

УДК 547.7+547.781+547.339

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.035>

*Микола КОРОТКИХ¹, Геннадій РАЄНКО², Вагіз САБЄРОВ¹, Василь ЄНЯ²,
Артур КНІШЕВИЦЬКИЙ¹, Олесь ШВАЙКА²*

ЕНЕРГІЇ ДИМЕРИЗАЦІЇ ЯК ВАГОМИЙ ЧИННИК СТАБІЛЬНОСТІ КАРБЕНІВ. ІІІ. КОНДЕНСОВАНІ ТА НОВІТНІ ВИСОКОЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ СИСТЕМИ

¹*Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Мурманська 5, 02094 Київ, Україна*

²*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе 50, 02160 Київ, Україна
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

Розрахункові величини енергій димеризації (показник ESP) застосовують у роботі для оцінки стабільності конденсованих карбенових систем. Визначені структурні умови стабілізації азоліліденових систем: бензімідазол-2-іліденів, аценафто[9,10-d]імідазол-2-іліденів, фенантро[9,10-d]імідазол-2-іліденів, імідазо[4,5-d]імідазол-2-іліденів, імідазо-[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-іліденів, 1,2,4-триазоло[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-іліденів, 1,10-діазафлуорен-11-ілідену. Більшість конденсованих карбенів дестабілізовані стосовно споріднених моноциклів і стійкі у разі стеричного екранування карбенового центра. Імідазо-[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-ілідени та 1,2,4-триазоло[2,1-c]-1,2,4-триазол-5-ілідени виявилися найстабільнішими та мають бути стійкими навіть зі звичайними ароматичними й аліфатичними замісниками. 1,10-Діазафлуорен-11-іліден – стабільний навіть без замісників. Бісоксазоліноімідазол-2-ілідени – дестабілізовані до димеризації, але кінетично стійкі. Визначені структурні умови стабільності карбенів з підвищеними електронодонорними властивостями (ілідних, мезойонних, імінокарбенів та інших), циклофанових карбенів у порівнянні з добре відомими спорідненими простими сполуками двовалентного карбону (CO, CS, ізонітрилами). Амоніолідні карбени стабільніші, ніж фосфоніолідні, стабільність мезойонних карбенів зростає зі зростанням стеричного екранування карбенового центра. Циклофанові імідазол-2-ілідени дестабілізовані стосовно моноциклічних імідазол-2-іліденів. Оксид вуглецю(II) та ізонітрили належать до високостабільних карбенів. Сульфід вуглецю(II) – сильно дестабілізований і легко полімеризується. З'ясовано, що стеричний вплив замісників позначається не тільки на кінетичній, а й на термодинамічній стабілізації карбенів.

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

1. Вступ

Димеризація – одна з основних властивостей триплетних і синглетних карбенів [1, 2]. Перетворення характерне для нижчих і для карбо- та гетероциклічних карбенів. В першій праці цієї серії [3] проаналізовано літературні дані з питання про димеризацію карбенів, але виявилось, що вплив структури складних

карбенових систем на їхню стабільність ще не вивчався. Мета нашої праці – вивчення стабільності конденсованих карбенів, новітніх високоелектронодонорних систем, циклофанокарбенів і деяких відомих лінійних карбенових систем, деякі з яких вже синтезовано як індивідуальні сполуки.

Відомо, що в процесі димеризації заміщених гетероароматичних карбенових сполук утворюються неароматичні димери – похідні гідрованих систем, зокрема, азолінів, які можуть приймати різні конформації. Можливий склад конформерів наведено в [3]. Величини енергії димеризації E_{dim} свідчать про стабільність карбенів до димеризації та в багатьох випадках відповідно до постулату Хеммонда [4] на рівень енергій активації димеризації, тобто реактивність нуклеофільного карбену стосовно електрофільного центра.

