

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. В. Кисельов
Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Донецьк

УДК 547.78+547.79

НІКЕЛІВІ КОМПЛЕКСИ КАРБЕНІВ АЗОЛЬНОГО РЯДУ

В органічній хімії гетероароматичні карбени азольного ряду привертають увагу в зв'язку з поєднанням високої нуклеофільної реакційної здатності й термодинамічної стійкості [1-3]. Ці властивості роблять їх перспективними в органічному синтезі й каталізі [4], насамперед для одержання комплексних сполук металів.

Введення карбенових лігандів до складу комплексів металів виявилось настільки ефективним, що карбено-нікелєві комплекси є на сьогодні кращими каталітичними системами в гомогенному каталізі органічних реакцій, ніж традиційні фосфіно-нікелєві (II) каталізатори (зокрема за їхньою розчинністю та високою стабільністю при зберіганні), а в ряді випадків кращими ніж паладієві каталізатори. Нікель-карбенові комплекси застосовуються для каталізу таких реакцій, як арилювання амінів галогеноаренами [5,6] і арилтозилатами [7], когуляції Кумади-Корю [8, 9], Сузукі [10, 11], Соногашири [11], полімеризації олефінів [12], дегідрування комплексу борану й аміаку [13].

Найдоступнішим способом одержання металокарбенових комплексів є реакція депротонування *in situ* відповідних *мезо*-незаміщених солей у присутності солей металів або органометалічних сполук. Як депротонуючі агенти використовують гідриди, ацетати, алкоксиди металів і органічні основи. Депротонуючий агент може входити також до складу органометалічної сполуки ML_nX . Цей підхід до одержання комплексів відомий з 1968 року [14] і застосовується для широкого ряду катіонних гетероциклічних сполук, яким характерні СН-кислотні властивості (зокрема, азолієвих солей).

З 1991 року, з розвитком хімії стабільних карбенів, стали застосовувати реакцію солей металів безпосередньо з карбенами.

Прості карбенові комплекси нікелю. Наведені вище обидва підходи використані в роботі [15]. Нікелєві (II) комплекси N-гетероциклічних карбенів **3** – одержували шляхом заміщення трифенілфосфіну в $Ni(PPh_3)_2X_2$ ($X = Cl, Br$) вільним карбеном **1** або *in situ* депротонуванням відповідних азолієвих солей **2** під дією $Ni(OAc)_2$, як металовмісного основного реагенту (схема 1).

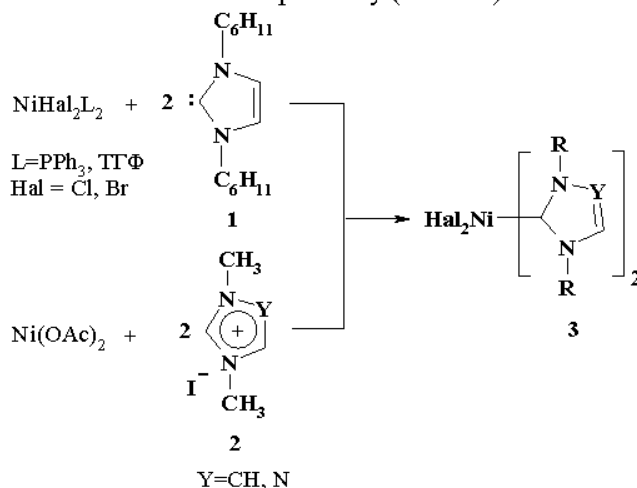
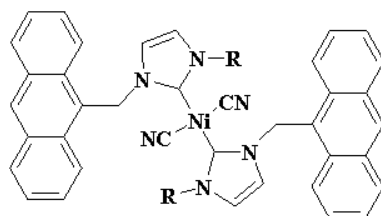


Схема 1

Заміна фосфінових лігандів карбеновими відбувається досить легко при кімнатній температурі. У випадку використання ацетату нікелю (II) депротонування відповідних азолієвих солей **2** проводили

нетрадиційним способом – за допомогою ультразвуку при нагріванні. Хімічні зсуви карбенового атома карбону в спектрах ^{13}C ЯМР комплексів **3** знаходяться в області δ 170-187 м.ч.

Цікаво також відзначити, що 9-антраценілметил-3-октилімідазол-2-іліденові комплекси нікелю **4**, що утворюються при депротонуванні відповідних солей у суміші ацетонітрилу й ТГФ, містять два ціанідних йони, що раніше на подібних об'єктах в приблизно таких умовах не спостерігалось. Очевидно, це зумовлено розщепленням ацетонітрилу, що перебуває в надлишку, з утворенням ціанід-йону при каталізі карбеном.



4

Сигнал карбеноїдного карбону в спектрі ЯМР ^{13}C комплексу спостерігається в області 170-172 м.ч. [16].

В роботі [17] запропоновано новий спосіб одержання нікелевих комплексів ряду бензімідазолу **6,7**, виходячи з доступних неорганічних сполук (NiI_2 , NiCl_2) реакцією з 1,3-диметил-2-ціанометил-2H-бензімідазоліном **5** (схема 2).

