

## КАТАЛІЗ РЕАКЦІЇ ГІДРОДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОАРЕНІВ КАРБЕНОВИМИ РЕППСИ-КОМПЛЕКСАМИ ПАЛАДІЮ

В. Ш. Сабєров<sup>1</sup>, О. С. Авксентьєв<sup>1</sup>, Г. Ф. Раєнко<sup>2</sup>, О. Б. Рябицький<sup>3</sup>,

В. І. Єня<sup>1</sup>, М. М. Нечитайлов<sup>2</sup>, М. І. Короткіх<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна

<sup>3</sup> ТОВ НВП І.Ф. Лаб, вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна

email: nkorotkikh@ua.fm

Здійснено синтез низки карбенових РЕППСИ-комплексів паладію з різними піридиновими та карбеновими лігандами шляхом реакцій 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-метилфеніл)імідазолій хлориду  $\text{IPr}^*\text{-HCl}$  [сполуки **7a-c**  $\text{IPr}^*\text{PdCl}_2\text{L}'$ , де  $\text{L}' =$  піридин (**a**), 3-хлорпіридин (**b**), 4-диметиламінопіридин (**c**)], 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазолій перхлорату  $\text{IPrHClO}_4$  [сполуки **8a,b**  $\text{LPdCl}_2\text{L}'$ , де  $\text{L}' =$  3-хлорпіридин (**a**), о-фенантролін (**b**)], 1,3-дифеніл-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату  $\text{LHClO}_4$  (комплекс **9**  $\text{LPdCl}_2\text{L}'$ , де  $\text{L}' =$  3-хлорпіридин) та 1,3-дицетилімідазолій броміду  $\text{LHBr}$  (комплекс **11**  $\text{LPdCl}_2\text{L}'$ , де  $\text{L}' =$  піридин) з паладій хлоридом у піридинах (піридин, 3-хлорпіридин) або ацетонітрилі (4-диметиламінопіридин, 1,10-фенантролін) в присутності карбонату калію. Виходи сполук – від високих (67–100 %) до помірних (36 %). Будова сполук підтверджена методами  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії. Встановлено високий каталітичний ефект стерично екранованих комплексів **7a,b**, **8a,b** у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену під дією трет-бутоксида калію в ізопропанолі. Реакція має значення для промислового знешкодження стійких органічних забруднювачів.

**Ключові слова:** карбенові комплекси, РЕППСИ, каталіз, галоарени, гідродегалогенування.

**ВСТУП.** Карбени і карбенові комплекси перехідних металів останнім часом набувають все більшого значення у каталізі органічних реакцій [1, 2]. Одною з важливих органічних реакцій, які каталізують карбенові комплекси паладію і нікелю, є реакція гідродегалогенування галоаренів, що полягає в заміщенні атомів галогенів у гало-

аренах на водень під дією алкоксидів металів [3, 4]. Реакція перспективна як метод знешкодження галоаренових стійких органічних забруднювачів, дозволяючи проводити реакції кількісно у м'яких умовах.

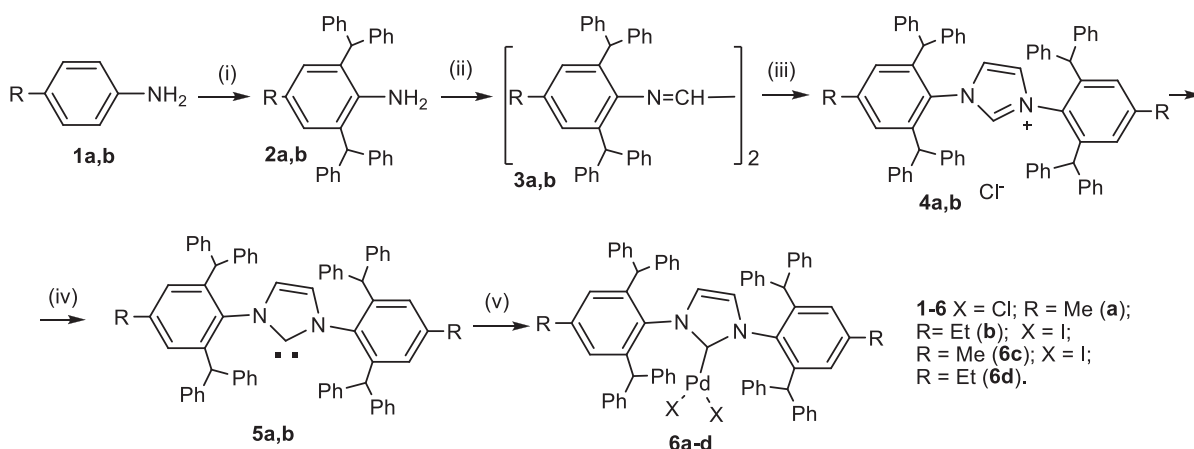
Відомо про використання карбенових комплексів нікелю [5, 6] та паладію [7, 8] в цих реакціях. У роботі Cazin зі сп. [10]

знайдено високу ефективність каталізу реакції комплексом 1,3-біс-(2,6-діізопропіл-феніл)-(dipp)-заміщеного імідазол-2-ілідену **4a,b** гібридом натрію у ТГФ та 5) реакція карбенів **5a,b** із солями паладію з отриманням кінцевих комплексів **6a,b** ( $\text{IPr}^*\text{PdX}_2$ ) [12] (схема 1).

Для проведення реакції в технологічному масштабі треба позбутися важливого недоліку методу – отримання карбенів, які потребують спеціальних умов синтезу та зберігання. Таким шляхом могло бути пряме одержання карбенового комплексу **6** із відповідної карбеноїдної солі **4** під дією паладій хлориду і карбонату калію в піридині [15].

Синтез таких комплексів ( $\text{IPr}^*\text{PdX}_2$ ) містить: 1) отримання стерично захищених 2,6-добензгідрил-4-R-анілінів **2a,b** з анілінів **1a,b** та бензгідролу в присутності кислот, 2) їхнє перетворення у відповідні дііміни глюксалю **3a,b**, 3) циклізацію діімінів **3a,b** під дією параформу в кислому середовищі у 1,3-біс-(2,6-добензгідрил-4-R-феніл)імідазолієві солі **4a,b** ( $\text{IPr}^*$ -

продукти такої реакції, т. зв. PEPPSI-комплекси (Pyridine enhanced precatalyst, preparation, stabilization and initiation), містять крім карбенового ліганду також піридинові. Вперше їх було синтезовано і досліджено Органом і колегами [16–22], але досі не було апробовано в каталізі реакції гідродегалогенування галоаренів.



Реагенти: (i)  $\text{Ph}_2\text{CHOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ; (ii)  $(\text{CHO})_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  / DCM; (iii)  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ; (iv)  $\text{NaH}$  / THF; (v)  $\text{PdCl}_2$  / THF

Схема 1. Синтез стерично екранованих карбенових комплексів паладію **6a-d**

У цій роботі ми взяли за мету синтез низки нових комплексів PEPPSI-типу та вивчення їхніх каталітичних властивостей в реакції гідродегалогенування галоарєнів (*n*-дихлорбензену та гексахлорбензену).

