

УДК 547.298+547.853

Артур КНІШЕВИЦЬКИЙ

ДІАМІНОКАРБЕНИ. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
вул. Р. Люксембург, 70, 83114 Донецьк, Україна
e-mail: arturio.78@mail.ru*

Розглянуто досягнення в методах одержання та генерації ключових класів індивідуальних діамінокарбенів циклічного й ациклічного рядів – похідних діамінометану, 2H-азоліну, 5,6-дигідро-4H-піримідину та 1,3-діазепану. Обговорено найважливіші підходи до одержання аміднієвих солей циклічного і ациклічного рядів як попередників діамінокарбенів. Особливу увагу звернено на комплексуючі властивості карбенових лігандів на основі 5,6-дигідро-4H-піримідин-2-ілідену та тетраалкілдіамінокарбену зі сполуками лужних і перехідних металів, їхньої стійкості та напрямів каталітичної активності. Проаналізовано ЯМР ¹³C, ¹H, ІЧ-спектри діамінокарбенів, а також геометричні параметри, одержані за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: діамінокарбени, металокомплекси карбенів, каталітична активність, аміднієві соли.

У сучасній хімії стабільних карбенів, а особливо в прикладному аспекті – створенні ефективних каталітичних систем для низки органічних реакцій на основі металокарбенових комплексів важливу роль відіграють неароматичні діамінокарбени (DAC), серед яких найпоширеніші структури – ациклічні похідні ряду діамінометану та циклічні DAC – похідні 1,3-діазоліну, 5,6-дигідро-4H-піримідину та 1,3-діазепану. Як відомо [1,2], такі структури виявляють більшу основність і σ-донорну здатність карбенового центра порівняно з ароматичними аналогами, що є особливо цінною властивістю ліганду під час створення ефективних каталізаторів на основі комплексів з перехідними металами. З іншого боку, DAC у вільному стані набагато менш стійкі щодо кисню повітря і вологи, легкоплавкі [3] або рідкі при кімнатній температурі речовини [4], що значно ускладнює їхнє виділення в індивідуальному стані та подальшу роботу з ними.

З погляду зору структури діамінокарбени та їхні попередники – формаміднієві соли є найпростішими типами карбенових і відповідно карбеноїдних утворень, оскільки вони містять у своєму складі елементарну структурну ланку N-C-N, яка є також спільною структурною одиницею для стабільніших і широко досліджуваних азотовмісних карбенів ароматичного ряду, представниками яких є імідазол-2-ілідени (Im), 1,2,4-триазол-5-ілідени та бензімідазол-2-ілідени. З цього приводу ді-

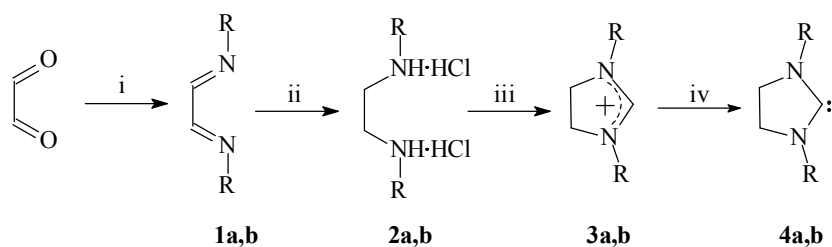
амінокарбени можна розглядати як ключовий клас сполук у хімії стабільних карбенів. У зв'язку з цим DAC та їхні попередники заслуговують самостійного аналітичного огляду.

Наша мета – розглянути досягнення, які стосуються методів одержання індивідуальних DAC – порівняно молодій області хімії стабільних карбенів, активний розвиток якої почався в другій половині 90-х років. Крім методів генерації і синтезу індивідуальних неароматичних DAC циклічного й ациклічного рядів, розглянемо найважливіші підходи до одержання амідинієвих солей як найчастіше вживаних і важливих попередників відповідних карбенів, комплексуючі властивості карбенових лігандів із сполуками лужних і перехідних металів, їхня стійкість і основні напрями каталітичної активності. Особливу увагу в цьому огляді приділено циклічним похідним DAC і комплексам металів на основі 5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденових лігандів (PmS) і ациклічним тетраалкілдіамінокарбенам, для яких виявлено найвищу основність і донорну активність карбенового центра серед всіх відомих DAC [1], що ставить їх у ряд перспективних об'єктів вивчення в органічному синтезі та каталізі.

Варто зазначити, що активно вживані назви шестичленних DAC з повністю гідрованим циклом та їхніх солей-прекурсорів як 3,4,5,6-тетрагідропіримідин-2-ілідени і 3,4,5,6-тетрагідропіримідинієві солі видаються не зовсім коректними у зв'язку з делокалізацією р-електронної густини між атомами N-C-N амідинового фрагмента. У зв'язку з цим згадані структури будемо називати як 5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-ілідени й 5,6-дигідро-4*H*-піримідинієві солі, що, на наш погляд, погоджується з прийнятими в номенклатурі назвами для споріднених типів сполук.

1. Методи одержання та властивості насичених циклічних діамінокарбенів

П'ятичленні циклічні діамінокарбени. В 1995 р. Ардуенго зі співробітниками [5] почали працювати із синтезом і вивчати властивості стабільних DAC циклічного й ациклічного рядів коли вперше отримали 1,3-димезитил- і 1,3-ди(2,6-діізопропілфеніл)імідазолін-2-ілідени (**4a,b**) шляхом депротонування відповідних 4,5-дигідроімідазолієвих солей **3a,b** гідридом калію в THF (схема 1).



a: R = Mes; b: R = 2,6-di-*i*-PrC₆H₄

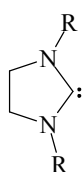
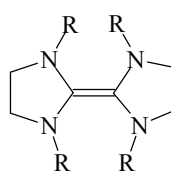
i) RNH₂, PrOH, 60-70 °C, 80-90 %; ii) NaBH₄, THF, HCl, 85 %; iii) CH(OEt)₃, Δ, 59-80 %;

iv) KH, THF, 23 °C, 42-72 %.

Схема 1

Соли-попередники **3a,b**, отримали в три стадії, виходячи із гліоксалу через дііміни **1a,b** і дигідрохлориди етилендіаміну **2a,b**, які циклізували нагріванням з ортоформіатним етером. Отримані карбени **4a,b** плавляться без розкладу і залишаються стабільними у полярних і неполярних розчинниках, таких як аліфатичні та ароматичні вуглеводні, естери. Примітна їхня стабільність у дихлорметані протягом декількох днів при кімнатній температурі [6].

Денком із співробітниками у [7] одержали 1,3-діалкілзаміщені імідазолін-2-ілідени **5a-d** шляхом відновної десульфуризації відповідних тіонів калієм у киплячому тетрагідрофурані (метод Куна).

**5a-d****6a-c**

a: R = CH₃; **b:** R = C₂H₅; **c:** R = *i*-Pr; **d:** R = *t*-Bu

Найбільш стерично захищений карбен **5d** стабільний протягом невизначеного часу за умов відсутності кисню повітря й вологи. Карбени **5a-c** з метильними, етильними й ізопропілними замісниками відповідно в розчині повільно димеризуються з утворенням димерів **6a-c**. З іншого боку, карбени **5a-c** при заморожуванні у бензені при -20°C можуть зберігатися за цих умов невизначено довгий час. До утворення димерів приводить також вакуумна сублимація карбенів **5a-c**. Димери **6a-c** є легкоплавкими кристалами також чутливими до кисню повітря й вологи.

Синтез споріднених імідазолін-2-іліденам **5a-d** структур, несиметрично заміщених алкільними замісниками при атомах азоту R₁ = (Et, Bu), R₂ = (*t*-Bu, *i*-Pr) і додатково стабілізованих алкільною групою в п'ятому положенні дигідроімідазольного циклу, виконано у працях [8, 9] шляхом десульфуризації відповідних тіонів **10a-c** калієво-натрієвим сплавом (схема 2).

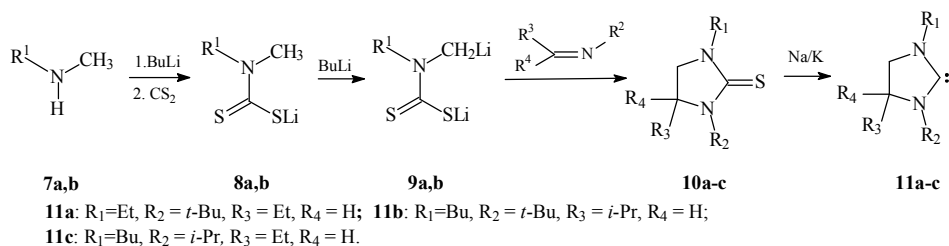
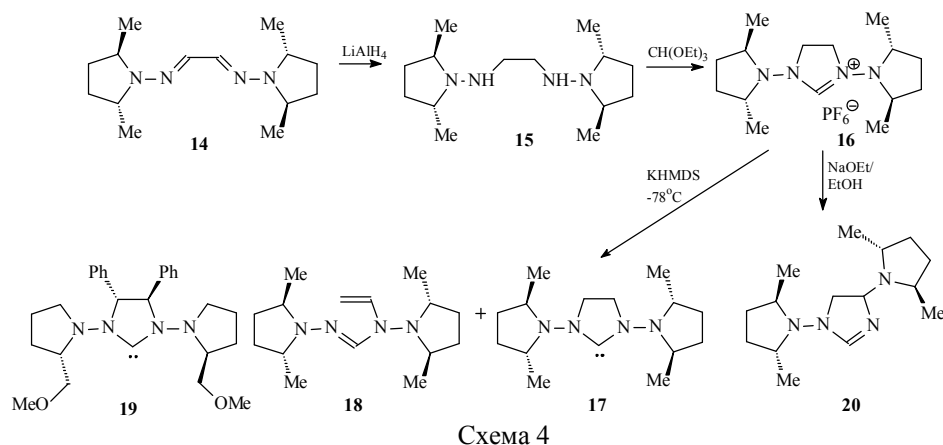


Схема 2

Тіони-прекурсори **10a-c** отримували в три стадії: спочатку при взаємодії карбондисульфідів з вторинними амінами **7a,b** у присутності бутиллітію одержували ксантогенати **8a,b**, які переводили літійуванням у літійорганічні сполуки **9a,b**, а далі при обробці останніх імінами циклізували з утворенням сполук **10a-c**.

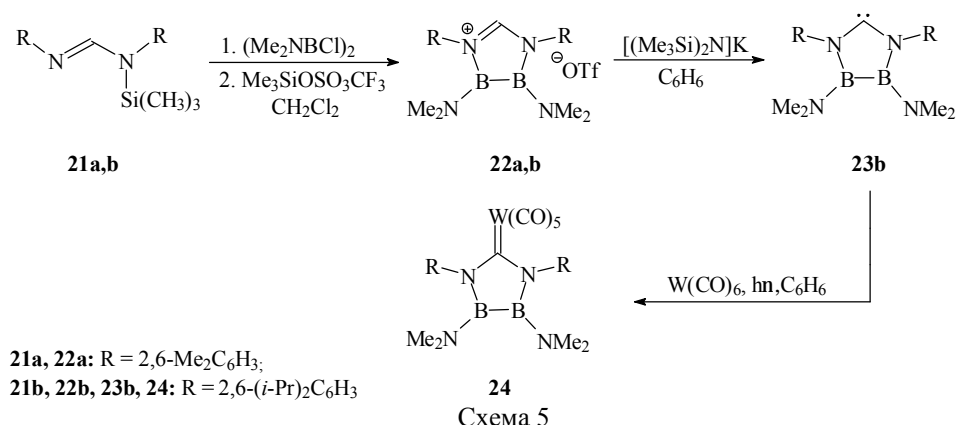
Сигнал не змінюється протягом тижня при кімнатній температурі, що підтверджує стабільність карбену.



