



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62301 (13) U

(51) МПК (2011.01)

C07D 233/00

C07D 235/00

C07D 239/00

C07D 249/00

C07D 277/00

C07C 209/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КАРБЕНОВІ КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1

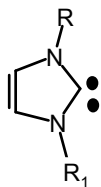
2

(21) u201100488

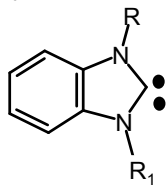
(22) 17.01.2011

(24) 25.08.2011

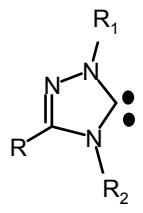
(46) 25.08.2011, Бюл. № 16, 2011 р.

(72) КОРОТКИХ МИКОЛА ІВАНОВИЧ, САБЄРОВ
ВАГІЗ ШАМІЛЬОВИЧ, КИСЕЛЬОВ АРТЕМ ВІКТО-
РОВИЧ, МАРІЧЕВ КОСТЯНТИН ОЛЕКСАНДРО-
ВИЧ, ГЛИНЯНА НАТАЛІЯ ВАЛЕРІЇВНА, ШВАЙКА
ОЛЕКСІЙ ПАВЛОВИЧ(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГ-
ЛЕХІМІЇ ІМ. Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ(57) 1. Карбенові комплекси перехідних металів
загальної формули $(L_nMX_m)_p$,де L означає карбеновий ліганд, вибраний з ряду
(I-III):1,3-дизаміщений імідазол-2-іліден загальної фор-
мули

(I)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил,
1,3-дизаміщений бензімідазол-2-іліден загальної
формули

(II)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил,
1,3,4-тризаміщений 1,2,4-триазол-5-іліден загаль-
ної формули

(III)

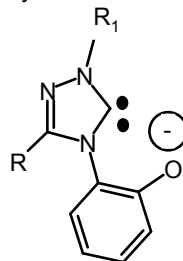
де R, R₁, R₂ означає алкіл, арил, гетерил,
M означає метал, вибраний з ряду: мідь, нікель,
паладій,X означає некарбеновий ліганд, вибраний з ряду:
галогенід, феноксид, ацетоксид,

m дорівнює 1, 2, 3, 4,

n дорівнює 1, 2, 3, 4,

p дорівнює 1.

2. Карбенові комплекси за п. 1,

де L разом з X_m означає карбеновий ліганд, який
містить карбеновий центр в циклічному фрагменті
й атом кисню в боковому ланцюзі ряду 1,3,4-
тризаміщеного 1,2,4-триазол-5-ілідену загальної
формули

(IV)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил.

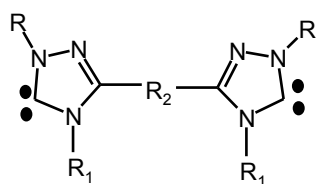
3. Карбенові комплекси за п. 1,

де L означає біскарбеновий ліганд, який містить
один або два двовалентні радикали, вибраний з
ряду (V-VII):тетразаміщені 3,3'-місткові біс(1,2,4-триазол-5-
іліден)арени або алкани загальної формули

(13) U

(11) 62301

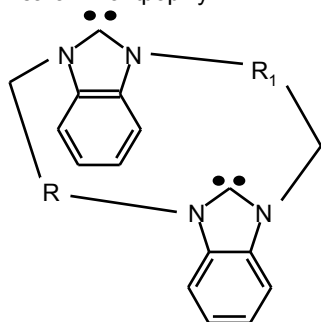
(19) UA



(V)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил, R₂ - арилен або алкілен,

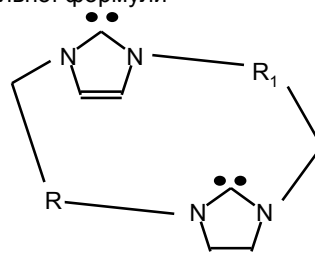
циклічний 1,1',3,3'-біалкіленбісбензімідазол-2-іліден загальної формули



(VI)

де R, R₁ означає алкілен або киснезаміщений алкілен,

циклічний 1,1',3,3'-біалкіленбісмідазол-2-іліден загальної формули



(VII)

де R, R₁ означає алкілен або киснезаміщений алкілен,

а р дорівнює 10-400.

Корисна модель належить до органічної хімії, точніше стосується нових карбенових комплексів перехідних металів, зокрема міді, нікелю, паладію, що можуть застосовуватись як каталізатори реакції відновлення кратних зв'язків (карбонільних та іміно-груп, олефінів).

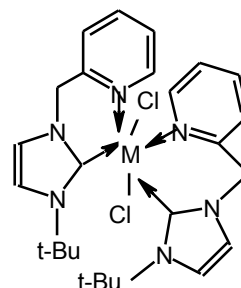
Карбени - це сполуки двовалентного вуглецю загальної формули R₁R₂C:, де R₁, R₂ - алкільні, арильні або гетероциклічні радикали. R₁, R₂ також можуть складати карбо- та гетероцикли. Карбени дають з атомами металів координаційні зв'язки, утворюючи карбенові комплекси металів. Карбенові комплекси металів можуть застосовуватися як каталізатори органічних реакцій, в т.ч. реакцій відновлення.

Відомо багато способів відновлення органічних сполук за допомогою металів і їхніх похідних (Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений.- М: Изд. Иностран. Литер., 1960.-406 с).

Останнім часом став розвиватися один з найпростіших промислово перспективних способів відновлення кратних зв'язків, який полягає в нагріванні сполуки (субстрату), що містить кратні зв'язки, з ізопропанолом в присутності гідроксидів металів і каталізатора реакції переносу водню від спиртів до кратних зв'язків (Herrmann W.A./ Angew.Chem.Int.Ed.-2002. - Vol.41.- P.1290). Ефективність каталізу оцінюється за максимальними значеннями показників TON і TOF (TON (turnover number) - число каталітичних циклів, що дорівнює числу молей продукту реакції на моль каталізатора; TOF (turnover factor) - число каталітичних циклів за годину, тобто, відношення кількості каталітичних циклів до тривалості реакції (Poyatos M., Mas-

Marza E., Mata J.A.et al. / Eur.J. Inorg.Chem.-2003.- №6.-P.1215).

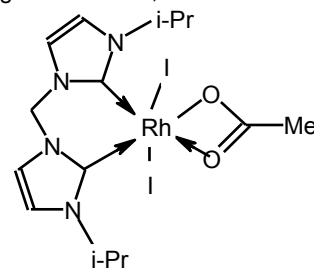
Відомі карбенові комплекси родію(II, III) та іридію структури А (Albrecht M., Crabtree R.H., Mata J., Peris E. / Chem.Comm.-2002.-№1.-P.32):



(A)

де М означає метал: родій (II, III) або іридій, t-Bu означає трет-бутил.

Відомий карбеновий комплекс родію (III) структури В (Mas-Marza E., Sanau M., Peris E. / Inorg.Chem.-2005, Vol.44.-P.9961):



(B)

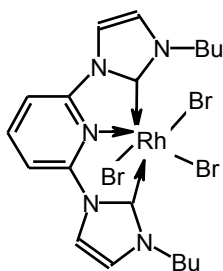
де Me означає метил, i-Pr означає ізопропіл.

Карбенові комплекси А та В каталізують реакцію відновлення кратних зв'язків при перетворенні

бензофенону до бензгідролу з близькою ефективністю: виходи карбіолу дорівнюють 90-99 %, TON-890-900, TOF-50-72.

Недоліком відомих карбенових комплексів А та В є неекономічність їх синтезу через дуже високу вартість вихідних сполук, що містять родій чи іридій, та низька каталітична активність в реакції відновлення кратних зв'язків на прикладі бензофенону.

