

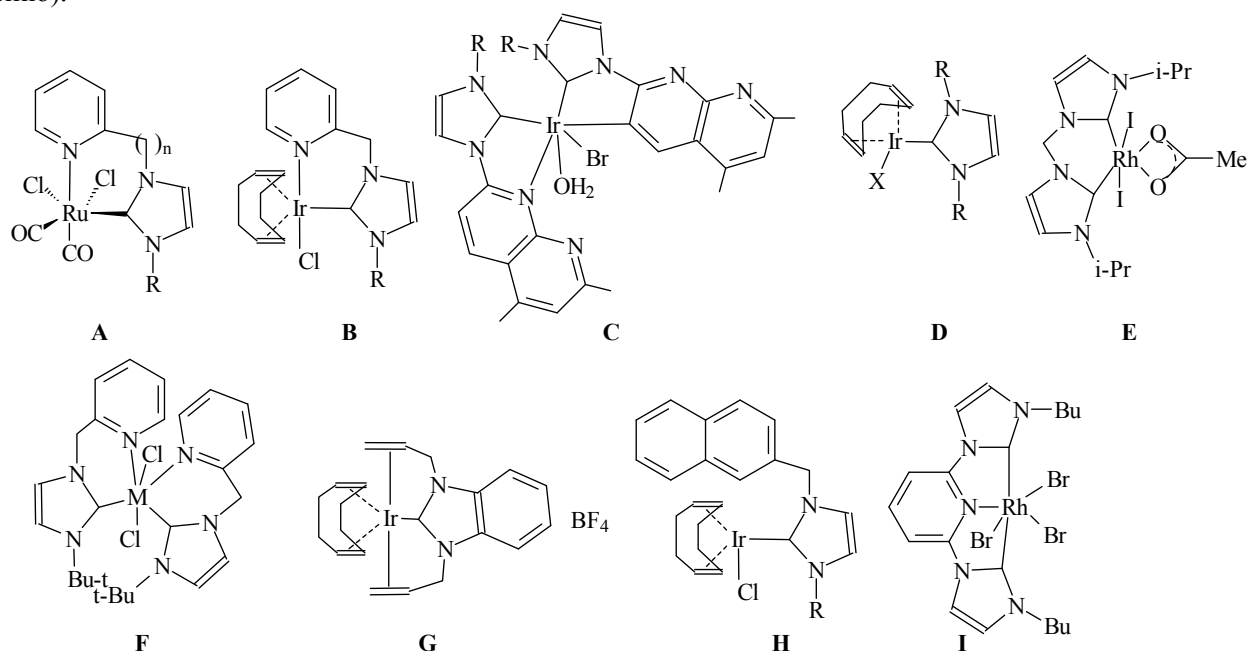
## ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*М. І. Короткіх, В. Ш. Сабєров, А. В. Кисельов, Н. В. Глиняна,  
К. О. Марічев, Т. М. Пехтерева, Г. В. Дударенко\*, О. П. Швайка  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України  
\*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України*

УДК 547.78+547.79

### КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБЕНОВИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ КЕТОНІВ І ІМІНІВ ІЗОПРОПАНОЛОМ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Відомо, що карбенові комплекси перехідних металів каталізують реакції конденсації (Сузукі-Міяури, Соногашири, Стила, Кумади, Мізорокі-Хека), реакції метатезису олефінів, відновлення кратних зв'язків, полімеризації олефінів та ін. [1-3]. Стабільні карбени також виявилися активними у реакціях трансестерифікації, конденсації Кляйзена, бензоїнової і формоїнової конденсації [4]. Серед зазначених каталітичних перетворень цікавим, але ще мало вивченим, є відновлення, пов'язане з переносом водню від спиртів до кратних зв'язків, що містить відновлення карбонільних сполук, імінів, олефінів [1]. Відомо, що ці реакції каталізуються карбеновими комплексами родію (I-III), іридію (I-III) і рутенію (I-III) [5-24]. За ефективністю каталізу серед них варто виділити комплекси типу **A-F** [5, 10, 14, 17], які практично однаково прискорюють реакції відновлення кетонів ізопропанолом у лужному середовищі (hydrogen transfer). Так, при відновленні ацетофенону значення TON досягаються 890-1000, частота перетворення TOF (TON/год) 220-960, для *n*-метилацетофенону отримані TON 1000, TOF 1300, а для метил-2-нафтилкетону TON 1000, TOF 3000 [8]. Відновлення ароматичних кетонів, які менш реакційноздатні в цій реакції, з каталізаторами **A-F** не вивчалось. Іонізований каталізатор **G** при відновленні циклогексанону дозволяє досягти значень TOF до 6000 [9]. Близький результат для ацетофенону має каталізатор **H** TON 1800, TOF 5400, для *n*-хлорацетофенону TON 1900, TOF 11400, для бензофенону помітно менше (TON 1800, TOF 1800) [18]. Каталізатор **I** каталізує реакцію відновлення бензофенону з найбільшим показником TON (10580), однак TOF у цьому випадку істотно менше (441) [7]. Тривалість процесів у присутності цього каталізатора залишається значною (до 24 год.), а виходи продуктів не перевищують 85–86 %. Істотним недоліком всіх зазначених структур **A-I** є їхня мала доступність через дорожнечу сировини (похідні родію, іридію й рутенію).