З іншого боку, спроба депротонування солі **16** етилатом натрію в етанолі замість очікуваного продукту СН-вклинення приводила до продукту 1,2-міграції діалкіламіногрупи **20** у вигляді суміші діастереомерів (9:1) з виходом 52 %.

На основі карбену **17** одержано карбенові комплекси $LRh(COD)Cl$ і $LRh(CO)_2Cl$ (де L – гетероциклічний карбеновий ліганд, COD – циклооктадієн). Частоти $C=O$ груп у комплексах – (2071 і 1996 cm^{-1}) зміщені в область низьких значень порівняно зі значеннями 2081 і 1996 cm^{-1} для комплексу **4a**· $Rh(CO)_2Cl$ та 2076 і 2006 cm^{-1} для аналогічного комплексу імідазол-2-ілідену [1], що свідчить про більшу σ -донорну активність карбену **17** порівняно з гетероароматичними та насиченими карбеновими аналогами.

Синтез першого стабільного насиченого DAC із двома атомами бору в п'ятичленному циклі розробили автори [13]. Вихідними реагентами були триметилсиліламідини **21a,b** (схема 5), при послідовній дії на які диметиламінодихлордиборану та триметилсилілтрифлату отримано солі **22a,b**.



Реакція депротонування солі **22a** KHMDS у бензені не приводила до карбену, замість цього утворювалася складна суміш неідентифікованих продуктів. На відміну від **22a**, боромісний аналог імідазолієвої солі **22b**, що містить стерично об'ємніші 2,6-діізопропілфенільні замісники, зазнавав депротонування за тих самих умов з утворенням чистого карбену **23b** з виходом 65%. Він виявився стійким у кристалічному стані та в розчинах THF і ароматичних розчинників при зберіганні протягом декількох тижнів в інертній атмосфері при кімнатній температурі. З іншого боку, нетривалий вплив атмосфери повітря на **23b** приводив до гідролізу B-N зв'язків і утворення відповідного амідину. Швидке розкладання карбену простежувалося також у розчинах дихлорметану.

У спектрі ЯМР ^{13}C сполуки **23b** для карбенового атома вуглецю C^2 спостерігається найслабопольніший сигнал серед всіх відомих DAC при δ 304 м.ч. У ЯМР ^{11}B спектрі спостерігається характерний синглет для місткових атомів бору при δ 33,2 м.ч.

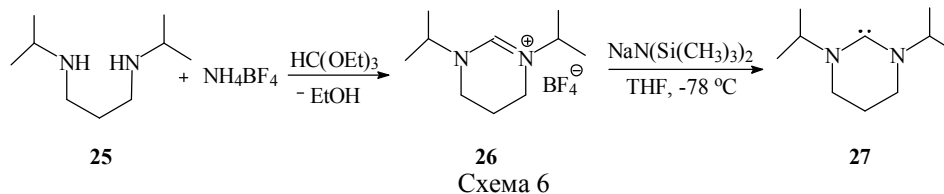
Рентгеноструктурний аналіз (РСА) кристалів **23b** свідчить про практично плоску структуру карбенового циклу. Порівняно з DAC із вуглецевим остовом досить довгий B-B зв'язок в **23b** приводить до значного збільшення валентного кута при карбеновому атомі вуглецю, для якого ϕ (N1-C2-N3) = 108,45°; для порівняння в спорідненому 1,3-димезитил-імідазолін-2-ілідені **4a** ϕ (N 1-C2-N3) становить 104,7° [5]. Примітно, що довжини ендоециклічних B-N зв'язків в **23b** більші на 0,1 Å, ніж ексоециклічних, що свідчить про більшу взаємодію між ексоециклічними атомами азоту амідинового фрагмента й атомами бору, ніж в ендоециклічних зв'язках B-N.

Зауважимо, що карбени **23** формально повинні належати до енергетично невідгідних антиароматичних структур, бо для них у планарній формально кон'югованій циклічній структурі виконується правило 4n π -електронів. Однак система знаходить вихід у цій енергетичній "небезпечі" шляхом видовження циклічного зв'язку B-V: він стає одинарним, тобто циклічна система втрачає кон'югацію (енергія ароматичної стабілізації Ra відповідно до підходу в [14] близька до нуля).

З метою вивчення комплексоутворюючих властивостей карбену **23b** отримано його вольфрамовий комплекс **24**. Для $\text{W}(\text{CO})_5$ -фрагмента **24** в ІЧ-спектрі спостерігалися коливання при 2054 cm^{-1} , які зміщені в низькочастотну область порівняно з інтервалом значень (2060-2063 cm^{-1}), які спостерігали для відомих вольфрамових комплексів N-гетероциклічних карбенів [15]. Цей факт свідчить про те, що DAC **23b** є ліпшим σ -донорним і слабкішим π -акцепторним лігандом, ніж класичні N-гетероциклічні карбени ароматичного ряду, що відкриває нові перспективи для пошуку вищого рівня каталітичної активності його комплексів з перехідними металами.

Шестичленні циклічні діамінокарбени. Синтез першого насиченого шестичленного DAC – 1,3-діізопропіл-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-ілідену **27** виконав Олдер і співробітниками [4] шляхом депротонування 1,3-діізопропіл-5,6-дигідро-4*H*-піримідиний тетрафлуороборату **26** гексаметилдисилазанідом натрію в THF при -78 °C (схема 6).

Сіль **26** отримали шляхом кип'ятіння еквімолярної кількості *N,N'*-діізопропіл-1,5-діамінопропану **25** з тетрафлуороборатом амонію й ортоформіатним етером як розчинником з наступним азеотропним видаленням етанолу.



Карбен **27** виділявся з невисоким виходом (40 %) шляхом вакуумної сублімації сухого залишку після проведення депротонування й азеотропного видалення розчинника в суміші з гексаметилдисилазаном. DAC **27** – це кристали з температурою плавлення близькою до кімнатної і, на відміну від п'ятичленного аналога **5c**, виявляється стійким до димеризації. Карбеновий атом вуглецю **27** дає сигнал у спектрі ЯМР ^{13}C при δ 236,1 м.ч. у толуені- d_8 .

Автори [4] показали можливість комплексування діамінокарбенами лужних металів у розчинах толуену й тетрагідрофурану, відстежуючи розпад і утворення комплексів за допомогою методу спектроскопії ЯМР ^{13}C . На прикладах взаємодії карбену **27** з гексаметилдисилазанідами літію, натрію й калію було показано, що зв'язування карбенового центра з металом приводить до сильнополюного зсуву його сигналу в спектрі ЯМР ^{13}C , значення якого (у толуені- d_8) збільшується в ряді K-Na-Li на величину δ 8 м.ч. для комплексу $[\mathbf{27}\cdot\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, δ 12 м.ч. для комплексу $[\mathbf{27}\cdot\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ та δ 18 м.ч. для $[\mathbf{27}\cdot\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ відповідно. Отже, найбільше зв'язування карбенового центра з йоном лужного металу реалізується в літєвих комплексах. Рентгеноструктурний аналіз кристалів, вирощених для комплексу $[\mathbf{27}\cdot\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, підтверджує його димерну структуру, причому групи $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ є містковими зв'язуючими лігандами для атомів калію. Аналогічну будову приписано комплексам **27** з йонами натрію та калію.

Автори [4] дійшли висновку про те, що явище сильного комплексування йонами лужних металів стерично незахищених і термодинамічно нестійких DAC значно сповільнює процес димеризації, що дає змогу фіксувати вільний карбен у рівновазі з комплексом у розчинах толуену- d_8 при кімнатній температурі протягом декількох діб (показано на прикладі ациклічного тетраметилдіамінокарбену).

У [16] автори запропонували спосіб синтезу 1,3-диметил-5,6-дигідро-4H-піримідин-2-їлідену **29**, не зв'язаного з йонами лужних металів, який одержували дією бістриметилсілілртуті на 1,3-диметил-2-хлоро-5,6-дигідро-4H-піримідиний хлорид **28** (схема 7). Отриманий таким способом, карбен **29** стабільний при кімнатній температурі та навіть може бути сублімований при 40°C , однак для нього отримали лише спектральні характеристики ЯМР ^{13}C , оскільки ступінь конверсії в цій реакції досягав лише 50%, а слідові кількості бістриметилсілілртуті, яка сублімується за цих умов, перешкоджали виділенню карбену в чистому вигляді.

Карбеновий атом вуглецю **29** дає сигнал у спектрі ЯМР ^{13}C при δ 242,7 м.ч. у толуені- d_8 . Додавання одного еквівалента літій, натрій або калій бістриметилсіліламідю до толуенових розчинів **29** приводило до утворення відповідних комплексів, стійких при кімнатній температурі й не схильних до димеризації. Значення хімізсувів карбенового атома вуглецю δ C^2 у спектрах ЯМР ^{13}C для Li^+ , Na^+ і K^+ комплексів з **29** становили відповідно 219,4, 224,9 і 241,0 м.ч. Отже, найбільша міцність зв'язку карбенового атома вуглецю досягається з йоном літію (різниця хімізсувів

комплексу і вільного карбену $\Delta\delta$ 23,3 м.ч.), а йони калію зв'язуються в найменше ($\Delta\delta$ 1,7 м.ч.).

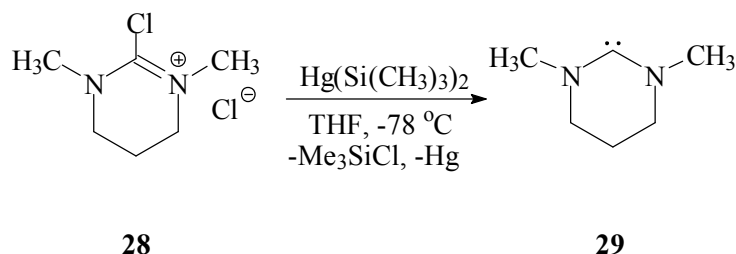


Схема 7

Автори [16] ще раз підтвердили експериментально висунуту в [4] гіпотезу про те, що комплексування йонів лужних металів DAC значно стабілізує карбенові молекули, створюючи перешкоди для процесів димеризації або розпаду. Для ациклического тетраметилдіамінокарбену та його літійового комплексу, розпад, простежувався вже при 0°C протягом декількох годин, приводячи до складної суміші продуктів [16], але не до димеру, як стверджувалося в [4].

Інші представники карбенів ряду PmS, що містять арильні, алкільні й аралкільні замісники при атомах азоту, отримали автори багатьох праць *in situ* без виділення в чистому вигляді і застосовували, здебільшого, для синтезу карбенових комплексів з перехідними металами, щоб вивчити їхні каталітичні властивості. Синтез і перетворення за участю металокомплексів карбенів ряду PmS розглянемо далі.

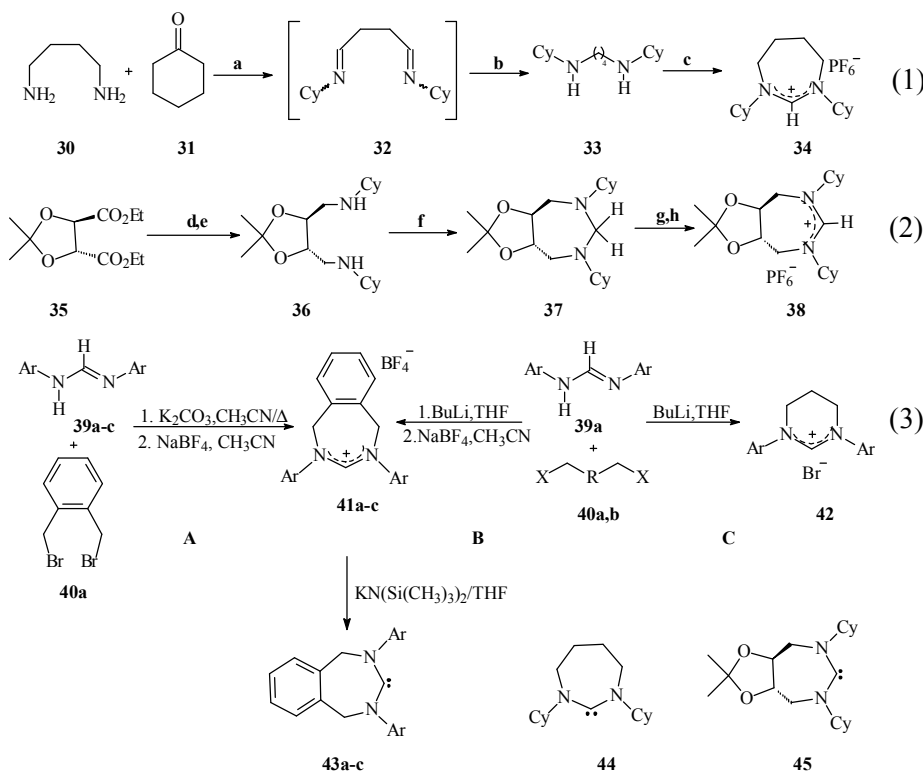
Семичленні циклічні діамінокарбени. Нещодавно у [17, 18] вперше одержали ряд представників семичленних DAC **43 а-с** – **45** (схема 8) й описали перші металокомплекси родію, іридію, платини та срібла на їхній основі.