1.1. Методи розрахунків. Проведено дослідження енергій (ентальпій) димеризації E_{dim} в газовій фазі для ряду конденсованих і новітніх високоелектронодонорних гетероциклічних карбенових систем, щоб оцінити не тільки вплив структури циклу на ці величини, а й замісників. Такі дані могли б спрямовувати синтетичний дизайн стабільних карбенових структур. З цією метою використовували квантовохімічні розрахунки за методом теорії функціонала густини (DFT, B3LYP5, базисні набори 3-21G та 6-31G, STO-3G, RHF). За своєю природою зазначені величини E_{dim} є сумарною функцією електронних і стеричних впливів на карбенову димеризацію. Тому надалі для означення такого об'єднаного впливу введено термін «електронний і стеричний параметр» (ESP). Цей показник може слугувати для побудови шкали ESP димеризаційної здатності карбенів, принаймні в рамках окремих їхніх класів, зокрема в цьому випадку певних рядів імідазоліліденів [3].

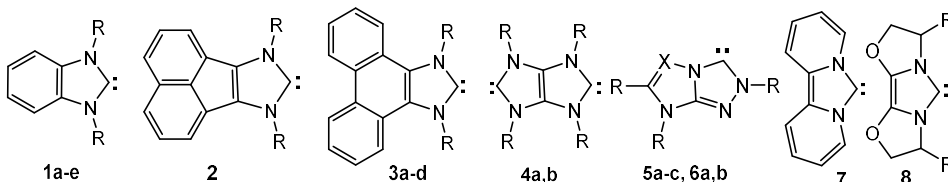
Розрахункові підходи, що застосовувалися в даній роботі, аналогічні наведеним в статті [3].

2. Результати та їхнє обговорення

2.1. Стабільність конденсованих карбенів

Ще Туммель з'ясував, що алкілзаміщені конденсовані гетероциклічні карбенові системи схильні до димеризації, з утворенням відповідних глибоко забарвлених димерів [5,6]. Але пізніше синтезовано декілька стабільних гетероциклічних стерично захищених конденсованих карбенових систем [2].

У табл. 1 наведено для порівняння величини ESP для ряду конденсованих карбенів. Найпростіші з них – бензімідазол-2-ілідени. Як відомо [3], карбен **1a** здатний утворювати димер і у разі нагрівання перебуває в рівновазі з димером. Це відповідає від'ємному, хоча й не надто великому за абсолютною величиною значенню ESP (-87,0 кДж/моль для tt-конформеру).



Високореактивний карбен **1c** отримали в працях [7,8] у стабільному стані (ESP 87,9 кДж/моль для *cst*-конформеру). Динеопентилбензімідазол-2-іліден Гана **1d** [9] (0,8 кДж/моль) менш стабілізований, але більше, ніж дізобутилбензімідазол-2-іліден **1e** (-23,4 кДж/моль). За даними [10] останній повільно димеризується (невелике негативне значення ESP означає дуже малу енергію зв'язку). Найстабільнішими конформаціями димерів **1d,e** є конформації *ttt* з розташуванням *tert*-бутильних або ізопропільних груп майже перпендикулярно до площини циклу, для гіпотетичного димеру **1c** – *cst* (рис. 1).

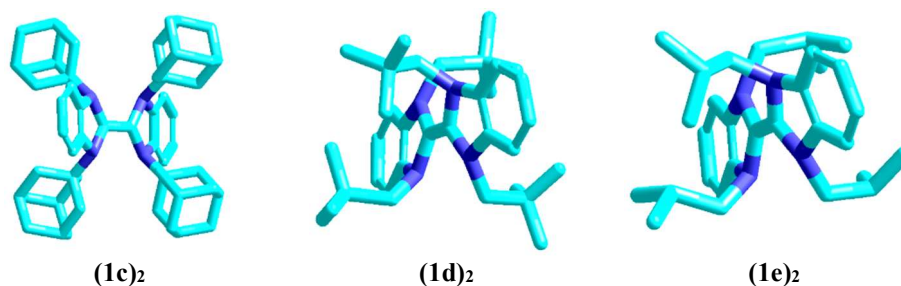


Рис. 1. Розрахункові конформації димерів **1c** (*cst*), **1d** та **1e** (обидва *ttt*).

Fig. 1. Calculated conformations of dimers of **1c** (*cst*), **1d** and **1e** (both *ttt*).