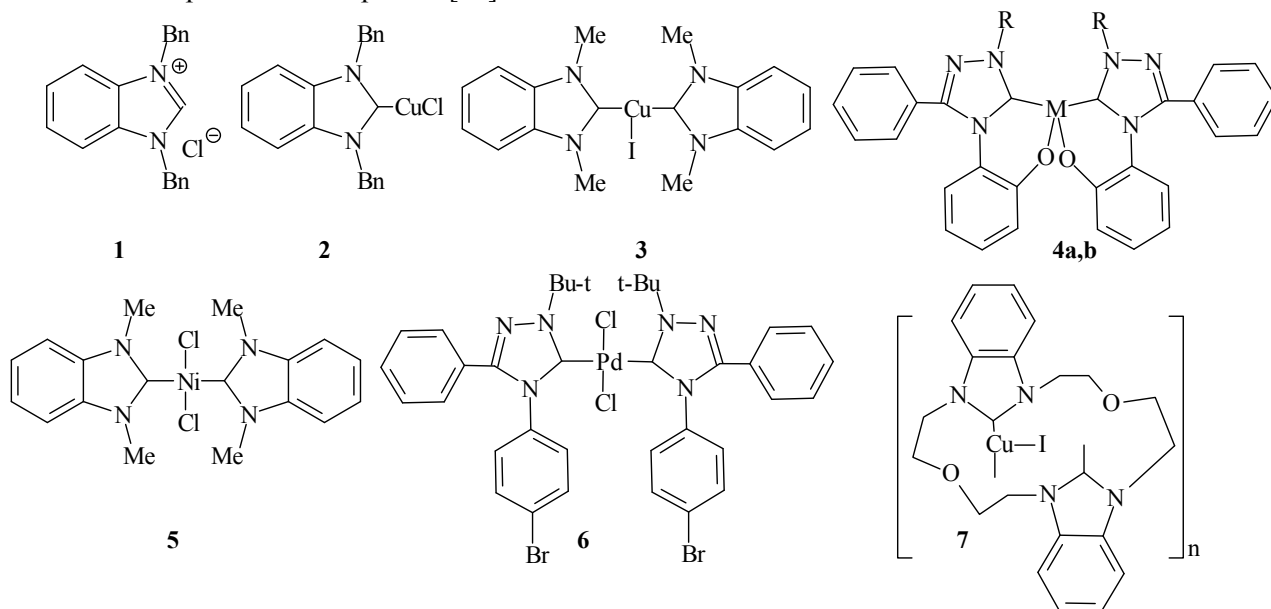


Для структури **F**  $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ .

Метою даної роботи було вивчення каталітичної ефективності карбенів і карбенових комплексів таких перехідних металів як нікель(II), паладій(II), купрум (I) у реакції відновлення кетонів і імінів ізопропанолом у присутності гідроксиду калію.

Карбен генерувався шляхом депротонування солі **1** під дією ізопропоксиду калію в ізопропанолі. Серед комплексних сполук вивчалася каталітична активність моно- і біскарбенового комплексів купруму (I) **2**, **3**, хелатних комплексів нікелю **4a** та паладію **4b**, біскарбенового комплексу нікелю **5**, паладієвого біскарбенового комплексу **6**, полімерного комплексу купруму (I) **7** (схема 1).

Синтез монокарбенового комплексу **2** здійснювали за новою методикою – взаємодією хлориду 1,3-добензилбензімідазолію з хлоридом купруму (I) в ацетонітрилі в присутності триетиламіну. Біскарбенові комплекси **3**, **5** одержані шляхом взаємодії відповідного 2*H*-ціанометилбензімідазоліну **8** з йодидом купруму або бістрифенілфосфіновим комплексом хлориду нікелю в ацетонітрилі (схема 2). Дані РСА для комплексів **2** і **3** представлені в роботі [25].



**4a** R = 1-Ad, M = Ni; **4b** R = t-Bu, M = Pd.

Схема 1

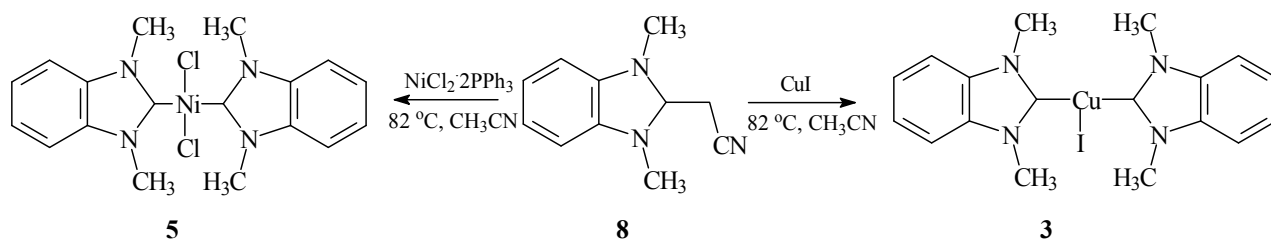


Схема 2

Синтез сполуки **4a** здійснено за методикою [26] шляхом взаємодії калієвого комплексу 1-(1-адамантил)-3-феніл-4-(2-оксидофеніл)-1,2,4-триазол-5-ілідену з перхлоратом нікелю (диметилформаїдний комплекс, 1:4-1:5), в ході якого відбувається обмін калію на нікель. Комплекс **4b** синтезували подібним методом, але спочатку одержували біскарбеновий комплекс дією на відповідну сіль **4A** триазолію ацетатом паладію в тетрагідрофурані з невеликою добавкою диметилсульфоксиду з наступним хелатоутворенням (дегідрохлоруванням) інтермедиату **4B** у метанолі в присутності карбонату натрію (схема 3) відповідно до методики [27]. У роботах [25,26] обговорюються дані РСА для структури **4a**.

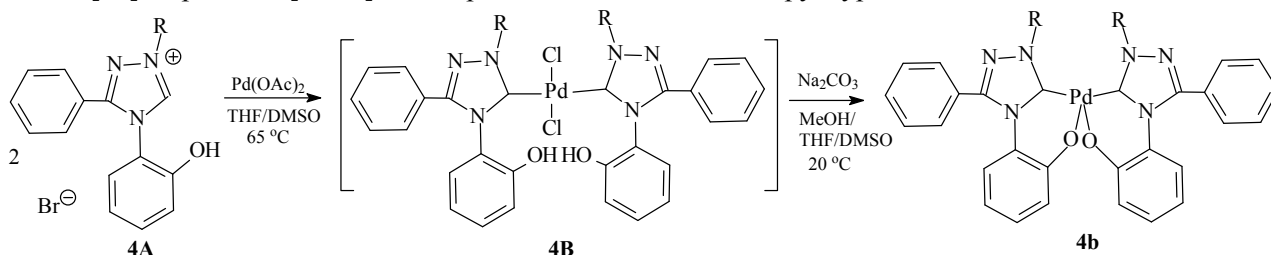


Схема 3

Біскарбеновий комплекс **6** синтезовано з відповідного стабільного 1,2,4-триазол-5-ілідену **6A** [28] і паладій хлориду в ацетонітрилі (схема 4).

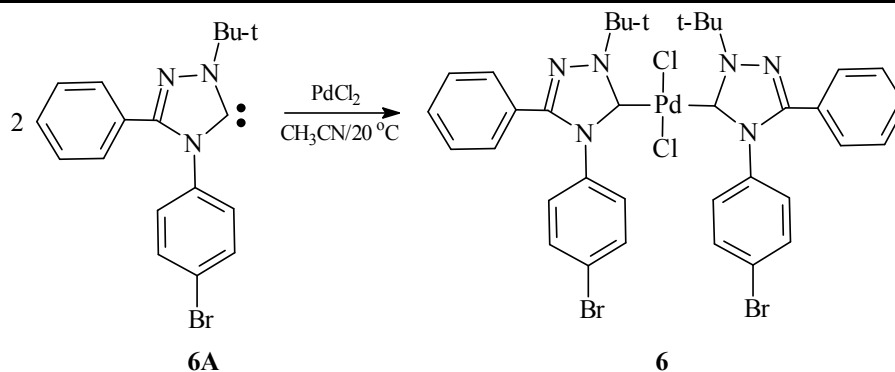


Схема 4

Полімерну сполуку **7** одержували шляхом взаємодії краун-солі – ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію [29] з йодидом купруму в ацетонітрилі (схема 5).