Необхідну для синтезу карбену **44** циклічну амідинієву сіль **34** одержували [17], виходячи з тетраметилендіаміну **30**, через стадію утворення дііміну **32** і дициклогексильного похідного **33**, який циклізували в діазепінієву сіль **34** при дії триетилортоформіату в присутності NH_4PF_6 (рівняння 1). Діоксолановий аналог **34** (сіль **38**) синтезували з естеру 1,3-діоксоландикарбонової кислоти **35** через діамін **36** з наступною його циклізацією формальдегідом у діазепін **37** і відщепленням від нього гідрид-йона *N*-бромсукцинімідом (рівняння 2).

1,3-Діарилзаміщені діазепінієві солі **41а-с** одержували [18] в аеробних умовах при взаємодії відповідних *N,N'*-діариламідинів з дигалогеналканами в киплячому ацетонітрилі в присутності м'якої основи (половини еквівалента карбонату калію) (схема 8, рівняння 3А). Аналогічно також отримали 1,3-діарилзаміщені циклічні солі з різним розміром циклу ($n = 0, 1, 2$) і набором замісників; виходи становили (70 – 90 %). Цей синтетичний підхід є вдосконаленою модифікацією способу Бертрана і співробітників [19, 20], згідно з яким формамідинієвий фрагмент циклічних солей отримували циклізацією діариламідину діалкіл-, арилдіалкіл- (або алілгалогенідами) у присутності бутиллітію в THF або етері (схема 8, рівняння 3В,С). Однак цей метод вимагає інертної сухої атмосфери й обмежений використанням субстратів і реагентів, які малочутливі до сильних органілітійових основ.

1,3-Діазепан-2-ілідени **43** – **45** синтезували [17, 18] при дії на відповідні солі KHMDS в THF з виходами 56 – 67 %. Сполуки характеризуються наявністю сигналів *мезо*-вуглецевих атомів у спектрах ЯМР ^{13}C в області δ 251 – 260 м.ч. Згідно з

даними PCA середнє значення валентного кута $\phi(N1-C1-N2)$ у структурах 43 – 45 становить $116,6^\circ$, тоді як у шестичленних аналогах це значення закономірно нижче – $114,6^\circ$, а для п'ятичленних DAC становить $104,7^\circ$. Таке високе значення валентного кута NCN у діазепан-2-іліденах порівняно зі стерично екранованими ациклічними DAC може впливати на координаційну поведінку, реакційну здатність комплексів і каталітичну поведінку потенційних лігандів.

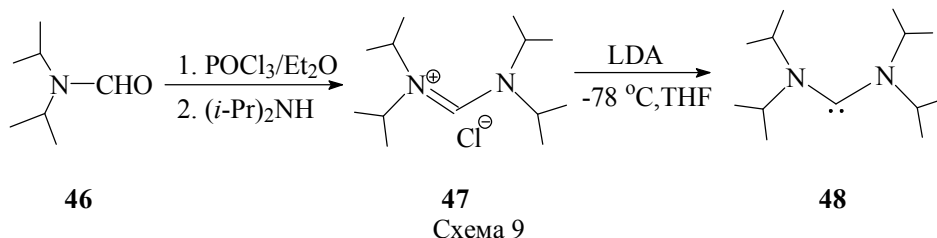


a: toluene Δ ; **b:** $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$; **c:** $\text{HC}(\text{OEt})_3$, NH_4PF_6 , 120°C in DME
d: DIBAL-H (-78°C)/ CyNH_2 , toluene; **e:** $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$; **f:** $\text{CH}_2\text{O}/\text{MeOH}$;
g: NBS, $0^\circ\text{C}/\text{DME}$; **h:** AgPF_6 ; R = 1,2- C_6H_4 ; X = Br
39a: Ar = 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$; **39b:** Ar = 2,4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; **39c:** Ar = 2,6- $(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$;
40b: R = CH_2

Схема 8

2. Методи одержання та властивості ациклічних діамінокарбенів. Синтез металокомплексів на їхній основі

Перший стабільний ациклічний DAC отримали в 1996 р. Олдер і співробітники [3] шляхом депротонування тетраізопропілформамідіневої солі (лігій дізопропіламідом) LDA в THF при -78°C (схема 9).



Карбен **48** виділено з виходом 55 % шляхом вакуумної сублімації сухого залишку після видалення розчинника. Формамідинієву сіль-прекурсор **47** отримали відповідно до модифікованої авторами методики Бредерека [21] шляхом взаємодії *N,N*-діізопропілформаміду з трихлорфосфороксидом в етері з наступною обробкою продукту діізопропіламіном.

У спектрі ЯМР ^{13}C карбен **48** дає сигнал C^2 вуглецевого атому при δ 255,5 м.ч., який зміщений на $\Delta\delta$ 30 – 40 м.ч. у слабке поле порівняно з аналогічними сигналами для імідазол-2-іліденів (**Im**) і на $\Delta\delta$ 11,7 м.ч. для імідазолін-2-ілідена **4a**.

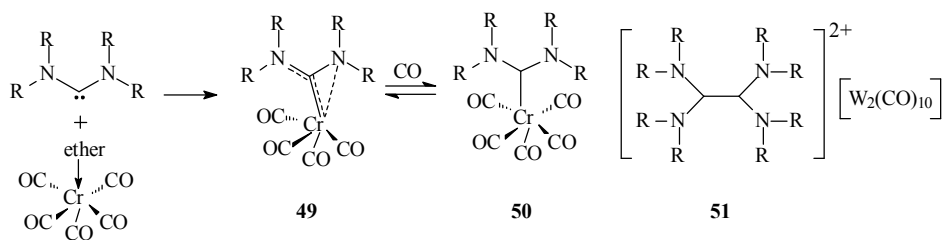
Вимірний методом РСА валентний кут $\phi(\text{N1-C1-N2})=121,0^\circ$ практично відповідає теоретичному значенню кута для sp^2 -гібридного атома вуглецю, а зв'язки C1-N1 і C1-N2 мають значний характер подвійного зв'язування ($r(\text{C1-N1}) = 1,363 \text{ \AA}$, $r(\text{C1-N2}) = 1,381 \text{ \AA}$).

На основі карбену **48** отримали перші металічні комплекси родію та іридію [1] типу $\text{LM}(\text{cod})\text{Cl}$ і $\text{LM}(\text{CO})_2\text{Cl}$, де $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$. Циклооктадієнілхлоридні комплекси **48**: $\text{M}(\text{cod})\text{Cl}$ можна отримати трьома способами: а) шляхом прямої реакції карбену **48** з комплексами $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ в розчині THF; б) шляхом *in situ* депротонування солі **47** при послідовній дії *t*-BuOK і $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$; в) депротонуванням солі **47** безпосередньо дією бісетокси-1,5-циклооктадієнродієм/іридієм $[\text{M}(\text{cod})\text{EtO}]_2$. Наступне карбонілювання дією CO приводить до біскарбонільних сполук **48** $\text{M}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Зміщення частот смуг карбонільного поглинання в ІЧ-спектрах комплексу **48**:Rh(CO) $_2$ Cl (2057 і 1984 cm^{-1}) у низькочастотну область порівняно з аналогічними комплексами родію на основі насиченого 1,3-димезитилімідазолін-2-ілідену **4a** (2081 і 1996 cm^{-1}) та ненасиченого 1,3-диметилімідазол-2-ілідену (2076 і 2006 cm^{-1}) [22] свідчить про зміцнення карбен-металічного зв'язку в ряді (**48**>**4a**>**Im**), і ставить тетраалкілдіамінокарбени в ряд найсильніших σ -електрондонорних карбенових лігандів.

Дія DAC **48** на катализатор Граббса [23] приводила до продуктів розкладу, а індивідуальні сполуки виділити не вдалося. При дії на **48** ефірату пентакарбонілхром (CO) $_5$ Cr·OR $_2$ (генерованого фотолітично в етерному розчині з Cr(CO) $_6$), відбувалася реакція з утворенням комплексу **49** [24] (схема 10), який внаслідок відносно слабкого характеру взаємодії Cr-N, зазнавав розщеплення при дії CO з утворенням **50**.

На відміну від комплексу **49** взаємодія карбену **48** з етератами пентакарбонілмолібдену та вольфраму веде відразу до комплексів, які аналогічні за будовою до **50** [23]; крім того, в реакції **48** з (CO) $_5$ W·OR $_2$ був виділений побічний продукт сольового типу **51**, що свідчить про відновлюючі здібності DAC стосовно до гекскарбонілів металів.

У [25] показали високу каталітичну активність діамінокарбенових лігандів на прикладі **48** у паладій-каталізованих реакціях крос-сполучення Хека, Сузукі-Міяури, Соногашири за участю арил-, алкеніл- та алкінілгалогенідів.



ether = THF, Et₂O; R = *i*-Pr

Схема 10

Використовуючи методику Бредерка реакції Вільсмайера, автори [26] синтезували формамідинієву сіль з високим стеричним захистом потенційного карбенового центра – 1,3-ді(1-адамантил)-1,3-диметиламідиній перхлорат шляхом послідовної дії на *N*-метил-*N*-(1-адамантил)формамід трихлорфосфороксиду та *N*-метил-*N*-(1-адамантил)аміну (схема 11). Варто виділити перевагу запропонованого в цій праці варіанту синтезу солі **53** в киплячому бензені з наступною екстракцією продукту водою (вихід 60 %) перед етерною методикою Олдера, яка не дала змоги виділити більше, ніж 28 % тетраізопропіламідинієвої солі **47**.

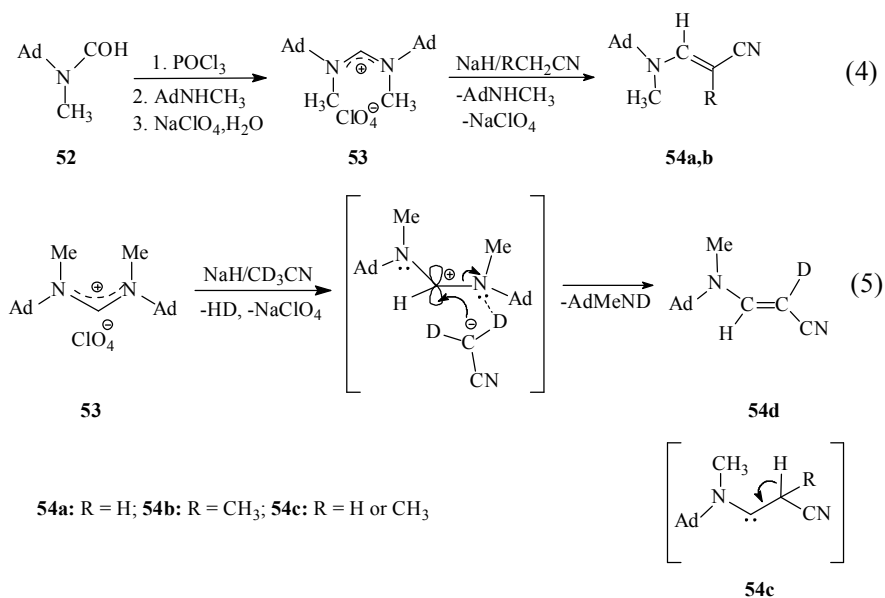


Схема 11

Згідно з даними РСА амідинієва сіль **53** має псевдо-*цис*-будову стосовно фрагмента NCN (адамантильні та метильні замісники попарно розташовані по один бік

від атомів азоту амідинієвого фрагмента) та майже планарну *транс*-будову щодо кожного зв'язку C=N/C-N (*транс*, *транс*).

