. Крім того, вперше виявлено циклічну стабілізацію неароматичних циклічних сполук на прикладі деяких карбенів. Отже, нова система оцінки стабілізації циклічних сполук є важливим доповненням до існуючих методів.








							
	17	18	19	20	21	22	23
E_s	25,4	25,4	23,9	49,9	46,0	0,0	
R_a	-2,0	-8,3	-17,4	33,4	30,7	-3,3	
E_{con}	27,4	33,7	41,3	16,5	16,7	3,3	
$E_{S/T}^{**}$	21,2	12,7	10,6	—	—	—	

Схема 5

2. Енергії димеризації

Енергії димеризації дають відповідь на питання: наскільки термодинамічно стабільна карбенова сполука в індивідуальному стані та чи можна її виділити? Як вже згадувалося вище, для простих карбенових систем існує певний зв'язок між енергією синглет-триплетного розщеплення та енергією димеризації. Так, у статті [12] запропоновано приблизне рівняння (5), яке виходить з того, що синглетний карбен спочатку повинен перейти в триплетний стан, а потім димеризуватися:

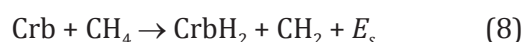
$$E_{dim} = 172 - 2 E_{S/T} \quad (5)$$

$$E_{dim} = A \cdot \text{NHC}_{ster.} + B \cdot \text{NHC}_{electr.} + C \quad (6)$$

$$\text{NHC}_{ster.} = \%V_{bur}$$

$$\text{NHC}_{electr.} = E_{S/T}$$

$$\Delta G_{dim} = 1,7769 E_s - 183,14 \quad (7)$$



Рівняння (6), запропоноване Кавалло і співавт. [14], показує зв'язок між електронним параметром карбену $E_{S/T}$ і прихованим об'ємом $\%V_{bur}$ як фактором стеричного впливу. Коефіцієнти A , B , C

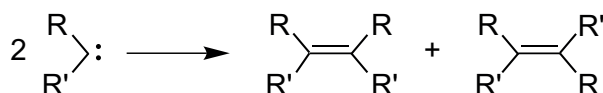


Схема 6

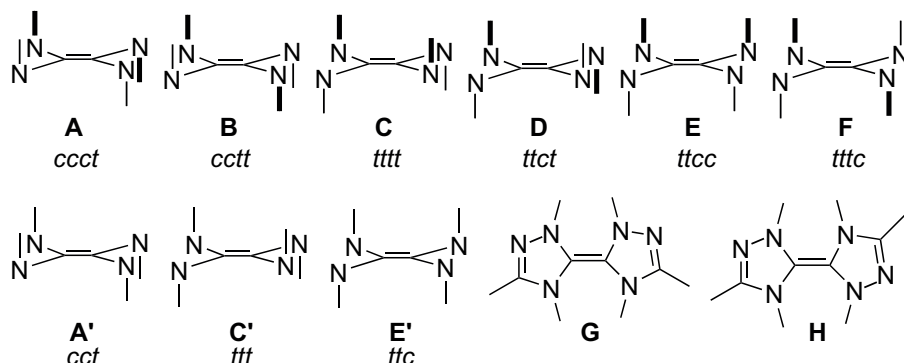


Схема 7

знаходяться окремими розрахунками. Вільна енергія димеризації простих систем, за даними Ньюлаши [13], добре корелює з енергіями стабілізації за рівнянням (8).

Всі згадані показники $E_{S/T}$, $\%V_{bur}$, E_s не залежать від конформацій димерів і справедливі для простих карбенових систем. Але з ускладненням структури карбену можливі різні конформації димерів. Так, навіть для простих карбенів з різними замісниками можливе утворення двох геометричних ізомерів (схема 6). Для гетероциклічних карбенів або ациклічних діамінокарбенів можливе утворення шести конформерів (A–F), деякі з яких можуть бути стабільними (схема 7). При однакових замісниках вони вироджуються в три ізомери (A', C', E').

Назви конформерів створюються таким чином: перший символ (*c*- або *t*-) означає *цис*- або *транс*-розташування *N*-замісників в одному з циклів стосовно умовної площини циклу; другий (*c*- або *t*-) – *цис*- або *транс*-розташування *N*-замісників у другому з циклів; третій – *c*- або *t*-розташування однотипних замісників стосовно подвійного зв'язку; четвертий – *c*- або *t*-розташування замісників стосовно умовної площини циклу по один бік від подвійного зв'язку. Для карбенових димерів азольного ряду з двома простими циклічними *N*-замісниками найвигідніші звичайно *tttt*-конформації. Для об'ємних замісників стабільнішою стає конформація *cctt* (з *цис*-розташуванням *N*-замісників у кожному з циклів щодо умовної площини циклу).