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР та  $^{13}\text{C}$  ЯМР реєстрували, використовуючи спектрометр Bruker Avance II 400 (400 МГц для спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР і 100 МГц для спектрів  $^{13}\text{C}$  ЯМР) у розчині  $\text{CDCl}_3$ . Хімічні зсуви  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР визначено щодо тетраметилсилану (ТМС). Тонкошарову хроматографію проводили на силікагелі з хлороформом або сумішшю 10:1 хлороформу і метанолу в ролі елюєнтів із подальшим проявленням йодом. Дослідження каталітичної ефективності PEPPSI-комплексів **7a-c**, **8a**, **b**, **9**, **11** реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену під дією *трет*-бутоксиду калію проводили за методикою роботи [12] за конверсією хлору в органічних сполуках, яку визначали за кількістю утвореного в реакції хлориду калію. Суміш 0,221 г (1,5 ммоль) *n*-дихлорбензену і 0,403 г (3,6 ммоль, 1,2 екв.) *трет*-бутоксиду калію в 10 мл ізопропанолу нагрівали при 80 °С протягом 24 год. У деяких експериментах до реакційної суміші додавали також 0,2 г поліетиленгліколю-2000. Осад відфільтровували і промивали 2 мл ізопропанолу і 2 мл гексану, сушили. Визначали вихід хлориду калію. Аналогічно проводили експеримент із гексахлорбензеном, використовуючи 20% надлишок алкоксиду.

**1,3-Біс(4-метил-2,6-добензгїдрилфєніл)їмїдазол-2-їлідєн-(пїрїдїн)-паладїй хлорїд (7a)**

Суміш 0,600 г (0,64 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгїдрилфєніл)їмїдазолїй хлорїду, 0,398 г (2,88 ммоль; 4,5 екв.) карбонату

калію та 0,102 г (0,58 ммоль; 0,91 екв.) паладїй хлорїду у 7 мл безводного пїрїдїну перемїшували при 80 °С упродовж 50 год. Розчинник випаровували у вакуумї та залишок розводили 30 мл дихлорметану. Дисперсію фільтрували через шар аеросилу та силїкагєлю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихїд 0,59 г (79 %). Перекристалїзували з сумїші гексану з дихлорметаном. Вихїд очищеного продукту 0,45 г (60%).  $T_{\text{пл}}$  276 °С (розкл.) Продукт видїляли як свїтло-жовтий порошок. Знайдєно, %: С 75,89; Н 5,30; Cl 6,10; N 3,61.  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ . Обчислено, %: С 75,99; Н 5,26; Cl 6,06; N 3,59. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 2,19 с (6H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 4,90 с (2H,  $\text{C}^{45}\text{H}_{\text{lm}}$ ), 6,40 с (4H,  $\text{CHPh}_2$ ), 6,76 м (12H), 7,02 м (12H), 7,20 м (12H, Ar), 7,35 т (2H, J 7,6 Гц,  $\text{C}^4\text{H}_{\text{py}}$ ), 7,45 м (8H, Ar), 9,10 д (2H,  $\text{C}^{26}\text{H}_{\text{py}}$ , J 5,2 Гц). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 21,91 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 50,97 ( $\text{CHPh}_2$ ), 124,13, 124,32, 126,12, 126,15, 127,88, 128,23, 129,55, 130,62, 131,00, 135,53, 138,04, 138,30, 141,69 (Ar), 144,04, 144,71 (ipso-C), 151,02 ( $\text{C}^{26}\text{Py}$ ), 152,00 ( $\text{C}^2\text{-Pd}$ ).

**1,3-Бїс(4-метил-2,6-добензгїдрилфєніл)їмїдазол-2-їлідєн-(3-хлорпїрїдїн)паладїй хлорїд (7b)**

Суміш 0,30 г (0,32 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгїдрилфєніл)-їмїдазолїй хлорїду, 0,20 г (1,44 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію і 0,051 г (0,29 ммоль, 0,91 екв.) паладїй хлорїду в 3-хлорпїрїдїні (1,2 мл) перемїшували при 80 °С упродовж 17 год. Розчинник випаровували у вакуумї, залишок розводили 15 мл дихлорметану, фільтрували через шар аеросилу та силїкагєлю, промивали дихлорметаном. Розчин упарювали у вакуумї, залишок розтирали з гексаном

та осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід 0,39 г (100%).  $T_{\text{пл}}$  274 °С. Вихід очищеного продукту 0,31 г (79%). Продукт виділяли у вигляді блідо-жовтого порошку. Знайдено, %: С 73,86; Н 5,00; Cl 8,84; N 3,46.  $C_{74}H_{60}Cl_3N_3Pd$ . Обчислено, %: С 73,82; Н 5,02; Cl 8,83; N3,49. Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 2,19 с (6H,  $CH_3C$ ), 4,92 с (2H,  $C^{4,5}H_{\text{im}}$ ), 6,37 с (4H,  $CHPh_2$ ), 6,67 с (10H, Ar), 7,04 с (10H, Ar), 7,22 с (10H Ar+1H  $C^3Py$ ), 7,45 м (6H, Ar), 7,78 с (1H,  $C^4Py$ ), 9,06 с (1H,  $C^6Py$ ), 9,19 с (1H,  $C^2Py$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 21,92 ( $CH_3C$ ), 50,99 ( $CHPh_2$ ), 124,29, 124,73, 126,22, 127,94, 128,28, 129,55, 130,60, 131,05, 132,56, 135,43, 138,06, 138,47, 141,72, 143,99 (Ar), 144,64 (*ipso-C*), 149,64 ( $C^6Py$ ), 149,98 ( $C^2Py$ ), 151,01 ( $C^2-Pd$ ).

**1,3-Біс-(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазол-2-іліден-(4-N,N-диметиламінопіридин)паладій хлорид (7с)**

Суміш 0,30 г (0,32 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)імідазолій хлориду, 0,203 г (1,47 ммоль, 4,6 екв.) карбонату калію, 0,051 г (0,29 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладію та 0,12 г (0,96 ммоль, 3 екв.) N,N-диметиламінопіридину в 1,7 мл безводного ацетонітрилу перемішували за 80 °С протягом 20 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану, фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад відфільтровували, промивали гексаном. Вихід технічного продукту 0,26 г (67%). Перекристалізували з гексану. Вихід очищеного продукту 0,17 г (44 %).  $T_{\text{пл}}$  293–294° С (розкл.). Знайдено, %: С 75,39; Н 5,45; Cl 5,82; N 4,57.  $C_{76}H_{66}Cl_2N_4Pd$ . Обчислено, %: С 75,27; Н 5,49; Cl 5,85; N 4,62. Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.:

2,19 с (6H,  $CH_3C$ ), 3,01 с (6H,  $CH_3N$ ), 4,90 с (2H,  $C^{4,5}H_{\text{im}}$ ), 6,45 с (7H, Ar+ $CHPh_2$ ), 6,77 (8H), 7,03 м (11H), 7,22 м (21H), 7,50 с (7H), 8,64 с (2H,  $C^{2,6}$ , 4- $Me_2NPy$ ).  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 21,94 ( $CH_3C$ ), 50,94 ( $CHPh_2$ ), 106,43, 123,95, 126,04, 126,10, 127,87, 128,21, 129,62, 130,75, 131,02, 135,73, 138,09, 141,72 (Ar), 144,15, 144,92 (*ipso-C*), 150,83 ( $C^6Py$ ), 153,14 ( $C^2Py$ ), 154,73 ( $C^2-Pd$ ).