Відомий вибраний за прототип карбеновий комплекс родію(III), який є найближчим до комплексів, що заявляються, по суті та досягнутому технічному результату та має структуру С (Poyatos M., Mas-Marza E., Mata J.A. et al. / Eur.J. Inorg.Chem.-2003.-№6.-P.1215):



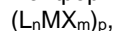
де Bu означає бутил.

Каталітична активність відомого (прототипу) карбенового комплексу С щодо реакції відновлення кратних зв'язків бензофенону виявилася вищою за відомі аналоги А та В: показники TON і TOF для цього каталізатора досягають значень 10580 і 441 відповідно.

Недоліками відомого (прототипу) карбенового комплексу С є: недостатньо висока каталітична активність та неекономічність каталізу (довготривалість процесу, недостатньо високий вихід продукту каталітичної реакції та висока вартість синтезу цього каталізатора).

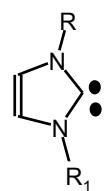
В основу корисної моделі поставлено задачу запропонувати нові карбенові комплекси з включенням міді, нікелю чи паладію, які синтезують з низькими економічними затратами, які проявляють високу каталітичну активність при короткій тривалості процесу, низьких витратах каталізатора та високому виході продукту каталітичної реакції з відновлення кратних зв'язків (карбонільних та іміногруп). Запропоновані нові карбенові комплекси дешеві, виходи продуктів каталітичної реакції сягають 100 %, показники TON і TOF для найкращих варіантів нових каталізаторів досягають значень 80000-85000 і 28330-32000 відповідно (за прототипом 10580 і 441), витрати каталізатора в 6 разів нижчі, ніж за прототипом (0,001 моль. % проти 0,006 моль. %), тривалість процесу каталізу скорочується у 9,6 разу (2,5 год. проти 24).

Поставлена задача вирішується тим, що створено карбенові комплекси перехідних металів загальної формули



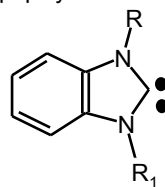
де L означає карбеновий ліганд, вибраний з ряду (I-III):

1,3-дизаміщений імідазол-2-іліден загальної формули



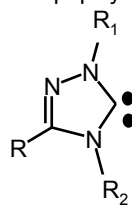
(I)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил, 1,3-дизаміщений бензімідазол-2-іліден загальної формули



(II)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил, 1,3,4-тризаміщений 1,2,4-триазол-5-іліден загальної формули



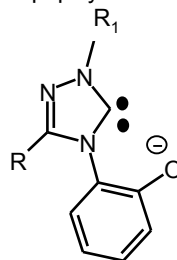
(III)

де R, R₁, R₂ означає алкіл, арил, гетерил, M означає метал, вибраний з ряду: мідь, нікель, паладій,

X означає некарбеновий ліганд, вибраний з ряду: галогенід, феноксид, ацетоксид, m дорівнює 1, 2, 3, 4, n дорівнює 1, 2, 3, 4, p дорівнює 1.

2. Карбенові комплекси за п. 1,

де L разом з X_m означає карбеновий ліганд, який містить карбеновий центр в циклічному фрагменті й атом кисню в боковому ланцюзі ряду 1,3,4-тризаміщеного 1,2,4-триазол-5-ілідену загальної формули



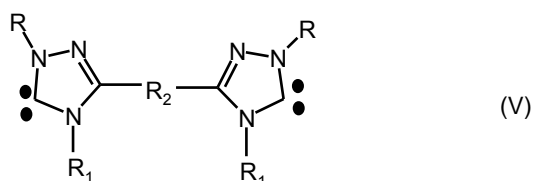
(IV)

де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил.

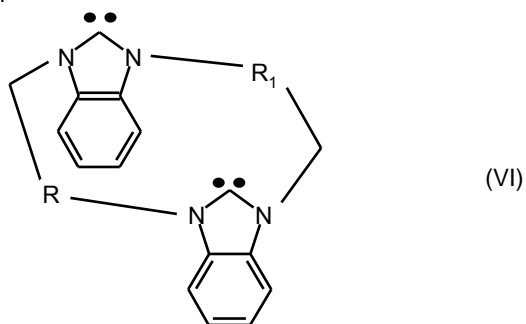
3. Карбенові комплекси за п. 1,

де L означає біскарбеновий ліганд, який містить один або два двовалентні радикали, вибраний з ряду (V-VIII):

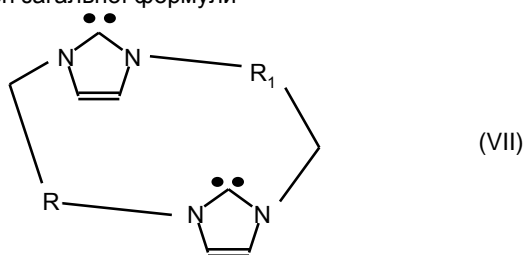
тетразаміщені 3,3'-місткові біс(1,2,4-триазол-5-іліден)арени або алкани загальної формули



де R, R₁ означає алкіл, арил, гетерил, R₂ - арилен або алкілен, циклічний 1,1',3,3'-бісалкіленбісбензімідазол-2-іліден загальної формули



де R, R₁ означає алкілен або киснезаміщений алкілен, циклічний 1,1',3,3'-бісалкіленбісмідазол-2-іліден загальної формули



де R, R₁ означає алкілен або киснезаміщений алкілен, а р дорівнює 10-400.

Між сукупністю ознак корисної моделі та технічним результатом, якого можна досягти при її реалізації, існує причинно-наслідковий зв'язок.

Запропоновані нові карбенові комплекси мають переваги перед відомим (прототипом) карбено-родієвим комплексом С:

- вища каталітична активність (TON 80000-85000 і TOF 28330-32000 проти 10580 і 441 відповідно),

- у 9,6 разу коротша тривалість процесу каталізу (2,5 години проти 24),

- на 25 % вищий максимальний вихід продукту каталітичної реакції відновлення кратних зв'язків бензофенону (100 % проти 85-86 %),

- вища економічність каталізу через в 6 разів нижчі витрати каталізатора (0,001 моль. % проти 0,006 моль. %),

- вища економічність синтезу запропонованих карбенових комплексів через значно нижчу вартість металовмісного вихідного продукту, бо, за каталогом 2010 року фірми Alfa Aesar, ціна вихідної солі паладію в 2,6 разу, нікелю - в 220 і міді - в 900 разів нижча від ціни солі родію.

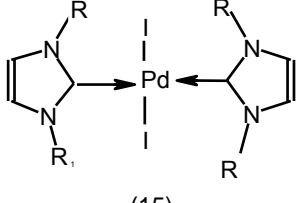
Результати оцінки каталітичної активності синтезованих сполук (1)-(15) наведені в таблиці (приклади 1-24). Як видно з даних таблиці, каталітична активність ряду запропонованих карбенових комплексів перехідних металів в реакції відновлення феніл-4-дифенілкетону (D) ізопропанолом у лужному середовищі гідроксиду калію виявилася значно вищою (особливо за параметром TOF), ніж у відомого (прототип) карбено-родієвого комплексу (C) на прикладі реакції відновлення спорідненого бензофенону (E).