Для симетричних систем форми *tttt* та *cctt* вироджуються у *ttt* і *cct*. Додатково можливе позначення *цис*- або *транс*- (*c*- 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**).

На рис. показані деякі з можливих конформерів в найстабільнішому стані.

Нами проведено дослідження енергій (стандартних ентальпій ΔH_{298}^0) димеризації E_{dim} в газовій фазі ряду гетероциклічних карбенових систем для оцінки не тільки впливу структури циклу на ці величини, а й замісників [22–24]. Такі дані могли б допомогти спрямовувати вибір у синтетичному дизайні 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 замісників на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу замісника введено термін «електронний і стеричний параметр» (*ESP*).

Дослідження проводили для гетероциклічних карбенів, зокрема сполук ряду імідазол-2-ілідену. В структуру сполук у певній конформації вводили різні замісники, здійснювали оптимізацію структури та вивчали дію чинників основної структури (гетероциклічний карбен і його димер у конформації *cctt*, *tttc* або *tttt*; інші конформації виявили-

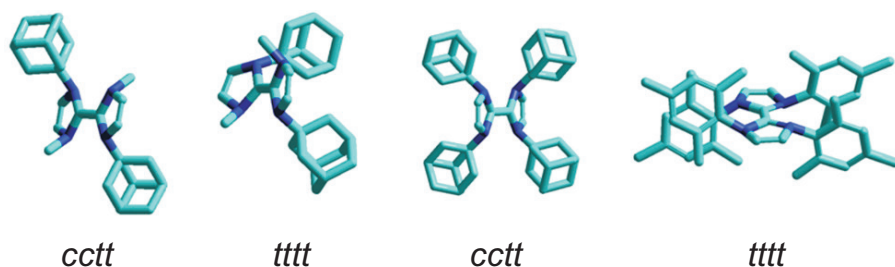


Рис. Деякі з можливих конформерів у найстабільнішому стані

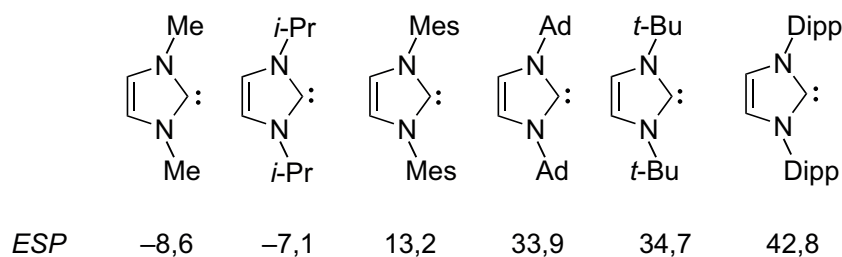


Схема 8

ся малостабільними) та замісників на величини *ESP* як різниці загальних (повних) енергій димеру та відповідних двох молекул карбенів. У низці випадків оптимізація таких конформерів дає складніші варіанти конформацій зі сплосненими або дещо зігнутими фрагментами. При оптимізації стерично ускладнених ароматичних карбенових систем відбувається сплоснення циклу, зв'язаного з ароматичним ядром, і тоді утворюються модифіковані форми згаданих конформацій.

Для складніших структур, зокрема димерів, виявилось неможливим отримати коректні значення *ESP* у рамках вищеобраних базисів. Тому в цих випадках застосовували базис STO-3G для оптимізації структури, а енергії димеризації обчислювали 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 (1–1,5 ккал/моль). Найкращі результати для оцінки *ESP* дає використання комбінованої схеми розрахунків STO-3G-DFT, B3LYP5, 3-21G та 6-31G. Порівняння варіантів розрахунків для енергії зв'язку C=C в етилені дає метод 3-21G2P2D (177,8 ккал/моль), але базис 3-21G – не набагато гірші (180,9 ккал/моль): (за Картером і Годдардом [12] енергія зв'язку C=C в етилені 172 ± 2 кДж/моль при 298K, в рівнянні Ньюлаші – 180,4 кДж/моль). Тому оцінки *ESP* вели в базисі 3-21G і порівнювали ці результати з даними в базисі 6-31G. Як з'ясувалось, дані в базисі 6-31G краще, ніж 3-21G описують здатність карбенів до димеризації.

Зі зростанням стеричного екранування величини *ESP* зростають, як показано на схемі 8. Особливо це стосується Mes- та Dipp-заміснених, які проявляють майже однаковий електронний вплив (величини протонних спорідненостей сполук близькі).