При депротонуванні солі **53** у різних умовах замість утворення відповідного стабільного карбену спостерігався розпад діамінокарбенового фрагмента молекули N-C-N з утворенням метиладамантиламіну та неідентифікованих продуктів реакції, що могло бути пов'язано з нестабільністю саме молекули карбену внаслідок надмірної стеричної напруги від розташованих поруч 1-адамантильних замісників, або з руйнівною дією нуклеофільних депротонуючих агентів на карбенову частинку, що раніше не простежувалось в ряді нуклеофільних діамінокарбенів. Автори [26] провели депротонування солі **53** гідридом натрію в середовищі аліфатичних нітрילів – ацетонітрилу і пропіонітрилу, в цих випадках стійких продуктів вклинення проміжного DAC в C-N зв'язки нітрилів не було зафіксовано, а замість цього спостерігалось розщеплення N-C-N фрагмента карбенової молекули з утворенням *N*-метил-*N*-(1-адамантил)аміну та відповідних β-діалкіламіноакрилонітрилів **54a,b** (схема 11, рівняння 4). Цікавими структурними відмінностями, які визначили методами РСА та спектроскопії ЯМР ¹H, було те, що аміноакрилонітрилові **54a** притаманна псевдо-*цис*-будова стосовно остова молекули NCC і *транс-транс* щодо кратних зв'язків, а для метилзаміщеного похідного **54b** реалізується псевдо-*транс*-будова або *транс-цис* стосовно кратних зв'язків. Враховуючи цей факт, автори [26] висунули гіпотезу про те, що можливий шлях реакції передбачає нуклеофільне заміщення діалкіламіногрупи діамінокарбену на ціанметильний фрагмент у сольватному діамінокарбен-нітрильному комплексі з міграцією протона на карбеновий центр в інтермедіаті **54c**. Проведення експерименту з дейтеромітками показало, що внаслідок реакції депротонування солі **53** в середовищі дейтероацетонітрилу утворюється монодейтерований продукт в α-положенні до ціаногрупи – аміномонодейтероакрилонітрил **54d**. Такий напрям реакції свідчить про нуклеофільне заміщення дидейтероціанометанід йоном аміногрупи в амідинієвому катіоні з відщепленням монодейтерометиладамантиламіну (схема 11, рівняння 5). Коли б інтермедіатом реакції був діамінокарбен, який далі розпадається, продуктом реакції з дейтероацетонітрилом мав бути амінодидейтероакрилонітрил, чого не трапляється насправді. Утворення проміжної ціанометильної похідної видається малоймовірним, бо її розклад не повинен був би відбуватися в умовах реакції.

Отже, в цьому перетворенні маємо унікальний варіант розщеплення Гофмана, де воно проходить в перехідному стані реакції за участю реагента – ціанметанід йона.

Важливого результату вдалося нещодавно досягти [27] при синтезі діетиламінокарбену, генерованого в розчині THF аналогічно до **48** шляхом депротонування тетраетиламінії гексафлуорофосфату LDA (схема 12). У цьому разі простежувалось утворення суміші літєвого комплексу карбену **56** і димеру **57** у співвідношенні 70:30. Додавання до цієї суміші криптанду приводило до зсуву сигналу карбенового вуглецю в спектрі ЯМР ¹³C у слабке поле (від δ 244 до δ 252 м.ч.), що свідчило про розпад літєвого комплексу карбену **56** під дією комплексону й утворення вільного карбену **58**.

Отриманий таким способом біс-діетиламінокарбен залишався стабільним у розчині THF при кімнатній температурі щонайменше протягом тижня і не димеризувався. Спостереження за поведінкою карбену виявило, що димер міг утворитися тільки внаслідок реакції карбену з формамідинієвою сіллю, а не в реакції димеризації карбену. Під час проведення експерименту, в якому розчин солі в THF

повільно прикапували до розчину LDA в THF, вдалося одержати практично чистий карбен **58** з домішкою димеру **57** менше, ніж 5 %. З іншого боку, додавання 0,5 еквівалента LDA в THF до розчину солі **55** в THF приводило до утворення суміші димеру та вихідної солі у співвідношенні 1:1, у цьому разі навіть слідових кількостей карбену не виявлялося.

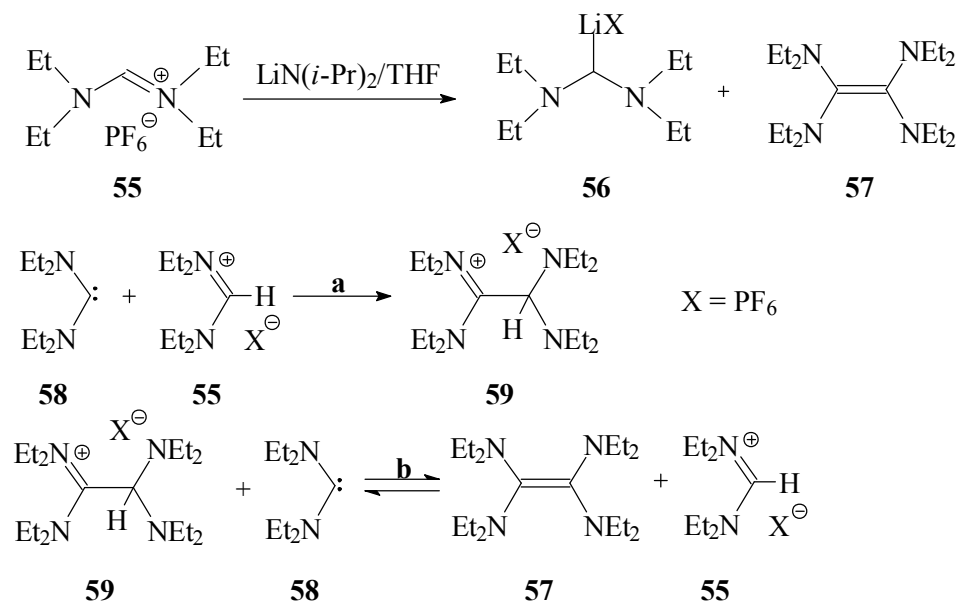


Схема 12

Отож, у [27] було показано, що утворення димерів DAC відбувається тільки в присутності джерела протона (вихідної солі), через утворення С-протонованого тетрааміноетилену **59** (реакція а), який далі депротонується молекулою карбену, що приводить до димеру **57** і регенерації вихідної солі (рівноважний процес б). Автори навели важливі докази того, що DAC можуть бути стабільними при кімнатній температурі і у стерично незахищеному вигляді, якщо їх генерувати за відсутності надвишки вихідної солі (що було також показано на прикладі простих карбенів – диметил- і діетил-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденів а також 1,3-діізопропілімідазолін-2-ілідену, для яких раніше спостерігали швидку димеризацію).

Олдер і співробітники у [28] отримали першого представника стерично відкритих біс(втор-аміно)карбенів – дипіперидилкарбен **61**, генерований при депротонуванні амідинієвого йона **60** LDA при – 80 °С у THF (схема 13).

У ЯМР ¹³C експерименті групу сигналів при δ 24,8, 27,2, 53,1 і 236,8 м.ч. спочатку помилково автори зарахували до вільного дипіперидилкарбену, а не до його літійового комплексу, що утворюється в цих умовах експерименту (що показали згодом ці ж автори [4]). Водночас спостережувані сигнали з хемосувами δ 25,7, 27,4, 51,6 і 134,6 м.ч. засвідчували накопичення у реакційній суміші тетрааміноетилену **62**. Навіть у випадку виняткового очищення реагенту (вихідної солі **60**), карбен, який виникав, в міру накопичення перетворювався у димер, причому ця реакція мала перший порядок по карбену. DAC **61** демонструє стійкість при кім-

натній температурі > 24 год у толуєні-d₈, однак в THF-d₈ спостерігається його конверсія в **62** протягом 3 год.

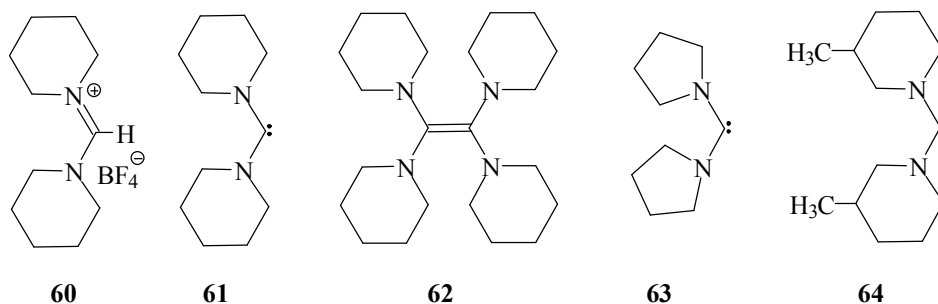


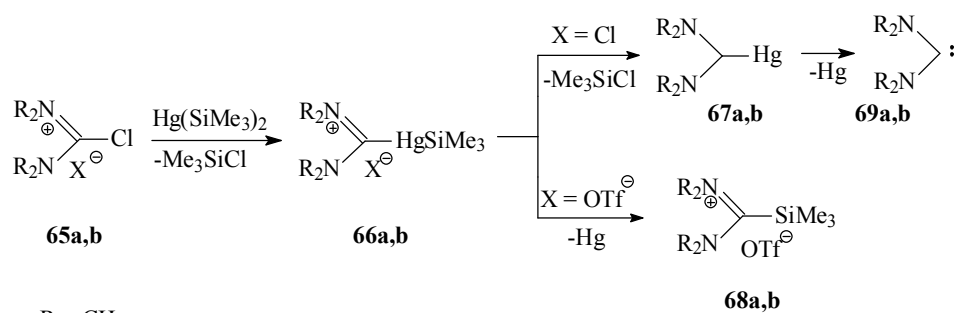
Схема 13

Шлях одержання димеру, ймовірно, охоплює реакцію карбену **61** із сіллю **60** за аналогією зі схемою, наведеною в [27].

Авторам вдалося також генерувати і спостерігати тетраметилдіамінокарбен (δ C² 244,4 м.ч.).

Розвиваючи методи, які ґрунтуються на використанні амоніаку, Геррманн і співробітники [23] одержали дипірролідиніл- і біс-4-метилпіперидинокарбени **63**, **64** (схема 13) шляхом депротонування відповідних формамідинієвих солей дією гідриду натрію в рідкому амоніаку при -78°C. Отримані системи характеризуються хемзувами карбенових атомів вуглецю в спектрах ЯМР ¹³C при δ 241.9 м.ч. і 237.3 м.ч. для **63** і **64** відповідно, що співмірно з відомими ациклічними аналогами.

Бертран і співробітники [29] запропонували цікавий спосіб одержання вільних від лужних металів DAC **69a,b** (схема 14) при дії на 2-хлорамідинієві солі **65 a,b** бістриметилсилілртуті з наступним розкладом проміжних ртутних інтермедіатів **66**, **67** з виділенням карбену та ртуті. Дуже важливо, щоб протийоном в солі **65** був такий основний аніон як хлорид, тоді як застосування менш основного (трифлат) веде до триметилсилільного похідного карбену **68**. Він стійкий при нагріванні і не розкладається на карбен і похідне силану. Реакцію проводять при -78°C з наступним нагріванням до кімнатної температури.