Каталітична ефективність карбенових комплексів перехідних металів сполук (1)-(15) в реакції відновлення феніл-4-дифенілкетону (D) (пор. №№ 1-4,8-16,18-24), бензофенону (E) (пор. №№ 5,17,25) і N, N'-димезитилглюксаль-дііміну (F) (пор. №№ 6,7) ізопропанолом в присутності гідроксиду калію*

Таблиця

№ п/п	Каталізатор	Концентрація каталізатора, моль. %	Вихід продукту відновлення, %	Тривалість реакції, год.	TON	TOF 1/год.
1	 (1)	0,1	96	3	960	320
2		0,01	53	6	5300	883
3	 M=Cu, Hlg=I, n=1 (2)	0,01	98	2	9800	4900
4		0,001	50	2,5	50000	20000
5		0,001**	55	3	55000	18330
6		0,01***	100	1	10000	10000
7		0,001***	30	3	30000	10000
8	M=Ni, Hlg=Cl, n=2 (3)	0,1	56	3,5	560	160
9	 (4)	0,1	75	0,25	750	3000
10	 R=t-Bu (5)	0,1	96	3	960	320
11		0,01	45	3	4500	1500
12	R=1-Ad(6)	0,1	100	3	1000	333
13		0,01	70	2	7000	3500
14	 R=t-Bu (7)	0,1	80	3	800	267
15	 R=	0,01	100	2	10000	5000
16		0,001	85	3	85000	28330
17		0,001**	80	2,5	80000	32000

(Продовження таблиці)

1	2	3	4	5	6	7
18	$R=(CH_2)_2O(CH_2)_2, X=I, R_1=R_2=H, M=Ni, n=2(9)$	0,1	83	4	830	208
19	$R=(CH_2)_2O(CH_2)_2, X=I, R_1=R_2=H, M=Cu, n=1(10)$	0,1	50	1	500	500
20	$R=(CH_2)_2O(CH_2)_2, X=Cl, R_1=R_2=H, M-Pd, n=2(11)$	0,1	82	13	820	63
21	$R=(CH_2)_2[O(CH_2)_2]_2, X=I, R_1=R_2=(CH)_4, M=Cu, n=1(12)$	0,1	70	5	700	140
22	$R=(CH_2)_4, X=1, n=1 R_1=R_2=H, M=Cu, (13)$	0,1	40	2	400	200
23	$R=(CH_2)_{12}, X=1, n=1 R_1=R_2=H, M=Cu, (14)$	0,1	50	5	500	100
24	 (15)	0,1	50	5	500	100
25	Відомий (прототип)(C)	0,006**	63	24	10580	441

Примітки. Використовували 10 мл 0,1 М розчину КОН в ізопропанолі на 1 ммоль субстрату,

**відновлення бензофенону (E).

** відновлення N, N'-димезитилглюксальдіміну (F)

Виключно високою каталітична активність виявляється для мідних комплексів сполук (1) і (2). В оптимальних умовах, при застосуванні 0,001 моль. % каталізатора (2) в реакції відновлення феніл-4-дифенілкетону (D) значення TON і TOF досягають 50000 і 20000 (пор. №4 таблиці) відповідно, помітно перевищуючи показники відомого (прототип) карбено-родієвого комплексу (C) (пор. №25 таблиці) в реакції відновлення бензофенону (TON 10580, TOF 441). Значення TON при каталізі відомим (прототип) карбено-родієвим комплексом (C) (пор. №25) поступається такому для сполуки (2), але особливо велика різниця в величинах TOF (20000 проти 441 в пор. №4 та №25 таблиці) двох вказаних процесів зумовлена більшою тривалістю реакції з відомим каталізатором (до 24 год.) при виходах, що дорівнюють 63-86 %. У випадку каталізу комплексом (2) за 2 год. реакції досягають майже кількісних виходів продукту (пор. №3 таблиці).

Бензофенон (E) відновлюється аналогічно до феніл-4-дифенілкетону (D) з близькою ефективністю каталізу карбено-мідним комплексом (2) (пор. №5 таблиці) з утворенням бензгідролу (вихід 55 % при концентрації каталізатора 0,001 моль %, TON55000, TOF18330). Близькість показників TON і TOF відновлення кетонів (D), (E) доводить правомірність зіставлень цих величин для реакцій субстратів (D), (E) в експериментах з іншими каталізаторами.

Найбільшу активність в реакції з феніл-4-дифенілкетоні (D) виявляє полімерний карбено-мідний комплекс (8) (мол. маса 43800 за даними методу рідинної хроматографії): вихід 100 %

при концентрації каталізатора 0,01 моль. %, TON 10000, TOF 5000 (пор. №15) і вихід 85 % при концентрації каталізатора 0,001 моль. % TON85000, TOF28330 (пор. №16).

Також близький за ефективністю катализ полімерним карбено-мідним комплексом (8) реакції відновлення бензофенону (E): вихід кінцевого карбінолу 80 % при концентрації каталізатора 0,001 моль. %, TON 80000, TOF 32000, термін каталізу 2,5 години (пор. №17). Для порівняння: відомий (прототип) карбено-родієвий комплекс (C) (пор. №25 таблиці) в реакції відновлення бензофенону (E) має значно гірші показники: вихід кінцевого карбінолу 63 % при концентрації каталізатора 0,006 моль. %. TON 10580. TOF 441. термін каталізу 24 год.

Висока каталітична активність властива також карбено-нікелевим комплексам (3), (5), (6), (9). Найвищі показники TON і TOF спостерігаються в експериментах з карбено-нікелевим комплексом (5) в реакції відновлення феніл-4-дифенілкетону (D): 4500 і 1500 відповідно (пор. №11 таблиці).

Каталітична активність карбено-нікелевого комплексу (6) виявилася високою: TON 7000, TOF 3500 (пор. №13 таблиці) й вищою, ніж для сполуки (5). За 4 год. при концентрації каталізатора 0.1 моль. % досягається кількісний вихід кінцевого карбінолу (пор. №12).

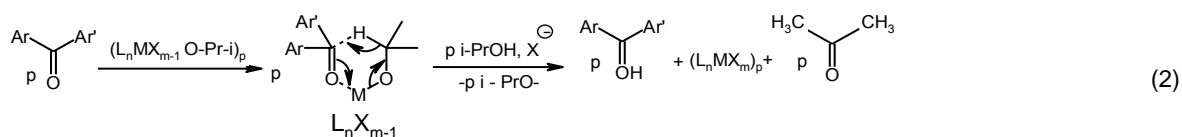
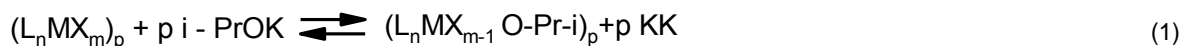
Відновлення N, N'-димезитилглюксальдіміну (F), отриманого згідно з відомою методикою (Arduengo A.J., Krafczyk R., Schmutzler R. et al. / Tetrahedron.-1999.-Vol.55, №51.- P.14523) з глюксалю та мезитиламіну, з використанням карбено-мідного комплексу (2) дає N, N'-

димезитилетилендіамін з виходом 100 % при концентрації каталізатора 0,01 моль %, TON 10000, TOF 10000 (пор. №6 таблиці), а при концентрації цього ж каталізатора 0,001 моль % TON 30000, а TOF 10000 (пор. №7).

Значну, хоча й дещо меншу, ніж сполуки (1)-(9), каталітичну активність показують сполуки (10)-(15), дозволяючи досягати хороших виходів продуктів реакції (40-82 %) при незначних витратах часу (1-13 год., TON 400-820, TOF 63-500).

Механізм каталізу карбеновими комплексами перехідних металів реакції відновлення кратних

зв'язків (карбонільних й іміногруп) точно не встановлено. Однак, на основі спостережень обміну лігандів в комплексах можна передбачити, що він схожий на дію ізопропоксиду алюмінію в реакції Меєрвейна-Понддорфа-Верлея, з тією різницею, що як каталітичний центр, виконуючого донорно-акцепторну функцію в шестичленному переходному комплексі, виступає комплексують атом перехідного металу (схема каталізу, рівняння 1 і 2):



де L - карбеновий ліганд; X - інший ліганд (галогенід, феноксид, ацетоксид)

Схема каталізу

У випадку карбенових комплексів перехідних металів спочатку, ймовірно, відбувається обмін галогенід-йона на алкоксид-аніон з утворенням комплексного алкоксиду металу (рівняння 1). Далі, по аналогії з відновленням за Меєрвейном-Понддорфом-Верлеєм, здійснюється взаємодія карбонільної сполуки з вакантною d-орбіталлю перехідного металу та гідридний перенос з алколят-йона на карбонільний атом вуглецю в циклічному переходному стані. Аналогічно в хелатних комплексах може відбуватися витіснення фенолятного з координаційної сфери металу з наступним відновленням структури хелату після виділення ацетону.