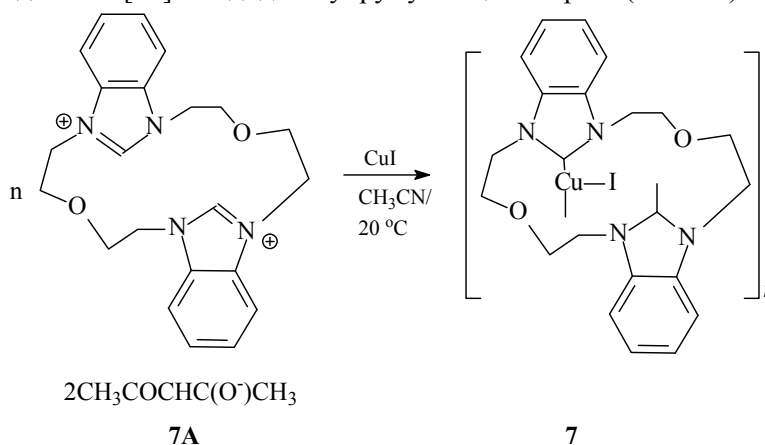


Схема 5

Склад і структура одержаних нових сполук (**2**, **3**, **4b**, **5-7**) доведені методами елементного аналізу, спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ . Так, у спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  комплексу **2** в ДМСО- $d_6$ , крім сигналів ароматичних протонів, спостерігається один сигнал бензильних протонів  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  5.76 м. ч.). У спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнал метиленового атома карбону проявляється в області  $\delta$  51.2 м. ч., а карбеноїдного атома  $\text{C}^2$  при  $\delta$  188.6 м. ч. У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР комплексу **3** в  $\text{CDCl}_3$ , крім сигналів ароматичних протонів, спостерігається резонанс протонів метильних груп ( $\delta$  4.06 м. ч.), а в спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнали атомів метильних груп ( $\delta$  34.3 м.ч.) і карбеноїдного атома  $\text{C}^2$  ( $\delta$  190.7 м. ч.) Хелатний комплекс **4b** характеризується в спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  синглетним сигналом метильних протонів *tert*-бутильної групи ( $\delta$  1.60 м. ч.), а в спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  специфічними є сигнали, що відносяться до атомів карбону групи  $\text{CH}_3\text{C}$  ( $\delta$  30.8 і 62.6 м. ч.), резонанс триазольного атома  $\text{C}^3$  ( $\delta$  153.0 м.ч.), сигнали *ipso*-атомів  $\text{C}^{1\text{N}}$  і  $\text{C}^{2\text{O}}$  ( $\delta$  148.2 і 161.7 м. ч.) і сигнал карбеноїдного карбону  $\text{C}^2\text{N}$  ( $\delta$  171.1 м. ч.). У спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  нікелевого комплексу **5** спостерігається характерний сигнал протонів метильної групи ( $\delta$  4.47 м. ч.), а в спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  найбільш типові сигнали атомів карбону метильної групи ( $\delta$  35.7 м. ч.) і карбеноїдного атома карбону ( $\delta$  180.6 м.ч.). У спорідненому паладієвому комплексі **6** у спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнал карбеноїдного карбону знаходиться в слабкішому полі ( $\delta$  171.0 м. ч.), ніж такий для нікелевого комплексу **5**, але майже збігається зі сигналом хелатного паладієвого комплексу **4b** ( $\delta$  171.1 м.ч.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  макроциклічного карбенового комплексу **7** містить в сигнали метиленових груп місткового оксапентиленового фрагмента груп  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\delta$  3.36 м. ч.) і  $\text{CH}_2\text{N}$  (3.92, 4.60 м. ч.). Методом рідинної хроматографії (РХ) (див. експериментальну частину) визначено молекулярну масу полімеру **7**, що відповідає в середньому 77 мономерним ланкам ( $M_w$  43700;  $M_n$  42400). Звертає на себе увагу вузький молекулярно-масовий розподіл у полімері ( $M_w/M_n = 1.03$ ), що свідчить про різкий обрив ланцюга схожий на замикання циклу (можливо, сполука має структуру гігантського макроциклу). На жаль, кристали для рентгеноструктурного аналізу сполуки виростити не вдалося.

Експеримент по відновленню кратних зв'язків проводився з наступними субстратами: феніл-4-дифенілкетон **9**, бензофенон **10**,  $\text{N}_2\text{N}'$ -димезитилглюксальдімін **11**. Реакції проводилися при кипінні ізопропанольного розчину реагентів у присутності гідроксиду калію (50-100 моль %) з використанням наступних каталізаторів: 1) 10-100 моль % алкоксиду азолію, що генерується *in situ* в умовах реакції з 1,3-диметилбензімідазолієвої солі **1**; 2) 0.001 – 0.1 моль % карбенового комплексу перехідного металу **2-7**, 3) 0.1–10 моль % неорганічної солі – хлориду або йодиду купруму (I), ацетату родію ( $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ).

Основні результати експериментів з відновлення кетонів **9**, **10** та іміну **11** представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

**Каталітична ефективність азолієвої солі **1** і карбенових комплексів перехідних металів 2-7 у реакції відновлення феніл-4-дифенілкетону **9** (№ 1-21), бензофенону **10** (№ 22, 23) і N,N'-димезитилглюксальдіміну **11** (№ 24, 25) ізопропанолом у присутності гідроксиду калію<sup>a</sup>**