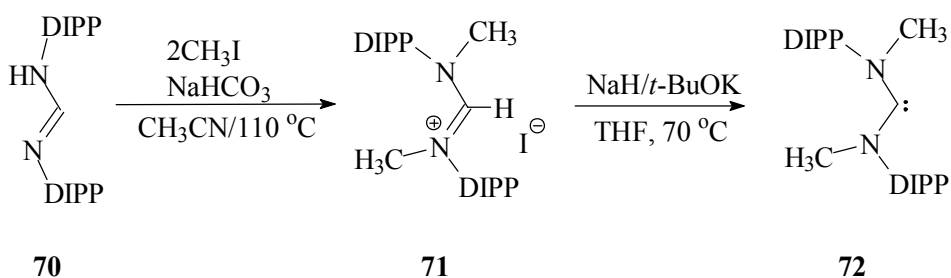


a: R = CH₃
b: R = *i*-Pr

Схема 14

Тетраметилдіамінокарбен **69a** в спектрі ЯМР ^{13}C характеризувався сигналом атома вуглецю C^2 при δ 259,7 м.ч., який суттєво дезекранований порівняно зі спостережуваними раніше лігієвими комплексами δ (238,4 – 244,0 м.ч.) [4, 27], але дуже близький до розрахункових значень хімічних зсувів (246,9 – 265,1 м.ч.) [4, 30].

У [31] було описане одержання першого *N*-арилзаміщеного ациклічного DAC **72** (схема 15). На першій стадії, шляхом алкілювання *N,N'*-біс(2,6-діізопропілфеніл)формамідину **70** двома еквівалентами іодметану в ацетонітрилі при 110 °С у присутності м'якого основного агента (бікарбонату натрію) отримали формаміднієву сіль **71** з виходом 69 %.



DIPP = $-\text{C}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2$

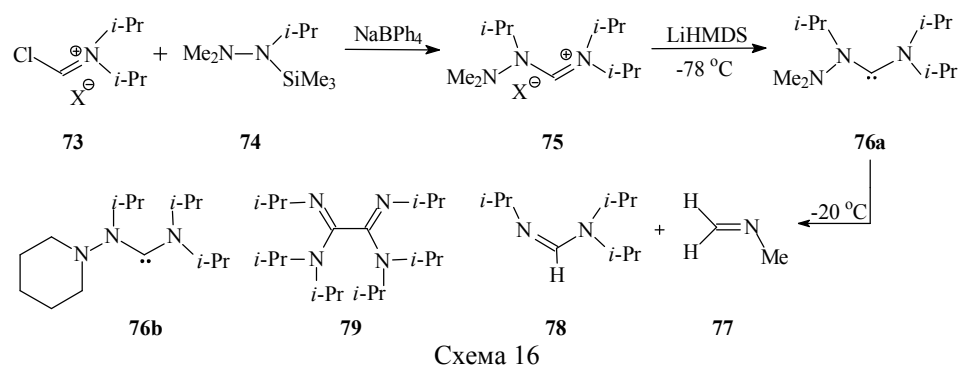
Схема 15

Наступна обробка солі **71** гідридом натрію в розчині THF при 70 °С приводила до карбену **72** з виходом 77 %. Отриманий карбен стійкий при кімнатній температурі в розчині протягом тривалого часу і не виявляє схильності до димеризації. Структура **72** характеризувалася сигналом C^2 вуглецевого атома в ЯМР ^{13}C спектрі при δ 248,9 м.ч. у бензені- d_6 . Методом РСА і ЯМР ^1H для солі **71**, а для карбену **72** методом ЯМР ^1H (на основі нееквівалентності сигналів діастереотопних метильних груп (δ 3,54 і 2,54 м.ч.) і метинових протонів діізопропільних замісників (два мультиплети з центром при δ 3,42 м.ч.)), несподівано виявили псевдо-*транс*-конформацію замісників стосовно амідинового NCN фрагмента молекули. На перший погляд така конформація видається енергетично невігідною, оскільки не забезпечує максимальної відстані між стерично об'ємними діізопропілфенільними групами, як у випадку із псевдо-*цис*-конформацією, яка реалізується в тетраалкіламідієвих солях із двома стерично об'ємними та двома необ'ємними замісниками [32]. РСА кристалів солі **71** показує, що діізопропілфенільні групи розташовані так, що *N*-метильні групи проникають у “кишені”, які створюють діізопропільні групи в *N*-арильних замісниках, що ефективно знижує невігідні 1,3-взаємодії в такій конформації.

На основі карбену **72** одержано родієві комплекси типу LRh(cod)Cl і LRh(CO) $_2$ Cl [31] за стандартними методиками. У комплексі **72**·Rh(cod)Cl згідно з РСА також реалізується псевдо-*транс*-конформація замісників у ліганді, а в спектрі ЯМР ^{13}C сигнал C^2 вуглецю дає хемзсув з δ 211,6 м.ч. Такий значний сильнополюсний зсув пояснюється сильною σ -донорною та пов'язаною з нею обмеженою π -акцепторною активністю ліганду **72**. Для оцінки відносної електронодо-

норної активності **72** в комплексі $72 \cdot \text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ виміряли значення частот поглинання CO-груп в ІЧ-спектрі (ν_{CO} 2068 і 1984 cm^{-1}) та порівняли з відомими значеннями для аналогічного комплексу біс(діізопропіламінокарбену) **48** $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (ν_{CO} 2057 і 1984 cm^{-1}) [1], що свідчило про відносно меншу донорну здатність діарилдіалкілзаміщеного карбенового ліганду **72** порівняно з тетраалкілзаміщеним аналогом **48**.

Синтез споріднених DAC структур – перших заміщених аміногідразинокарбенів **76a,b** провели у [33] шляхом депротонування амідразонієвих солей типу **75** під дією LiHMDS при -78°C (схема 16).



Їх синтезували з хлорімінієвих солей **73** і силілгідрозину **74**. Карбен **76a** розпадається на імін формальдегіду **77** і формамідин **78** вже при -20°C . Із застосуванням обчислень доводиться, що розпад карбену **76a** відбувається за радикальним механізмом (через R_2N^\cdot і $\text{RN}=\text{C}(\cdot)\text{-NR}_2$ радикали). Стабільність аміногідразинокарбенів **76a,b** збільшується з посиленням стеричних перешкод біля карбенового центра. Сполука **76b** розпадається вже за вищої температури (-5°C) і дає суміш амідину **78** і бісамідину **79**.

3. Методи синтезу попередників шестичленних циклічних діамінокарбенів і металокомплексів на їхній основі

Деякі зі структур циклічного діамінокарбенового ряду, відомі сьогодні, використовували у синтезах *in situ*, здебільшого карбенових комплексів металів, а стабільні карбени у цьому разі не виділялися. Синтез таких структур, які належать переважно до солей 5,6-дигідро-4*H*-піримідинію, розглядаємо у цьому розділі. Деякі з отриманих металокарбенових комплексів досліджували в каталітичних реакціях.

Новий метод синтезу 1,3-діарилзаміщених 5,6-дигідро-4*H*-піримідинієвих солей запропонував Геррманн із співробітниками у [34]. Виходячи з мезитилброміду та 1,3-діамінопропану, шляхом каталізованої паладієм реакції ариламінування отримано 1,3-димезитилдіамінопропан **80a** (схема 17). Далі діамін **80a** циклізували у відповідну сіль **81a** дією триетилортоформіату в присутності тетрафлуороборату амонію. На основі **81a** синтезували карбеновий комплекс срібла **82** шляхом перемішування розчину солі в дихлорметані з оксидом срібла (I) у присутності тетраметиламоній хлориду (вихід становить 78 %). Срібний комплекс **82** використовували далі як переносник карбенового ліганду і вводили його у реакцію з

$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (схема 17) за відомою методикою [35] (застосовану раніше для синтезу комплексів паладію з імідазол-2-іліденами (Im)).

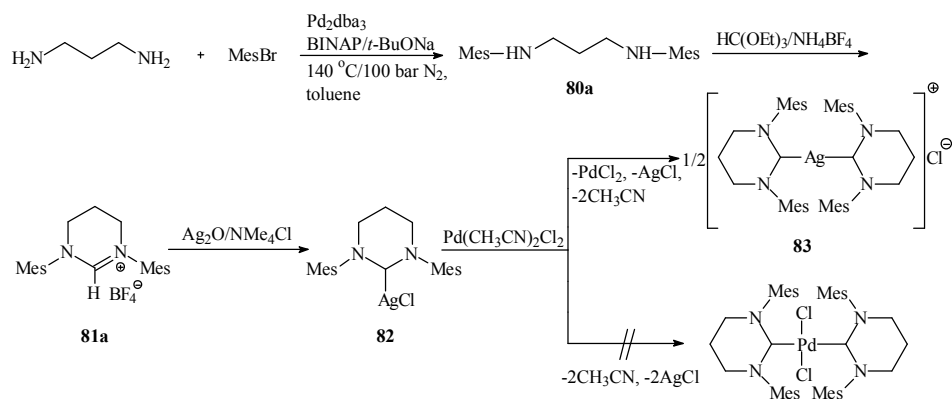


Схема 17

Замість очікуваного комплексу $\text{Pd}(\text{II})$ автори [34] одержали біскарбеновий комплекс срібла **83**, на відміну від авторів [36], які заявили про одержання у подібних умовах біскарбенового паладієвого(II) комплексу $[\text{L}_2\text{Pd}]_2^{2+}[\text{Ag}_2\text{Br}_2\text{Cl}_6]^{4-}$, де $\text{L} = 1,3$ -димезитил-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліден. Цей результат засвідчує суттєву відмінність у реакційних здатностях срібних комплексів PmS від Im , які здатні ефективніше переносити карбеновий ліганд на атом паладію. Це може бути пов'язано з сильнішою взаємодією металу з карбеновим центром в PmS порівняно з Im , що наочно демонструють більші значення хемзсувів у спектрах ЯМР ^{13}C **82**, **83** (205,9 і 205,8 м.ч. відповідно), зміщені на $\Delta\delta$ 39 м.ч. у сильне поле порівняно з вихідним карбеном (для якого $\delta \text{C}^2\text{N}$ 244,9 м.ч.). Для комплексів $\text{Ag}(\text{I})$ та Im зсуви в сильнополюсну область становлять $\Delta\delta$ 34,7 м.ч. [37] порівняно зі значенням хемзсуву $\delta \text{C}^2\text{N}$ 219,7 м.ч. для 1,3-димезитил-імідазол-2-ілідену [38]. Карбенові комплекси **82**, **83** стійкі термічно та на світлі при кімнатній температурі. Їхню структуру доведено методами РСА, спектральними даними ЯМР ^1H і ^{13}C , елементним і мас-спектрометричним аналізом.

У [36] отримали ароматичні й аліфатичні похідні PmS у вигляді родієвих комплексів. Синтезували ліганди виходячи з 1,3-дибромпропану і відповідних амінів. Далі на заміщені діаміни **80a,b** діяли формальдегідом, що приводило до формування системи гідрованого піримідину **84a,b** (схема 18). При дії бромсукциніміду на **84a,b** отримували солі **81a,b**, в яких бромід-йон обмінювали на тетрафлуороборат дією AgBF_4 у спирті.

З метою одержання родієвих комплексів **85a,b** солі **81a,b** депротонували дією *трет*-бутоксиду літію в присутності $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (димеру циклооктадієнового комплексу RhCl). Комплекси **85a,b** також можуть бути синтезовані з близькими виходами при зворотному порядку змішування компонентів (послідовній обробці $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ *трет*-бутоксидом літію і відповідною сіллю).