Таким чином, запропоновані карбенові комплекси перехідних металів загальної формули $(L_nMX_m)_p$, з лігандами I-VII є каталізаторами реакції відновлення кратних зв'язків (карбонільних, імінових). В оптимальних варіантах використання карбеномідних комплексів (2), (8) концентрація каталізатора може вибиратися на рівні тисячних мольного процента (TON до 50000-85000, TOF до 18000-32000) при високих виходах продуктів (спиртів), що свідчить про високу ефективність каталізу та дає можливість застосування каталізаторів в промисловості.

Способи одержання сполук відповідно до запропонованої корисної моделі.

Звичайно сполуки відповідно до цього винаходу одержують за відомими або новими методиками з використанням вихідних речовин, що наявні у продажу, які отримують відповідно до звичайних хімічних способів. Застосовувана методика одержання сполуки за корисною моделлю залежить від конкретної необхідної сполуки. Так, монокарбеновий комплекс 1,3-диметил-бензімідазол-2-ілідену (ліганд загальної структури II) і хлориду міді(II) (1) отримували шляхом взаємодії 1,3-дибензилбензімідазолій хлориду (1a) з хлоридом міді(II) в присутності триетиламіну згідно зі схемою 1 (див. методики одержання сполук відповідно до корисної моделі, приклад 1).

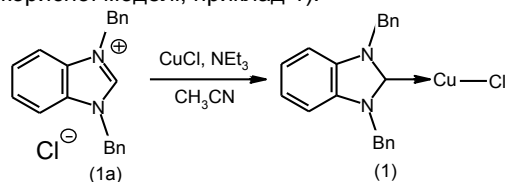


Схема 1

Біскарбеновий комплекс 1,3-диметилбензімідазол-2-ілідену (ліганд загальної структури II) і йодиду міді(II) (2) одержували при взаємодії 2-ціанометил-1,3-диметил-2Н-бензімідазоліну (2a) з йодидом міді(II) в органічних розчинниках (ацетонітрил, диметилформамід) відповідно до схеми 2 (приклад 2).

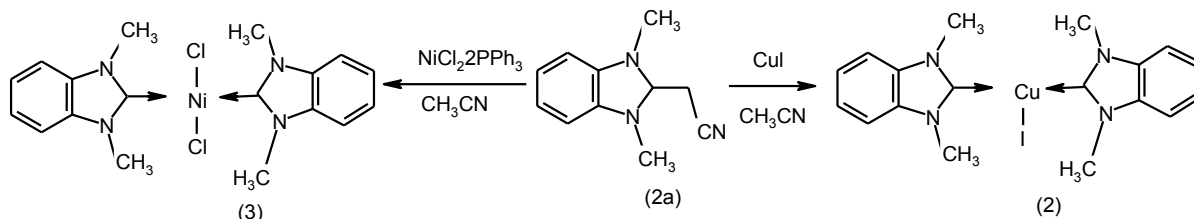


Схема 2

Лінійний біскарбеновий комплекс 1,3-диметилбензімідазол-2-ілідену (ліганд загальної структури II) і хлориду нікелю (3) одержували шляхом взаємодії 2-ціанометил-1,3-диметил-2Н-бензімідазоліну (2а) з бісфенілфосфіновим комплексом нікель хлориду в ацетонітрилі згідно зі схемою 2 (приклад 3).

Лінійний біскарбеновий комплекс 1-трет-бутил-3-феніл-4-п-бромфеніл-1,2,4-триазол-5-ілідену (ліганд загальної структури III) і хлориду паладію (4) одержували шляхом взаємодії 1-трет-бутил-3-феніл-4-п-бромфеніл-1,2,4-триазол-5-ілідену (4а) з паладій хлоридом в органічному розчиннику (ацетонітрилі або суміші ацетонітрилу та тетрагідрофурану) (схема 3, приклад 4).

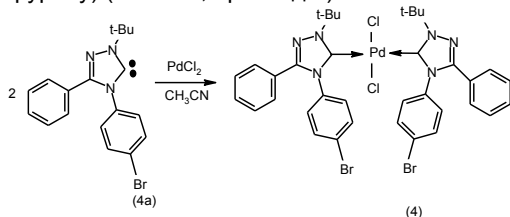
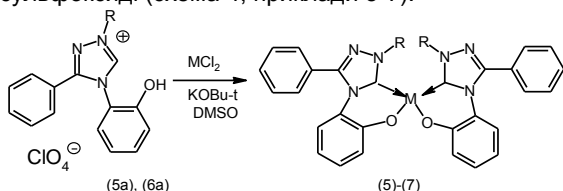


Схема 3

Хелатні карбенові комплекси 1-алкіл-3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазол-5-ілідену (ліганд загальної структури IV) і нікелю (5), (6) або паладію (7) отримували шляхом взаємодії 1-заміщених 3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазолієвих солей (5а), (6а) з нікель хлоридом або паладій хлоридом в присутності трет-бутоксидів металів в диметилсульфоксиді (схема 4, приклади 5-7).

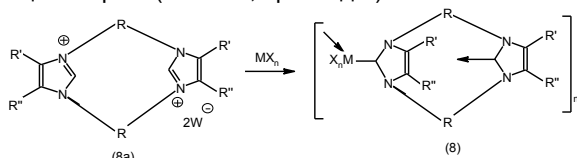


(5), (5а), (7) R=t-Bu; (6), (6а) R=1-Ad;

(5), (6)M=Ni; (7)M=Pd

Схема 4

Полімерний карбеновий комплекс бісalkіленбісбензімідазол-2-ілідену (ліганд загальної структури VI) (8) синтезовано з відповідного ацетилацетонату біскарбенієвої солі (8а) з йодидом міді(I) в ацетонітрилі (схема 5, приклад 8).



R = (CH₂)₂O(CH₂)₂, R₁, R₂ = (CH)₄ (8), (8а), M = Cu, X=I, n=1 (8), W = OC(CH₃)CHCCH₃ (8а)

Схема 5

Полімерні комплекси бісalkіленбісбензімідазол-2-ілідену та бісalkіленбісмідазол-2-ілідену (ліганди загальних структур VI, VII) (9)-(14) одержані дією гідриду натрію на ацетонітрильні або диметилсульфоксидні розчини біскарбенієвих солей (9а), (12а)-(14а) в присутності солей міді(I),

нікелю та паладію відповідно до схеми 6 (приклад 9-14).



R = (CH₂)₂ (CH₂)₂, R₁, R₂=H(9), (9а), M=Ni, X=I, n=2 (9), W=ClO₄ (9а);

R = (CH₂)₂O(CH₂)₂, R₁, R₂=H, M=Cu, X=I, n-1 (10);

R = (CH₂)₂O(CH₂)₂, R₁, R₂=H, M=Pb, X=Cl, n=2(11);

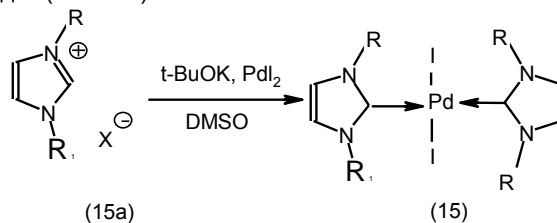
R = (CH₂)₂[O(CH₂)₂]₂, R₁, R₂=(CH)₄ (12), (12а), M=Cu, X=I, n-1(12), W=ClO₄ (12а);

R = (CH₂)₄, R₁, R₂=H (13), (13а), M=Cu, X=I, n=1 (13, W=ClO₄ (13а) (13а);

R = (CH₂)₁₂, R₁, R₂=H (14), (14а), M=Cu, X=I, n=1 (14), W=ClO₄ (14а)

Схема 6

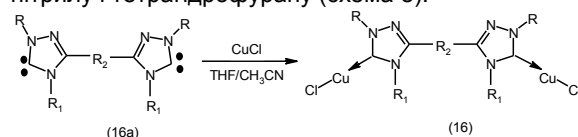
Карбеновий комплекс імідазол-2-ілідену (ліганд загальної структури I) і паладій йодиду (15) отримано шляхом реакції імідазолієвої солі (15а) з трет-бутоксидом калію в присутності йодиду паладію (схема 7).