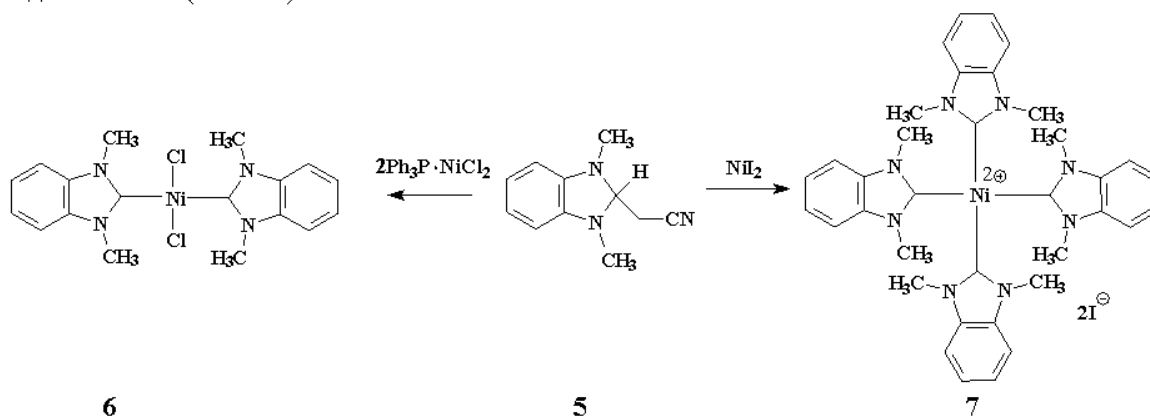


Схема 2

На відміну від способу одержання бромідних комплексів, аналогічних **6**, виходячи з відповідних бензімідазолій бромідів і ацетату нікелю, описаного в роботі [18], спосіб із застосуванням ціанометильних похідних потребує в 6 разів менше часу й істотно нижчих температур.

При кип'ятінні в ацетонітрилі азоліну **5** з NiI_2 вперше отримано тетракарбеновий комплекс **7** ($C^2 \delta$ 179 м.ч.). Такий тип комплексних сполук нікелю дотепер не виділявся. В результаті взаємодії азоліну **5** з $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ отримано біскарбеновий комплекс нікелю **6** ($C^2 \delta$ 181 м.ч.) з кількісним виходом. Даний спосіб дозволяє синтезувати металокарбенові сполуки в умовах *in situ* експерименту без застосування основних реагентів, що дає можливість використовувати неорганічні солі металів.

За допомогою стабільних нуклеофільних карбенів стало можливим безпосередньо досліджувати реакції карбенів з металоорганічними сполуками. Реакції імідазол-2-іліденів із циклопентандієнільними комплексами й солями нікелю описав Ардуенго зі співавторами [19], а пізніше Каулі [20] одержали комплекси карбенів з нікелоценами. Для стерично утрудненого 1,3-димезитил-4-бромімідазол-2-ілідену відбувається утворення комплексів 1:1 тільки з нікелоценом, а 1,3-димезитилімідазол-2-іліден реагує й з іншими металоценами (Pt, Cr). Цікаво, що, проводячи реакцію в ТГФ, Ардуенго при кімнатній температурі одержав комплекси типу $L^+M^2L^+$, у той час як Каулі при -30°C в толуені – комплекс типу $L^+M^2Cr_2$ **12**. Тетраметилімідазол-2-іліден дає винятково йонний комплекс 2:1 $L^+LM^2Cr_2$ **13**. Обробка нікелоцену 1,3-ди-*n*-бромомезитилімідазолій хлоридом при кип'ятінні в ТГФ (30 хв.) веде до утворення відповідного карбенового комплексу ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) LNiCl , де L – карбеновий ліганд [21]. Тригональний площинний атом нікелю приєднаний в сполуці до карбену, $\eta^5\text{-Cr}$, і хлоридного ліганду. Довжина зв'язку

C-Ni 1.92 Å, у той час як у комплексі $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{Ph})\text{NH-}t\text{-Bu}$ – 2.01 Å, що свідчить про більший ступінь зв'язування атома нікелю з гетероциклічними лігандами.

Спектр ЯМР ^{13}C монокарбенового комплексу **12** засвідчує істотний зсув сигналу карбенового карбону в сильне поле (хімічний зсув δ досягає 159 м.ч.), а для біскарбенового комплексу нікелю **13** – 161 м.ч.

Карбенові комплекси нікелю (0). Співконденсація нікелю (в пароподібному стані) з 1,3-ди-N-*трет*-бутилімідазол-2-іліденом (L) лежить в основі прямого синтезу стабільних двокоординованих карбенових комплексів NiL_2 [22].