Для аценафтоімідазол-2-ілідену виділено стабільну біс-*dipp*-заміщену похідну [11], але диметильна похідна **2** має бути досить стабільною для виділення, хоча й асоційованою (-41,8 кДж/моль). Біс-*dipp*-заміщена похідна фенантроімідазол-2-ілідену **3b** має високий рівень стабілізації (ESP 378,7 кДж/моль). Диметильна похідна димеру з *cst*-будовою трохи (на 1 кДж/моль) вигідніша, ніж *ttt*-ізомер. Для нього також можливе значне утворення димеру.

Серед поки не виділених імідазо[4,5-*d*]імідазол-2-іліденів особливо стабільною має бути тетраметилзаміщена сполука **4b** (ESP 187,9 кДж/моль), а серед імідазо-[2,1-*c*]-1,2,4-триазол-5-іліденів досить стабільні ароматичні й аліфатичні похідні **5a,b** (ESP 18,0 та 46,9 кДж/моль). Також можна одержати споріднені 1,2,4-триазоло-[2,1-*c*]-1,2,4-триазолілідени **6a,b** (ESP 64,0, 4,2 кДж/моль). Всі їхні димери мають в оптимальному стані *t-t* будову (лише один з *N*-замісників бере участь в утворенні конформера, інша частина майже планарна). Для всіх класів карбенів (**1**, **2-6**) зростання електронодонорного ефекту замісника та його стеричного екранування веде до зростання стабільності карбену.

Планарний діазафлуореніліден **7** (ESP -29,5 кДж/моль) отримано в [12-15], найстабільніші представники у вигляді 3,6-дизаміщених похідних. Навіть незаміщена сполука **7** досить стабільна для виділення [12].

Високий стеричний захист у синтезованій системі бісоксазоліноімідазол-2-ілідену **8** Глоріуса відзначався в літературі [16-19]. За наведеними даними в *ttt*-конформації димер цього карбену малостабільний (ESP -65,0 кДж/моль). Інші конформації малоймовірні за енергетичними параметрами (табл. 1). Імовірно, стабільність сполуки **8** зумовлена кінетичними чинниками.

Таблиця 1

Величини ESP для конденсованих гетероциклічних карбенів (в кДж/моль)¹

Table 1

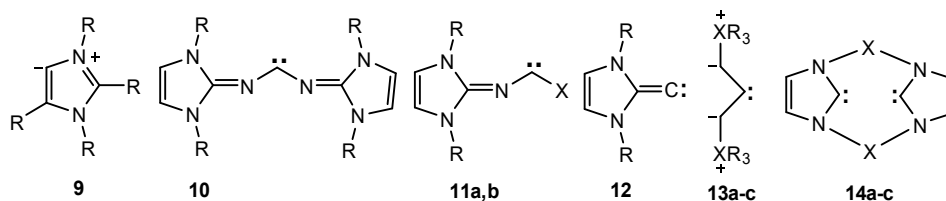
Values of ESP for fused heterocyclic carbenes (kJ/mol)¹

Карбен	R, R', X	Конформація	3-21G	6-31G або STO-3G-6-31G(*)
1a	Me	cct	-83,2	-68,7
1a	Me	ttt	-	-86,9
1b	Mes	ppp ³	-7,0	23,6
1c²	1-Ad	cct	14,5	88,0
1d²	Np	ttt ⁴	-	0,8*
1d	Np	ttt ⁵	-	89,6
1d	Np	cct ⁴	-	25,1
1e	<i>i</i> -Bu	ttt ⁴	-	-23,2*
1e	<i>i</i> -Bu	ttt ⁵	-	0,2
1e	<i>i</i> -Bu	cct ⁶	-	-9,8
1e	<i>i</i> -Bu	cct ⁴	-	23,6
2	Me	ttt	-54,2	-42,0
3a	1-Ad	ttt	-66,9	13,1*
3b²	Dipp	cct ⁷	610,2	378,5*
3c	Me	ttt	-63,6	-49,7*
3d	Me	cct	-72,9	-54,5*
4a	Ph	ttt	-82,7	-55,4
4b	Mes	cct ⁷	120,9	187,7
5a	Ph, Ph	t-t	-	18,1
5b	Ph, <i>t</i> -Bu	t-t	23,4	46,8*
5c	Ph, Me	t-t	-18,1	0,5*
6a	Ph, Ph, N	t-t	-47,5	63,9
6b	Ph, <i>t</i> -Bu, N	t-t	-14,1	4,3*
7²	H	³	-28,6	-29,5*
8²	Cy	ccc ⁷	156,7	191,7*
8	Cy	ttt ⁸	-	-65,0*