Для сполук на схемі 9 стеричний ефект майже відсутній. При зростанні електронодонорного ефекту замісника в *n*-положенні зростають величини *ESP*. Особливо сильно це спостерігається для аніонокарбенових сполук, для яких показник зростає більше, ніж на порядок (пряма полярна взаємодія аніонного і карбенового центрів). Нагадаємо, що схожий ефект (взаємодія олефінових груп з аніонним містком, особливо сильна в ароматичному циклопентадієнідному циклі) спостерігався теоретично для карбенів за енергіями стабілізації в роботі [21].

Фіксуємо один із *N*-замісників в імідазол-2-іліденах, а інші варіюємо в певних межах, отримано ряди впливу замісників на величини *ESP* (тобто на стабільність карбенів до димеризації).

Нижче показані ряди імідазол-2-іліденів з фіксованими *N*-замісниками в оптимальних за енергією конформаціях (в дужках показано величини *ESP* в ккал/моль).

Для 1-метилзаміснених імідазол-2-іліденів:

CPh_3 (29,3) > Dipp (12,8) > 1-Ad (11,6) > PAd₂ (11,4) > P^tBu₂ (9,4) > ^tBu (6,7) > Np (2,9) > Dbp (-1,0) > Mes (-2,7) > NⁱPr₂ (-3,6) > NMe₂ (-4,8) > Ph (-5,3) > ⁱPr (-6,3) > Me (-8,6) > P(ⁱPr₂N)₂ (-8,8).

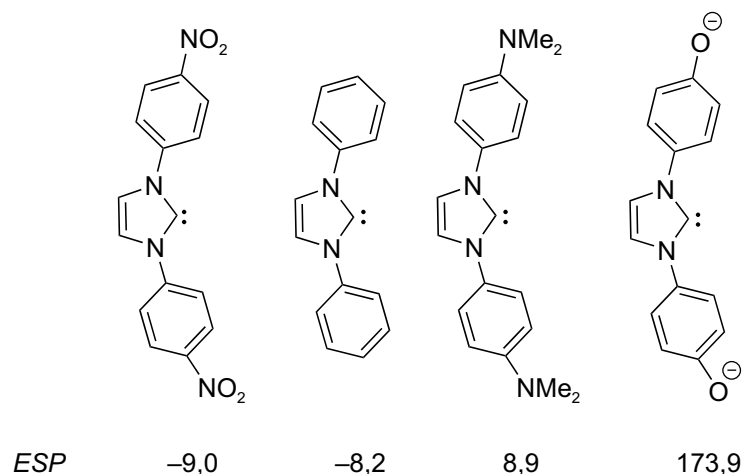


Схема 9

Для 1-*трет*-бутилзаміщених імідазол-2-іліденів:

Dbp (103,3) > Dipp (98,2) > Mes (64,6) > CPh₃ (57,9) > PA₂ (42,2) ≈ ^tC₄F₉ (42,3) > P^tBu₂ (39,2) > 1-Ad (35,3) ≈ ^tBu (39,7) > NMe₂ (20,3) > Np (19,7) > N^tPr₂ (16,3) > ⁱPr (13,4) > Me (6,7).

Для 1-бензгідрилзаміщених імідазол-2-іліденів:

Dbp (74,3) > Dipp (58,0) > ^tBu (46,1) > Mes (22,9) > Me (19,0) > ⁱPr (17,1).

Для симетричних N,N'-дизаміщених імідазол-2-іліденів:

Dipp (42,8) > ^tBu (34,7) > 1-Ad (33,9) > Mes (13,3) > *n*-Me₂NC₆H₄ (8,9) > Np (7,9) > ⁱPr (-7,1) > Ph (-8,2) > Me (-8,6).

Як видно з наведених даних, величини *ESP* сильно залежать від взаємодії з іншими замісниками в димері, і порядок їх при цьому змінюється. Так, у першому ряду пріоритетними є тритильна та Dipp (2,6-діізопропілфенільна)-групи, а Dbp (2,6-добензгідрилфенільна) група знаходиться в середині ряду. В другому та третьому рядах Dbp-група стає найвпливовішою, Dipp – другою, а тритильна – четвертою.