**1,3-Біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден-(3-хлорпіридин)паладій хлорид (8а)**

Суміш 0,30 г (0,61 ммоль) 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазолій перхлорату, 0,098 г (0,55 ммоль, 0,91 екв.) паладій хлориду, 0,38 г (2,75 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію в 2,2 мл 3-хлорпіридину нагрівали за 80 °С протягом 16,5 год. Розчинник випаровували у вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану і фільтрували через шар суміші аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин упарювали у вакуумі досуха, розтирали з гексаном. Осад, що утворився, відфільтровували і сушили. Вихід 0,34 г (83%). Перекристалізували з гексану з дихлорметаном. Вихід очищеного продукту 0,21г (51%).  $T_{\text{пл}}$  285 °С. Знайдено, %: С 62,72; Н 5,93; Cl 9,52; N 7,56. Обчислено, %: С 62,78; Н 5,94; Cl 9,50; N 7,51. Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 1,13 с (12H,  $CH_3C$ ), 1,49 с (12H,  $CH_3C$ ), 3,17 с (4H,  $CHC$ ), 7,04–7,50 м (12H, Ar), 8,51 с, 8,59 с (2H, 2,6- $CH_{Py}$ ).  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 23,35, 26,44 ( $CH_3C$ ), 28,85 ( $CHC$ ), 124,15, 124,49, 125,27, 130,44, 132,02, 135,10, 137,57, 146,75 (Ar), 149,45 (6- $C_{Py}$ ), 150,46 (2- $C_{Py}$ ), 153,54 ( $C^2-Pd$ ).

**1,3-Біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліден-(о-фенантролін)паладій хлорид (8b)**

Суміш 0,098 г (0,55 ммоль, 0,91 екв.) паладій хлориду, 0,146 г (0,73 ммоль, 1,2 екв.)

о-фєнантролін-гїдрату, 3 мл безводного ацєтонїтрилу перемїшували при 80 °С протягом 3 год. До дисперсії додавали 0,30 г (0,61 ммоль, 1 екв.) 1,3-бїс(2,6-дїєзопропїлфєнїл)їмїдазолїї перхлорату і 0,380 г (2,75 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калїю і перемїшували при 80 °С протягом 23 год. Розчинник випаровували в вакуумї та залишок розводили 15 мл дїхлормєтану. Отриманий розчин фїльтрували через шар аєросилу та силїкагєлю, промивали дїхлормєтаном. Розчин випаровували у вакуумї, залишок розтирали з гєксаном, розчиняли при нагрїваннї у гєксанї. Осад вїдфїльтровували, промивали гєксаном. Вихїд 0,33г (72%). Перекристалїзовували з сумїші гєксану та дїхлормєтану (1:1). Вихїд очищеного продукту 0,26 г (57%).  $T_{пл}$  203–204 °С. Знайдєно, %: С 62,67; Н 5,96; Cl 9,57; N 7,53. Обчислено, %: С 62,78; Н 5,94; Cl 9,50; N 7,51. Спєктр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 0,75 с, 1,25 с (24Н,  $CH_3C$ ), 2,93 с, 3,08 (4Н, СНС), 7,32–8,81 м (14Н, Ar+phenant), 9,21 с (2Н, 2,9-phenant).  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 23,00, 23,09 ( $CH_3C$ ), 26,73, 26,78 ( $CH_3C$ ), 29,05, 29,35 (СНС), 124,54, 124,71, 125,49, 127,45, 127,56, 127,87, 128,39, 130,46, 130,75, 131,07, 134,11, 140,29, 140,52, 145,18, 145,62, 146,55 (Ar), 147,65, 149,45 (ipso-C, phenant), 152,42 (C2,9 phenant), 156,15 (C<sup>2</sup>-Pd).

#### **4-(2,6-Дїєзопропїлфєнїл)-1,3-дифєнїл-1,2,4-триазол-5-їлїден(3-хлорпїрїдїн)паладїї хлорид (9)**

Сумїш 0,30 г (0,62 ммоль) 4-(2,6-дїєзопропїлфєнїл)-1,3-дифєнїл-1,3,4-триазолїї перхлорату, 0,386 г (2,79 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калїю, 0,099 г (0,56 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладїю та 0,07 мл (0,084 г, 0,74 ммоль, 1,2 екв.) 3-хлорпїрїдїну у 3 мл безводного ацєтонїтрилу перемїшували

при 80 °С протягом 17 год. Розчинник випаровували в вакуумї та залишок розводили 15 мл дїхлормєтану. Дисперсію фїльтрували через шар аєросилу та силїкагєлю, промивали дїхлормєтаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гєксаном. Осад вїдфїльтровували, промивали гєксаном. Вихїд технїчного продукту 0,15 г (36%). Перекристалїзовували з сумїші гєксану та дїхлормєтану і отримували 0,13 г (31%) продукту.  $T_{пл}$  250° С. Знайдєно, %: С 55,36; Н 4,70; Cl 15,86; N 8,26.  $C_{31}H_{31}Cl_3N_4Pd$ . Обчислено, %: С 55,38; Н 4,65; Cl 15,82; N 8,33. Спєктр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 1,63 с, 1,90 с, 2,07 с (12Н,  $CH_3C$ ), 2,51 с (4Н, СНС), 6,90, 6,95 м (3Н), 7,23 м (10Н) (Ar+Py), 8,21 м (5Н, Ar+C<sup>2,6</sup>H<sub>py</sub>).  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 18,93, 19,15 ( $CH_3C$ ), 21,46, 21,53 (СНС), 125,21, 125,58, 127,52, 127,79, 128,03, 128,61, 128,69, 128,97, 129,03, 129,67, 129,94, 130,71, 132,28, 136,44, 136,63, 138,78, 139,23, 139,94, 140,94 (Ar), 174,25 (C<sup>5</sup>-Pd).

#### **1,3-Дїєтилїмїдазолїї бромїд (10)**

Сумїш 0,68 г (10 ммоль; 1 екв.) їмїдазолу і 7,33 мл (7,32 г, 24 ммоль, 2,4 екв.) гєксадєцилбромїду в 3 мл безводного дїоксану перемїшували при 100 °С упродовж 1 год. До розчину додавали 0,821 г (10 ммоль; 1 екв.) ацєтату натрїю і перемїшували при 100 °С протягом 16,5 год. Осад неорганїчних солей вїдфїльтровували. Розчин нагрївали до кипїння і охолоджували до кїмнатної температури. Осад продукту вїдфїльтровували, промивали гєксаном і одержували у виглядї бїлого порошку. Сушили у вакуумї при 50° С. Вихїд 4,47 г (75 %).  $T_{пл}$  65 °С. Знайдєно, %: С 70,40; Н 11,65; Br 13,29; N 4,67.  $C_{35}H_{69}BrN_2$ . Обчислено, %: С 70,32; Н 11,63; Br 13,37; N 4,69. Спєктр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ , м.ч.: 0,71 с (6Н,  $CH_3C$ ), 1,08 м

(52H, CH<sub>2</sub>C), 1,76 с (4H, CH<sub>2</sub>CN), 4,20 с (4H, CH<sub>2</sub>N), 7,49 с (2H, C<sup>4,5</sup>H<sub>im</sub>), 10,07 с (2H, C<sup>2</sup>H<sub>im</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м. ч.: 14,08 (CH<sub>3</sub>C), 22,64 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>C), 26,22 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>C), 29,01 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>C), 29,32 (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>C), 29,40 (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>C), 29,51, 29,60, 29,62, 29,63, 29,66 (C<sup>7-13</sup>H<sub>2</sub>C), 30,32 (CH<sub>2</sub>CCN), 31,87 (CH<sub>2</sub>CN), 49,99 (CH<sub>2</sub>N), 122,41 (C<sup>4,5</sup><sub>im</sub>), 136,48 (C<sup>2</sup>N).