Примітки. ¹Основні скорочення: Ad – 1-адамантил; Np – неопентил; Mes – мезитил; Dipp – 2,6-діізопропілфеніл; ²синтезовані сполуки; ³конформація з майже планарними кільцями, повернутими на гострий кут між собою; ⁴конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп майже перпендикулярно до площини циклу (рис. 1); ⁵конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп паралельно до площини циклу; ⁶конформація з розташуванням *трет*-бутильних або ізопропільних груп паралельно та перпендикулярно до площини циклу (по одній на цикл); ⁷конформація з тупим кутом між конденсованим кільцем та іншим кільцем для зменшення стеричних взаємодій найближчих замісників; ⁸конформація з *транс*-розташуванням оксазольних кілець.

2.2. Стабільність новітніх високоелектронодонорних карбенових систем

Розглянемо результати розрахунків показників ESP для ряду новітніх високоелектронодонорних карбенів (рис. 2, табл. 2). Серед них мезойонні карбени **9**, імінокарбени **10,11**, імідазоліліденкарбон **12**, ілідокарбени **13**.



Можна очікувати, що інтрамолекулярні мезойонні сполуки типу **9** (т.зв. «аномальні» карбени) мають бути стабільнішими до димеризації, ніж «нормальні» карбени, внаслідок великого негативного заряду на карбеновому атомі вуглецю. Але фенілзаміщена похідна **9** за даними ESP сильно асоційована (ESP -53,6 кДж/моль) (димер в конформації *cst*). Імовірно, що делокалізація заряду стабілізує карбенову структуру **9**, сприяючи димеризації. Конформація димеру мезойонного карбену **9** має майже перпендикулярний імідазольний цикл стосовно іншого (рис. 2).

Схожу конформацію має димер діімінокарбену **10**. Структури димерів імінокарбенів **11a,b** мають *транс*-розташування неімінових замісників біля подвійного зв'язку та іміно-груп одна до одної (*t-t*). Молекула димеру **12** планарна.

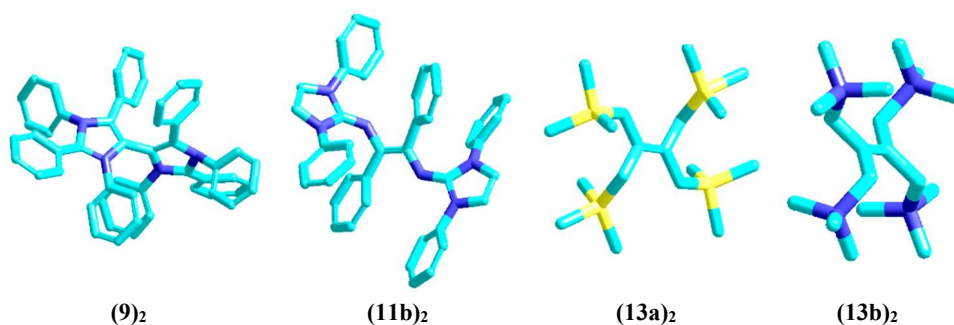


Рис. 2. Розрахункові конформації димеру мезойонного карбену **9**, іміно(феніл)карбену **10b** та ілідокарбенів **13 a, b**.

Fig. 2. Calculated conformations of dimers of mesoionic carbene **9**, imino(phenyl)carbene **10b** and ylidocarbenes **13 a, b**.

Фенільні заміщені карбени **10-12** мають бути нестабільними, тому потрібний значний стеричний захист. Стабільність до димеризації ілідокарбенів значно зростає у разі переходу від фосфоніюїлідів **13a** (ESP -65,3 кДж/моль, конформація *t-r*) до споріднених амоніюїлідів **13b,c** (ESP 92,5, 86,2 кДж/моль, конформація *t-c*). Зважаючи на те, що ілідокарбени ще не отримували в індивідуальному стані, ця інформація може сприяти їхньому синтезу.