Імовірно, можна до певної міри розповсюджувати порядок впливу замісників в цих рядах за рівних умов на інші гетероциклічні карбени, але стабільність дуже залежить також від гетероциклічного остову. За нашими даними стабільність карбенів до димеризації за структурою остову падає в такому ряду (в різних системах замісники були різними як за типом, так і за положенням, то в цьому сенсі ряд є дещо умовним):

CO > імідазо-1,2,4-триазол-5-ілідени ≈ 1,2,4-триазоло-1,2,4-триазол-5-ілідени > ізонітрили (RNC) > 3,3'-*біс*-1,2,4-триазол-5-ілідени > імідазол-2-ілідени ≈ 1,2,4-триазол-5-ілідени ≈ тетразол-5-ілідени > фенантро[9,10-*d*]імідазол-2-ілідени > бензімідазол-2-ілідени > циклічні та ациклічні діамінокарбени > піразол-5-ілідени > піридин-2-ілідени > тіазол-2-ілідени > піролідин-2-ілідени.

В наведеному ряду не враховувалися такі новітні системи як мезоіонні та ілідні карбени, зігнуті алени.

Для інших класів стабільних карбенів, крім імідазол-2-іліденів, найважливішими здаються дані для карбенів **24–31**, CO, CS, ізонітрilів (RNC).

Як видно з даних таблиці і схеми 10, для сполук **24**, **27** (R = Me) спостерігаються значні за абсолютними значеннями від'ємні величини *ESP*, і такі системи димеризуються [25–28]. В інших випадках **28**, **30** (X = P) величини *ESP* дещо більші, зі стерично екрануючими замісниками всі карбенові системи стабільні (маленькі за абсолютними значеннями від'ємні або додатні величини *ESP*).

Цікава висока стабільність азотовмісних ілідних карбенів **30** та зігнутих аленів **31** навіть з метильними замісниками (*ESP* = 20–32 ккал/моль).

Таблиця

Величини *ESP* для ряду карбенів

Сполука	R або R, R'	<i>ESP</i> , ккал/моль
24a	Ph	-18,8
24b	Mes	-4,1
24c	Dipp	44,8
24d	1-Ad	15,3
24e	<i>t</i> -Bu	13,4
25a	Mes	4,9
25b	Ad	12,2
26a	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	-9,2
26b	Me, 1-Ad	-8,7
26c	Me, Mes	15,3
27a	Me	-20,8
27b	Np	-0,2
27c	1-Ad	21,1
27d	Mes	5,7
28a	Me	-13,0
28b	1-Ad	3,1
28c	Dipp	90,6
29	Ph	-12,8
30a	P, Me	-15,6
30b	N, Me	22,1
30c	DABCO ⁺	20,6
31	Me	32,1
CO	-	42,1
CS	-	-59,4
RNC	Ph	-4,7
RNC	Dipp	9,5
RNC	<i>t</i> -Bu	2,4

Карбон (II) оксид є найстабільнішим з відомих нуклеофільних карбенів, CS – нестабільний та легко полімеризується. Ізонітрили відносяться до стабільних сполук, поступаючись лише CO та деяким гетероциклічним карбенам.

На схемі 11 показані величини *ESP* для ряду сполук, синтезованих в лабораторії хімії стабільних карбенів IOX та ІнФОВ НАН України.

Як можна бачити для всіх зазначених карбенів, параметри *ESP* додатні, деякі дуже значні за величинами (вище 100 ккал/моль). Особливо високі значення *ESP* спостерігаються для аніонокарбенів **43**, **45** (133,5 і 173,9 ккал/моль), які, однак, входять до складу комплексів і чинять значний електронодонорний вплив на метал. При зв'язуванні аніонних атомів кисню металом (**44**, **46**) *ESP* падає, хоча для сполуки **46** залишається додатною, а сама сполука є стабілізованою.

Таким чином, за допомогою вимірювань величин *ESP* можна передбачити рівень стабільності до димеризації карбенів.

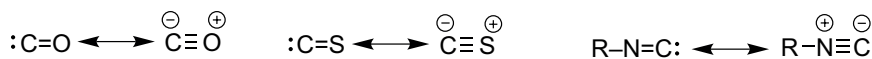
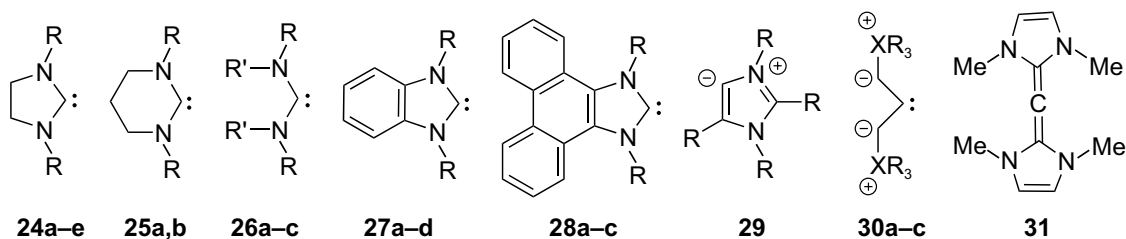