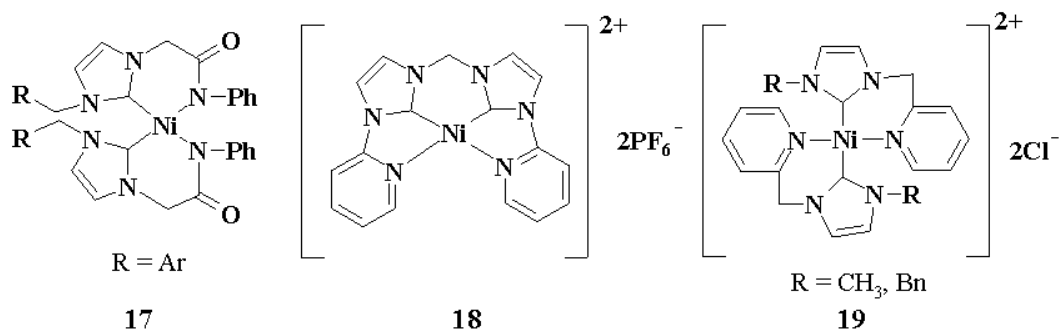
Заміною одного ліганду CO на карбеновий отримано комплекс нульвалентного нікелю $\text{Ni}[\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2](\text{CO})_3$ [23]. В його спектрі ЯМР ^{13}C спостерігається незначний зсув сигналів карбеноїдного карбону в сильне поле стосовно карбенового – з 212 до 192 м.ч. Заміною двох CO лігандів в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ вільним карбеном одержували карбенові комплекси $\text{NiL}_2(\text{CO})_2$ [24]. Комплекси Ni (0) одержували також дією на імідазолієві солі основами (NaH) у присутності ацетилацетонату нікелю [25] або (t-BuOK, BuLi, PhMgBr) у присутності $\text{Ni}(\text{COD})_2$ або NiCl_2 [26]. Відновлення нікелю (II) відбувається за рахунок основи. Згідно з даними згаданої роботи в спектрі ЯМР ^{13}C хімічний зсув атома карбону C^2 у сполучі становить 219.8 м.ч., що істотно вище зафіксованого карбенового сигналу в спектрі Ni-*bic*-1,3-димезитилімідазол-2-ілідену δ 193.2 м.ч. ($\Delta\delta$ 20 м.ч.) [20] і в комплексах $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ і $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ (L – N-гетероциклічний карбен, $\Delta\delta$ 5 м.ч.) [24].

Комплекси Ni(0) мають виняткове значення в каталізі реакцій дегалогенування. Відомо, що через низьку реакційну здатність хлоро- і флуороароматичних сполук не відбувається їх природної утилізації в навколишньому середовищі. Тому проблема знешкодження промислових відходів галогеноаренів на сьогодні залишається актуальною. В порівнянні з паладієм (0), карбенові комплекси Ni(0) мають більшу ефективність у реакціях дегалогенування арилгалогенідів (виходи до 99%) і істотно меншу вартість. Наприклад у роботі [27] для реакції копуляції хлороароматичних сполук і амінів з утворенням біологічно активних сполук і їх прекурсорів, каталізатор генерують *in situ* з моно- і бісімідазолієвих солей і *bic*(циклооктадієн)нікелю (0) у присутності алкоголятів лужних металів. У цій роботі також описане одержання аналогічних каталізаторів на основі сполук нікелю (II), шляхом відновлення гідридом натрію, активованого *трет*-бутоксидом натрію. Але з таким каталізатором ефективність каталізу падає (для реакції хлоробензену з морфоліном вихід продукту амінування складає: для комплексів з $\text{Ni}(\text{cod})_2$ – 94%, $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ – 81%, NiCl_2 – 53%, NiBr_2 – 35%).

Каталітичні реакції дефлуорування флуоровуглеводнів проводять, використовуючи металоцени четвертої групи, наприклад Sr_2Ti_2 або SrZrCl_2 , асоційовані з металевими реагентами (Mg, Al) [28,29] або застосовуючи родієвий [30] чи цирконієвий [31] каталізатори. Однак ці методи дають неповне дефлуорування. Комплекси типу Ni(0)-імідазол-2-іліден NiL_2 у комбінації з *i*-PrONa ефективно дегалогенують функціоналізовані арилхлориди, броміди, йодиди й полігалогеновані вуглеводні [32]. З арилфлуоридами процедура менш ефективна й, також як у випадку комплексів четвертої групи, спостерігається неповне дефлуорування (конверсія не перевищує 40%). Активація зв'язків C-F вимагає високореакційних і електрононадлишкових металевих центрів. У роботі [33] виявлено, що *in situ* генерований каталізатор (використовуючи Ni(0) й імідазолієві солі у співвідношенні 1:1) має підвищену здатність до реакції дефлуорування (100% конверсії для 1-флуоронафталіну, 2-флуороанізолу й 3-флуоропіридину). Найскладніше питання активації зв'язків C-F в ароматичних поліфлуоросполуках успішно вирішено в роботі [34], де з використанням $\text{Ni}(i\text{-Pr}_2\text{Im})_2(\text{cod})$ дуже швидко й при кімнатній температурі регіоселективно одержані продукти дегалогенування.

Комплекси типу Ni(0)-імідазол-2-іліден NiL_2 каталізують регіоселективне приєднання CO_2 до дінів з утворенням піронів (57-83%). При цьому відзначено закономірність: для успішного перебігу реакції чим стерично відкритіший карбеновий центр, тим стерично об'ємніші замісники повинні бути в субстраті [35].