Дією CO на комплекси **85a,b** синтезували дикарбонілродійхлоридні комплекси **86a,b** типу $\text{LRh}(\text{CO})_2\text{Cl}$. Вимірні значення частот поглинання CO -груп в ІЧ-спектрах **86a** ($\nu(\text{CO-I}) = 2062 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO-II}) = 1976 \text{ cm}^{-1}$) і **86b** ($\nu(\text{CO-I}) = 2063 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO-II}) = 1982 \text{ cm}^{-1}$) зміщені в низькочастотну область порівняно з відомими значення-

ми, знайденими для дикарбонільних комплексів родію бис(діізопропіламіно)карбена, 1,3-димезитилімідазолін-2-ілідена і 1,3-димезитилімідазол-2-ілідена [1], що ставить PmS ліганди в ряд найсильніших σ -донорів електронів.

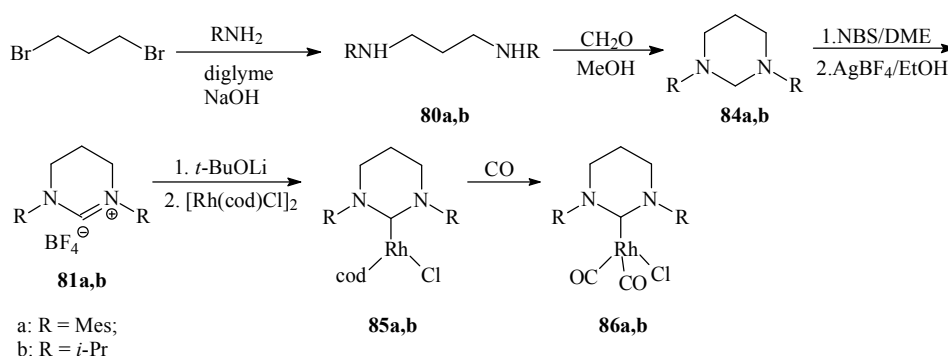


Схема 18

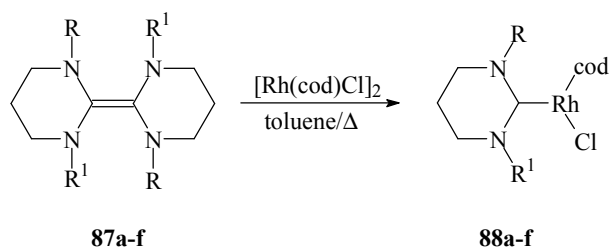
Розвиваючи свої результати, одержані в [36], автори [39] синтезували на основі родійхлоридних комплексів **85a,b** йонні комплекси з загальною формулою $\text{LRh}^+(\text{cod})\text{X-X}^-$, де $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ та ковалентні комплекси типу $\text{LRh-X}(\text{cod})$, де $\text{X} = \text{OCOCF}_3, \text{OSO}_2\text{CF}_3$ шляхом дії на **85a,b** солей срібла з відповідними протийонами. Аналогічно з $\text{LIr}(\text{cod})\text{Cl}$ отримано іридієвий комплекс $\text{LIr-OCOCF}_3(\text{cod})$, де $\text{L} = 1,3$ -димезитил-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліден. Усі згадані комплекси виявилися ефективними як каталізатори полімеризації фенілацетилену. Було виявлено, що застосування родієвих комплексів стереоселективно приводило до *cis*-поліфенілацетилену (у випадку з йонними комплексами типу $\text{LRh}^+(\text{cod})\text{X}^-$, де $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$), досягався найвищий ступінь стереорегулярності зі вмістом *cis*-компонента 100 %). Навпаки, застосування іридієвого комплексу $\text{LIr-OCOCF}_3(\text{cod})$ приводило стереоселективно до транс-поліфенілацетилену, але його активність була значно нижчою, ніж для комплексів на основі родію.

У [40] автори показали придатність родієвих комплексів **85a,b**, а також їхніх бромзаміщених аналогів як каталізаторів реакції гідроформілювання алкенів (на прикладі 1-октена). Виявили, що згадані вище електрононасичені комплекси на основі PmS лігандів виявляються менш ефективними в каталізі (значення кількості повних циклів перетворення (TON) в інтервалі 480 – 1480), ніж їхні ароматичні аналоги з Im і тетразол-5-іліденовим лігандами (TON 1150 – 3540), причому введення стерично об'ємних груп у карбенового центра не підвищувало селективності реакції.

У [41] автори отримали шість нових родієвих комплексів на основі 1,3-діалкіл-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденів і дослідили їхню каталітичну активність у реакції арилювання ароматичних альдегідів фенілборною кислотою. Всі комплекси типу $\text{LRh}(\text{cod})\text{Cl}$, де L – відповідний ліганд ряду PmS, отримали шляхом взаємодії димерів відповідних карбенів з $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ у киплячому толуені згідно зі схемою 19.

Димери карбенів **87a-f** одержували відповідно до відомого літературного методу [42]. Всі синтезовані комплекси **88a-f** виявилися активними в каталізі реакцій

фенілборної кислоти з різними арилзаміщеними альдегідами, у цьому разі виходи в реакціях досягали (72 – 96 %). Було показано, що найактивнішими є стерично ускладнений **88a**, а також метоксизаміщені комплекси **88b** і **88d**, застосування яких дає найбільші виходи в реакції порівняно з **88d,e,f**, у цьому разі стеричні фактори в альдегідах практично не впливають на активність.



- a: R = R¹ = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-;
b: R = R¹ = 3,4,5-(CH₃O)₃C₆H₂CH₂-;
c: R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-, R¹ = C₆H₁₁-;
d: R = 3,4,5-(CH₃O)₃C₆H₂CH₂-, R¹ = (CH₃O)CH₂CH₂-;
e: R = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-, R¹ = CH₃-;
f: R = (CH₃)₄C₆HCH₂-, R¹ = CH₃-

Схема 19

Автори [43] синтезували п'ять нових 5,6-дигідро-4*H*-піримідинієвих солей зі стерично об'ємними замісниками, використавши для цього два синтетичних підходи – алкілування моноалкіл-5,6-дигідро-4*H*-піримідинового похідного **89** алкілхлоридами (шлях А), або реакцію *N,N'*-діалкілпропілен-1,3-діаміну з триетилортоформіатом і амоній хлоридом (шлях В) (схема 20). Ці солі у сполученні з ацетатом паладію Pd(OCOCH₃)₂ виявилися активними в каталізі реакцій крос-сполучення арилхлоридів і бромідів у м'яких умовах. Активність цієї каталітичної системи дослідили в реакціях Хека, Сузукі і у крос-сполученні Міяури-Кумади (бензальдегідів з арилгалогенідами).

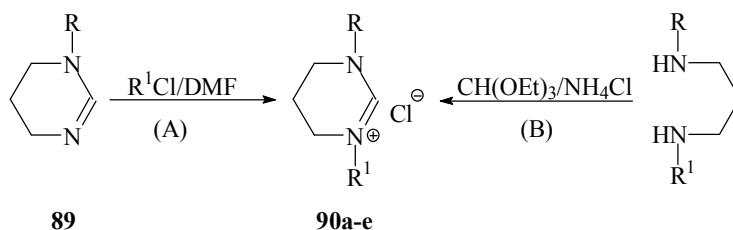
Було показано, що каталітична активність солей знижувалася в ряді **90c** > **90b** > **90d** > **90a** > **90e**. Отож, введенням метокси-групи в *p*-положення бензильного замісника при атомах азоту можна суттєво збільшити швидкість реакцій і вихід продуктів арилювання.

Крім того, автори [43] показали, що каталітична система, генерована *in situ* з 5,6-дигідро-4*H*-піримідинієвих солей і Pd(OAc)₂, має активність, яка перевищує таку в системах імідазолієва сіль/ацетат паладію.

У [44] досліджували придатність солей **90a-c** у поєднанні з рутенієвим комплексом [RuCl₂(*p*-сумене)]₂ і Cs₂CO₃ до каталізу реакцій прямого арилювання аренив арилгалогенідами. Застосування зазначених систем у реакціях арилювання приводило до високих виходів (56 – 91 %) *орто*-діарилзаміщених продуктів, причому найвища активність простежувалась для *n*-метокси-заміщеної солі **90b**.

Граббс і співробітники [45] отримали карбеновий комплекс рутенію **94** на основі 5,5-диметил-1,3-димезитил-5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденового ліганду

(схема 21), для якого досліджено каталітичну активність у реакціях метатезису олефінів. Синтез 5,6-дигідро-4*H*-піримідинієвої солі-прекурсора **93** охоплює реакцію хлорангідриду маленової кислоти з мезитиламіном, відновлення отриманого діаміду бораном з наступною циклізацією діаміну **92** ортоформатним етером у присутності тетрафлуороборату амонію. Спроби депротонування солі **93** *трет*-бутоксидом калію в різних умовах не приводили до генерації бажаного карбену, однак застосування KHMDS як основи в толуені при 110°C давало карбен, який реагував *in situ* з каталізатором Граббса Ru(=CHPh)(PCy₃)₂Cl₂ при кімнатній температурі з утворенням комплексу **94**.



- 90a:** R = R¹ = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-;
90b: R = R¹ = 2,4,6-(CH₃O)₃C₆H₂CH₂-;
90c: R = R¹ = 3,4,5-(CH₃O)₃C₆H₂CH₂-;
90d: R = C₆H₁₁-, R¹ = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-;
90e: R = (CH₃O)CH₂CH₂-, R¹ = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂CH₂-

Схема 20

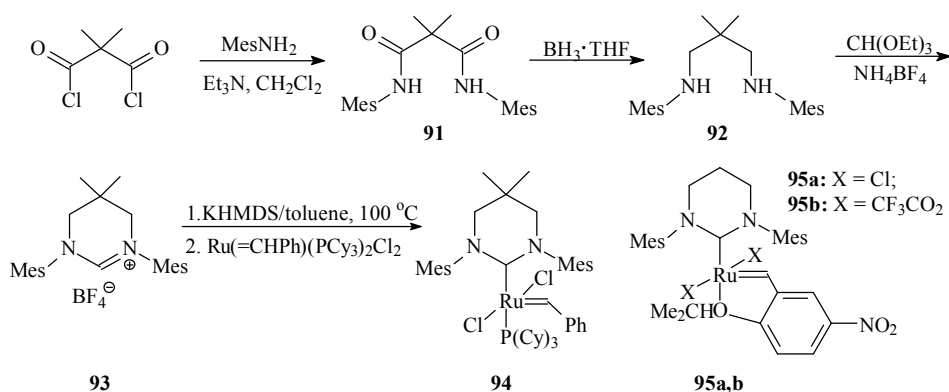


Схема 21

Цього виділили з низьким виходом (30 %), що, очевидно, зумовлено жорсткими умовами синтезу карбену. Карбеновий ліганд комплексу **94**, на відміну від імід-азоліліденових лігандів [45], має більший стеричний захист реакційноздатного карбен-металічного центра і має непланарну будову напівкрісла, в якому вузловий C⁵-вуглецевий атом виходить із площини шестичленного циклу.

У [46] одержали рутенієві комплекси **95a,b** при дії на димезитильну сіль **81a** трет-амілоксиду калію і каталізатора Граббса з наступною обробкою проміжного комплексу 5-нітростиреном у присутності CuCl (**95a**) (схема 21). Дією на **95a** трифлуорацетату срібла синтезували **95b**. Обидва каталізатори виявили високу активність у реакціях метатезиса з замиканням циклу (RCM) та в реакціях крос-метатезису з розкриттям циклу (ROCM).

Перевірка каталітичної активності **94** у реакціях метатезису (RCM) (на прикладі диетилдіалілмалонату) показала, що при 50°C протягом 1 год досягається лише 83 % трансформації субстрату, тоді як у присутності відповідних рутенієвих комплексів на основі імідазолін-2-ілідену **4a** [47] і Im [48], реакції повністю завершуються за 10 і 30 хв відповідно. У реакціях метатезису з розкриттям циклу (ROMP) на прикладі 1,5-циклооктадієну (cod) застосування каталізатора **94** приводило до 96 % трансформації субстрату за 20 хв при кімнатній температурі, тоді як у присутності **4a**·Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂ реакція завершувалася за 10 хв, а застосування аналогічного комплексу Im приводило тільки до 60 % трансформації (cod) за 20 хв [49]. Отже, **94** демонструє значно нижчу каталітичну активність порівняно з **4a**·Ru(=CHPh)(PCy₃)Cl₂, імовірно через більше стеричне екранування каталітичного центра в **94**, водночас такий стеричний захист відкриває нові можливості для проведення селективного каталізу.