№ п/п	Каталізатор	Концентрація каталізатора, моль %	Вихід, %	Тривалість реакції, год.	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>b</sup> 1/рік
1 <sup>b</sup>	–	–	3	16	–	–
2	–	–	65	13	–	–
3 <sup>b</sup>	1	10	29	13	2.8	0.2
4 <sup>b</sup>	1	100	56	13	–	–
5	1	10	97	13	9.7	0.8
6	2	0.1	96	3	960	320
7	2	0.01	53	6	5300	883
8	3	0.01	98	2	–	–
9	3	0.001	50	2.5	50000	20000
10	4a	0.1	96	3	–	–
11	4a	0.01	45	3	4500	1500
12	4b	0.1	100	3	–	–
13	4b	0.01	70	2	7000	3500
14	5	0.1	56	3.5	560	160
15	6	0.1	75	0.25	750	3000
16	CuCl	0.1	75	4	750	188
17	CuCl	1	76	8	–	–
18	CuCl	10	78	8	–	–
19	CuI	0.1	65	6	650	108
20	7	0.01	100	2	–	–
21	7	0.001	85	3	85000	28330
22	3 <sup>г</sup>	0.001	55	3	55000	18330
23	7 <sup>г</sup>	0.001	80	2.5	80000	32000
24	3 <sup>д</sup>	0.01	100	1	–	–
25	3 <sup>д</sup>	0.001	30	3	30000	10000

Примітка. <sup>a</sup> Використовували 10 мл 0.1 М розчину KOH в ізопропанолі на 1 ммоль субстрату. <sup>b</sup> TON (turnover number – число циклів каталітичного перетворення) – число молей продукту реакції на моль каталізатора. TOF (turnover frequency) – TON за 1 год. реакції. <sup>c</sup> Експеримент із еквівалентною кількістю ізопропоксиду калію замість гідроксиду калію. <sup>e</sup> Відновлення бензофенону **10**. <sup>d</sup> Відновлення N,N'-димезитилглюксальдіміну **11**.

Як видно з даних таблиці 1, використання в процесі ізопропоксиду калію досить мало продуктивне (дослід №1, вихід феніл-4-дифенілкарбінолу **12** після 16 год. реакції 3 %), помітно кращі результати – з гідроксидом калію (№ 2, вихід 65 % після 13 год. реакції). Алкоксид азолію, що генерується з солі **1** (при нагріванні переходить у карбен), створює незначний каталітичний ефект на відновлення кетону **9** (№ 3-5). Виходи карбінолу **12** зростають в експериментах з ізопропоксидом і гідроксидом калію до 29 і 97% відповідно при використанні 10 моль % каталізатора. Максимальний вихід карбінолу **12** при застосуванні ізопропоксиду калію досягається лише при концентрації алкоксиду **1** 100 моль % і становить 56 %. Таким чином, у всіх випадках ефективність ізопропоксиду калію була нижчою, ніж гідроксиду калію. Останнє спостереження зумовлене, імовірно, тим, що ізопропоксид калію розкладається в умовах реакції й не вся його кількість встигає ефективно прореагувати з кетоном. В присутності гідроксиду калію ефективність відновлення підвищується завдяки поступовому рівноважному утворенню ізопропоксид-аніону.

Каталітична ефективність карбенових комплексів металів набагато вища, ніж вищезгаданого алкоксиду бензімідазолію. Надзвичайно високою вона виявилася для купрумвмісних комплексів **2** і **3**. В оптимальних умовах, при застосуванні 0.001 моль % каталізатора **3** значення TON і TOF досягають 50000 і 20000 відповідно, помітно перевищуючи показники найбільш ефективного родієвого(III) комплексу **I** на спорідненому бензофеноні (TON = 10580, TOF = 441). Значення TON при каталізі комплексом **I** уступає такому для **3**, але особливо велика різниця у величинах TOF зазначених двох процесів, що зумовлено

великою тривалістю реакції з відомим каталізатором (до 24 год.) при виходах, що не перевищують 85 – 86 %. У випадку каталізу комплексом **3** за 2 год. реакції досягаються майже кількісні виходи продукту **12**.

Бензофенон **10** відновлюється аналогічно кетону **9** з близькою ефективністю каталізу карбеновим комплексом купруму **3** (вихід 55 % при концентрації каталізатора 0.001 моль %, TON = 55000, TOF = 18330) з утворенням бензгідролу **13**. Найбільшу активність у реакції з кетоном **9** проявляє полімерний комплекс купруму **7** (мол. маса 43700 за даними методу PX) (вихід 100 % при концентрації каталізатора 0.01 моль %, TON = 85000, TOF = 28330 при концентрації каталізатора 0.001 моль %). Також близький за ефективністю каталіз полімерним комплексом **7** реакції відновлення бензофенону **10** (вихід карбінолу **13** 80 % при концентрації каталізатора 0.001 моль %, TON = 80000, TOF = 32000). Отже, ароматичні кетони **9** і **10** близькі за реакційною здатністю в цьому каталітичному процесі.

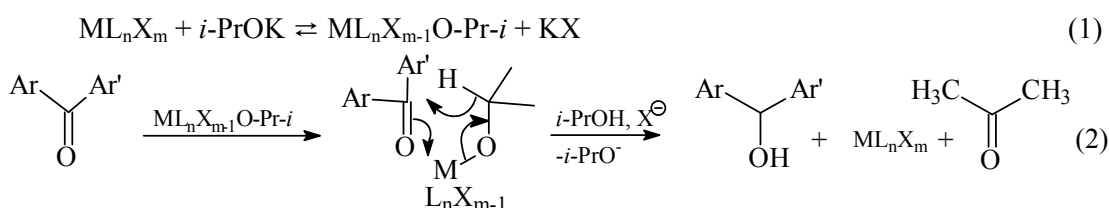
Висока каталітична ефективність властива хелатному карбеновому комплексу нікелю **4a** (TON = 4500 і TOF = 1500 відповідно). Цей каталізатор не зазнає перетворень в умовах реакції на відміну від сполуки **5**, що частково розкладається з виділенням металевго нікелю. Паладієвий комплекс **6** ефективно каталізує реакцію в перші хвилини процесу (TON 750, TOF 3000), але далі (при досягненні ступеня перетворення близько 75 %) відбувається повна дезактивація каталізатора. Тому було цікаво встановити, яка буде каталітична ефективність спорідненого карбенового комплексу паладію хелатної структури. Високу ефективність паладієвого комплексу **4b** можна було очікувати за аналогією з високою ефективністю спорідненого нікелевого комплексу **4a**.

Дійсно, каталітична активність сполуки **4b** виявилася досить високою (TON 7000, TOF 3500) і вище, ніж для нікелевого комплексу **4a**. За 4 год. при концентрації каталізатора 0.1 моль % досягається кількісний вихід карбінолу, причому зниження активності по ходу реакції не спостерігається.

Досить цікаво, що неорганічні галогеніди купруму (I) (CuCl, Cu) мають значно нижчу ефективність, причому завершення реакції в цих випадках не досягається навіть при концентрації каталізатора 10 моль %. Ацетат родію зазнає розкладу в умовах реакції з утворенням металічного родію.