2.3. Стабільність циклофанокарбенів

Для циклофанових біскарбенів **14a-c** аналізують декілька конформацій з зустрічним (**14c-A**) і паралельним (**14c-B**) розташуванням азольних кілець (рис. 3).

Для сполук **14a,b** зустрічні конформації (**A**) менш вигідні, ніж паралельні (**B**), але можуть бути проміжними на шляху до циклічних продуктів (**14a**), (**14b**), (**14c**). Циклофанові біскарбени **14a-c** утворюють легко внутрімолекулярні димери, але зв'язки в (**14b**), (**14c**) – нестійкі (ESP -14,6 – -12,2 кДж/моль) (табл. 2).

Таблиця 2.

Енергії димеризації (ESP) деяких нових типів карбенів 9-14 і відомих карбенів – оксиду й сульфиду вуглецю(II) $:C=X \leftrightarrow :C\equiv X^+$ та ізонітрів **15a-e** $R-N=C: \leftrightarrow R-N^+\equiv C:$ (в кДж/моль)

Table 2.

Dimerization energies (ESP) for some new types of carbenes 9-14 and known simple carbenes – carbon(II) oxide and sulfide $:C=X \leftrightarrow :C\equiv X^+$ and isonitriles **15a-e** $R-N=C: \leftrightarrow R-N^+\equiv C:$ (kJ/mol)

Карбен	R, R', R'' (X)	Конформація	3-21G	6-31G або STO-3G-6-31G*
9 ¹	Ph	cct ²	-62,2	-53,4*
10	Ph	³	-247,9	-221,0
11a	Ph (NMe ₂)	tt ⁴	-199,8	-161,6
11b	Ph (Ph)	tt ⁴	-400,8	-371,0
12	Ph	p	-543,2	-545,3
13a	Me, (P)	tt-p ⁵	-113,1	-65,1
13b	Me, (N)	tt-c ⁶	63,2	92,3
13c	(DABCO)	tt-c ⁶	54,5	86,2
14a	X = (CH ₂) ₂	ccc ⁷		-124,7
14b	X = (CH ₂) ₃	ccc ⁷		-61,0
14c	X = (CH ₂) ₄	cct ⁸	-118,5	-107,5
14c	X = (CH ₂) ₄	cct ⁷	-	-51,1
15a	(O)	-	-	176,1
15b	(S)	-	-	-248,2
15c	(PhN)	-	-	-19,6
15d	(tBuN)	-	-	10,0
15e	(dippN)	-	-	39,7

Примітки. ¹Синтезована сполука; ²конформація з розворотом одного ядра до іншого майже під прямим кутом; ³конформація з розворотом одного іміногетероциклу до іншого майже під прямим кутом; ⁴конформація з *транс*-розташуванням гетероциклів в іміно-замісниках; ⁵конформація з майже планарним розташуванням двох карбенофосфонієвих фрагментів та етиленового фрагменту і *транс*-розташуванням двох інших; ⁶конформація з *транс*-розташуванням амонієвих-груп у кожній карбеновій ланці та *цис*-розташуванням амонієвих груп по один бік від етиленового зв'язку; ⁷розраховано стосовно карбену паралельної коформації типу **14c-B**; ⁸розраховано стосовно карбену зустрічної коформації **14c-A**.

Утворення стабільного димеру циклофанового імідазол-2-іліденового біскарбену з двома триметиленовими містками **14b** доведено методом X-променевої дифрактометрії в праці Татона і Чена [20]. Як відомо, аналогічно димеризуються або полімеризуються бензімідазол-2-ілідени [21–23] та краун-біскарбени [24, 25]. Для сполуки **14c** конформація **14c-B** досить стабільна, так що існування біскарбену можливе (принаймні деякий час). Однак в [23] його утворення лише постулюється,

а експериментального підтвердження цього (сигнал карбенового вуглецю або інших) не наведено.