R=Me

Схема 7

Біскарбеновий комплекс 3,3'-аріленбіс-1,2,4-триазол-5-ілідену (ліганд загальної структури V) і хлориду міді (16) отримано шляхом прямої реакції біскарбену (16а) з хлоридом міді(I) в суміші ацетонітрилу і тетрагідрофурану (схема 8).



R=1-Ar, R1=Ph, R2=м-фенілін

Схема 8

Приклади одержання сполук відповідно до корисної моделі.

Спектри протонного ядерного магнітного резонансу (¹H ЯМР) знімали на спектрометрі Bruker Avance II400 (400 МГц) з використанням стандарту Me₄Si (δ 0,00). Вуглецеві спектри ¹³C ЯМР (100 МГц) знімали на спектрометрі Bruker Avance II400 (400 МГц) з використанням стандарту Me₄Si (δ 0,00). Позначення в спектрах ЯМР: с - синглет, д - дублет, м - мультиплет.

Приклад 1. Одержання (1,3-добензілбензімідазол-2-іліден)міді(I) хлориду (1). Суміш 1 г (3 ммоль) 1,3-добензілбензімідазолієвої хлориду (2а) і 0,15 г (1,5 ммоль) хлориду міді розчиняли в 15 мл сухого ацетонітрилу, додавали 0,50 мл (3,6 ммоль) триетиламіну и нагрівали до

кипіння зі зворотним холодильником. Після 2 год. кип'ятіння додавали ще 0,50 мл триетиламіну. По завершенні реакції продукт висаджували водою, відфільтровували, промивали сумішшю ізопропіловий/спирт-петролейний етер у співвідношенні 1:3 і сушили над КОН. Вихід неочищеної сполуки (1) - 1 г (95 %), після перекристалізації з ацетонітрилу - 0,7 г (66 %). Т. пл. 175-177 °С. Знайдено, %: С 63,6, Н 4,6, Cl 8,6, Cu16,1, N 7,2. $C_{21}H_{19}ClCuN_2$. Обчислено, %: С 63,5, Н 4,6, Cl 8,9, Cu16,0, N7,1. 1H ЯМР (AMSO- d_6), δ , м.ч.: 5,76 с (4H, CH_2N), 7,43 м (14H, Ar). ^{13}C ЯМР (AMSO- d_6), δ , м.д.: 51,2 (CH_2N), 111,8, 123,4, 127,3, 127,7, 128,5 (Ar), 133,4, 136,3 (ipso-C, Ar), 188,6 (C^2).

Приклад 2. Одержання біс(1,3-диметилбензімідазол-2-іліден) міді(I) йодиду (2). До суспензії 1,3 г (6,8 ммоль) йодиду міді(I) в 4 мл ацетонітрилу додавали 2,55 г (13,6 ммоль) 1,3-диметил-2-ціанометил-2-Я-бензімідазоліну та кип'ятили суміш протягом 2 год. Отриманий осад комплексу (3) відфільтровували, промивали діетиловим етером і сушили. Вихід комплексу (2) 2,2 г (67 %). Т. пл. 220-221 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 44,5, Н 4,1, Cu13,4, I 26,5, N11,4. $C_{18}H_{20}CuIN_4$. Обчислено, %: С 44,8, Н 4,2, Cu13,2, I26,3, N11,6. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 4,06 с (6H) (CH_3N), 7,40 д (2H), 7,65 д (2H) (J 2,6 Гц) (Ar). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 34,3 (CH_3N), 110,9 ($C_{4,7}$), 123,0 ($C_{5,6}$), 134,0 (ipso-C) (Ar), 190,7 (C_2).

Приклад 3. Одержання біс(1,3-диметилбензімідазол-2-іліден)нікелю хлориду (3). Отримували аналогічно комплексу (2) з 1,66 г (2,54 ммоль) комплексу хлориду нікелю з двома молекулами трифенілфосфіну та 0,95 г (5,08 ммоль) 1,3-диметил-2-ціанометил-2-Я-бензімідазоліну в 6 мл ацетонітрилу. Вихід 1,07 г (100 %). Т. пл. 275-278 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 51,5, Н 4,9, Cl16,7, N13,2, Ni14,1. $C_{18}H_{20}Cl_2NiN_4$. Обчислено, %: С 51,2, Н 4,8, Cl16,8, N13,3, Ni13,9. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 4,47 с (12H, CH_3N), 7,30-7,78 м (8H, Ar). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 +Py- d_6), δ , м.ч.: 35,7 (CH_3N), 110,4, 123,8 (Ar), 134,9, 144,2 (ipso-C, Ar), 180,6 (C^2).

Приклад 4. Одержання біс(1-трет-бутил-3-феніл-4-п-бромфеніл-1,2,4-триазол-5-іліден)паладій хлориду (4). До суспензії 0,05 г (0,28 ммоль) паладій хлориду в 1 мл ацетонітрилу додавали 0,2 г (0,56 ммоль) 1-трет-бутил-3-феніл-4-п-бромфеніл-1,2,4-триазол-5-ілідену (4a) в 1 мл толуену та перемішували суміш протягом 0,5 год. Осад сполуки (4) (0,15 г) відфільтровували і сушили, а з маточного розчину випаровуванням розчинника виділяли ще 0,1 г комплексу (4). Загальний вихід 0,25 г (100 %). Т. пл. 160-163 °С (субл.). Знайдено, %: С 48,7, Н 4,0, Br18,3, Cl 8,1, N 9,4, Pd11,9. $C_{36}H_{36}Br_2Cl_2N_6Pd$. Обчислено, %: С 48,6, Н 4,1, Br18,0, Cl 8,0, N 9,4, Pd12,0. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1,64 с (9H, CH_3C), 7,26-7,67 м (18H, Ar). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 30,1 (CH_3C), 62,9 (CH_3C), 127,8, 128,6, 128,7, 129,1, 130,4, 131,6, 132,4, 132,9 (Ar), 143,2 (C^{1N}), 151,4 (C^3), 171,0 (C^2N).

Приклад 5. Одержання біс-[1-(1-трет-бутил)-3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазол-5-іліден]нікелю (5).

Стадія 1. Одержання 1-трет-бутил-3-феніл-4-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату (5a). Суміш 1,38 мл (12,65 ммоль) трет-бутилхлориду й 1,9 г (12,65 ммоль) йодиду натрію кип'ятили в 7 мл оцтової кислоти протягом 2 год. По охолодженні осад хлориду натрію відфільтровували, додавали 1 г (4,22 ммоль) 3-феніл-4-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолу та кип'ятили протягом двох діб. Оцтову кислоту відмивали розведеннями петролейним етером (2 × 20 мл). Олієподібний залишок розчиняли в 50 мл киплячої води, додавали невеличку кількість сульфату натрію до зникнення темного забарвлення, перефільтровували з активованим вугіллям і до нього додавали гарячий розчин 1,22 г (10 ммоль) перхлорату натрію. Осад відфільтровували й сушили. Вихід 1,37 г (83 %). Т. пл. 194-195 °С (50 % водний розчин оцтової кислоти). Знайдено, %: С 54,8, Н 5,0, N10,8, Cl 8,9. $C_{18}H_{20}Cl_2N_3O_5$. Обчислено, %: С 54,9, Н 5,1, N10,7, Cl 9,0. 1H ЯМР спектр (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,75 с (9H, CH_3), 7,07 м (2H, Ar), 7,05-7,69 м (7H, Ar), 10,61 (с, 1H, CHN), 10,81 (с, 1H, OH).