Схема 10

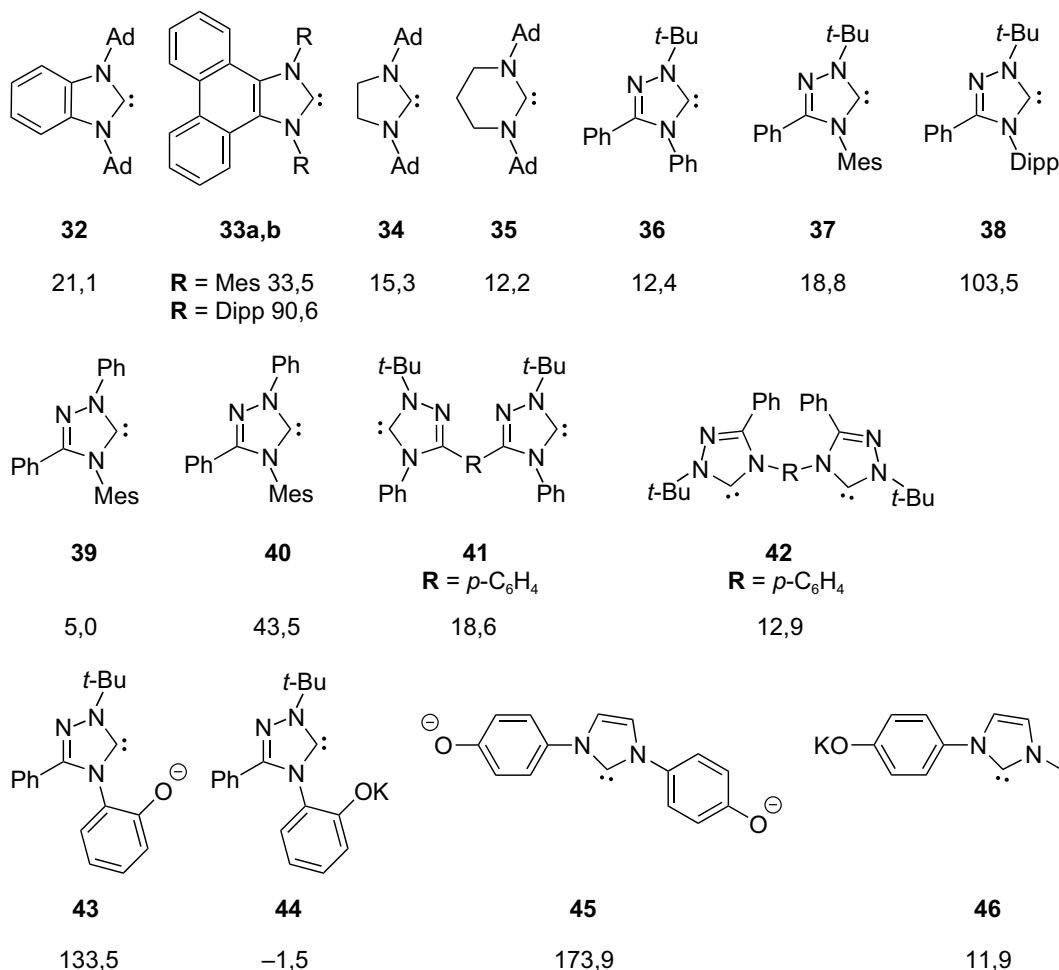


Схема 11

Висновки

1. Розроблено нові теоретичні критерії оцінки стабільності (енергії димеризації) і стабілізації (енергії загальної і циклічної стабілізації) карбенів, які дозволяють детальніше описати їх властивості.

2. Нові показники енергій загальної та циклічної стабілізації карбенів показують рівень ароматичності або циклічної стабілізації і вкладу неароматичної кон'югації.

3. Енергії димеризації за запропонованим загальним електронним і стеричним параметром

ESP, що є критерієм стабільності карбенів, стало доступним розраховувати для складних систем з урахуванням конформацій димерів.

4. Запропоновано ряд впливу замісників на стабільність імідазол-2-іліденив, який може бути поширений на інші системи.

5. За величинами *ESP* порівняно стабільність різних карбенових систем, серед яких найстабільнішими є CO, імідазо-1,2,4-триазол-5-ілідени, 1,2,4-триазоло-1,2,4-триазол-5-ілідени, ізонітрили (RNC), 3,3'-біс-1,2,4-триазол-5-ілідени, імідазол-2-ілідени, 1,2,4-триазол-5-ілідени.