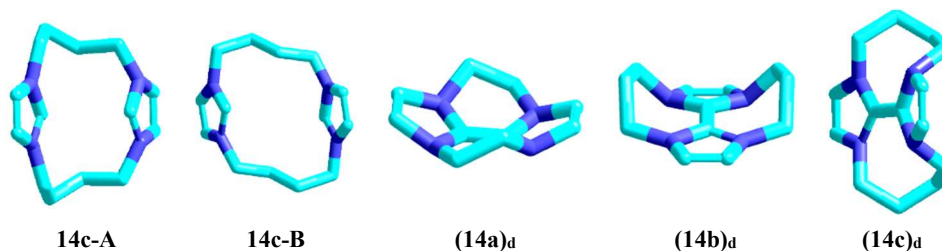


Рис. 3. Розрахункові конформації циклофанового біскарбену **14c** та димерів **14a-c**.

Fig. 3. Calculated conformations of cyclophane biscarbene **14c** and dimers **14a-c**.

Загалом циклофанові бісімідазол-2-ілідени слід вважати менш стабільними за ESP порівняно з моноядерними сполуками цього ряду.

Димеризація високостабільних синглетних карбенів CX (E_{ST} 318,0–569,0 кДж/моль [26]) – оксиду вуглецю(II) **15a** та ізонітрилів **15c-e** – не є можливою (ESP від –19,7 до 176,2 кДж/моль). Причиною стабільності карбенів здебільшого є їхня електронна стабілізація. Зі зростанням стеричних ускладнень у сполуці **15e** ESP зростає (до 39,6 кДж/моль), але не так сильно, як у гетероциклічному ряді, що зумовлено лінійною структурою ізонітрилів. Як відомо, сульфід вуглецю(II) **15b** не є стабільним та зазнає полімеризації [27, 28], що підтверджується також сильно від'ємною величиною ESP (–248,1 кДж/моль).

3. Висновки

1. Енергії димеризації E_{dim} (показники ESP) можуть слугувати ефективними критеріями в пошуку стабільних структур карбенів. Зі зростанням значення показника ESP стабільність зростає.

2. Конденсовані карбени загалом дестабілізовані стосовно відповідних ароматичних моноциклів, але стерично екрануючі замісники стабілізують системи.

3. Системи імідазо[2,1-с]-1,2,4-триазол-5-іліденів та 1,2,4-триазоло[2,1-с]-1,2,4-триазол-5-іліденів з ароматичними й аліфатичними замісниками досить стабільні для виділення.

4. Серед ілідних карбенів стабільніші до димеризації амоніоліди, ніж фосфоніоліди.

5. Циклофанові біскарбени легше димеризуються, ніж відповідні лінійні біскарбени.

6. Відомі прості карбени типу $:C=X$ ($X = O, NR$) мають високу електронну стабілізацію та не димеризуються, а їхній сірчаний аналог ($X = S$) нестабільний, легко полімеризується.