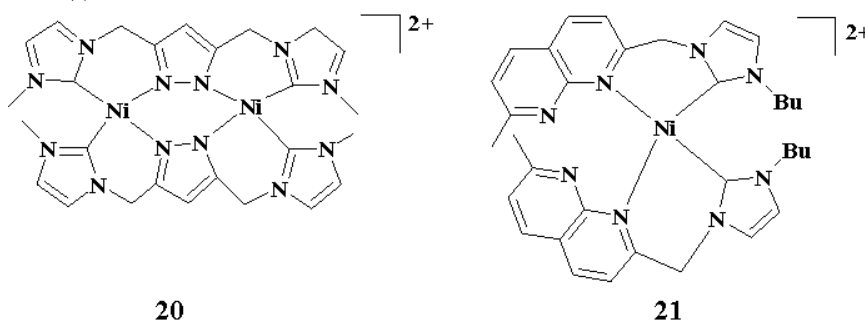
Новий різновид карбено-нікелевих комплексів – трискарбенові гідридні комплекси **16** описані в роботі [36]. Знайдено реакцію вклинення металів карбенових комплексів Ni(0) **14** у $\text{C}^2\text{-H}$ зв'язок імідазолієвої солі **15** (схема 3). Хімічний зсув гідридного атома нітрогену в комплексах **16** становить δ 10.17 м.ч. Відстань Ni-C² становить 1.89–1.93 Å.



Гетероароматичний біскарбеновий хелатний комплекс **18** ($\delta C_{\text{карб}}$ 159 м.ч.) синтезували трансметалюванням $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ відповідного срібного комплексу, який одержували реакцією Ліна з піридин-функціональної біс-імідазолієвої солі [42]. Спостережувана відстань $\text{Ni}(\text{II})-\text{C}^2$ 1.809 Å типова для катіонних нікель-карбенових комплексів. Таким же шляхом було одержане й аналогічне похідне бензімідазолу. Обидва комплекси виявились каталізаторами копуляції Сузукі.

Трансметалювання (реакція з Ag_2O , $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) використане і в роботі [43] для одержання гетероароматичних комплексів **19** із двох молекул моно(піридин)-функціональних імідазолієвих солей. Відстань $\text{Ni}(\text{II})-\text{C}^2$ 1.85-1.86 Å, δC^2 162 м.ч. Комплекси **19** каталізують полімеризацію олефінів, однак вимагають при цьому тривалого часу реакції й високої температури, що автори пояснюють впливом зменшення концентрації мономера в процесі реакції.

Надалі, тими ж авторами були введені в молекули хелатних комплексів піразол **20** [44] і 1,8-нафтиридин **21** [45]. При цьому піразольні похідні показали винятково високу активність в реакціях копуляції арилгалогенідів.



Загалом, більшість одержаних хелатних нікелевих комплексів імідазол- і бензімідазол-2-іліденів каталізують реакції копуляції арильних похідних. Таким чином, цей вид карбенових комплексів найбільш перспективний для подальших досліджень.

Слід зазначити, що одними з перших подібних сполук за участю в комплексуванні N-гідроксиарильної групи були синтезовані Ховейдою і співроб. [46], що містять бінафтильний фрагмент, однак вони не були гетероароматичними (ядро з гідрокси-групою було значно повернуто до імідазолін-2-іліденового, яке також не є ароматичним циклом). На їх основі одержані срібні та мідні карбенові комплекси хелатного типу. Майже одночасно Граббс і співроб. синтезували подібні паладієві комплекси *o*-оксидозаміщеного N-фенілімідазолін-2-ілідену [47].

Першими представниками хелатних карбенооксидних комплексів нікелю були комплекси неароматичного типу (не мають єдиної системи кон'югації в циклі з металом), синтез яких здійснено у 2005 р. [48,49]. В процесі *in situ* з відповідних функціональних (які містять фенольний фрагмент) імідазолієвих солей **22** і $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ (2:1) дією гексаметилдисилазанідом натрію одержано комплекс **23** [49]. Відповідні монокарбенові комплекси **24** при співвідношенні реагентів 1:1 виділені не були, продуктом є ті ж комплекси **23** (схема 4).

Сполуці **23** за даними РСА властива *цис*-будова, що є характерною для нікелевих карбенових комплексів. Довжина зв'язку $\text{Ni}-\text{C}^2$ (1.85-1.86 Å) відповідає вже відомим сполукам. Цікавою особливістю спектрів ЯМР ^{13}C комплексів є наявність у них двох карбеноїдних сигналів 164.6, 162.3 м.ч. ($\text{R} = i\text{-Pr}$) і 164.3, 162.2 м.ч. ($\text{R} = \text{Bn}$), що автори пояснюють рівновагою в розчині між *цис*- і *транс*-структурами. Відзначимо також, що проміжні натрієві комплекси виділити не вдалося.