Конфлікт інтересів: відсутній.

Перелік використаних джерел інформації

- Enders, D. Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes / D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107, Issue 12. – P. 5606–5655. <https://doi.org/10.1021/cr068372z>
- Короткіх, М. І. Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій / М. І. Короткіх, О. П. Швайка. – Донецьк: ДонНУ, 2013. – 372 с.
- Korotkikh, N. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes / N. Korotkikh, O. Shvaika. – LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 385 p.
- A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry / D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30, Issue 20. – P. 5304–5313. <https://doi.org/10.1021/om200650x>
- Jahnke, M. C. Chapter 1. Introduction to N-heterocyclic carbenes: synthesis and stereoelectronic parameters / M. C. Jahnke, F. Ekkehardt Hahn // *N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools.* – Royal Society of Chemistry, 2011. – P. 1–41. doi:10.1039/9781849732161-00001
- Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues / N. I. Korotkikh, A. H. Cowley, J. A. C. Clyburne et al. // *Arkivoc.* – 2017. – Vol. I. – P. 257–355. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>
- Nyiri, K. On the stability of six-membered-ring carbenes and silylenes / K. Nyiri, T. Veszprémi // *Organometallics.* – 2009. – Vol. 28, Issue 20. – P. 5909–5914. <https://doi.org/10.1021/om900587m>
- Oxazol-2-ylidenes. A new class of stable carbenes? / Z. Kelemen, O. Holloczki, J. Olah, L. Nyulaszi // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3, Issue 21. – P. 7970–7978. <https://doi.org/10.1039/c3ra41177j>
- On the question of stability, conjugation, and “aromaticity” in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs / C. Heinemann, T. Mueller, Y. Apeloig, H. Schwarz // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, Issue 8. – P. 2023–2038. <https://doi.org/10.1021/ja9523294>
- Boehme, C. Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germynes / C. Boehme, G. Frenking // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, Issue 8. – P. 2039–2046. <https://doi.org/10.1021/ja9527075>
- Characterization of carbenes via hydrogenation energies, stability, and reactivity – what’s in a name? / M. Vasiliu, K. A. Peterson, A. J. Arduengo, D. A. Dixon // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23, Issue 69. – P. 17556–17565. <https://doi.org/10.1002/chem.201703539>
- Carter, E. A. Relation between singlet-triplet gaps and bond energies / E. A. Carter, W. A. Goddard // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, Issue 6. – P. 998–1001. <https://doi.org/10.1021/j100278a006>
- Nyulászi, L. Stabilized carbenes do not dimerize / L. Nyulaszi, T. Veszprémi, A. Forró // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2, Issue 14. – P. 3127–3129. <https://doi.org/10.1039/b003588m>
- Thermodynamics of N-heterocyclic carbene dimerization: the balance of sterics and electronics / A. Poater, F. Ragone, S. Giudice et al. // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27, Issue 12. – P. 2679–2681. <https://doi.org/10.1021/om8001119>
- Rezaee, N. Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes / N. Rezaee, A. Ahmadi, M. Z. Kassae // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, Issue 16. – P. 13224–13233. <https://doi.org/10.1039/c5ra21247b>
- Imidazole-derived carbenes and their elusive tetraazafulvalene dimers / P. I. Jolly, S. Zhou, D. W. Thomson et al. // *Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 3, Issue 5. – P. 1675–1679. <https://doi.org/10.1039/c2sc20054f>
- N-Heterocyclic carbene enabled synthesis of conjugated polymers / Y. Suzuki, R. J. Onoa, M. Ueda, C. W. Bielawski // *Eur. Polym. J.* – 2013. – Vol. 49, Issue 12. – P. 4276–4280. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.023>
- Wu, C.-S. Reactivity for boryl(phosphino)carbenyl carbene analogues with group 14 elements (C, Si, Ge, Sb, and Pb) as a heteroatom: a theoretical study / C.-S. Wu, M.-D. Su // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41, Issue 11. – P. 3253–3265. <https://doi.org/10.1039/c2dt11464j>
- Pozharskii, A. F. Heteroaromaticity (review) / A. F. Pozharskii // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1985. – Vol. 21, Issue 7. – P. 717–749. <https://doi.org/10.1007/BF00519137>
- Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance / T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki et al. // *Tetrahedron.* – 2000. – Vol. 56, Issue 13. – P. 1783–1796. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(99\)00979-5](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(99)00979-5)
- Порівняльна оцінка стабілізації кон'югованих і ароматичних сполук через ентальпії ізодемічних реакцій / М. Короткіх, А. Кисельов, Г. Раєнко, Й. Опейда, О. Швайка // *Праці НТШ: Хем. Біохем.* – 2008. – Т. 21. – С. 7–63.
- Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. I. Імідазол-2-ілїдени / М. Короткіх, Г. Раєнко, В. Сабєров, О. Швайка // *Праці НТШ: Хім. науки.* – 2019. – Т. 56. – С. 7–22.
- Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. II. N,N'-дизаміщені азолїлїдени та системи з підвищеною електронодонорністю / М. Короткіх, Г. Раєнко, В. Сабєров, О. Швайка // *Праці НТШ: Хім. науки.* – 2019. – Т. 56. – С. 23–34.
- Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. III. Конденсовані та новітні високоелектронодонорні системи / М. Короткіх, Г. Раєнко, В. Сабєров, О. Швайка // *Праці НТШ: Хім. науки.* – 2019. – Т. 56. – С. 35–44.
- Wanzlick, H. W. Aspects of nucleophilic carbene chemistry / H. W. Wanzlick // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1962. – Vol. 1, Issue 2. – P. 75–80. <https://doi.org/10.1002/anie.196200751>
- Wiberg, N. Tetraaminoethylenes as strong electron donors / N. Wiberg // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1968. – Vol. 7, Issue 10. – P. 766–779. <https://doi.org/10.1002/anie.196807661>
- Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes RhCl(L^R)₃ and [RhCl(COD)L^R] (L^R = dCN(Me)Cu(CH)₃CNMe-o) and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L₂^R and its salt [L₂^R][BF₄] / E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay et al. // *J. Organomet. Chem.* – 1994. – Vol. 481, Issue 1. – P. 89–95. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328x(94)85013-5)
- Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: a reinvestigation / M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40, Issue 11. – P. 2057–2060. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(99\)00164-1](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(99)00164-1)