Відновлення N,N'-димезитилглюксальдіміну **11**, одержаного згідно методики [30] із глюксалу й мезитиламіну, дає N,N'-димезитилетилендіамін **14** (вихід 100% при концентрації каталізатора 0.01 моль %, TON = 30000, TOF = 10000 при концентрації каталізатора 0.001 моль %).

Можливі шляхи каталізу реакції відновлення кетонів ізопропанолом у присутності гідроксиду калію представлено нижче (схема 6, рівняння 1-3). Спільним для механізму (2) і (3) є попереднє утворення активного алкоксидного комплексу  $ML_nX_{m-1}OPr-i$  за рівнянням (1), самі ж механізми розрізняються:



де L - карбеновий ліганд; X - інший ліганд (галогенід, фенолят й ін.)

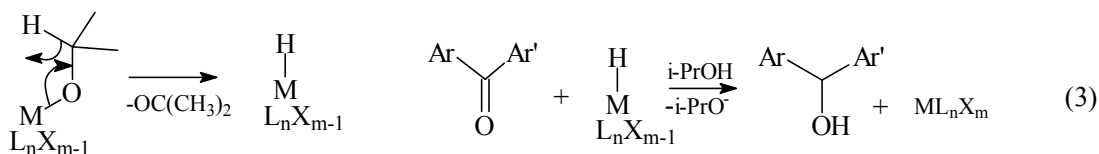
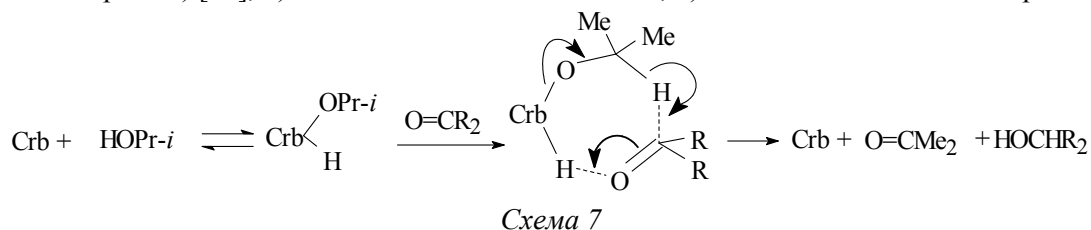


Схема 6

Механізм каталізу карбеновими комплексами металів відновлення карбонільних сполук спиртами подібний до ролі ізопропоксиду алюмінію в реакції Меєрвейна-Понндорфа-Верлея (рівняння (2)), з тою різницею, що як каталітичний центр, що виконує донорно-акцепторну функцію в шестичленному перехідному комплексі, виступає комплексоутворюючий атом металу. У випадку карбенових комплексів спочатку відбувається обмін галогенід-йона на алкоксид-аніон з утворенням комплексного алкоксиду металу (рівняння 1). Далі, за аналогією з відновленням за Меєрвейном-Понндорфом-Верлеєм здійснюється взаємодія карбонільної сполуки з вакантною *d*-орбітальною металу й гідридний перенос з алкогولات йона на карбонільний атом карбону в циклічному перехідному стані (рівняння 2). Аналогічно в хелатних комплексах **4a,b** може відбуватися витіснення фенолят-йона з координаційної сфери металу з наступним відновленням структури хелату після виділення ацетону. Однак, можливим є й шлях, запропонований раніше [31], де як інтермедіат виступає гідрид металу, що і відновлює кратний зв'язок (рівняння 3). Цей

напрямок реакції підтверджено у ряді випадків виділенням гідридів перехідних металів і їх вираженими відновними властивостями.

Каталітична дія азолієвої солі **1** зумовлюється утворенням *in situ* під дією лугів відповідного карбену [25, 32] та існуючого в рівновазі з ним алкоксиду азолію (схема 7), що зв'язується через водневий зв'язок з карбонілом у перехідному семичленному комплексі, у якому відбувається гідридний перенос аналогічно механізму реакції Меєрвейна-Понндорфа-Верлея, але з регенерацією карбену (у лужному середовищі знову рівноважно утворюється алкоксидна форма). На можливість такого маршруту каталізу свідчать: 1) відносна стійкість азолінів, що утворюються з карбенів і спиртів, а також зі спорідненими протонодонорами (амінами, ацетонітрилом) [25]; 2) відновні властивості азолінів; 3) відновні властивості ізопропоксид-йона.



Таким чином, у роботі виявлені три класи ефективних каталізаторів реакції гідридного переносу від ізопропанолу на кетони й іміни – карбенові комплекси купруму (**1**) (**2**, **3**, **7**), нікелю (**4a**, **5**) і паладію (**4b**), а також карбени, які, однак, менш ефективні. Комплекси купруму **3** і **7** за ефективністю істотно перевищують відомі карбенові комплекси родію, іридію й рутенію. Найефективнішим каталізатором виявився полімерний карбеновий комплекс купруму (**1**) **7**. Близьку активність проявляє й мономерний біскарбеновий комплекс купруму (**1**) **3**.

#### Експериментальна частина

Підготовка субстратів і каталізаторів проводилася згідно стандартних методів очищення і зневоднювання речовин перед використанням. Експерименти з алкоксидом азолію **1** і карбеновими комплексами (**2-7**) були виконані в атмосфері аргону або азоту.

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записували на спектрометрі Bruker Avance II 400 (400 МГц для спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  і 100 МГц для спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ ), внутрішній стандарт ТМС. Чистота речовин оцінювалася також методом ТШХ на силікагелі "Силуфол" (Чехія), елюент – хлороформ - метанол (10:1).

Молекулярні характеристики полімеру **7** досліджували на комплекті устаткування для рідинної хроматографії фірми Du Pont (США), оснащеному комплектом біомодальних колонок Zorbax PSM-100 і 1000, кожна з яких може давати лінійне калібрування в діапазоні молекулярних мас  $10^2$ - $10^6$ .

Хроматограф калібрували за полістирольним стандартом Du Pont PS з молекулярними масами  $M_w$  1000, 50000 і  $M_w/M_n = 1.01$ . Вихід олігомеру з колонки фіксували ультрафіолетовим детектором при довжині хвилі 282 нм. Як елюент обрано осушений і очищений за стандартними методиками диметилформамід. Температура аналізів  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , швидкість потоку 0.7 мл/хв, тиск у системі 53-55 бар. Похибка визначення часу утримання становить  $\pm 1\%$ .