На основі 5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденових лігандів отримали перші комплекси міді (I) [50] шляхом дії на 1,3-димезитил- і 1,3-діізопропіл-5,6-дигідро-4*H*-піримідинієві солі **81a,b** трет-бутоксидом натрію і хлоридом (або бромідом) міді (I) в THF (схема 22).

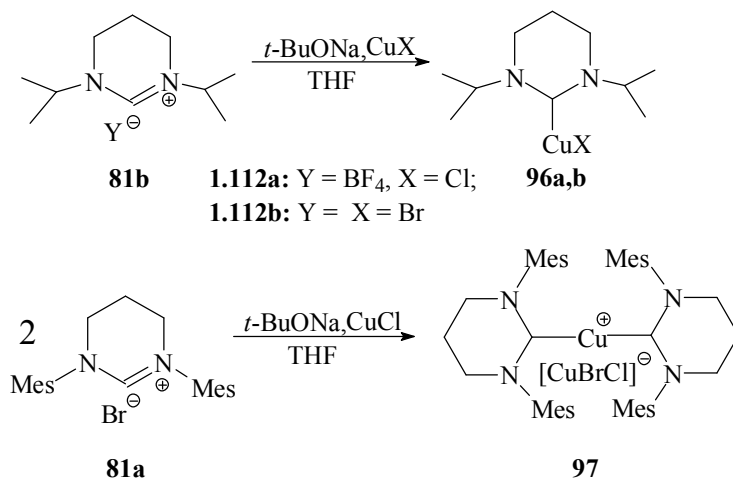
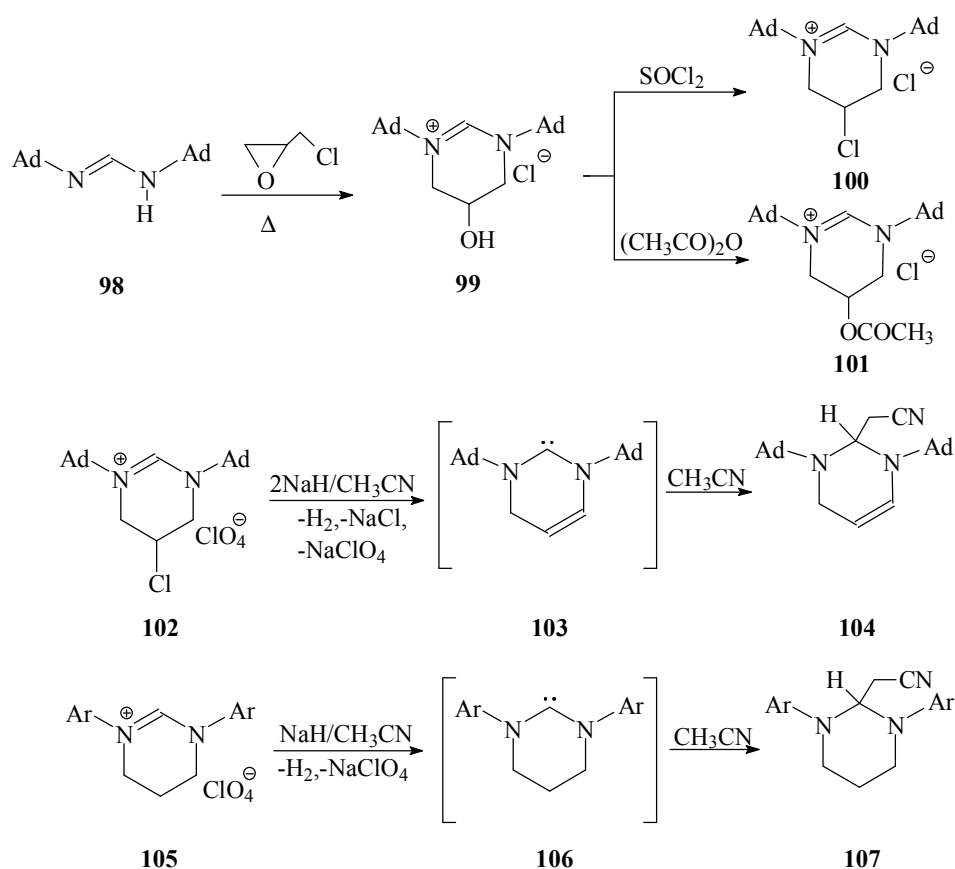


Схема 22

З діізопропілзаміщеної солі **81b** за таких умов синтезу одержували монокарбенові нейонні комплекси типу LCuCl **96a,b** з виходами 75 і 77 % відповідно; димезитильна сіль **81a**, навпаки, давала біскарбеновий комплекс **97** йонної будови L₂Cu⁺[CuHal₂]⁻ з виходом 88 %. Комплекси **96a,b** і **97** досліджено як каталізатори в реакціях гідросилілювання та ціаносилілювання альдегідів і кетонів.

Всі комплекси виявили високу каталітичну активність у цих реакціях: для самого стабільного йонного комплексу **97** виходи сягали 80-100 %, а значення TON – 100000 (при концентрації 0,001 моль %), каталізатор **96b** виявився менш активним (значення TON не перевищували 50000 при концентрації 0,002 моль %). Для порівняння, у реакціях гідросилілювання кетонів, каталізованих мідними комплексами Im [51, 52], значення TON не перевищували 33 при 100 % трансформації субстрату і концентрації каталізатора 3 моль %.

В [26] синтезовано ряд нових представників стерично екранованих 1-адамантильними замісниками і заміщених функціональними групами солей-прекурсорів похідних 5,6-дигідро-4*H*-піримідинію (схема 23).



105,106,107: Ar = *p*-CH₃-C₆H₅

Схема 23

Виходячи з 1,3-ді(1-адамантил)амідину **98**, при дії на нього епіхлоргідрину, спочатку синтезували 5-гідроксизаміщену сіль **99**, яку потім модифікували за гідроксильною групою у 5-хлоро- та 5-ацетокси-заміщені карбеноїдні солі **100**, **101**

шляхом дії на **99** тіонілхлориду та оцтового ангідриду відповідно. Реагенти у цьому разі виконували роль розчинників.

З метою генерації діамінокарбену і дослідження його поведінки в присутності СН-кислотних агентів провели депротонування солі **100** двома еквівалентами гідриду натрію в середовищі ацетонітрилу [26]. Внаслідок реакції, яка відбувається при 40 – 45°C протягом 1 год, відбувалося *in situ* вклинення проміжного карбену **103** у С-Н зв'язок ацетонітрилу з утворенням стійкого на повітрі ціанометилазину **104** з виходом 75 % (схема 23), в молекулі **102** відбувалося також дегідрохлорування і формування олефінового зв'язку в положеннях 4,5 молекули азину **104**.

За аналогічною схемою в [53] депротонували діарилзаміщену сіль **105** еквівалентом гідриду натрію в середовищі ацетонітрилу і спостерігали *in situ* вклинення проміжного DAC **106** у С-Н зв'язок ацетонітрилу з утворенням стійкого на повітрі ціанметилазину **107**. Так показали, що природа замісників при карбеновому центрі в циклічних 5,6-дигідро-4*H*-піримідин-2-іліденах (на прикладі **106**) і 6*H*-піримідин-2-іліденах (на прикладі **103**) не впливає на напрям проходження реакцій С-Н вклинення і стійкість одержаних ціанметилазинів. Надалі ціанметилазинові похідні **104**, **107** можна використовувати як альтернативні джерела відповідних DAC, тобто як криптокарбени, в тім числі і для синтезу карбенових комплексів перехідних металів, що вже було показано раніше [54, 55] на споріднених ціанметилазолінових системах ароматичного ряду.

Висновки. Отже, хімія діамінокарбенів інтенсивно розвивається в тісному контакті з хімією гетероароматичних карбенів. Як можна бачити з огляду, актуальними питаннями досі залишаються способи синтезу та стабілізації індивідуальних діамінокарбенів, та пошук їхніх альтернативних джерел, систем стійких до дії повітря й вологи, які надалі можна використовувати в органічному синтезі і для створення металокарбенових комплексів, ефективних у каталізі важливих органічних реакцій.

Робота виконана за підтримки гранту Національної академії наук для молодих вчених.

ЛІТЕРАТУРА

1. Denk M.K., Sirsh P., Herrmann W.A. The first metal complexes of bis(diisopropylamino)carbene: synthesis, structure and ligand properties // J. Organomet. Chem. – 2002. – Vol. 649. – P. 219-224.
2. Magill A.M., Cavell K.J., Yates B.F. Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and non-aqueous solvents – theoretical predictions // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, № 28. – P. 8717-8724.
3. Alder R.W., Allen P.R., Murray M., Orpen A.G. Bis(diisopropylamino)carbene // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1996. – Vol. 35, № 10. – P. 1121-1123.
4. Alder R.W., Blake M.E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C.P., Linehan E., Oliva J.M., Orpen J.A., Quayle M.J. Complexation of stable carbenes with alkali metals // Chem. Commun. – 1999. – P. 241-242.
5. Arduengo A.J., Goerlich J.R., Marshall W.J. A stable diaminocarbene // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 117, № 44. – P. 11027-11028.

6. *Arduengo A.J. III., Davidson F., Dias H.V.R., Goerlich J.R., Khasnis D., Marshall W.J., Prakasha T.K.* An air stable carbene and mixed carbene “dimers” // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119, № 52. – P. 12742-12749.
7. *Denk M.K., Thadani A., Hatano K., Lough A.J.* Steric stabilization of nucleophilic carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36, № 23. – P. 2607-2609.
8. *Hahn F.E., Paas M., Le Van D., Lügger T.* Simple access to unsymmetrically substituted, saturated N-heterocyclic carbenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – P. 5243-5246.
9. *Hahn F.E., Le Van D., Paas M., Fröhlich R.* Unsymmetrically *N,N'*-substituted saturated carbenes: synthesis, reactivity and preparation of a rhodium(I) carbene complex // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 860-864.
10. *Arduengo A. J., Krafczyk R., Schmutzler R.* Imidazolyliidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines // *Tetrahedron.* – 1999. – Vol. 55, № 51. – P. 14523-14534.
11. *Hahn F.E., Paas M., Le Van D., Fröhlich R.* Spirocyclic diaminocarbenes: Synthesis, coordination chemistry, and investigation of their dimerization behavior // *Chem. Eur. J.* – 2005. – Vol. 11, № 17. – P. 5080-5085.
12. *Alcarazo M., Roseblade S.J., Alonso E., Fernandes R., Alvarez E., Lahoz F.J., Lassalet J.M.* 1,3-Bis(*N,N*-dialkylamino)imidazolin-2-ylidenes: Synthesis and reactivity of a new family of stable *N*-heterocyclic carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 41. – P. 13242-13243.
13. *Krahulic K.E., Enright J.D., Parvez M., Roesler R.* A stable *N*-heterocyclic carbene with a diboron backbone // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 12. – P. 4142-4143.
14. *Коротких М.І., Кисельов А.В., Раєнко Г.Ф., Онейда Й.О., Швайка О.П.* Порівняльна оцінка стабілізації кон'югованих і ароматичних сполук за ентальпіями ізодесмічних реакцій // *Праці НТШ. Сер. Хемія і біохемія.* – 2008. – Т. 21. – С. 7-63.
15. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F., Oeser T.* First examples of dipyrido[1,2-*c*:2'-1'*e*] imidazolin-7-ylidenes serving as NHC-ligands: synthesis, properties and structural features of their chromium and tungsten pentacarbonyl complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 5647-5653.
16. *Otto M., Conejero S., Canac Y., Romanenko V.D., Rudzevitch V., Bertrand G.* Mono- and diaminocarbenes from chloroiminium and -amidinium salts: Synthesis of metal-free bis-(dimethylamino)carbene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 4. – P. 1016-1017.
17. *Iglesias M., Beetstra D.J., Stasch A., Horton P.N., Hursthouse M.B., Coles S.J., Cavell K.J., Dervisi A., Fallis I.A.* First examples of diazepanylidene carbenes and their late-transition-metal complexes // *Organometallics.* – 2007. – Vol. 26, № 19. – P. 4800-4809.
18. *Iglesias M., Beetstra D.J., Knight J.C., Ooi L.L., Stasch A., Coles S., Male L., Hursthouse M.B., Cavell K. J., Dervisi A., Fallis I.A.* Novel expanded ring *N*-heterocyclic carbenes: free carbenes, silver complexes, and structures // *Organometallics.* – 2008. – Vol. 27, № 13. – P. 3279-3289.
19. *Jazzar R., Liang H., Donnadiou B., Bertrand G.* A new synthetic method for the preparation of protonated-NHCs and related compounds // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 691. – P. 3201-3205.
20. *Jazzar R., Bourg J.B., Dewhurst R.D., Donnadiou B., Bertrand G.* Intramolecular “Hydroiminiumation and -amidiniumation” of alkenes: A convenient, flexible, and scalable route to cyclic iminium and imidazolium salts // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72, № 9. – P. 3492-3499.
21. *Bredereck H., Gompper R., Klemm K., Rempfer H.* Formamid-reaktionen, XIV. Reaktionen von säureamid-acylhalogenid-addukten: darstellung substituierter amidine und amidrazone // *Chem. Ber.* – 1959. – Vol. 92. – P. 837-849.