References

- Enders, D., Niemeier, O., Henseler, A. (2007). Organocatalysis by N-heterocyclic carbenes. *Chemical Reviews*, 107 (12), 5606–5655. <https://doi.org/10.1021/cr068372z>
- Korotkikh, N. I., Shvaika, O. P. (2013). *Karbenoviy ta karbenoкомплексний catalyz organichnykh reakcii*. Donetsk: DonNU, 372.
- Korotkikh, N., Shvaika, O. (2015). *Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes*. LAP Lambert Academic Publishing, 385.
- Martin, D., Melaimi, M., Soleilhavoup, M., Bertrand, G. (2011). A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry. *Organometallics*, 30 (20), 5304–5313. <https://doi.org/10.1021/om200650x>
- Jahnke, M. C., Ekkehardt Hahn, F. (2011). Chapter 1. Introduction to N-heterocyclic carbenes: synthesis and stereoelectronic parameters. *N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools*. Royal Society of Chemistry, 1–41. doi:10.1039/9781849732161-00001
- Korotkikh, N. I., Cowley, A. H., Clyburne, J. A. C., Robertson, K. N., Sabєrov, V. Sh., Glinyanaya, N. V., Rayenko, G. F., Shvaika, O. P. (2017). Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues. *Arkivoc*, 1, 257–355. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>