**1,3-Дицетилімідазол-2-іліден(піридин) паладій хлорид (11)**

Суміш 0,30 г (0,50 ммоль) 1,3-дицетилімідазолій броміду **10**, 0,311 г (2,25 ммоль, 4,5 екв.) карбонату калію і 0,082 г (0,46 ммоль, 0,91 екв.) хлориду паладію в 3,5 мл безводного піридину нагрівали при 80 °С протягом 23 год. Розчинник випаровували в вакуумі та залишок розводили 15 мл дихлорметану і фільтрували через шар аеросилу та силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували у вакуумі, залишок розчиняли при нагріванні в гексані та охолоджували до кімнатної температури. Осад (0,12 г) відфільтровували, промивали холодним гексаном і одержували у вигляді жовтого порошку. Додатково з маточного розчину виділяли ще 0,10 г продукту. Вихід 0,22 г (57 %). T<sub>пл</sub> 71–72 °С. Знайдено, %: С 62,09; Н 9,48; Cl 9,14; N 5,52. C<sub>40</sub>H<sub>73</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd. Обчислено, %: С 62,12; Н 9,51; Cl 9,17; N 5,43. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ, м.ч.: 0,86 с (6H, CH<sub>3</sub>C), 1,23 м (48H, CH<sub>2</sub>C), 1,40 с (4H, CH<sub>2</sub>CCN), 2,05 с (4H, CH<sub>2</sub>CN), 4,48 с (4H, CH<sub>2</sub>N), 6,89 с (2H, C<sup>4,5</sup>H<sub>im</sub>), 7,31 (2H, C<sup>3,5</sup>Py), 7,73 (1H, C<sup>4</sup>Py), 9,01 с (2H, C<sup>2,6</sup>Py). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.ч.: 14,24 (CH<sub>3</sub>C), 22,80 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>C), 26,86 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>C), 29,36 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>C), 29,47 (C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>C), 29,63 (C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>C), 29,76, 29,80 (C<sup>7-13</sup>H<sub>2</sub>C), 30,25, 30,47, 30,69 (CH<sub>2</sub>CCN), 32,03 (CH<sub>2</sub>CN), 52,12, 52,29, 52,42 (CH<sub>2</sub>N), 121,54, 121,61, 121,65 (C<sup>4,5</sup><sub>im</sub>), 124,52 (C<sup>3,5</sup>Py), 137,86,

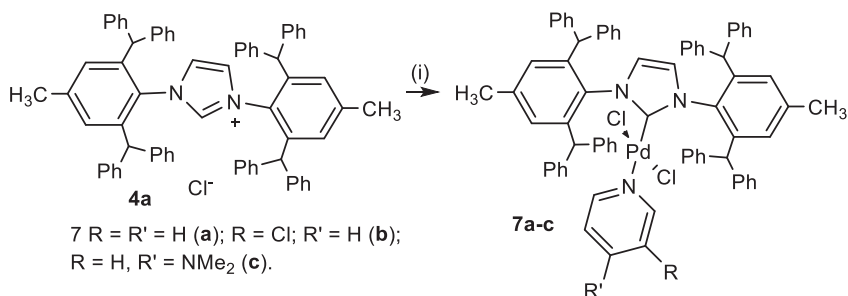
137,96, 138,06 (C<sup>4</sup>Py), 146,50, 147,19 (C<sup>2</sup>Pd), 151,33, 152,08, 152,69 (C<sup>2,6</sup>Py).

**1,3-Біс(4-метил-2,6-дибензгідрилфеніл)імідазол-2-іліденнікель хлорид (12).**

Суміш 0,90 г (0,95 ммоль) 1,3-біс(4-метил-2,6-дибензгідрил)імідазолій хлориду, 0,592 г (4,28 ммоль; 4,5 екв.) карбонату калію та 0,111 г (0,86 ммоль; 0,91 екв.) нікель хлориду у 10 мл безводного піридину перемішували при 80 °С упродовж 24 год. Піридин відганяли у вакуумі. Суміш розводили 30 мл дихлорметану. Дисперсію фільтрували через шар аеросилу і силікагелю, промивали дихлорметаном. Розчин випаровували, залишок розтирали з гексаном. Осад (0,56 г) відфільтровували, промивали гексаном. Із маточного розчину виділяли ще 0,2 г комплексу. Загальний вихід 0,76 г (71 %). Перекристалізовували з гексану. T<sub>пл</sub> 187 °С (розкл.) Продукт виділяли як світло-жовтий порошок. Знайдено, %: С 79,62; Н 5,40; Cl 6,70; N 2,65. C<sub>69</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni. Обчислено, %: С 79,47; Н 5,41; Cl 6,80; N 2,69. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ, м.ч.: 2,05 с, 2,20 (6H, CH<sub>3</sub>C), 5,60 с (2H, C<sup>4,5</sup>H<sub>im</sub>), 6,43 с, 6,66 с (4H, CHPh<sub>2</sub>), 6,86–7,36 м (44H, Ar). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.ч.: 21,16, 21,75 (CH<sub>3</sub>C), 51,95, 52,51 (CHPh<sub>2</sub>), 126,07, 126,40, 126,72, 126,84, 126,96, 128,19, 128,34, 128,42, 128,48, 128,61, 129,18, 129,42, 129,52, 129,67, 129,93 (Ar), 139,71, 141,99, 142,89, 143,54, 143,92, 143,99 (ipso-C), 159,86 (C<sup>2</sup>-Ni).