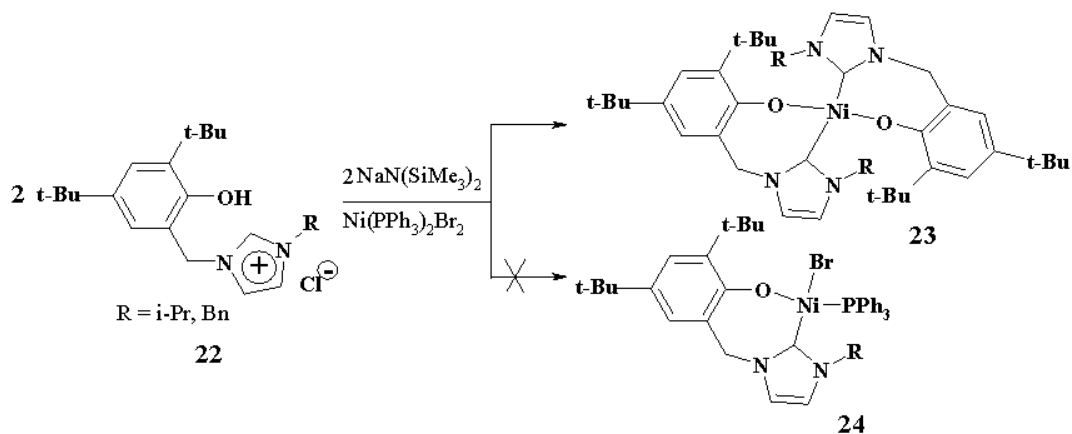


Схема 4

В роботах [3, 48] вперше описані гетероароматичні хелатні карбеноксидні комплекси лужних металів (Li, Na, K) ряду 1,2,4-триазолу **26** (δC^5 185 м.ч.), які одержані шляхом депротонування функціональної 3,4-діарил-1,2,4-триазолієвої солі **25**, що містить оксидну групу в *o*-положенні 4-арильного ядра. Далі, обмінною реакцією між перхлоратом нікелю й калієвим комплексом **26**, одержано хелатний комплекс нікелю **27** (схема 5). Йому характерна *цис*-будова, навіть при наявності стеричних перешкод з боку адамантільних замісників, δC^5 163 м.ч. і Ni–C⁵ 1.89 Å, що відповідає аналогічним показникам піридин-функціональних нікель-карбенових комплексів [41,42].

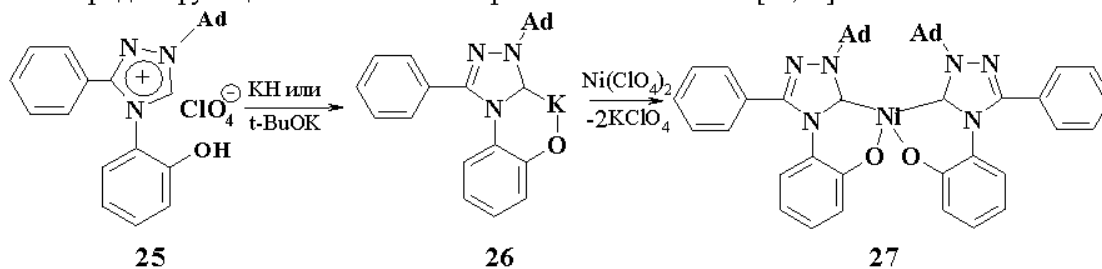


Схема 5

На відміну від алкоголятних внутрішньомолекулярних комплексів лужних металів, фенолятним **26** властива значно більша стабільність, що, очевидно, пов'язана з ароматичною стабілізацією хелатного циклу цієї сполуки. Стабільність нікелевого комплексу **27** виявилася достатньо високою, так що сполука не змінюється не лише під дією вологи і кисню при нагріванні, але й при кип'ятінні з сіркою (відомою пастою карбенів) в органічних розчинниках.

Пізніше комплекс бензімідазольного ряду **29** був одержаний дією ацетату нікелю на відповідну сіль **28** у присутності ацетату натрію (схема 6) [50].

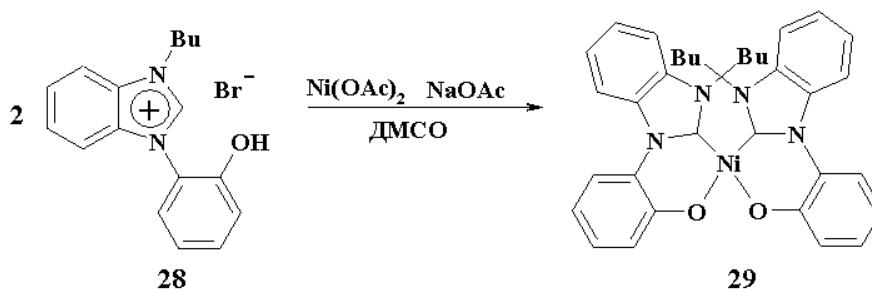
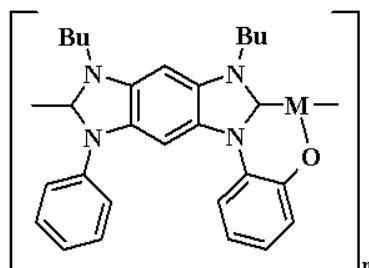


Схема 6

Йому також характерна *цис*-будова й δC^2 173 м.ч., що приблизно на 10 м.ч. менше хімічного зсуву сигналу нехелатних бензімідазол-2-іліденових нікелевих комплексів, що дозволяє зробити висновок про більшу стабілізацію хелатних комплексів.