7. На прикладах досліджених систем видно, що електронна та стерична стабілізація карбенів зумовлені не тільки кінетичними, а й термодинамічними чинниками, які суттєво впливають на енергію системи. Електродонорні ефекти та стеричне екранування карбенів сприяють зростанню ESP і стабільності систем.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Korotkikh N., Shvaika O.* Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
2. *Korotkikh N. I., Cowley A. H., Clyburne J. A. C., Robertson K. N., Saberov V. Sh., Glinyanya N. V., Rayenko G. F., Shvaika O. P.* Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues // *Arkivoc.* 2017. № 1. P. 257–355 (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).
3. *Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Shvaika O.* Dimerization energies as an important factor of carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 7–22.
4. *Hammond G.* A correlation of reaction rates // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 334–338 (<https://doi.org/10.1021/ja01607a027>).
5. *Shi Z., Thummel R. P.* Bridged Dibenzimidazolinyliidenes as New Derivatives of Tetraaminoethylene // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. P. 2741–2744 ([https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00386-Q](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00386-Q)).
6. *Shi Z., Thummel R. P.* N,N-Bridged Derivatives of 2,2'-Bibenzimidazole // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 5935–5945 (<https://doi.org/10.1021/jo00123a034>).
7. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Shvaika O. P.* New approaches to the synthesis of stable heteroaromatic carbenes // Reports of the Ukrainian National Academy of Sciences. 2000. N 2. P. 135–40 (in Ukrainian).
8. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P., Cowley A. H., Jones J. N.* Stable carbenes. Synthesis and properties of benzimidazol-2-ylidenes // *Rus. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42. P. 1822–1833 (<http://doi.org/10.1134/S1070428006120116>).
9. *Hahn F.E., Wittenbecher L., Boese R., Blaser D.* N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazol-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole // *Chem. Eur. J.* 1999. Vol. 82. P. 1931–1935 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990604\)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M)).
10. *Hahn F.E., Wittenbecher L., Van D.L., Frolich R.* Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39. P. 541–544 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<541::AID-ANIE541>3.0.CO;2-B)).
11. *Vasudevan K. V., Butorac R. R., Abernethy C. D., Cowley A. H.* Synthesis and coordination compounds of a bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported N-heterocyclic carbene // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 7401–7408 (<http://doi.org/10.1039/C0DT00278J>).
12. *Weiss R., Reichel S., Handtke M., Hampel F.* Generation and Trapping Reactions of a Formal 1:1 Complex between Singlet Carbon and 2,2'-Bipyridine // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. Vol. 37. P. 344–347 ([http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980216\)37:3<344::AID-ANIE344>3.0.CO;2-H](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980216)37:3<344::AID-ANIE344>3.0.CO;2-H)).
13. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F., Oeser T.* First examples of dipyrido[1,2-c:2',1'-e]imidazol-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 (<http://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.033>).
14. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F.* Synthesis and Catalytic Properties of Rhodium(I) and Copper(I) Complexes Bearing Dipyrido-Annulated N-Heterocyclic Carbene Ligands // *Organometallics.* 2008. Vol. 27. P. 1561–1568 (<http://doi.org/10.1021/om701196c>).

15. *Nonnenmacher M., Kunz D., Rominger F., Oeser T.* X-ray crystal structures of 10p- and 14p-electron pyrido-annelated N-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* 2006. P. 1378–1380 (<http://doi.org/10.1039/B517816A>).
16. *Glorius F., Altenhoff G., Goddard R., Lehman C.* X-ray crystal structures of 10p- and 14p-electron pyrido-annelated N-heterocyclic carbenes // *Chem. Commun.* 2002. P. 2704–2705 (<http://doi.org/10.1039/B208045A>).
17. *Altenhoff G., Goddard R., Lehman C., W. Glorius F.* An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows Suzuki Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides at Room Temperature // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42. P. 3690–3693 (<http://doi.org/10.1002/anie.200351325>).
18. *Altenhoff G., Goddard R., Lehmann C. W., Glorius F.* Sterically Demanding, Bioxazoline-Derived N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 15195–15201 (<http://doi.org/10.1021/ja045349r>).
19. *Wurtz S., Glorius F.* Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reactions // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41. P. 1523–1533 (<http://doi.org/10.1021/ar8000876>).
20. *Taton T. A., Chen P.* A stable tetraazafulvalene // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. Vol. 35. P. 1011–1013 (<http://doi.org/10.1002/anie.199610111>).
21. *Cetinkaya E., Hitchcock P. B., Kucukbay H., Lappert M. F., Al-Juaid S.* Carbene complexes. XXIV. Preparation and characterization of two enetetramine-derived carbenerhodium(I) chloride complexes $\text{RhCl}(\text{LR})_3$ and $[\text{RhCl}(\text{COD})\text{LR}]$ ($\text{LR} = \text{dCN}(\text{Me})(\text{CH})_4\text{Me-o}$) and the preparation and X-ray structures of the enetetramine L2R and its salt $[\text{L2R}][\text{BF}_4]$ // *J. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 481. P. 89–95 ([https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)85013-5](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)85013-5)).
22. *Kamplane J.W., Bielawski C.* Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization // *Chem. Commun.* 2006. P. 1727–1729 (<https://doi.org/10.1039/b518246h>).
23. *Kamplane J.W., Lynch V.M., Bielawski C.* Synthesis and Study of Differentially Substituted Dibenzotetraazafulvalenes // *Org. Lett.* 2007. Vol. 9. P. 5401–5404 (<https://doi.org/10.1021/ol702230r>).
24. *Marichev K.A.* Cand. Chem. Sci. Thesis, Donetsk, 2012, 172 p.
25. *Marichev K.A., Korotkikh N.I., Kiselyov A.V., Papayanina E.S., Dudarenko G.V., Shvaika O.P.* Synthesis and transformations of macrocyclic carbenoids of an azole series // *Scientific proceedings of Donetsk National Technical University. Ser.: chemistry and chemical technology.* 2012. Vol. 18. P. 100–107.
26. *Korotkikh N.I., Kiselyov A.V., Rayenko G.F., Opeida I.O., Shvaika O.P.* Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds via enthalpies of isodesmic reactions // *Proceedings of the T.G. Shevchenko scientific community, Ser. Chemistry.* 2008. Vol. 21. P. 7–63 (in Ukrainian) (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/74094>).
27. *Wilson R. W., Penzias A. A., Wannier P. G., Linke R. A.* Isotopic abundances in interstellar carbon monosulfide // *Astrophys. J.* 1976. Vol. 204. P. L135–L137 (1976ApJ...204L.135W).
28. *Chou J.-H., Rauchfuss T.B.* Solvothermal Routes to Poly(carbon monosulfide)s Using Kinetically Stabilized Precursors // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 4537–4538 (<https://doi.org/10.1021/ja970042w>).