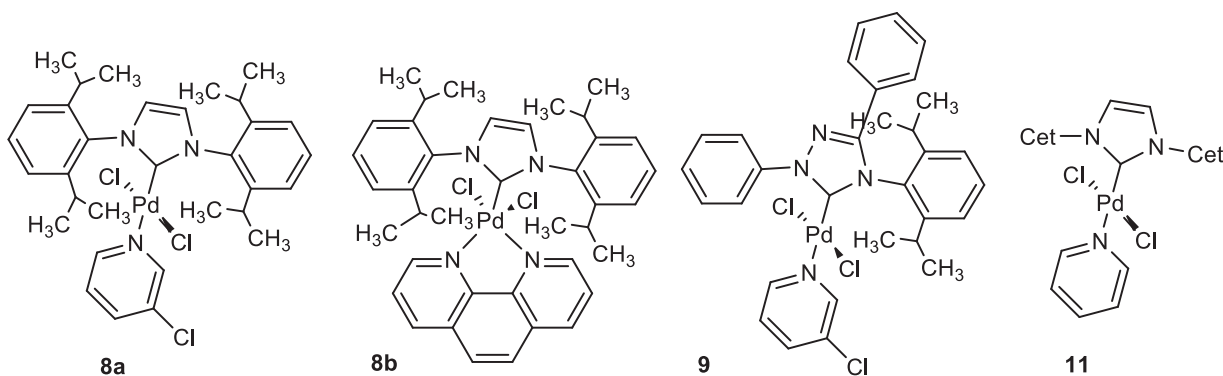
Синтез комплексів **7a-c** IPr\*PdCl<sub>2</sub>L' здійснювали за відомою схемою отримання РЕППСИ-комплексів [16]: реакцією відповідних імідазолієвих солей з паладій хлоридом у піридинах за присутності карбонату калію (схема 2).

Реагент: (i) PdCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, відповідний піридин (розчинник – піридин або CH<sub>3</sub>CN).

Схема 2. Синтез PEPPSI-комплексів паладію **7a-c**

За аналогічною схемою отримано комплекси **8a,b** (IPrPdCl<sub>2</sub>L'), **9** (LPdCl<sub>2</sub>L'), для яких вихідними сполуками були 1,3-біс-(2,6-дізопропілфеніл)імідазолій перхлорат (IPrHCl) [23, 24] та 1,3-дифеніл-4-(2,6-дізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорат (L'HCl) [25] (схема 3). В комплексі **8b** замість піри-

динів використовували *o*-(1,10)-фенантроліновий ліганд. Сполуку **7b** вперше синтезовано в роботі [15], **8b** – у роботі [16]. Виходи комплексів зафіксовано від високих (67–100 %, сполуки **7a-c**, **8a,b**) до помірних (36 %, сполука **9**).

Схема 3. PEPPSI-комплекси паладію **8a,b, 9, 11**

З метою порівняння властивостей стерично екранованих комплексів **7a-c**, **8a,b** зі стерично відкритими, але такими, що мають довгі аліфатичні замісники, синтезовано PEPPSI-комплекс **11** LPdCl<sub>2</sub>L', що містить імідазол-2-ілідєн із цетильними замісниками L при атомі азоту та піридино-вий ліганд L'. Синтез вихідної солі **10** проводили при нагріванні імідазолу з цетил

бромідом (гексадецил бромідом) у діоксані за присутності натрій ацетату. Виходи сполук **10,11** – 75 і 56 % відповідно.

Склад і структуру отриманих сполук доведено методами елементного аналізу, спектрів <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C ЯМР.

У спектрах <sup>1</sup>H ЯМР сполук **7a-c** характерними є сигнали протонів метильних груп CH<sub>3</sub>C (δ 2,19 м. ч.), для сполуки **7c**

сигнал протонів  $\text{CH}_3\text{N}$  ( $\delta$  3,01 м. ч.), протонів  $\text{CH}$  бензгідрильної групи ( $\delta$  6,37–6,45 м. ч.), протонів  $\text{C}^{4,5}\text{N}$  імідазольного ядра ( $\delta$  4,90–4,92 м. ч.),  $\text{C}^{2,6}\text{N}$  протонів піридинового циклу ( $\delta$  8,64–9,19 м. ч.), причому в спектрі **7b** сигнали  $\text{C}^2\text{N}$  і  $\text{C}^6\text{N}$  спостерігають різні ( $\delta$  9,06 і 9,19 м. ч. відповідно). В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполук **7a-c** специфічними є сигнали атомів вуглецю груп  $\text{CH}_3\text{C}$  ( $\delta$  21,91–21,94 м. ч.), бензгідрильних атомів  $\text{CHPh}_2$  ( $\delta$  50,94–50,99 м. ч.), карбенового атома вуглецю ( $\delta$  151,0–154,7 м. ч.). Резонанс метильних протонів групи  $\text{CH}_3\text{N}$  сполуки **7c** проявляється при  $\delta$  39,35 м. ч.

У спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сполук **8a,b** відзначають сигнали протонів двох нееквівалентних груп  $\text{CH}_3\text{C}$  ізопропільних фрагментів ( $\delta$  0,75–1,13 м. ч. і 1,25–1,49 м. ч.), причому особливо сильнопольні сигнали спостерігають для сполуки **8b**, яка містить екрануючий о-фенантроліновий ліганд. Сигнали  $\text{CHC}$  ізопропільних груп знайдено при  $\delta$  2,93–3,17 м. ч. також для сполуки **8b** зміщені в сильне поле. Резонанси протонів  $\text{C}^{2,6}\text{N}$ -протонів піридинового ліганду сполуки **8a** спостерігають при  $\delta$  8,51 і 8,59 м. ч. Для фенантролінового ліганду слабопольний сигнал суміжних із атомом азоту протонів  $\text{C}^{2,9}\text{N}$  знайдено при  $\delta$  8,59–9,21 м. ч. Їхня нееквівалентність, імовірно, пов'язана з різним стеричним оточенням у молекулі сполуки. У спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполук **8a,b** характерними є сигнали атомів вуглецю груп  $\text{CH}_3\text{C}$  в областях  $\delta$  23,0–23,3 і 26,4–26,8 м. ч., груп  $\text{CHC}$  при  $\delta$  28,9–29,4 м. ч., атомів вуглецю 2 і 6 піридинового циклу сполуки **8a** ( $\delta$  149,45 і 150,46 відповідно), атомів вуглецю 2 і 9 фенантролінового циклу сполуки **8b** ( $\delta$  152,4 м. ч.), карбенового атома вуглецю при  $\delta$  153,5 і 156,2 м. ч. відповідно.

У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **9** знайдено сигнали протонів метильних груп  $\text{CH}_3\text{C}$  ізопропільних фрагментів в області 1,63–2,07 м. ч., протонів  $\text{CHC}$  2,51 м. ч., протонів  $\text{C}^{2,6}\text{N}$  піридинового циклу (9,21 м. ч.). У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР сполуки **9** специфічними є сигнали атомів вуглецю груп  $\text{CH}_3\text{C}$  при 18,93 і 19,15 м. ч. і  $\text{CHC}$  при 21,46, 21,53 м. ч., карбенових атомів вуглецю при 174,25 м. ч.  $\text{C}^5\text{-Pd}$ . Зі збільшення хімічного зсуву останнього по відношенню до  $\text{C}^2\text{N}$  імідазол-2-іліденових комплексів **7a-c**, **8a**, **b** можна зробити висновок про суттєве зниження впливу лігандів (в основному карбенового) на атом металу в комплексі **9**.

Структуру солі **10** можна підтвердити методами  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах сполук знайдено типовий сигнал протона  $\text{C}^2\text{N}$  при  $\delta$  10,1 м. ч., сигнали аліфатичного фрагменту спостерігають в області 0,71 м. ч. ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1,08 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{C}$ ), 1,76 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 4,20 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{N}$ ). Резонанс імідазольних  $\text{C}^{4,5}\text{N}$  протонів сполуки **10** спостерігають при 7,49 м. ч. У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР-сполуки **10** спостерігають сигнали атомів вуглецю  $\text{C}^2$  при 136,5 м. ч.,  $\text{C}^{4,5}$ -атомів імідазольного кільця – при 122,41 м. ч., резонанси аліфатичних фрагментів 14,08 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 22,64 ( $\text{C}^2\text{H}_2\text{C}$ ), 26,22 ( $\text{C}^3\text{H}_2\text{C}$ ), 29,01 – 29,66 (інші  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 31,87 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 49,99 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{N}$ ).

У спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР-комплексу **11** знайдено типові сигнали протонів імідазольного ядра при  $\delta$  6,89 м. ч. ( $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), піридинового ліганду при  $\delta$  7,31 м. ч. ( $\text{C}^{3,5}\text{Py}$ ), 7,73 м. ч. ( $\text{C}^4\text{Py}$ ), 9,01 м. ч. ( $\text{C}^{2,6}\text{Py}$ ), резонанси атомів вуглецю аліфатичних замісників при  $\delta$  0,86 м. ч. ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1,23 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{C}$ ), 1,40 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{CCN}$ ), 2,05 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 4,48 м. ч. ( $\text{CH}_2\text{N}$ ). У спектрі  $^{13}\text{C}$  ЯМР спо-

луки **11** виявлено сигнали атомів вуглецю імідазольного ядра при  $\delta$  121,54, 121,61, 121,65 м. ч. ( $C^{4,5}_{im}$ ), 147,19 м. ч. ( $C^2Pd$ ), сигнали аліфатичних замісників при  $\delta$  14,24 ( $CH_3C$ ), 22,80 ( $C^2H_2C$ ), 26,86 ( $C^3H_2C$ ), 29,36 ( $C^4H_2C$ ), 29,47 ( $C^5H_2C$ ), 29,63 ( $C^6H_2C$ ), 29,76, 29,80 ( $C^{7-13}H_2C$ ), 30,25, 30,47, 30,69 ( $CH_2CCN$ ), 32,03 ( $CH_2CN$ ), 52,12, 52,29, 52,42 м. ч. ( $CH_2N$ ). Присутність потрійних сигналів для атомів  $C^{4,5}_{im}$  і  $CH_2N$  може бути пов'язана з наявністю в сполуці конформерів.

### Каталітична ефективність комплексів 7a-c, 8a,b, 9, 11 у реакції гідродегалогенування галоаренів

Основні результати вимірювання конверсії органічного хлору у реакції *n*-дихлорбензену з *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С наведено в табл. 1. Вони показують, що найефективнішими катализаторами реакції є комплекси зі стерично екрануючими 1,3-біс-(2,6-добензгідріл-4-метилфеніл)імідазол-2-іліденовими лігандами **7a,b** (кількісні конверсії досягають із 0,013 моль% катализатора).

Таблиця 1

Каталітична ефективність комплексів 7a-c, 8a,b, 9, 11 у реакції гідродегалогенування гексахлорбензену *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С

Катализатор	Кількість, моль%	Конверсія органічного хлору, %
<b>7a</b>	0,013	100
<b>7b</b>	0,026	100
<b>7c</b>	0,026	22
<b>8a</b>	0,013	90
<b>8a</b>	0,026	100
<b>8b</b>	0,052	87
<b>8b</b>	0,078	100
<b>9</b>	0,130	13
<b>11</b>	1,50	100

Але сполука з 4-диметиламінопіридиновим лігандом **7c** має суттєво меншу ефективність (22% конверсії з вдвічі більшою кількістю катализатора). Комплекси з 1,3-біс-(2,6-діізопропілфеніл)імідазол-2-іліденовим лігандом **8a,b** наближаються за ефективністю до сполук **7a,b** (для **8a** кількісна конверсія досягається з 0,026 моль%). Фенантроліновмісний комплекс **8b** має меншу ефективність (кількісна конверсія

з 0,078 моль % катализатора), ніж комплекс **8a**. Комплекс **9** – значно менш ефективний (навіть з 0,13 моль% катализатора досягають 13 % конверсії). Сполука **11** добре каталізує реакцію тільки за кількості катализатора до 1,5 моль% (кількісна конверсія).

Особливо важливими є результати випробувань каталізу гідродегалогенування на прикладі типового стійкого органічного забруднювача (СОЗ) – гексахлорбензену

(ГХБ) (табл. 2). Всі відомі в літературі реакції з олігохлорзаміщеними СОЗ перебігають набагато повільніше, ніж з простішими хлораренами (див., наприклад, роботу [10], де в реакції з декахлорбіфенілом досягають ТОН всього 1000).

У реакції ГХБ при каталізі комплексом **7a** кількісна конверсія органічного хлору відбувається з 0,04 моль% каталізатора тільки в присутності поліетиленгліколю-2000, який виявився гарним сокаталізатором

процесу, 48 % конверсію спостерігають з 0,018 моль%. За відсутності останнього необхідно вже 0,11 моль% **7a**, 43% конверсії вже досягають із 0,033 моль% каталізатора.

Комплекс **8a** виявився менш ефективним у звичайних умовах (за відсутності ПЕГ). Нікельвмісна сполука **12**, яку отримано аналогічно PEPPSI-комплексам, не містить піридинових лігандів та виявляє низьку каталітичну ефективність в реакції з ГХБ.

Таблиця 2

Каталітична ефективність комплексів **7a**, **8a** в реакції гідродегалогенування гексахлорбензену трет-бутоксидом калію в ізопропанолі за 80 °С

Каталізатор	Кількість, моль%	Конверсія органічного хлору, %
<b>7a</b>	0,033	43
<b>7a</b>	0,110	100
<b>7a</b> <sup>1</sup>	0,018	48
<b>7a</b> <sup>1</sup>	0,036	96
<b>7a</b> <sup>1</sup>	0,040	100
<b>8a</b>	0,033	30
<b>8a</b>	0,062	54
<b>8a</b>	0,120	90
<b>8a</b>	0,160	100

Примітка: <sup>1</sup> Реакція за присутності ПЕГ-2000 (50 % від маси ГХБ)

Таким чином, нами виявлено високоефективний каталіз практично всіх PEPPSI-карбенових комплексів паладію рядів **7**, **8** у реакції гідродегалогенування галоаренів. Сполуки **7a,b**, **8a** є найкращими PEPPSI-каталізаторами реакції, перспективними для промислового знешкодження стійких органічних забруднювачів (гексахлорбензену, ДДТ, діоксинів, поліхлорбіфенілів тощо).

**ВИСНОВКИ.** Здійснено синтез нових карбенових PEPPSI-комплексів паладію

на основі стерично екранованих імідазол-2-іліденів **7a-c**, **8a,b**, триарилзаміщеного 1,2,4-триазол-5-ілідену **9**, довголанцюгового імідазол-2-іліденового комплексу **11**. Виявлено високу каталітичну ефективність стерично екранованих комплексів **7a,b**, **8a,b** у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену та гексахлорбензену та сокаталітичний ефект поліетиленгліколю-2000.



Роботу виконано в рамках програми НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (грант 22-21).