Для визначення кількості високо- і низькомолекулярної складових після виходу проби з колонки й запису сигналу на комп'ютері за допомогою програми MO Spectra Physics були розраховані співвідношення площ піків, які відповідають кожному з компонентів з певною середньою молекулярною масою. Молекулярні характеристики полімеру **7** розраховували за допомогою програми Хром I Insoftus [33]. Описаний метод використовували також для визначення молекулярної маси полярних речовин, в т.ч. поліелектролітів [33].

**Методика проведення й контролю реакції.** До 2 ммоль субстрату додавали 10 мл 0.1 М розчину КОН в ізопропанолі та необхідну кількість каталізатора (див. табл. 1). Реакційну суміш кип'ятили, контролюючи хід реакції методом ТШХ. Аналіз вихідної сполуки і продукту відновлення під час реакції проводили наступним чином: ізопропанол випаровували до початку кристалізації залишку вихідної речовини (об'єм приблизно 3 мл), охолоджували і відфільтровували осад. Через досить низьку розчинність кетону в ізопропанольному розчині лугу в маточному розчині не залишається кетону (контроль ТШХ). Маточний розчин розводили 12 мл води й осад карбінолу, що утворився, відфільтровували, сушили, фіксували вихід продукту. Для очищення до спектральної чистоти карбінолу перекристалізовували з ізопропанолу.

(**1,3-Дибензилбензімідазол-2-іліден**)купруму (**1**) хлорид (**2**) отримували кип'ятінням розчину еквімолярних кількостей 1,3-дибензилбензімідазолій хлориду **1** і хлориду купруму (**1**) в ацетонітрилі у присутності надлишку триетиламіну (у 2.4 разу) протягом 2.5 год. Вихід 84 %.  $T_{\text{пл}}$   $175$ – $177^\circ\text{C}$  (ацетонітрил). Знайдено, %: С 63.6; Н 4.6; Cl 8.6; N 7.2. Обчислено, %: С 63.4; Н 4.6; Cl 8.9; N 7.0.  $^1\text{H}$  ЯМР

(DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 5.76 с (4H, CH<sub>2</sub>N); 7.43 м (14H, Ar). ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 51.2 (CH<sub>2</sub>N); 111.8, 123.4, 127.3, 127.7, 128.5 (Ar); 133.4, 136.3 (ipso-C, Ar); 188.6 (C<sup>2</sup>).

**Біс(1,3-диметилбензімідазол-2-іліден)купруму (I) йодид (3)** синтезували кип'ятінням розчину еквімолярних кількостей 1,3-диметил-2-ціанометил-2*H*-бензімідазоліну та йодиду купруму (I) в ацетонітрилі протягом 2 год. Вихід комплексу **3** 67 %. T<sub>пл</sub> 220–221 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 44.5; Н 4.1; Cu 13.4; I 26.5; N 11.4. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>CuI<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Обчислено, %: С 44.8; Н 4.2; Cu 13.2; I 26.3; N 11.6. <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 4.06 с (6H) (CH<sub>3</sub>N); 7.40 д (2H), 7.65 д (2H) (J 2.6 Гц) (Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. ч.: 34.30 (CH<sub>3</sub>N), 110.92 (C<sub>4,7</sub>), 123.03 (C<sup>5,6</sup>), 134.02 (ipso-C) (Ar), 190.71 (C<sup>2</sup>).

**Біс(1-трет-бутил-3-феніл-4-(2-оксифеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден)паладій (4b)** одержували при взаємодії еквімолярних кількостей 2-гідроксифеніл-1,2,4-триазолій броміду **4A** і паладій ацетату в суміші тетрагідрофурану та диметилсульфоксиду при 50 °С протягом 2 год. з наступними розведенням метанолом і дією карбонатом натрію при кімнатній температурі протягом 12 год. Вихід 62 %. T<sub>пл</sub> 140 °С. Знайдено, %: С 62.7; Н 5.1; N 12.4. C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Pd. Обчислено, %: С 62.6; Н 5.3; N 12.2. <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. ч.: 1.60 с (9H, CH<sub>3</sub>C), 7.39 м (9H, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР, δ, м. ч.: 30.8 (CH<sub>3</sub>C), 62.6 (CH<sub>3</sub>C), 114.6, 121.4, 124.4, 128.5, 128.6, 129.4, 130.2 (Ar), 126.9 (C<sup>1C</sup>), 148.2 (C<sup>1N</sup>), 153.0 (C<sup>3</sup>), 161.7 (C<sup>2O</sup>), 171.1 (C<sup>2N</sup>).

**Біс-(1,3-диметилбензімідазол-2-іліден)нікелю хлорид (5)** синтезували кип'ятінням розчину еквімолярних кількостей комплексу хлориду нікелю з двома молекулами трифенілфосфіну та 1,3-диметил-2-ціанометил-2*H*-бензімідазоліну в ацетонітрилі протягом 2 год. Вихід 100 %. T<sub>пл</sub> 275 – 278 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 51.5; Н 4.9; Cl 16.7; N 13.2; Ni 14.1. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ni. Обчислено, %: С 51.2; Н 4.8; Cl 16.8; N 13.3; Ni 13.9. <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 4.47 с (12H, CH<sub>3</sub>N), 7.30-7.78 м (8H, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub> + Py-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 35.7 (CH<sub>3</sub>N), 110.4; 123.8 (Ar); 134.9; 144.2 (ipso-C, Ar); 180.6 (C<sup>2</sup>).

**Біс(1-трет-бутил-3-феніл-4-(4-бромфеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден)паладій хлорид (6)** одержували перемішуванням суміші еквімолярних кількостей 1-трет-бутил-3-феніл-4-(4-бромфеніл)-1,2,4-триазол-5-ілідену і паладій хлориду в ацетонітрилі протягом 2 год. Вихід 100 %. T<sub>пл</sub> 160 – 163 °С (субл.) (ацетонітрил). Знайдено, %: С 48.7; Н 4.0; Br 18.3; Cl 8.1; N 9.4. C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Pd. Обчислено, %: С 48.6; Н 4.1; Br 18.0; Cl 8.0; N 9.4. <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. ч.: 1.64 с (9H, CH<sub>3</sub>C), 7.26 – 7.67 м (18H, Ar). <sup>13</sup>C ЯМР, δ, м. ч.: 30.1 (CH<sub>3</sub>C), 62.9 (CH<sub>3</sub>C), 127.8, 128.6, 128.7, 129.1, 130.4, 131.6, 132.4, 132.9 (Ar), 143.2 (C<sup>1N</sup>), 151.4 (C<sup>3</sup>), 171.0 (C<sup>2N</sup>).