Стадія 2. Одержання біс-[1-(1-трет-бутил)-3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазол-5-іліден]нікелю (5). Суміш 0,4 г (1,07 ммоль) 1-(1-трет-бутил)-3-феніл-4-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату (5a), 0,07 г (0,54 ммоль) хлориду нікелю розчиняли в 5 мл диметилсульфоксиду та при перемішуванні додавали 0,24 г (2,14 ммоль) трет-бутоксиду калію. Перемішували 1 год. Реакційну масу виливали в воду й осад відфільтровували. Далі осад розчиняли в дихлорметані, фільтрували через тонкий шар (1 см) силікагелю (70/230 мкм), розчинник випаровували. Вихід комплексу (5) 0,29 г (42 %). Т. пл. 272-274 °С (диметилсульфоксид). Знайдено, %: С 67,4, Н 5,6, N13,0, № 9,0. $C_{36}H_{36}N_6O_2Ni$. Обчислено, %: С 67,2, Н 5,6, N13,1, Ni 9,1. 1H ЯМР (та.), δ , м.ч.: 1,87 (с, 18H, CH_3C), 6,68 (м, 5H), 7,41 (м, 25H) (Ar). ^{13}C ЯМР (тв.), δ , м.ч.: 31,0 (CH_3C), 62,3 (CH_3C), 113,9, 122,9, 126,4, 127,9, 128,7, 129,3. (Ar), 130,5 (C^{1N}), 148,8 (C^3) 160,5 (C^{2O}). 163,8 (C^2N).

Приклад 6. Одержання біс-[1-(1-адамантил)-3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазол-5-іліден]нікелю (6). Суміш 0,15 г (0,32 ммоль) 1-(1-адамантил)-3-феніл-4-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату (6a), отриманого згідно з методикою роботи (Короткіх М.І., Кисельов А.В., Пехтерева Т.М., Швайка О.П., Каулі А.Г., Джонс Дж. Н. / Доповіді НАН України.-2005.-№6.-С. 150-155) шляхом кватернізації відповідного триазолу 1-бромадамантаном в оцтовій кислоті, 0,02 г (0,16 ммоль) хлориду нікелю й 0,068 (0,64 ммоль) карбонату натрію нагрівали при 80 °С в 2 мл диметилсульфоксиду впродовж 2 год. По охолодженні реакційну масу виливали у воду й осад відфільтровували. Осад розчиняли в дихлорметані, фільтрували через тонкий шар силікагелю (70/230 мкм), розчинник випаровували. Вихід 0,1 г (77 %). Т. пл. 288-290 °С (ацетонітрил). Знайдено, %: С 72,3, Н 6,2, N10,5, Ni 7,1. $C_{48}H_{48}N_6NiO_2$. Обчислено, %: С 72,1, Н 6,1, N10,5, Ni 7,3. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1,57 (м, 12H), 2,02 (м, 12H), 2,74 (м, 6H) (Ad); 6,33 (м, 2H), 6,56 (м, 2H), 7,06 (м, 4H), 7,22 (м, 4H), 7,48 (м, 6H) (Ar). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.ч.:

29,3,35.1,42,8,62,3 (ipso-C), (Ad), 112,6 (C^5N), 126,1,126,5 (C^1N , C^1C), 121,6,121,9,128,6,128,9,130,7 (Ar), 148,8 (C^3), 160,3 (C^{20}), 162,9 (C^5).

Приклад 7. Одержання біс-[1-(1-трет-бутил)-3-феніл-4-(феніл-2-оксид)-1,2,4-триазол-5-іліден]паладію (7). Суміш 0,45 г (1,12 ммоль) 1-(1-адаман-тил)-3-феніл-4-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату (6а), 0,1 г (0,56 ммоль) хлориду паладію й 0,24 г (2,24 ммоль) карбонату натрію нагрівали при 80 °С в 2 мл диметилсульфоксиду протягом 2 год. По охолодженні реакційну масу виливали у воду й осад відфільтровували. Осад розчиняли в хлористому метилені, фільтрували через тонкий шар силікагелю (70/230 мкм), розчинник випаровували. Вихід 0,25 г (64 %). Т. пл. 140 °С. Знайдено, %: С 62,7, Н 5,1, N12,4, Pd15,3. $C_{36}H_{36}N_6O_2Pd$. Обчислено, %: С 62,6, Н 5,3, N12,2, Pd15,4. 1H ЯМР, δ , м.ч.: 1,60 (с, 9H, CH_3C), 7,39 (м, 9H, Ar). ^{13}C ЯМР, δ , м.ч.: 30,8 (CH_3C), 62,6 (CH_3C), 114,6, 121,4, 124,4, 128,5, 128,6, 129,4, 130,2 (Ar), 126,9 (C^{1C}), 148,2 (C^{1N}), 153,0 (C^3) 161,7 (C^{20}), 171,1 (C^2N).

Приклад 8. Одержання полімерного йодиду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісбензімідазол-2-іліденміді (I) (8).

Стадія 1. Одержання ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісбензімідазолію (8а). До розчину 0,22 г (1,96 ммоль) трет-бутоксиду калію в 5 мл абсолютного метанолу одноразово додавали розчин 0,196 г (1,96 ммоль) ацетилацетону у 2 мл абсолютного метанолу. Отриманий розчин ацетилацетонату калію додавали до розчину 0,44 г (0,98 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісбензімідазолію, що одержували згідно з методикою роботи (Короткіх М.І., Марічев К.О., Кисельов А.В., Швайка О.П./ *Ukrainica bioorganica acta*.-2008.-Т.6, №2.-С. 22-27) з бензімідазолу і 2,2'-дихлордіетилового етеру в 20 мл суміші абсолютних ізопропанолу і метанолу (2:1) і перемішували. Одразу випадав осад хлориду калію, який відфільтровували; маточний розчин випаровували, а залишок розтирали з діетиловим етером. Продукт висушували в вакуумі для повного видалення розчинників і залишків ацетилацетону. Всі операції виконувались в атмосфері азоту. Вихід 0,56 г (99 %). Т. пл. 158-161 °С. Знайдено, %: С 66,2, Н 6,8, N 9,7. $C_{32}H_{40}N_4O_6$. Обчислено, %: С 66,7, Н 7,0, N 9,7. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,74 с (12H, CH_3); 2,50 с (2H, $CHCO$); 3,78, 3,79, 3,80, 3,82, 3,84, 3,85, 3,96 м (8H, CH_2O); 4,72 с (8H, CH_2N); 7,58 м, 8,05 м (8H, Ar); 10,56 с (2H, CHN).

Стадія 2. Одержання полімерного йодиду 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)біс-бензімідазол-2-іліден міді(I) (8). До розчину 2,0 г (3,4 ммоль) ацетилацетонату 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісбензімідазолію (8а) в 30 мл безводного ацетонітрилу при кімнатній температурі додавали крапельно розчин 0,66 г (3,4 ммоль) йодиду міді(I) в 15 мл абсолютного ацетонітрилу в атмосфері азоту при постійному перемішуванні. Продукт одразу ж починав кристалізуватися з розчину. Після додавання всієї кількості йодиду міді(I)

суміш витримували протягом 40 хв. при кімнатній температурі. Осад відфільтровували та промивали на фільтрі діетиловим етером в атмосфері азоту. Отримували кристали зеленуватого кольору (8). Вихід 1,6 г (82 %). Т. пл. 164-165 °С. Знайдено, %: С 46,9, Н 4,3, N 9,8, I 22,4, Si 11,3. $C_{22}H_{24}IN_4O_2Cu$. Обчислено, %: С 46,6, Н 4,3, N 9,9, I 22,4, Cu 11,2. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,36 с (8H, CH_2O), 3,92, 4,6 м (8H, CH_2N), 6,60, 7,30, 7,95 м (8H, Ar). PX: M_w 43800, M_n 42400 (M_w/M_n 1,0402).