## CATALYSIS OF HYDRODEHALOGENATION REACTION OF HALOARENES BY CARBENE PEPPSI-PALLADIUM COMPLEXES

V.Sh. Saberov<sup>1</sup>, A.S. Avksentiev<sup>1</sup>,  
G.F. Rayenko<sup>2</sup>, A.B. Ryabitsky<sup>3</sup>,  
V.I. Yenyu<sup>1</sup>, M.M. Nechitaylov<sup>2</sup>,  
M.I. Korotkikh<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine;  
Murmanska, 5, Kyiv 02660, Ukraine

<sup>2</sup>The L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine;  
Kharkiv road, 50, Kyiv 02160, Ukraine

<sup>3</sup>Life Chemicals Inc., Ukraine;  
Murmanska, 5, Kyiv 02660, Ukraine

The synthesis of a number of carbene PEPPSI-complexes of palladium with various pyridine and carbene ligands was carried out by reactions of 1,3-bis-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imidazolium chloride  $\text{IPr}^*\text{HCl}$  [compounds **7a-c**  $\text{IPr}^*\text{PdCl}_2\text{L}'$ ,  $\text{L}' = \text{pyridine}$  (**a**), 3-chloropyridine (**b**), 4-dimethylaminopyridine (**c**)], 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium perchlorate  $\text{IPrHClO}_4$  [compounds **8a,b**  $\text{IPrPdCl}_2\text{L}'$ ,  $\text{L}' = 3\text{-chloropyridine}$  (**a**), *o*-phenanthroline (**b**)], 1,3-diphenyl-4-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,4-triazolium perchlorate  $\text{LHClO}_4$  (complex **9**  $\text{LPdCl}_2\text{L}'$ ,  $\text{L}' = 3\text{-chloropyridine}$ ) and 1,3-dicetylimidazolium bromide  $\text{LHBr}$  (complex **11**  $\text{LPdCl}_2\text{L}'$ ,  $\text{L}' = \text{pyridine}$ ) with palladium chloride in pyridines (pyridine,

3-chloropyridine), or acetonitrile in the presence of potassium carbonate. Yields of compounds – from high (67–100%) to moderate (36 %). The structure of the compounds was confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Chemical shifts of carbene atoms in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of complexes **7a-c**, **8a**, **b**, **11** are in the region  $\delta$  151.0–156.2 ppm, for complex **9** – at  $\delta$  174.4 ppm. A high catalytic effect of sterically shielded complexes **7a**, **b**, **8a**, **b** in the hydrodehalogenation reaction of *p*-dichlorobenzene and hexachlorobenzene under the action of potassium *tert*-butoxide in isopropanol was established. 1,3-Bis-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-imidazol-2-ylidene complexes **7a**, **b** (quantitative conversions with *p*-dichlorobenzene are achieved with 0.013 mol% of catalyst) show the highest efficiency, but the compound with 4-dimethylaminopyridine ligand **7c** has significantly lower efficiency (22% conversion under these conditions). Complexes with 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene ligand **8a**, **b** are close in efficiency to compounds **7a**, **b** (for **7a** quantitative conversion is achieved with 0.026 mol% of catalyst). Phenanthroline-containing complex **8b** is less effective than complex **8a** (87% conversion with 0.052 mol% of catalyst). Complex **9** is much less effective (even with 0.13 mol% of catalyst 13% conversion is achieved). Compound **11** catalyzes the reaction well only when the amount of catalyst is up to 1.5 mol% (100% conversion). Thus, compounds **7a**, **b**, **8a** are the best PEPPSI-catalysts for hydrodehalogenation of haloarenes promising for industrial decontamination of persistent organic pollutants (hexachlorobenzene, DDT, dioxins and polychlorinated biphenyls, etc.).

**Keywords:** Carbene complexes, PEPPSI, catalysis, haloarene hydrodehalogenation.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Короткіх М. І., Швайка О. П. Карбеновий та карбенокомплексний каталіз органічних реакцій. Донецьк: ДонНУ, 2013. 372 с.
2. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
3. Cetinkaya B. Reduction Reactions with NHC-bearing Complexes. RSC catalysis. Chapt. 13, 2011. pp. 366–398.
4. Саберов В. Ш. Синтез карбеновых комплексов переходных металлов азольного ряда и их каталитические свойства в реакциях восстановления органических соединений: дис. канд. хим. наук. Киев, 2016. 165 с.
5. Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E., Mahon M. F., Whittlesey M. K. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. *Chem. Commun.*, 2010. **46**. pp. 5151–5153.
6. Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic carbon-fluorine bond activation with mono-coordinated nickel-carbene complexes: reduction of fluoroarenes. *Adv. Synth. Catal.*, 2003. **345**. pp. 341–343.
7. Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system. *Organometallics*, 2001. **20**. pp. 3607–3612.
8. Navarro O., Marion N., Oonishi Y., Kelly R. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system *J. Org. Chem.* 2006. **71**: 685–692.
9. Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-coupling and dehalogenation reactions catalyzed by (n-heterocyclic carbene) Pd(allyl)Cl complexes. *J. Org. Chem.*, 2004. **69**. pp. 3173–3180.
10. Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Commun.*, 2009. **38**. pp. 5752–5753.
11. Саберов В. Ш., Короткіх М. І., Глиняна Н. В., Кисельов А. В., Пехтерева Т. М., Раєнко Г. Ф., Попов А. Ф., Швайка О. П. Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлорбензену карбеновими комплексами паладію. *Доп. НАН України*, 2013. **2**. С. 112–117.
12. Saberov V. Sh., Evans D. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes. *Dalton Trans.*, 2014. **43** (43). pp. 18117–18122.
13. Glinyanaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination. *Dalton Trans.*, 2014. **43** (43). pp. 16227–16237.
14. Berthon-Gelloz G., Siegler M.A., Spek A. L., Tinant B., Reek J. N.H., Markó I. E. IPr\*: A novel highly hindered n-heterocyclic carbene: synthesis, structure and complexes. *Dalton Trans.*, 2010. **39**. pp. 1444–1446.

15. Chartoire A., Frogneux X., Boreux A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. Pd(IPr\*) (3-chloropyridinyl)Cl<sub>2</sub>]: a novel and efficient PEPPSI precatalyst. *Organometallics*, 2012. **31**. pp. 6947–6951.
16. Organ M. G., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Valente C. A User-friendly, all-purpose pd–nhc (NHC=N-heterocyclic carbene) precatalyst for the Negishi reaction: a step towards a universal crosscoupling catalyst. *Chem. Eur. J.* 2006, **12**. pp. 4749–4755.
17. O'Brien C. J., Kantchev E. A. B., Valente C., Hadei N., Chass G. A., Lough A., Hopkinson A. C., Organ M. G. Easily prepared air- and moisture-stable pd–nhc (nhc=n-heterocyclic carbene) complexes: a reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *Chem. Eur. J.* 2006. **12**. pp. 4743–4748.
18. Organ M. G., Abdel-Hadi M., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Sayah M., Valente C. Pd-catalyzed aryl amination mediated by well defined, N-heterocyclic carbene (nhc)–pd precatalysts, PEPPSI. *Chem. Eur. J.* 2008. **14**. pp. 2443–2452.
19. Organ M. G., Çalimsiz S., Sayah M., Hoi K. H., Lough A. J. Pd-PEPPSI-IPent: An active, sterically demanding cross-coupling catalyst and its application in the synthesis of tetra-orthosubstituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. **48**. pp. 2383–2387.
20. Çalimsiz S., Sayah M., Mallik D., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent: low-temperature Negishi cross-coupling for the preparation of highly functionalized, tetra-ortho-substituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010. **49**. pp. 2014–2017.
21. Hoi K. H., Çalimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with Pd–NHC complexes: rate and computational studies on the effects of the oxidative addition partner. *Chem. Eur. J.*, 2011. **17**. pp. 3086–3090.
22. Hoi K. H., Calimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with PdNHC complexes: rate and computational studies involving substituted aniline substrates. *Chem. Eur. J.*, 2012. **18**. pp.145–151.
23. Arduengo A. J., III, Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H. A., Goerlich J. R., Marshall W. J., Unverzagt M. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron.*, 1999. **55**. pp. 14523–14534.
24. Jafarpour L., Stevens E. D., Nolan S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene : 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) : thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.*, 2000. **606**. pp. 49–54.
25. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically shielded stable carbenes and biscarbenes of the 1,2,4-triazole series. a new method for the preparation of 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes. *Chemistry Select.*, 2018. **3**. pp. 5244–5248.