**Полімер йодиду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентилен)бісбензімідазол-2-іліденкупруму (I) (7)** одержували крапельним додаванням розчину йодиду купруму (I) до розчину ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-оксапентилен)бісбензімідазолію в ацетонітрилі з наступним перемішуванням протягом 40 хв. при кімнатній температурі. Вихід 82%. T<sub>пл</sub> 164–165 °С. Знайдено, %: С 46.9; Н 4.3; N 9.4; I 22.4. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ICu. Обчислено, %: С 46.5; Н 4.2; N 9.9; I 22.4. <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. ч.: 3.36 с (8H, CH<sub>2</sub>O); 3.92 м, 4.6 м (8H, CH<sub>2</sub>N); 6.60, 7.30, 7.95 м (8H, Ar). PX: M<sub>w</sub> 43700; M<sub>n</sub> 42400 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.03).

*Робота виконана при фінансовій підтримці НАН України (гранти № 284, 28.05.2010 і № 171, 14.03.2011).*

## РЕЗЮМЕ

Карбенові комплекси купруму (I), нікелю(II) та паладію(II) ефективно каталізують реакцію відновлення ароматичних кетонів під дією ізопропанолу в присутності гідроксиду калію. Найбільшу каталітичну активність виявляють йодид біс(1,3-диметилбензімідазол-2-іліден)купруму (I) і полімерний комплекс краун-біскарбену та йодиду купруму (I): значення TON і TOF досягають найвищого рівня для карбенових комплексів у цій реакції - 50000-85000 і 18330-32000 відповідно.

## РЕЗЮМЕ

Карбеновые комплексы меди (I), никеля (II) и палладия (II) эффективно катализируют реакцию восстановления ароматических кетонов под действием изопропанола в присутствии гидроксида калия. Наибольшую каталитическую активность проявляют йодид бис-(1,3-диметилбензимидазол-2-илиден) меди(I) и полимерный комплекс краун-бискарбена и йодида меди (I): значение TON и TOF достигают наивысшего уровня для карбеновых комплексов в этой реакции - 50000 - 85000 и 18330-32000 соответственно.

## SUMMARY

Carbene complexes of copper (I), nickel and palladium efficiently catalyze the reduction of aromatic ketones under the action of potassium hydroxide. Bis(1,3-dimethylbenzimidazol-2-yliden)copper (I) iodide and polymer complex of a crown-biscarbene and copper iodide (I) show the highest catalytic activity: TON and TOF values are achieved of highest level for carbene complexes 50000-85000 and 18330-32000, respectively.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Herrmann W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis / W. Herrmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 1290–1309.
2. Herndon J.W. Applications of carbene complexes toward organic synthesis / J.W. Herndon // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 206/207. – P. 237–262.
3. Nolan S. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis / Ed. by S. Nolan. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. – 2006. – 304 p.
4. Enders D. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes / D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 5606–5655.
5. Chelating bis-carbene rhodium(III) complexes in transfer hydrogenation of ketones and imines / M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata [et al.] // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 32–33.
6. Synthesis of Chiral Ferrocenyl Imidazolium Salts and Their Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes / H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee [et al.] // *Organometallics.* – 2003. – V. 22. – P. 4783–4791.
7. Synthesis, Reactivity, Crystal Structures and Catalytic Activity of New Chelating Bisimidazolium-Carbene Complexes of Rh / M. Poyatos, E. Mas-Marza, J. A. Mata [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – P. 1215–1221.
8. Miecznikowski J. R. Hydrogen Transfer Reduction of Aldehydes with Alkali-Metal Carbonates and Iridium NHC Complexes / J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree // *Organometallics.* – 2004. – V. 23. – P. 629–631.
9. Iridium Complexes with *N*-Allyl-Substituted Benzimidazol-2-ylidene Ligands and Their Application in Catalytic Transfer Hydrogenation / F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape [et al.] // *Organometallics.* – 2005. – V. 24. – P. 2203–2209.
10. Mas-Marza E. Coordination Versatility of Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: A Detailed Study of the Different Activation Procedures. Characterization of New Rh and Ir Compounds and Study of Their Catalytic Activity / E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 9961–9967.
11. Synthesis of Iridium Pyridinyl N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Activities on Reduction of Nitroarenes / C.-Y. Wang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46, № 14. – P. 5779–5786.
12. Annulated N-Heterocyclic Carbene Ligands Derived from 2-Methylaminopiperidine: Their Complexes and Catalytic Applications / H. Turkmen, T. Pape, F. E. Hahn [et al.] // *Organometallics.* – 2008. – V. 27. – P. 571–575.
13. Milani B. Hydrogen transfer reduction of polyketones catalyzed by iridium complexes: a novel route towards more biocompatible materials / B. Milani, C. Crotti, E. Farnetti // *Dalton Trans.* – 2008. – P. 4659–4663.
14. Synthesis, structure and catalytic activity of the first iridium(I) siloxide versus chloride complexes with 1,3-mesitylimidazol-2-ylidene ligand / I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – P. 321–328.
15. Synthesis, characterization and catalytic activity of saturated and unsaturated *N*-heterocyclic carbene iridium(I) complexes / Y.-H. Chang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu [et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 861–867.
16. Synthesis, structures and catalytic activities of ruthenium(II) carbonyl chloride complexes containing pyridine-functionalised *N*-heterocyclic carbenes / Y. Cheng, H.-J. Xu, J.-F. Sun [et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 7132–7140.
17. Multifaceted Coordination of Naphthyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene: A Novel “IrIII(C<sup>N</sup>)(C<sup>C</sup>)” Compound and Its Evaluation as Transfer Hydrogenation Catalyst / A. Sinha, S. M. W. Rahaman, M. Sarkar [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 11114–11122.
18. Quinoline-functionalized N-heterocyclic carbene complexes of iridium: Synthesis, structures and catalytic activities in transfer hydrogenation / J.-F. Sun, F. Chen, B. A. Dougan [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – P. 2096–2106.
19. Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation,  $\beta$ -Alkylation of Alcohols, and N-Alkylation of Amines / D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley [et al.] // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – P. 321–325.
20. Syntheses, Structures, and Catalytic Properties of Ruthenium(II) Nitrosyl Complexes with Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes / Y. Cheng, J.-F. Sun, H.-L. Yang [et al.] // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – P. 819–823.
21. O W.W.N. Transmetalation of a Primary Amino-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligand from an Axially Chiral Square-Planar Nickel(II) Complex to a Ruthenium(II) Precatalyst for the Transfer Hydrogenation of Ketones / W.W.N. O, A. J. Lough, R. H. Morris // *Organometallics.* – 2009. – V. 28. – P. 6755–6761.
22. Ding N. Ruthenium(II) N,S-heterocyclic carbene complexes and transfer hydrogenation of ketones / N. Ding, T. S. A. Hor // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. – P. 10179–10185.
23. Bis-N-heterocyclic carbene ruthenium(II) carbonyl complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones / Y. Cheng, X.-Y. Lu, H.-J. Xu [et al.] // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 430–437.
24. Gulcernal S. Diether functionalized rhodium(I) N-heterocyclic carbene complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reactions / S. Gulcernal, J.-C. Daran, B. Cetinkaya // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 365. – P. 264–268.
25. Stable heteroaromatic carbenes of the benzimidazole and 1,2,4-triazole series / N.I. Korotkikh, O.P. Shvaika, G.F. Rayenko [et al.] // *ARKIVOC.* – 2005. – P. 10–43.
26. Хелатні гетероароматичні аніонокарбенові комплекси металів – новий тип карбеноїдних структур / М.І. Короткіх, А.В. Кисельов, Т.М. Пехтерева [та ін.] // *Доп. НАН України.* – 2005. – P. 150–155.