Приклад 9. Одержання полімерного йодиду 1,1',3,3'-біс[(3-оксапентил-лен)бісмідазол-2-іліден]нікелю (9). До розчину 0,2 г (0,42 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісмідазолію (9а), який одержували (Короткіх М.І., Марічев К.О., Кисельов А.В., Швайка О.П./ *Ukrainica bioorganica acta*.-2008.-Т.6, №2.-С.22-7) з імідазолу і 2,2'-дихлордіетилового етеру, в 1 мл диметилсульфоксиду додавали 0,036 г (0,84 ммоль) 55 %-ного гідриду натрію в мінеральній олії. Реакційну суміш премішували при кімнатній температурі протягом 10 хв., потім додавали 0,13 г (0,42 ммоль) йодиду нікелю(II) та перемішували 20 хв. Осад, що випав, відфільтровували, промивали 0,5 мл диметилсульфоксиду та 15 мл діетилового етеру, сушили при 100 °С. Вихід 0,23 г (92 %). Т. пл. вище 300 °С. Знайдено, %: С 28,0, Н 3,7, I 43,8, N 9,4, № 9,6. $C_{14}H_{20}I_2NiO_2$. Обчислено, %: С 28,6, Н 3,4, I 43,1, N 9,5, Ni 10,0.

Приклад 10. Одержання полімерного 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісмідазол-2-іліденміді(I) йодиду (10). До розчину 1 г (2,1 ммоль) перхлорату 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісмідазолію (9а) в 8 мл диметилсульфоксиду додавали 0,18 г (4,2 ммоль) 55 %-ного гідриду натрію в мінеральній олії. Після виділення теоретичної кількості водню додавали 0,4 г (2,1 ммоль) йодиду міді(I). Перемішували протягом 2 год. Розчин продукту фільтрували, продукт висаджували 30 мл води. Осад комплексу відфільтровували, промивали 15 мл води, сушили та переосаджували водою з диметилформамідом. Вихід 0,6 г (62 %). Т. пл. 180-182 °С (розкл.). Знайдено, %: С 35,9, Н 4,4, I 27,0. N12,1, Cu13,4. $C_{14}H_{20}CuIN_4O_2$. Обчислено, %: С 36,0, Н 4,3, I 27,2, N12,0, Cu13,6. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,45 м, 3,80 м, (8H, CH_2O), 4,41 м (8H, CH_2N), 6,60, 7,30, 7,76 (4H, CHN). PX: M_w 164800, M_n 100000 (M_w/M_n 1,65).

Приклад 11. Одержання полімерного 1,1',3,3'-біс(3-оксапентил-лен)бісмідазол-2-іліденпаладію хлориду (11). До суспензії 0,40 г (0,84 ммоль) перхлоратної солі (9а) в 6 мл піридину додавали 0,19 г (1,68 ммоль) трет-бутоксиду калію і перемішували протягом 2 год. Осад перхлорату калію відфільтровували. До розчину додавали 0,15 г (0,84 ммоль) хлориду паладію (II) та перемішували реакційну суміш протягом 3 год. Продукт, нерозчинний в піридині, відфільтровували та промивали 5 мл гарячого диметилформаміду та 5 мл ацетонітрилу. Вихід 0,26 г (68 %). Т. пл. більше 300 °С. Знайдено, %: С 37,3, Н 4,3, Cl15,7, N15,5, Pd12,3. $C_{14}H_{20}Cl_2N_4O_2Pd$. Обчислено, %: С 37,1, Н 4,4, Cl15,6, N15,6, Pd12,4.

Приклад 12. Одержання полімерного 1,1',3,3'-біс(3,6-діоксактилен)біс-бензімідазол-2-

іліденміді(І) йодиду (12). До розчину 0,2 г (0,30 ммоль) перхлоратної солі 1,1'',3,3'-біс(3,6-діоксаоктилен)бісбензімідазолію (12а), що одержували згідно з методикою роботи (Коротких М.І., Марічев К.О., Кисельов А.В., Швайка О.П. Синтез похідних краункарбеноїдів // *Ukrainica bioorganica acta.*-2008, Т.6, №2.- С.22-27) з бензімідазолу і 8,8'-дихлор-5-оксаоктану, в 5 мл ацетонітрилу та додавали 0,026 г (0,60 ммоль) 55 %-ного гідриду натрію в мінеральній олії. Реакційну суміш нагрівали при 60 °С протягом 20 хв. Кінець реакції контролювали за об'ємом водню, що виділювався. Суспензію 0,057 г (0,30 ммоль) йодиду міді(І) в 6 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші й кип'ятили протягом 30 хв. Олієподібний продукт відділяли від ацетонітрилу декантацією, промивали 2 рази по 10 мл ацетонітрилу, при охолодженні продукт кристалізувався. Розтирали з діетиловим етером. Продукт розчиняли в 10 мл диметилформаміду при кип'ятінні з активованим вугіллям та фільтрували. Продукт як світло-зелений порошок висаджували 100 мл води, фільтрували й сушили при 60 °С. Вихід 0,12 г (61 %). Т. пл. 175-178 °С (розкл.). Знайдено, %: С 47,5, Н 5,0, Cu 9,6, І 19,2, N 8,7. $C_{26}H_{32}CuIN_4O_4$. Обчислено, %: С 47,7, Н 4,9, Cu 9,7, І 19,4, N 8,6. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 3,40 с, 3,79, (16H, CH_2O), 4,59 м (8H, CH_2N). 6,98, 7,31, 7,62 м (8H, Ar). PX: M_w 47100. M_n 35500 (M_w/M_n 1.32).

Приклад 13. Одержання 1,Г, 3,3'-біс(тетраметилен)бісмідазол-2-іліден міді(І) йодиду (13).

Стадія 1. Одержання 1,1'',3,3'-біс-(1,4-тетраметилен)бісмідазолію перхлорату (13а). Суміш 13,0 г (0,068 моль) 1,4-тетраметиленбісмідазолу (136) і 7,9 мл (0,068 моль) 1-хлор-4-бромбутану та нагрівали протягом 3 год. при 120 °С до завершення утворення бісмідазолієвої солі (13а). До реакційної суміші додавали 2 мл диметилформаміду і продовжували нагрівання ще 6 год. Сіль в хлоридній формі виділяли висадженням надлишком етеру (50 мл). Олієподібний продукт переводили у перхлорат додаванням надлишку перхлорату натрію (9,8 г, 0,08 моль) осад відфільтровували, сушили. Перекристалізували з води. Вихід чистої солі 22,3 г (49 %). Т. пл. 78-82 °С (вода). Знайдено, %: С 38,0, Н 5,1, Cl15,7, N12,7. $C_{14}H_{22}Cl_2N_4O_8$. Обчислено, %: С 37,8, Н 5,0, Cl15,9, N12,7. Вихідний бісмідазол (136): 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,60 с (CH_2C), 3,94 с (CH_2N), 6,87 с (C^5HN), 7,12 с (C^4HN), 7,60 с (C^2HN). Бісмідазолієва сіль (13а): 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,81 с (CH_2C), 4,19 с (CH_2N), 7,75 с (C^4HN), 9,09 с (C^2HN).