## REFERENCES

1. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Carbene and metal carbene catalysis of organic reactions. Donetsk, DonNU, 2013. 372 p.
2. Korotkikh N.I., Shvaika O.P. Organic re-

- actions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
- Cetinkaya B. Reduction Reactions with NHC-bearing Complexes. RSC catalysis. Chapt. 13, 2011. P. 366–398.
  - Saberov V.Sh. Synthesis of carbene complexes of transition metals of the azole series and their catalytic properties in the reactions of reduction of organic compounds. Dissert. PhD, Kyiv. 2016. 165 p.
  - Davies C. J. E., Page M. J., Ellul C. E., Mahon M. F., Whittlesey M. K. Ni(I) and Ni(II) ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes: C–H activation, indole elimination and catalytic hydrodehalogenation. *Chem. Commun.* 2010. **46**: 5151–5153.
  - Kuhl S., Schneider R., Fort Y. Catalytic carbon-fluorine bond activation with mono-coordinated nickel-carbene complexes: reduction of fluoroarenes. *Adv. Synth. Catal.* 2003. **345**: 341–343.
  - Viciu M. S., Grasa G. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system. *Organometallics*. 2001. **20**: 3607–3612.
  - Navarro O., Marion N., Oonishi Y., Kelly R. A., Nolan S. P. Catalytic dehalogenation of aryl halides mediated by a palladium/imidazolium salt system *J. Org. Chem.* 2006. **71**: 685–692.
  - Navarro O., Kaur H., Mahjoor P., Nolan S. P. Cross-coupling and dehalogenation reactions catalyzed by (N-heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl complexes. *J. Org. Chem.* 2004. **69**: 3173–3180.
  - Akzinnay S., Bisaro F., Cazin C. S. J. Highly efficient catalytic hydrodehalogenation of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Commun.* 2009. **38**: 5752–5753.
  - Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Glinyaynaya N. V., Kiselyov A.V., Pekhtereva T. M., Rayenko G.F., Popov A. F., Shvaika O. P. Catalysis of reductive dechlorination of p-dichlorobenzene by palladium carbene complexes. Reports of Ukrainian Academy of Sciences. 2013. **2**: 112–117.
  - Saberov V. Sh., Evans D. A., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes. *Dalton Trans.* 2014. **43** (43): 18117 – 18122.
  - Glinyaynaya N. V., Saberov V. Sh., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Butorac R. R., Evans D. A., Pekhtereva T. M., Popov A. F., Shvaika O. P. Syntheses of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination. *Dalton Trans.* 2014. **43** (43): 16227–16237.
  - Berthon-Gelloz G., Siegler M.A., Spek A. L., Tinant B., Reek J. N.H., Markó I. E. IPr<sup>\*</sup>: A novel highly hindered N-heterocyclic carbene: synthesis, structure and complexes. *Dalton Trans.* 2010. **39**:1444–1446.
  - Chartoire A., Frogneux X., Boreux A., Slawin A.M.Z., Nolan S.P. Pd(IPr<sup>\*</sup>)(3-chloropyridinyl)Cl<sub>2</sub>]: a novel and efficient PEPPSI precatalyst. *Organometallics*. 2012. **31**: 6947–6951.
  - Organ M. G., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Valente C. A User-friendly, all-purpose Pd–NHC (NHC=N-heterocyclic carbene)

- precatalyst for the Negishi reaction: a step towards a universal crosscoupling catalyst. *Chem. Eur. J.* 2006. 12: 4749–4755.
17. O'Brien C. J., Kantchev E. A. B., Valente C., Hadei N., Chass G. A., Lough A., Hopkinson A. C., Organ M. G. Easily prepared air- and moisture-stable Pd–NHC (NHC=N-heterocyclic carbene) complexes: a reliable, user-friendly, highly active palladium precatalyst for the Suzuki–Miyaura reaction. *Chem. Eur. J.* 2006. 12: 4743–4748.
  18. Organ M. G., Abdel-Hadi M., Avola S., Dubovyk I., Hadei N., Kantchev E. A. B., O'Brien C. J., Sayah M., Valente C. Pd-catalyzed aryl amination mediated by well defined, N-heterocyclic carbene (NHC)–Pd precatalysts, PEPPSI. *Chem. Eur. J.* 2008. 14: 2443–2452.
  19. Organ M. G., Çalimsiz S., Sayah M., Hoi K. H., Lough A. J. Pd-PEPPSI-IPent: an active, sterically demanding cross-coupling catalyst and its application in the synthesis of tetra-orthosubstituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. 48: 2383–2387.
  20. Çalimsiz S., Sayah M., Mallik D., Organ M. G. Pd-PEPPSI-IPent: low-temperature Negishi cross-coupling for the preparation of highly functionalized, tetra-ortho-substituted biaryls. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. 49: 2014–2017.
  21. Hoi K. H., Çalimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with Pd–NHC complexes: rate and computational studies on the effects of the oxidative addition partner. *Chem. Eur. J.* 2011. 17: 3086–3090.
  22. Hoi K. H., Calimsiz S., Froese R. D. J., Hopkinson A. C., Organ M. G. Amination with PdNHC complexes: rate and computational studies involving substituted aniline substrates. *Chem. Eur. J.* 2012. 18: 145–151.
  23. Arduengo A. J., III, Krafczyk R., Schmutzler R., Craig H. A., Goerlich J. R., Marshall W. J., Unverzagt M. Imidazolylidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines. *Tetrahedron.* 1999. 55: 14523–14534.
  24. Jafarpour L., Stevens E. D., Nolan S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) : thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.* 2000. 606: 49–54.
  25. Glinyanaya N. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Williams O., Jones R. A., Lynch V. M., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Derevenets M. A., Ryabitsky A. B., Esarte Palomero O., Shvaika O.P. Sterically shielded stable carbenes and biscarbenes of the 1,2,4-triazole series. a new method for the preparation of 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes. *Chemistry Select.* 2018. 3: 5244–5248.

Стаття надійшла 16.01.2022.