27. Synthesis and Study of Bidentate Benzimidazolylidene-Group 10 Metal Complexes and Related Main-Chain Organometallic Polymers / A. J. Boydston, J. D. Rice, M. D. Sanderson [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – P. 6087–6088.
28. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles / N. I. Korotkikh, N. V. Glinyayaya, A. H. Cowley [et al.] // *ARKIVOC*. – 2007. – P. 156–172.
29. Синтез похідних краункарбеноїдів / М. І. Короткіх, К. О. Марічев, А. В. Кисельов [та ін.] // *Ukr. bioorg. acta*. – 2008. – № 6. – С. 22–27.
30. Arduengo A. J. Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes, Imidazolidines / A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler // *Tetrahedron*. – 1999. – V. 55. – P. 14523–14534.
31. Jurkauskas V. Conjugate Reduction of  $\beta,\alpha$ -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Copper Carbene Complex / V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – № 14. – P. 2417–2420.
32. Stable Carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï [et al.] // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 39–91.
33. Snyder L. R. Introduction Liquid Chromatography / L. R. Snyder, J. J. Kirkland // Second Ed. – N.-Y.: Wiley-Interscience Publ. – 1979. – 864 p.

Поступило до редакції 06.04.2011 р.

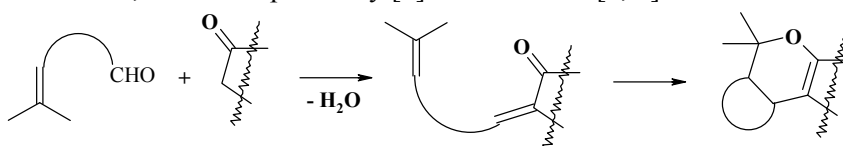
**Ю. О. Рибак, В. С. Матійчук, М. Д. Обушак**  
**Львівський національний університет ім. Івана Франка**

УДК: 547.322+547.576+547.859

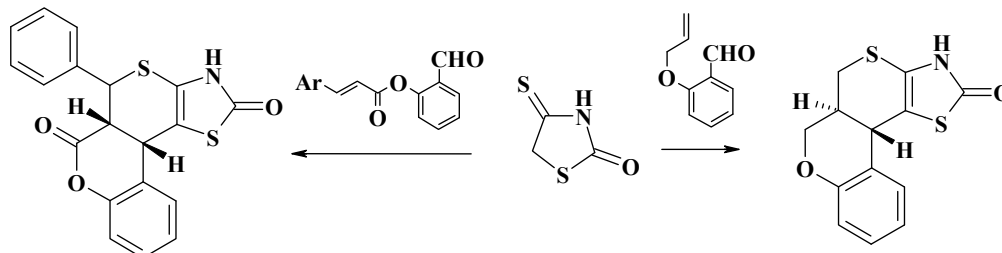
## ВЗАЄМОДІЯ 2-(3-ФЕНІЛ-2-ПРОПЕНІЛОКСИ)БЕНЗАЛЬДЕГІДІВ З БАРБІТУРОВИМИ КИСЛОТАМИ

В останнє десятиліття завдяки розвитку високопродуктивного скринінгу і виявленню великої кількості нових біомішеней різко збільшилася потреба в нових структурах, що містять фармакофорні фрагменти. В зв'язку з цим все більшого значення набувають синтетичні методи, що дозволяють одержувати значну кількість різноманітних сполук (Molecular diversity organic synthesis). До цього типу реакцій можна віднести мультикомпонентні конденсації, однореакторні синтези, каскадні циклізації і перегрупвання, що дозволяють отримувати цільові сполуки за меншу кількість реакційних стадій. Особливу увагу привертають доміно-реакції [1-4] – процеси, в яких відбувається формування двох і більше зв'язків в одних і тих самих реакційних умовах і в яких кожна наступна трансформація відбувається за участю реакційного центру, утвореного на попередній стадії. Характерною особливістю таких процесів є утворення молекул складної будови в одну стадію і високий показник економії атомів. Це робить привабливими такі реакції з точки зору "зеленої" хімії.

В багатьох роботах Л. Тітце продемонстровано синтетичний потенціал доміно-реакції Кневенагеля-гетеро-Дільса-Альдера за участю сполук з активною метиленовою групою. Зокрема, в реакцію вводили ацетилацетон, етилацетат [4], 1,3-циклогександіон, кислоту Мельдрума [5], а також гетероциклічні сполуки: барбітурові кислоти, похідні піразолону [6] та деякі інші [7, 8]:



Ця реакція належить до таких, що контролюються взаємодією вищої зайнятої молекулярної орбітالي (ВЗМО) дієну з нижчою вакантною молекулярною орбітальною (НВМО) дієнофілу. Тому для активації процесу потрібно вводити електрондонорні замісники в дієнофіл. Нещодавно виявлена можливість використання в такій реакції тіобутадієнової системи [9]:



У цьому випадку реакція відбувається завдяки взаємодії ВЗМО дієнофілу з НВМО дієну, що дає змогу проводити реакції з електроноакцепторними замісникам в дієнофілі. З метою дослідження впливу на перебіг доміно-реакції будови замісника у саліциловому альдегіді, що виступає дієнофілом, в даній роботі нами вивчена взаємодія 2-(3-феніл-2-пропенілокси)бензальдегідів (1а-в) з барбітуровим кислотами (2а-в).