SUMMARY

Nikolai KOROTKIKH¹, Gennady RAYENKO², Vagiz SABEROV¹, Vasil ENYA²,
Arthur KNISHEVITSKY¹, Oles SHVAIKA²

**DIMERIZATION ENERGIES AS AN IMPORTANT FACTOR OF CARBENE STABILITY.
III. FUSED AND NOVEL ELECTRON DONATING SYSTEMS**

¹*Institute of Organic Chemistry of UNAS,
Murmanskaya, 5, 02094, Kyiv, Ukraine*

²*L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Kharkiv road, 50, 02160, Kyiv, Ukraine
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

The dimerization energies (E_{dim} , ESP) have been calculated using the quantum chemical DFT method (B3LYP5, 3-21G та 6-31G, RHF) to evaluate the stabilities of fused carbene systems. The structural conditions are estimated for the stabilization of benzimidazol-2-ylidenes, acenaphtho[9,10-d]imidazol-2-ylidenes, phenanthro[9,10-d]imidazol-2-ylidenes, imidazo[4,5-d]imidazol-2-ylidenes, imidazo-[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,2,4-triazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,10-diazafluoren-11-ylidenes, etc. The most of fused carbenes are destabilized regarding the related monocyclic systems and persistent only under the steric shielding of the carbene center. The imidazo-[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes, 1,2,4-triazolo[2,1-c]-1,2,4-triazol-5-ylidenes appeared to be the most stable and should be persistent even with the usual aromatic and aliphatic substituents. The stability of N-alkylmethyl substituted benzimidazol-2-ylidenes depends strongly on their conformations. The most stable of them are *t,t,t*-conformations with almost perpendicular alkyl groups to the plane of the rings. 1,10-Diazafluoren-11-ylidene is quite stable even without substituents. Bisoxazolino-imidazol-2-ylidenes are destabilized to dimerization but kinetically persistent. Structural conditions of carbene stability with elevated electron donating properties (ylidic, mesoionic, iminocarbenes, etc.) and cyclophane carbenes are determined in comparison with well-known related compounds (CO, CS, isonitriles). Ammonium ylidic carbenes are more stable than phosphonium ylidic, the stability of mesoionic carbenes increases with increasing steric shielding of the carbene center. Cyclophane imidazol-2-ylidenes are destabilized with respect to monocyclic imidazol-2-ylidenes. Carbon monoxide (II) and isonitriles are highly stable carbenes. Carbon sulfide (II) is highly destabilized and easily polymerized. It is shown that the steric influence of the substituents affects not only the kinetic but also the thermodynamic stabilization of the carbenes.

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

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