Розвиваючи даний підхід, авторам [50] вдалося одержати олігомерні гетероароматичні комплекси нікелю, паладію і платини **8a-c**. Їх температури втрати 10% маси T_d складають 362, 342 і 340°C

відповідно. Молекулярні маси сполук, визначені методом ГПХ, досягають 67500 і 363000 для комплексів **8b,c**, але для нікелевого комплексу **8a** молекулярна маса невисока (7680). Останній полімер виявився також малорозчинним в органічних розчинниках (в т.ч. апротонних полярних, як ДМФА, ДМСО, *N*-метилпірідон).



8a-c M=Ni, Pd, Pt

Таким чином, на сьогоднішній день досягнуто значного прогресу як у синтезі (реакції *in situ*, застосування стабільних карбенів і азолінів), так і в розмаїтості структур стабільних нікель-карбенових комплексів (моно й бісхелатні, гібридні). Вони показали себе як ефективні гомогенні катализатори багатьох, у тому числі й промислових, реакцій, при цьому, не маючи у своїй структурі токсичних лігандів (фосфін), і будучи економічно істотно вигіднішими, ніж паладієві сполуки. Найбільш цікавими з комплексів слід вважати комплекси хелатного гетероароматичного типу, які мають суттєву стабільність до дії умов навколишнього середовища (кисень, волога), але не втрачають каталітичної активності в органічних реакціях.

РЕЗЮМЕ

В огляді висвітлено сучасний стан хімії нікелевих комплексів карбенів азольного ряду, розглянуті особливості їх одержання і будови. Описано новий, перспективний тип сполук – хелатні карбенові комплекси нікелю. Особливої уваги заслуговує застосування карбенових комплексів нікелю в каталізі органічних реакцій – амінування та дегалогенування галогеноаренів, сполучень Сузукі, Соногашири, полімеризації олефінів та ін.

РЕЗЮМЕ

В обзоре освещено современное состояние химии никелевых комплексов карбенов азольного ряда, рассмотрены особенности их получения и строения. Описан новый, перспективный тип соединений – хелатные карбеновые комплексы никеля. Особое внимание уделено применению карбеновых комплексов никеля в катализе органических реакций – аминирования и дегалогенировании галогенаренов, сочетаниях Сузукі, Соногаширы, полимеризации олефинов и др.

SUMMARY

A review is devoted to contemporary state of chemistry of nickel complexes of the azole series. It is discussed the features of their synthesis and structures. Chelated carbene complexes of nickel were described as a new perspective type of these compounds. Particular attention was paid to application of nickel carbene complexes in catalysis of organic reactions: amination and dehalogenation of halogenarenes, Suzuki and Sonogashira couplings, polymerization of olefins and others.

ЛІТЕРАТУРА

1. Stable carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, P. Gabbai [et al.] // Chemical Reviews. – 2000. – Vol. 100, № 1. – P. 39–91.
2. Herrmann W. A. Heterocyclic carbenes / W. A. Herrmann, K. Kocher // Angewandte Chemie International Edition Engl. – 1997. – Vol. 36. – P.2162–2187.
3. Korotkikh N. I. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series / N. I. Korotkikh, O. P. Shvaika, G. F. Rayenko [et al.] // ARKIVOC. – 2005. – №8. – P.10–43.
4. Enders D. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes / D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107, № 12. – P. 5606–5655.
5. Kuhl S. Nickel(0)/N-heterocyclic carbene complexes catalysed arylation of aromatic diamines / S. Kuhl, Y. Fort, R. Schneider // Journal of Organometallic Chemistry. – 2005. – Vol. 690. – P. 6169–6177.