22. Herrmann W.A., Elison M., Fischer J., Köcher C., Artus G.R.J. *N*-heterocyclic carbenes: generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis // *Chem. Eur. J.* – 1996. – Vol. 2, №7. – P. 772-780.
23. Herrmann W. A., Öfele K., Preysing D., Herdtweck E. Metal complexes of acyclic diamino-carbenes: links between *N*-heterocyclic carbene (NHC)-and Fischer-carbene complexes // *J. Organomet. Chem.* – 2003. – Vol. 684. – P. 235-248.
24. Tafipolsky M., Scherer W., Öfele K., Artus G., Pederson B., Herrmann W.A., McGrady G.S. Electron delocalization in acyclic and *N*-heterocyclic carbenes and their complexes: A combined experimental and theoretical charge-density study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, № 20. – P. 5865-5880.
25. Dhudshia B., Thadani A.N. Acyclic diaminocarbenes: simple, versatile ligands for cross-coupling reactions // *Chem. Comm.* – 2006. – № 6. – P. 668-670.
26. Кнішевицький А.В., Коротких М.І., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. Нові реакції нуклеофільного заміщення й елімінування-вклинення діамінокарбенів з аліфатичними нітрилами // *Наук. записки Тернопільського націон. педагог. університету ім. В. Гнатюка, серія: Хімія.* – 2008. – № 14. – С. 8-17.
27. Alder R.W., Chaker L., Paolini F.P.V. Bis(diethylamino)carbene and the mechanism of dimerisation for simple diaminocarbenes // *Chem. Commun.* – 2004. – № 19. – P. 2172-2173.
28. Alder R.W., Blake M.E. Bis(*N*-piperidyl)carbene and its slow dimerisation to tetrakis(*N*-piperidyl)ethane // *Chem. Commun.* – 1997. – № 16. – P. 1513-1514.
29. Otto M., Conejero S., Canac Y., Romanenko V.D., Rudzevitch V., Bertrand G. Mono- and diaminocarbenes from chloroiminium and -amidinium salts: Synthesis of metal-free bis-(dimethylamino)carbene // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 4. – P. 1016-1017.
30. Alder R.W., Blake M.E., Oliva M.J. Diaminocarbenes; calculation of barriers about C_{carbene}-N bonds, barriers to dimerization, proton affinities, and ¹³C NMR shifts // *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103, № 50. – P. 11200-11211.
31. Rosen E.L., Sanderson M.D., Saravanakumar S., Bielawski C.W. Synthesis and study of the first *N*-aryl acyclic diaminocarbene and its transition-metal complexes // *Organometallics.* – 2007. – Vol. 26. – P. 5774-5777.
32. Alder R.W., Blake M.E., Bufali S., Butts C.P., Orpen A.G., Schütz J., Williams S.J. Preparation of tetraalkylformamidinium salts and related species as precursors to stable carbenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 2001. – P. 1586-1593.
33. Cattoën X., Miqueu K., Gornitzka H., Bourissou D., Bertrand G. Evidence for radical fragmentations from persistent singlet carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 3292-3293.
34. Herrmann W.A., Schneider S.K., Öfele K., Sakamoto M., Herdtweck E. First silver complexes of tetrahydropyrimid-2-ylidenes // *J. Organomet. Chem.* – 2004. – Vol. 689. – P. 2441-2449.
35. McGuinness D.S., Cavell K.J. Donor-functionalized heterocyclic carbene complexes of palladium(II): efficient catalysts for C-C coupling reactions // *Organometallics.* – 2000. – Vol. 19, № 5. – P. 741-748.
36. May M.R., Wurst K., Ongania K.H., Buchmeiser M.R. 1,3-Dialkyl- and 1,3-diaryl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene rhodium(I) and palladium(II) complexes: synthesis, structure, and reactivity // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10. – P. 1256-1266.
37. Garrison J.C., Youngs W.J. Ag (I) *N*-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 3978-4008.
38. Arduengo A.J.III., Dias R., Harlow R.L., Kline M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 14. – P. 5530-5534.
39. Zhang Y., Wang D., Wurst K., Buchmeiser M.R. Polymerization of phenylacetylene by novel Rh (I)-, Ir (I)- and Ru (IV) 1,3-R2-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R = mesityl, 2-

- propyl): influence of structure on activity and polymer structure // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 5728-5735.
40. *Bortenschlager M., Schütz J., Preysing D., Nuyken O., Herrmann W.A., Weberskirch R.* Rhodium–NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 6233-6237.
 41. *Özdemir I., Demir S., Çetinkaya B., Çetinkaya E.* Novel rhodium-1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – Vol. 690. – P. 5849-5855.
 42. *Çetinkaya E., Hitchcock P.B., Jasim H.A., Lappert M.F., Spyropoulos K.* Synthesis and characterisation of unusual tetraaminoalkenes (enetetramines) // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1992. – P. 561-567.
 43. *Özdemir I., Demir S., Çetinkaya B.* Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalysed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides // *Tetrahedron.* – 2005. Vol. 61. – P. 9791-9798.
 44. *Özdemir I., Demir S., Çetinkaya B., Gourlaouen C., Maseras F., Bruneau C., Dixneuf P.H.* Direct arylation of arene C-H bonds by cooperative action of NHC-ruthenium(II) catalyst and carbonate via proton abstraction mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 1156-1157.
 45. *Yun J., Martinez E.R., Grubbs R.H.* A new ruthenium-based olefin metathesis catalyst coordinated with 1,3-dimesityl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene: synthesis, X-ray structure, and reactivity // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23. – P. 4172-4173.
 46. *Yang L., Mayr M., Wurst K., Buchmeiser M.R.* Novel metathesis catalysts based on ruthenium 1,3-dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Synthesis, structure, immobilization, and catalytic activity // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, № 22. – P. 5761-5770.
 47. *Scholl M., Ding S., Lee C. W., Grubbs R. H.* Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands // *Org. Lett.* – 1999. – Vol. 1, № 6. – P. 953-956.
 48. *Scholl M., Trnka T.M., Morgan J.P., Grubbs R.H.* Increased ring closing metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 2247-2250.
 49. *Bielawski C.W., Grubbs R.H.* Highly efficient ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using new ruthenium catalysts containing *N*-heterocyclic carbene ligands // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, № 16. – P. 2903-2906.
 50. *Bantu B., Wang D., Wurst K., Buchmeiser M.R.* Copper (I) 1,3-R²-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R = mesityl, 2-propyl): synthesis, X-ray structures, immobilization and catalytic activity // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – P. 12145-12152.
 51. *Kaur H., Zinn F.K., Stevens E.D., Nolan S.P.* (NHC)CuI (NHC = *N*-heterocyclic carbene) complexes as efficient catalysts for the reduction of carbonyl compounds // *Organometallics.* – 2004. – Vol. 23, № 5. – P. 1157-1160.
 52. *Diez-González S., Kaur H., Zinn F.K., Stevens E.D., Nolan S.P.* A simple and efficient copper-catalyzed procedure for the hydrosilylation of hindered and functionalized ketones // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70, № 12. – P. 4784-4796.
 53. *Книшевицький А.В.* Синтез и превращения стабильных карбенов и карбеноидов, содержащих амидиновый фрагмент // дис. канд. хим. наук: 02.00.03: защищ. 05.06.09: утв. 18.11.09. – Донецк, 2009. – 180 с.
 54. *Короткіх М.І., Книшевицький А.В., Пехтерева Т.М., Швайка О.П.* Реакції 1,3-добензил-2-ціанометил-2Н-бензімідазоліну з органічними електрофілами // *Укр. хим. журн.* – 2006. – Т. 72, № 7. – С. 32-38.

55. Киселёв А. В. Синтез гетероароматических бискарбенов ряда 1,2,4-триазола и новые пути получения карбеновых комплексов переходных металлов // дис. канд. хим. наук : 02.00.03: защищ. 13.03.08: утв. 06.07.08. – Донецк, 2007. – 156 с.

SUMMARY

Arthur KNISHEVITSKY

DIAMINOCARBENES. METHODS OF SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS

*The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry, NAS of Ukraine,
R. Luxemburg, 70, 83114 Donetsk, Ukraine
e-mail: arturio.78@mail.ru*

The achievements are considered for the preparation and generation procedures of the key individual diaminocarbene classes of cyclic and acyclic series, the derivatives of diaminomethane, 2*H*-azoline, 5,6-dihydro-4*H*-pyrimidine and 1,3-diazepane. The most important approaches are discussed to obtain the amidinium salts of cyclic and acyclic series as the basic diaminocarbene precursors. Special attention is focused on complexing properties of carbene ligands of 5,6-dihydro-4*H*-pyrimidine-2-ylidene and tetraalkyldiaminocarbene series with alkali and transient metal compounds, their stability and the areas of catalytic activity. NMR ¹³C, ¹H, IR-spectral data as well as geometrical features obtained by X-ray diffraction study are analysed for diaminocarbenes.

Key words: diaminocarbenes, carbene metal complexes, catalytic activity, amidinium salts.

РЕЗЮМЕ

Артур КНИШЕВИЦЬКИЙ

ДИАМИНОКАРБЕНЫ. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70, 83114 Донецк, Украина
e-mail: arturio.78@mail.ru*

Рассмотрено достижения в методах получения и генерации ключевых классов индивидуальных диаминокарбенов циклического и ациклического рядов – производных диаминометана, 2*H*-азолина, 5,6-дигидро-4*H*-пиримидина и 1,3-диазепана. Обсуждаются главные подходы к получению амидиниевых солей циклического и ациклического рядов как предшественников диаминокарбенов. Особое внимание уделено комплексующим свойствам карбеновых лигандов на основе 5,6-дигидро-4*H*-пиримидин-2-илидена и тетраалкилдиаминокарбена с соединениями щелочных и переходных металлов, их устойчивости и направлениям каталитической активности. Анализируются ЯМР ¹³C, ¹H, ИК-спектры диаминокарбенов, а также геометрические параметры, полученные с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: диаминокарбены, металлокомплексы карбенов, каталитическая активность, амидиниевые соли.

Надійшла 18.01.2010.
Після доопрацювання 26.02.2010.
Прийнята до друку 05.03.2010.