7. Nyiri, K., Veszprémi, T. (2009). On the stability of six-membered-ring carbenes and silylenes. *Organometallics*, 28 (20), 5909–5914. <https://doi.org/10.1021/om900587m>
8. Kelemen, Z., Hollóczy, O., Oláh, J., Nyulászi, L. (2013). Oxazol-2-ylidenes. A new class of stable carbenes? *RSC Advances*, 3 (21), 7970–7978. <https://doi.org/10.1039/c3ra41177j>
9. Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H. (1996). On the question of stability, conjugation, and “aromaticity” in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2023–2038. <https://doi.org/10.1021/ja9523294>
10. Boehme, C., Frenking, G. (1996). Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2039–2046. <https://doi.org/10.1021/ja9527075>
11. Vasiliu, M., Peterson, K. A., Arduengo, A. J., Dixon, D. A. (2017). Characterization of carbenes via hydrogenation energies, stability, and reactivity – what’s in a name? *Chemistry – A European Journal*, 23 (69), 17556–17565. <https://doi.org/10.1002/chem.201703539>
12. Carter, E. A., Goddard, W. A. (1986). Relation between singlet-triplet gaps and bond energies. *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (6), 998–1001. <https://doi.org/10.1021/j100278a006>
13. Nyulászi, L., Veszprémi, T., Forró, A. (2000). Stabilized carbenes do not dimerize. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (14), 3127–3129. <https://doi.org/10.1039/b003588m>
14. Poater, A., Ragone, F., Giudice, S., Costabile, C., Dorta, R., Nolan, S. P., Cavallo, L. (2008). Thermodynamics of N-heterocyclic carbene dimerization: the balance of sterics and electronics. *Organometallics*, 27 (12), 2679–2681. <https://doi.org/10.1021/om8001119>
15. Rezaee, N., Ahmadi, A., Kassaee, M. Z. (2016). Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetra-*zole-5-ylidenes*. *RSC Advances*, 6 (16), 13224–13233. <https://doi.org/10.1039/c5ra21247b>
16. Jolly, P. I., Zhou, S., Thomson, D. W., Garnier, J., Parkinson, J. A., Tuttle, T., Murphy, J. A. (2012). Imidazole-derived carbenes and their elusive tetra-*zafulvalene* dimers. *Chemical Science*, 3 (5), 1675–1679. <https://doi.org/10.1039/c2sc20054f>
17. Suzuki, Y., Onoa, R. J., Ueda, M., Bielawski, C. W. (2013). N-Heterocyclic carbene enabled synthesis of conjugated polymers. *European Polymer Journal*, 49 (12), 4276–4280. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.023>
18. Wu, C.-S., Su, M.-D. (2012). Reactivity for boryl(phosphino)carbenyl carbene analogues with group 14 elements (C, Si, Ge, Sb, and Pb) as a heteroatom: a theoretical study. *Dalton Transactions*, 41 (11), 3253–3265. <https://doi.org/10.1039/c2dt11464j>
19. Pozharskii, A. F. (1985). Heteroaromaticity (review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 21 (7), 717–749. <https://doi.org/10.1007/BF00519137>
20. Krygowski, T. M., Cyrański, M. K., Czarnocki, Z., Häfelinger, G., Katritzky, A. R. (2000). Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron*, 56 (13), 1783–1796. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(99\)00979-5](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(99)00979-5)
21. Korotkikh, M., Kiselyov, A., Rayenko, G., Opeida, I., Shvaika, O. (2008). Comparative estimation of stabilization energies for aromatic compounds by enthalpies of isodesmic reactions. *Proceedings of the Shevchenko Scientific Society: Chemical sciences*, 21, 7–63.
22. Korotkikh, M., Rayenko, H., Saberov, V., Shvaika, O. (2019). Enerhii dymeryzatsii yak vahomyi faktor stabilnosti karbeniv. I. Imidazol-2-ilideny. *Proceedings of the Shevchenko Scientific Society: Chemical sciences*, 56, 7–22.
23. Korotkikh, M., Rayenko, H., Saberov, V., Shvaika, O. (2019). Enerhii dymeryzatsii yak vahomyi faktor stabilnosti karbeniv. II. N,N'-dizamishcheni azolilideny ta systemy z pidvyshchenoiu elektronodonornistiu. *Proceedings of the Shevchenko Scientific Society: Chemical sciences*, 56, 23–34.
24. Korotkikh, M., Rayenko, H., Saberov, V., Shvaika, O. (2019). Enerhii dymeryzatsii yak vahomyi faktor stabilnosti karbeniv. III. Kondensovani ta novitni vysokoelektronodonorni systemy. *Proceedings of the Shevchenko Scientific Society: Chemical sciences*, 56, 35–44.
25. Wanzlick, H. W. (1962). Aspects of nucleophilic carbene chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1 (2), 75–80. <https://doi.org/10.1002/anie.196200751>
26. Wiberg, N. (1968). Tetraaminoethylenes as strong electron donors. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7 (10), 766–779. <https://doi.org/10.1002/anie.196807661>
27. Çetinkaya, E., Hitchcock, P. B., Küçükbay, H., Lappert, M. F., Al-Juaid, S. (1994). Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes RhCl(L^R)₃ and [RhCl(COD)L^R] [L^R = dCN(Me)Cu(CH)₄CNMe-*o*] and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L₂^R and its salt [L₂^R][BF₄]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 481 (1), 89–95. [https://doi.org/10.1016/0022-328x\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328x(94)85013-5)
28. Denk, M. K., Hatano, K., Ma, M. (1999). Nucleophilic carbenes and the Wanzlick equilibrium: a reinvestigation. *Tetrahedron Letters*, 40 (11), 2057–2060. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(99\)00164-1](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(99)00164-1)

Надійшла до редакції 11.10.2019 р.