6. Nickel NHC-Catalyzed Arylation of Acyclic Ketones and Amination of Haloarenes and Unexpected Preferential N-Arylation of 4-Aminopropiophenone / K. Matsubara, K. Ueno, Y. Koga [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 72. – P. 5069–5076.
7. Gao C.-Y. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Tosylates / C.-Y. Gao, L.-M. Yang // *Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 73. – P. 1624–1627.
8. Nickel(II) complexes with bifunctional phosphine–imidazolium ligands and their catalytic activity in the Kumada–Corriu coupling reaction / J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2006. – № 691. – P. 433–443.
9. Xi Z. Room-Temperature Kumada Cross-Coupling of Inactivated Aryl Chlorides Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Based Nickel(II) Complexes / Z. Xi, B. Liu, W. Chen // *Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 73. – P. 3954–3957.
10. Synthesis and Structural Characterization of Nickel(II) Complexes Supported by Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Catalytic Activities for Suzuki Coupling / Z. Xi, X. Zhang, W. Chen [et al.] // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – № 26. – P. 6636–6642.
11. Gu S. Pincer Complexes of Palladium- and Nickel-Containing 3-Butyl-1-(1,10-phenanthroline-2-yl)imidazolylidene as Efficient Aqueous Sonogashira and Kumada Coupling Reactions / S. Gu, W. Chen // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – P. 909–914.
12. Wang X. Preparation, Structure, and Olefin Polymerization Behavior of Functionalized Nickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes / X. Wang, S. Liu, G.-X. Jin // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23. – P. 6002–6007.
13. Zimmerman P. M. Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane at Ni Monocarbene and Dicarbene Catalysts / P. M. Zimmerman, A. Paul, C. B. Musgrave // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 48. – P. 5418–5433.
14. Ofele K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliiden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carbenkomplex / K. Ofele // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1968. – № 12. – P. 42–43.
15. Herrmann W. A. Nickel(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes / W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – P. 2209–2212.
16. Formation of the Fluorescent Complexes [(carbene)2M(II)(CN)2] (M) Ni, Pd, Pt) by C-C Bond Cleavage of CH₃CN / Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li [et al.] // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23. – P. 610–614.
17. Киселев А. В. Синтез гетероароматических бискарбенов ряда 1,2,4-триазола и новые пути получения карбеновых комплексов переходных металлов : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Киселев А. В. – Донецк, 2007. – 163 с.
18. Huynh H. V. Anagostic Interactions and Catalytic Activities of Sterically Bulky Benzannulated N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel(II) / H. V. Huynh, L. R. Wong, P. S. Ng // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – P. 2231–2237.
19. Low-Coordinate Carbene Complexes of Nickel(0) and Platinum(0) / A. J. Arduengo, S. F. Gamper, J. C. Calabrese [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, № 10. – P. 4391–4394.
20. Reactions of Transition-Metal Metallocenes with Stable Carbenes / C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. – P. 2329–2330.
21. Abernethy C. D. Reaction of nickelocene with 1,3-dimesitylimidazolium chloride / C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – Vol. 596. – P. 3–5.
22. Metal Vapor Synthesis as a Straightforward Route to Group 10 Homoleptic Carbene Complexes / P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach [et al.] // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – P. 3228–3233.
23. Nickel(0)-Carbene Complexes / B. Gabor, C. Krüger, B. Marczinke [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition Engl.* – 1991. – Vol. 30. – P. 1666–1668.
24. Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metalkomplexen / K. Ofele, W. A. Herrmann, D. Mihailos [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1993. – № 459. – P. 177–184.
25. An Unsaturated Nickel(0) NHC Catalyst: Facile Preparation and Structure of Ni(0)(NHC)₂, Featuring a Reduction Process from Ni(II)(NHC)(acac)₂ / K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga [et al.] // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – P. 6020–6024.

26. Sato Y. Dramatic Influence on the Olefinic Geometry in the Nickel(0)-Catalyzed Coupling Reaction of 1,3-Dienes and Aldehydes Using N-Heterocyclic Carbene as a Ligand / Y. Sato, R. Sawaki, M. Mori // *Organometallics*. – 2001. – Vol. 20. – P. 5510–5512.
27. Desmarets C. Nickel(0)/Dihydroimidazol-2-ylidene Complex Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides and Amines / C. Desmarets, R. Schneider, Y. Fort // *Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67. – P. 3029–3036.
28. Kiplinger J. L. Group IV Metallocene-Mediated Synthesis of Fluoroaromatics via Selective Defluorination of Saturated Perfluorocarbons / J. L. Kiplinger, T. G. Richmond // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. – P. 1805–1806.
29. Kraft B. M. Aliphatic and Aromatic Carbon-Fluorine Bond Activation with Cp*₂ZrH₂: Mechanisms of Hydrodefluorination / B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123. – P. 10973–10979.
30. Aizenberg M. Catalytic Activation of Carbon-Fluorine Bonds by a Soluble Transition Metal Complex / M. Aizenberg, D. Milstein // *Science*. – 1994. – Vol. 265. – P. 359–361.
31. Kiplinger J. L. Selective room temperature hydrogenolysis of aromatic fluorocarbons mediated by a low-valent zirconium complex / J. L. Kiplinger, T. G. Richmond // *Chemical Communications*. – 1996. – P. 1115–1116.
32. Nickel(0)/Imidazolium Chloride Catalyzed Reduction of Aryl Halides / C. Desmarets, S. Kuhl, R. Schneider [et al.] // *Organometallics*. – 2002. – Vol. 21. – P. 1554–1559.
33. Kuhl S. Catalytic Carbon-Fluorine Bond Activation with Monocoordinated Nickel-Carbene Complexes: Reduction of Fluoroarenes / S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2003. – Vol. 345, № 3. – P. 341–344.
34. C-F Activation of Fluorinated Arenes using NHC-Stabilized Nickel(0) Complexes: Selectivity and Mechanistic Investigations / T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 9304–9317.
35. Tekavec T. N. Regioselectivity in nickel(0) catalyzed cycloadditions of carbon dioxide with diynes / T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie // *Tetrahedron*. – 2004. – Vol. 60. – P. 7431–7437.
36. Oxidative Addition of Imidazolium Salts to Ni⁰ and Pd⁰: Synthesis and Structural Characterization of Unusually Stable Metal-Hydride Complexes / N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – P. 1277–1277.
37. Cationic Nickel(II) Complexes of Chelating N-Heterocyclic Carbenes / R. E. Douthwaite, D. Haussinger, M. L. H. Green [et al.] // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – P. 4584–4590.
38. Herrmann W. A. High-Yield Syntheses of Sterically Demanding Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes of Palladium / W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18. – P. 4082–4089.
39. First Chelated Chiral N-Heterocyclic Bis-Carbene Complexes / D. S. Clyne, J. Jin, E. Genest [et al.] // *Organic Letters*. – 2000. – Vol. 2. – P. 1125–1128.
40. Chamizo J. A. Synthesis and structure of nickel(II) and palladium(II) carbene complexes containing the 1,3-diallylimidazolidin-2-ylidene ligand / J. A. Chamizo, J. Morgado, S. Bernes // *Transition Metal Chemistry*. – 2000. – Vol. 25, Iss. 2. – P. 161–165.
41. Unexpected Solvent-Induced Cis/Trans Isomerization and Catalytic Application of a Bis-bidentate Nickel(II) Complex with N-Heterocyclic Carbene and Amido Functionalities / C.-Y. Liao, K.-T. Chan, Y.-C. Chang [et al.] // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – P. 5826–5833.
42. Synthesis and Structural Characterization of Nickel(II) Complexes Supported by Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Catalytic Activities for Suzuki Coupling / Z. Xi, X. Zhang, W. Chen [et al.] // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – P. 6636–6642.
43. Wang X. Preparation, Structure, and Olefin Polymerization Behavior of Functionalized Nickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes / X. Wang, S. Liu, G.-X. Jin // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23. – P. 6002–6007.
44. Dinickel(II) Complexes of Bis(N-heterocyclic carbene) Ligands Containing [Ni₂(μ-OH)] Cores as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of Aryl Chlorides / Y. Zhou, Z. Xi, W. Chen [et al.] // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – P. 5911–5920.