Стадія 2. Одержання 1,1'',3,3'-біс(тетраметилен)бісмідазол-2-іліден міді(І) йодиду (13). До розчину 0,2 г (0,45 ммоль) перхлорату 1,1'',3,3'-біс(тетраметилен)бісмідазолію (13а) в 6 мл ацетонітрилу додавали 0,04 г (0,90 ммоль) 55 %-ного гідриду натрію в мінеральній олії. Реакційну суміш нагрівали при 60 °С протягом 20 хв. Кінець реакції контролювали за об'ємом водню, що виділювався. Суспензію 0,086 г (0,45 ммоль) йодиду міді(І) в 8 мл ацетонітрилу додавали до реакційної суміші, перемішували при 60 °С протягом 1

год. Осад продукту відфільтровували та промивали 20 мл ацетонітрилу. Пересаджували діетиловим етером з диметилформаміду. Вихід 0,16 г (82 %). Т. пл. 230-235 °С (розкл.). Знайдено, %: С 38,9, Н 4,5, Cu14,5, І 29,1, N12,8. $C_{14}H_{20}CuIN_4$. Обчислено, %: С 38,7, Н 4,6, Cu14,6, І 29,2, N12,9. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,49 м (4H, CH_2C), 1,75 м, (4H, CH_2C), 3,38 м, (4H, CH_2N), 4,18 м (8H, CH_2N), 6,47 (2H, CHN), 7,35 (1H, CHN), 7,78 (1H, CHN). PX: M_w 225000, M_n 76800 (M_w/M_n 2,93).

Приклад 14. Одержання полімерного 1,1'',3,3'-біс-(1,12-додекаметилен)біс-імідазол-2-іліден)міді(І) йодиду (14).

Стадія 1. Одержання 1,1'',3,3'-біс-(1,12-додекаметилен)бісмідазолію перхлорату (14а). Отримували аналогічно солі (12а) з 0,4 г (1,32 ммоль) 1,12-додекаметиленбісмідазолу (146) і 0,3 мл (1,46 ммоль) 1,12-дихлор до декану при 120 °С протягом 4 год. Продукт виділено у вигляді майже безбарвної олії. Вихід 0,5 г (56 %). Знайдено, %: С 53,9, Н 8,3, Cl10,4, N 8,5. $C_{30}H_{54}Cl_2N_4O_8$. Обчислено, %: С 53,8, Н 8,1, Cl10,6, N 8,4. Вихідний бісмідазол (146): 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,26 с (CH_2C), 1,75 с (CH_2CN), 3,91 с (CH_2N), 6,89 с (C^5HN), 7,04 с (C^4HN), 7,45 с (C^2HN). Бісмідазолієва сіль (14а): 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,23 с (CH_2C), 1,77 с (CH_2CN), 4,15 с (CH_2N), 7,76 с (C^4HN), 9,14с(C^2HN).

Стадія 2. Одержання полімерного 1,Г, 3,3'-біс-(1,12-додекаметилен)бісмідазол-2-іліден)міді(І) йодиду (14). До розчину 0,23 г (0,49 ммоль) солі (14а) в 15 мл ацетонітрилу додавали 0,064 г (0,98 ммоль) 37 %-ного гідриду натрію в мінеральній олії. Реакційну суміш нагрівали при 50 °С протягом 20 хв., додавали 0,094 г (0,49 ммоль) йодиду міді(І) й перемішували при 50 °С протягом 2 год. Утворений олієподібний продукт відділяли від ацетонітрилу та розтирали з 30 мл води. Осад фільтрували, промивали 20 мл води, сушили при 60 °С. Переосаджували діетиловим етером із диметилсульфоксиду. Вихід 0,18 г (80 %). Т. пл. 75-78 °С. Знайдено, %: С 55,2, Н 8,4, Cu 9,3, І 18,7, N 8,5. $C_{31}H_{56}CuIN_4$. Обчислено, %: С 55,1, Н 8,4, Cu 9,4, I18,8, N 8,4. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1,22 м (36H, CH_2C), 1,52 м, (4H, CH_2C), 1,78 м, (8H, CH_2C), 4,11 м (8H, CH_2N), 6,46, 7,40, 7,82 (4H, CHN).

Приклад 15. Біс(1,3-диметилімідазол-2-іліден)паладію(ІІ) йодид (15). До розчину 0,1 г (0,277 ммоль) йодиду паладію та 0,77 г (3,91 ммоль) 1,3-диметилімідазолію перхлорату в 0,5 мл диметилсульфоксиду додавали 0,062 г (0,554 ммоль) трет-бутоксиду калію. Перемішували протягом 8 год. Диметилсульфоксид екстрагували 30 мл діетилового етеру. Залишок обробляли 150 мл води. Осад, що випав, фільтрували та сушили. Порошок розчиняли в 20 мл хлороформу та фільтрували через силікагель (70/230 мкм). Розчинник випаровували, а жовтий порошок залишку перекристалізовували з суміші хлороформ/гексан, 1:3.R, 0,90. Вихід 0,1 г (65 %). Т. пл. 299-300 °С. Знайдено, %: С 21,8, Н 2,9, I46,0, N10,1. $C_{10}H_{16}I_2N_4Pd$. Обчислено, %: С 21,7, Н 2,9, I 45,9, N 10,1. Спектр 1H ЯМР (CDCl₃), δ , м.ч.: 3,83 (с, 6H), 7,31 (с, 2H, ім.) (транс-ізомер); 3,75 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 7,13 (с, 1H, ім.), 7,23 (с, 2H, ім.) (транс-ізомер). Спектр ^{13}C

ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 37,9 (CH_3), 123,2 ($\text{C}^{4,5}$ -ім.), 167,1 (C^2) (транс-ізомер); 33,7, 37,3 (CH_3), 120,6, 122,4 ($\text{C}^{4,5}$ -ім.), 167,1 (C^2) (транс-ізомер).

Приклад 16. Комплекс 1.3-біс(1-адамантил-4-феніл-1.2.4-триазол-5-іліден-3-іл)бензену з хлоридом міді(I) (16). Суспензію 0,28 г (0,44 ммоль) біс-карбену (16а) і 0,088 г (0,88 ммоль) хлориду міді(1) в 4 мл суміші тетрагідрофуран-ацетонітрил 1:1 перемішували протягом 2 год. Розчин випаровували у вакуумі та фільтрували через тонкий шар силікагелю в хлороформі. Після відгонки хлороформу вихід комплексу (16) 0,33 г (90 %). Т. пл. 268-270 °С. Знайдено, %: С 60,3, Н 5,0, С1 8,7, Cu 15,3, N 9,9. $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Cu}_2$. Обчислено, %: С 60,7, Н 5,3, С1 8,5, Cu 15,3, N 10,1. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 1,75 м (12H, CH_2 , Ad), 2,25 м (CH, Ad), 2,38 м (12H, CH_2 , Ad), 7,33 м, 7,52 м (CH аром.). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч.: 29,0, 35,2, 43,0, 60,8 (Ad), 125,2 (ipso-

CN127,0, 128,9, 129,1, 129,7, 129,8, 130,5, 136,7 (С аром.) 149,8 (триаз. C^3N), 176,5 (С:).

Приклад 17. Методика проведення каталітичної реакції.

До 1 ммоль субстрату додавали 10 мл 0.1 М розчину КОН в ізопропанолі та необхідну кількість каталізатора (див. табл.). Реакційну суміш кип'ятили, контролюючи хід реакції методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). Аналіз вихідної сполуки та продукту відновлення під час реакції проводили наступним чином. Ізопропанол випаровували до початку кристалізації залишку вихідної сполуки (об'єм приблизно 3 мл), охолоджували й осад відфільтровували. Через вельми низьку розчинність кетону в ізопропанольному розчині луку в маточному розчині не залишається більше кетону (контроль ТШХ). Маточний розчин розводили 12 мл води й утворений осад карбінолу відфільтровували, сушили, виміряли вихід продукту. Для очистки до спектральної чистоти карбінолу перекристалізовували з ізопропанолу.