45. Steric Bulkiness-Dependent Structural Diversity in Nickel(II) Complexes of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Structural Characterization of Tetra-, Penta-, and Hexacoordinate Nickel Complexes / X. Zhang, B. Liu, A. Liu [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – P. 1336–1349.
46. Bidentate NHC-Based Chiral Ligands for Efficient Cu-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylations: Structure and Activity of an Air-Stable Chiral Cu Complex / A. O. Larsen, W. Leu, N. C. Oberhuber [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – P. 11130.
47. Waltman A. W. A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium / A. W. Waltman, R. H. Grubbs // *Organometallics*. – 2004. – Vol. 23. – P. 3105.
48. Хелатні гетероароматичні аніонокарбенові комплекси – новий тип карбеноїдних структур / М. І. Короткіх, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева [та ін.] // *Доповіді НАН України*. – 2005. – № 6. – С. 150–155.
49. Synthesis and structural characterization of aryloxo-functionalized N-heterocyclic carbene complexes of nickel(II) / W.-F. Li, H.-M. Sun, Z.-G. Wang [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690. – P. 6227–6232.
50. Synthesis and Study of Bidentate Benzimidazolylidene – Group 10 Metal Complexes and Related Main-Chain Organometallic Polymers / A. J. Boydston, J. D. Rice, M. D. Sanderson [et al.] // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – P. 6087–6098.

Поступило до редакції 22.06.2009 р.

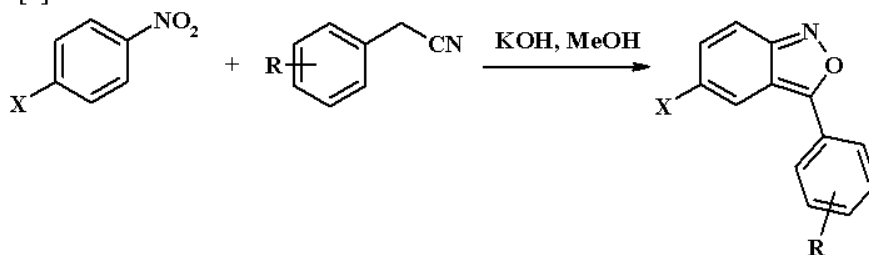
*Н. І. Радь, Ю. О. Тесленко, М. Д. Обушак
Львівський національний університет ім. Івана Франка*

УДК: 547.732.6: 547.786.31

ПРО ВЗАЄМОДІЮ ЗАМІЩЕНИХ 2-НІТРОТІОФЕНІВ З АРИЛАЦЕТОНІТРИЛАМИ

2-Нітротіофен досить легко взаємодіє з нуклеофільними реагентами. Він реагує, зокрема, з алкілмагнійгалогенідами, вступає в реакцію вікаріозного нуклеофільного заміщення з α -хлоренолятами, а у присутності окисників здатний приєднувати ацетонітрили за механізмом окисного нуклеофільного заміщення [1].

З іншого боку відомо, що 4-заміщені нітробензоли реагують з арилацетонітрилами [2-4], утворюючи бензо[*c*]ізоксазоли:



В даній роботі нами досліджено взаємодію 5-заміщених 2-нітротіофенів з арилацетонітрилами, з метою одержання відповідних тієно[2,3-*c*]ізоксазолів. Проте реакція реалізувалася за іншим маршрутом. Виділені нами продукти достатньо легко розчинялися у спиртовому розчині лугу, при підкисленні випадали в осад, а спектри ЯМР ^1H характеризувались сигналом в слабкому полі (~13 м.ч.), що не притаманний тієно[2,3-*c*]ізоксазольній системі. ІЧ та ЯМР ^{13}C спектри також не узгоджувались з будовою очікуваного продукту, вказуючи на наявність нітрильної та гідроксильної груп.

Розглянувши найімовірніший механізм утворення бензізоксазолів, нами відмічено, що на проміжній стадії нітрогрупа відновлюється до нітрозогрупи з утворенням інтермедіату I, а вже потім формується ізоксазольний цикл: