

29. Sreedhar B. Cu(I)-catalyzed one-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via nucleophilic displacement and 1,3-dipolar cycloaddition / B. Sreedhar, P. S. Reddy, N. S. Kumar // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 3055-3058.
30. Lee I. Y. C. One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Michael Reaction / I. Y. C. Lee, O. J. Yu, H.-J. Lim, H. W. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 29, № 4. – P. 723, 724.
31. Luvino D. Sequential Seyferth–Gilbert / CuAAC Reactions: Application to the One-Pot Synthesis of Triazoles from Aldehydes / D. Luvino, C. Amalric, M. Smietana, J.-J. Vasseur // *Synlett.* – 2007. – № 19. – P. 3037-3041.
32. Akritopoulou-Zanze I. A versatile synthesis of fused triazolo derivatives by sequential Ugi / alkyne–azide cycloaddition reactions / I. Akritopoulou-Zanze, V. Gracias, S. W. Djuric // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. – P. 8439-8441.
33. Vachhani D. D. Diversely Substituted Triazolo[1,5-*a*][1,4]benzodiazepinones: A Post-Ugi Copper-Catalyzed Tandem Azide–Alkyne Cycloaddition/Ullmann C–N Coupling Approach / D. D. Vachhani, A. Kumar, S.G. Modha, S. K. Sharma et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – № 7. – P. 1223-1227.
34. Ackermann L. Copper-Catalyzed “Click” Reaction / Direct Arylation Sequence: Modular Syntheses of 1,2,3-Triazoles / L. Ackermann, H. K. Potukuchi, D. Landsberg, R. Vicente // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10, № 14. – P. 3081-3084.
35. Yan Z.-Y. General synthesis of (1-substituted-1H-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)-dialkylamines via a copper(I)-catalyzed three-component reaction in water / Z.-Y. Yan, Y.-B. Zhao, M.-J. Fan et al. // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – P. 9331-9337.
36. Pirali T. One-Pot Synthesis of Macrocycles by a Tandem Three-Component Reaction and Intramolecular [3+2] Cycloaddition / T.G. Pirali, C. Tron, J. Zhu // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, № 18. – P. 4145-4148.
37. Meldal M. Cu-Catalyzed Azide#Alkyne Cycloaddition / M. Meldal, C.W. Tornøe // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, № 8. – P. 2952-3015.
38. Hassan S. Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition / S. Hassan, T.J.J. Mueller // *Adv. Synth. Catal.* – 2015. – Vol. 357, № 4. – P. 617-666.

Поступило до редакції 21.12.2017 р.

**Н. В. Глиняна¹, Г. Ф. Раєнко¹, М. І. Короткіх², А. Г. Каулі³,
А. В. Кисельов¹, В. Ш. Сабєров², М. О. Деревенець²,
А. Б. Рябицький⁴, О. В. Вільямс³, Р. А. Джонс³, О. П. Швайка¹**

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ

²Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

³Техаський університет в Остині, Техас, США

⁴ТОВ I.F. Lab, Україна, м. Київ

УДК 547.79

СИНТЕЗ СТЕРИЧНО ЕКРАНОВАНИХ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ РЯДУ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

1. Вступ

Останнім часом стерично екрановані N-гетероциклічні карбени набувають все більшого значення для створення ефективних каталізаторів реакцій C-C сполучення (реакції Сузукі, Хека, Соногашири та ін.), амінування галоаренів за Бухвальдом-Хартвігом, гідрогалогалогенування галоаренів та ін. [1-9]. Відносно маловивченими, як індивідуальні сполуки, залишаються похідні 1,2,4-триазол-5-іліденів. Після першої роботи Ендерса, де синтезовано стерично відкритий 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден [10], в роботах [11-16] описані більш екрановані 1-(1-адамантил)- і 1 *трет*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-ілідени, але в 3 і 4 положеннях вводилися звичайні арильні замісники. В роботі [17] отримані споріднені сполуки зі стерично екранованими замісниками як в 1 (t-Bu, Ad), так і 4-положеннях циклу (меситил, dipr), їх комплекси з солями паладію і оцінена їх каталітична ефективність в реакції гідрогалогалогенування галоаренів. Остання виявилася досить високою (TON до 20000 після 24 год. реакції *n*-дихлоробензену з *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі при 80 °C) і зростає зі збільшенням стеричного екранування атома металу.

Слід зазначити, що 1,2,4-триазол-5-іліден і біс-1,2,4-триазол-5-іліден відносяться до високостабільних карбенів [18], особливо кон'юговані біскарбени [19, 20], які характеризуються підвищеною термічною стабільністю і стійкістю в умовах зовнішніх факторів середовища (вологи, діоксиду карбону, кисню). Так, вони мало змінюються навіть після кількох діб зберігання при кімнатній температурі на повітрі.

Навіть стерично відкритий карбен Ендерса виявився корисним для каталізу реакції бензоїнової конденсації [22, 23], а в складі комплексів – для каталізу реакції метатезису олефінів [24] та інших реакцій [1].

Але введення в такі системи стерично екрануючих груп має не тільки додатково збільшити стабільність зазначених карбенів, але і дозволити одержувати на їх основі ефективні металокомплексні

каталізатори органічних реакцій. Особливо важливо ввести в гетероциклічне ядро розгалужені ароматичні замісники, які для похідних імідазол-2-іліденів дозволили значно підвищити каталітичну ефективність карбенових комплексів в реакціях гідродегалогенування і амінування галоаренів [17, 25, 26].

З метою розробки нових методів синтезу карбенових систем с високим ступенем стеричного екранування, зокрема, триазольних карбенових систем в даній роботі проведено синтез нових 1,2,4-триазол-5-іліденів і біс-1,2,4-триазол-5-іліденів, що містять в 4-положенні стерично екрануючі арильні замісники, а в положенні 1 1-адамантильний або стійкий в лужних середовищах фенільний замісник.

2. Результати та їх обговорення

2.1. Синтез стерично екранованого моно-1,2,4-триазол-5-ілідену з розгалуженим ароматичним замісником

Для синтезу стерично екранованого моно-1,2,4-триазол-5-ілідену, що містить розгалужений ароматичний замісник, використовували трьохстадійний метод, що полягає: 1) в реакції рециклізації 2-феніл-1,3,4-оксадіазолу **1** з 2,6-дифенілгідрил-*n*-толуїдином **2** в *o*-дихлоробензені в присутності трифлуороцтової кислоти; 2) кватернізації отриманого триазолу **3** 1-бромадамантаном; 3) депротонуванні синтезованої 1-заміщеної 1,2,4-триазольової солі **4** під дією основ. Таким чином, з виходом 88% виділено 1-адамантил-3-феніл-4-(2,6-дифенілгідрилфеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден **5** (схема 1) у вигляді достатньо стійких при зберіганні безбарвних кристалів.

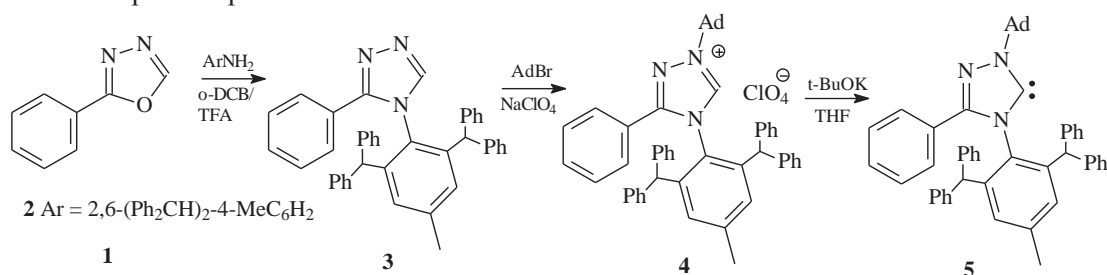


Схема 1. Синтез карбену **1** з 2-феніл-1,3,4-оксадіазолу **3**

В спектрах ¹H ЯМР триазолу **3** характерним є сигнал *мезо*-протона з хімізсувом δ 8.07 м.ч. В спектрі солі **4** він суттєво зміщується в слабке поле (δ 9.79 м.ч.). Синглетний сигнал бензгідрильних протонів триазолу **3** проявляється при δ 4.99 м.ч., а для солі **4** лише трохи зміщується в слабке поле (δ 5.12 м.ч.). В спектрі ¹H ЯМР карбену **5** спостерігаються типові сигнали адамантильних (δ 1.66, 2.11, 2.43 м.ч.), метильних (δ 1.80 м.ч.) і бензгідрильних (δ 5.87 м.ч.) фрагментів. Слід зазначити досить значний зсув сигналу бензгідрильних протонів в спектрі карбену **5** в слабке поле відносно такого ж для солі **4**, що може бути зв'язано з анізотропним екрануванням групи CPh₂ в розчині карбену. В спектрі ¹³C ЯМР сигнал метинових протонів адамантильних груп має хімізсув δ 20.0 м.ч., метилових δ 35.3, 42.6 м.ч., циклічного атома C3 δ 150.1 м.ч., карбенового атома C5 δ 210.8 м.ч.

Будова карбену **5** підтверджена методом X-променевої дифрактометрії (рис. 1). Як свідчать даних табл. 1, структура карбену **5** нагадує таку для попередників цього ряду [11, 17]. Зіставлення порядків зв'язків в сполучі з такими для 4-фенільного аналога [12] показує, що основні параметри молекули істотно не змінюються. Гетероцикл - майже планарний. Дещо знижується порядок зв'язку C19-N2, що зв'язано з великим кутом розвороту N2-замісника відносно триазольного циклу (66.4°). Замісник при C3-атомі розгорнуто також сильніше (41.4°).

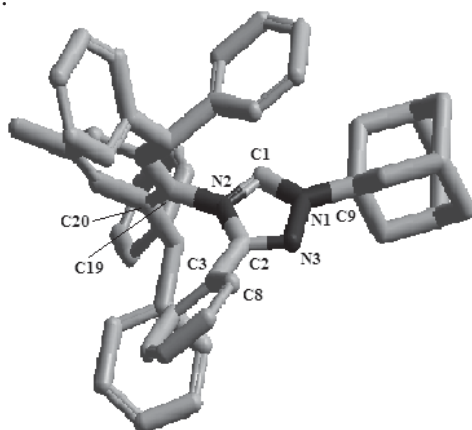


Рис. 1. Будова карбену **5** за даними X-променевої дифрактометрії (атоми гідрогену видалені для спрощення)

Довжини і порядки зв'язків, кути в молекулі карбену **5** за даними X-променевої дифрактометрії

Зв'язок	Довжина зв'язку	Порядок зв'язку	Порядок зв'язку для 4-феніланалога [12]	Кут	Величина кута, °
C1-N1	1.342(2)	1.759	1.736	N1 C1 N2	100.86(13)
C1-N2	1.386(2)	1.506	1.506	N3 C2 N2	110.08(14)
C2-N3	1.305(2)	1.971	1.989	N2 C1 N1 N3	0.21(18)
C2-N2	1.385(2)	1.511	1.517	N2 C1 N1 C9	-178.54(14)
N1-N3	1.3894(19)	1.308	1.310	C20 C19 N2 C2	66.4(2)
C2-C3	1.475(2)	1.299	1.282	N3 C2 C3 C8	41.4(2)
C9-N1	1.485(2)	0.943	0.966	–	–
C19-N2	1.4456(19)	1.155	1.224	–	–

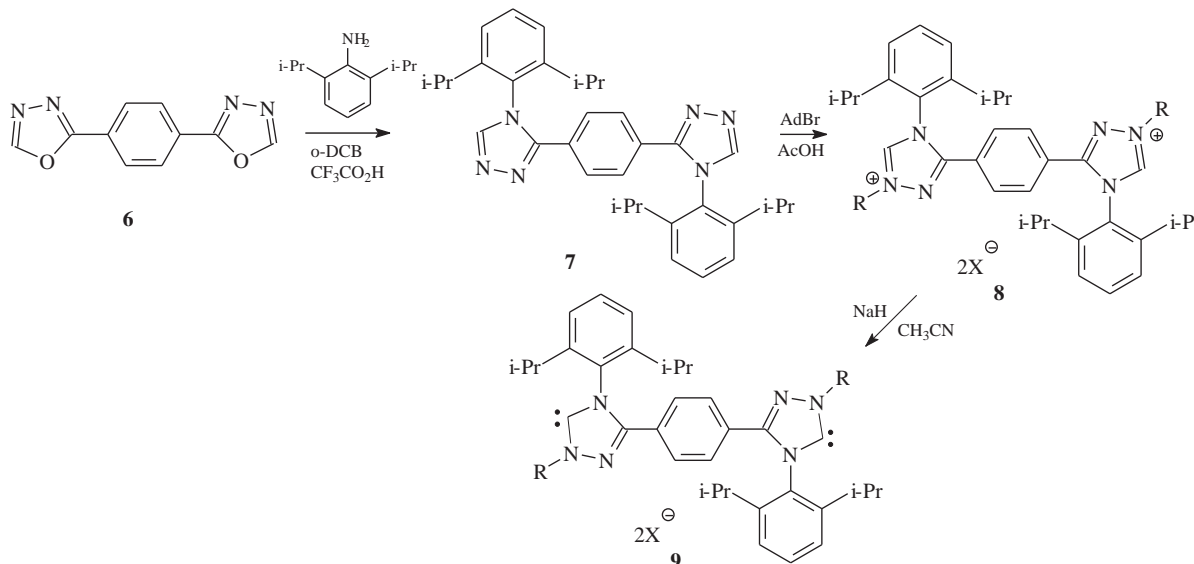
Таким чином, нами доведено, що за допомогою розробленого способу, виходячи з 1,3,4-оксадіазолу типу **1**, можна ефективно отримувати індивідуальні стерично екрановані монокарбени ряду 1,2,4-триазолу з розгалуженими ароматичними групами.

2.2. Синтез стерично екранованого біс-1,2,4-триазол-5-ілідену

За аналогічною схемою для синтезу стерично екранованого в 1 і 4-положеннях біскарбену ряду 1,2,4-триазолу реакцією 1,4-біс-(1,3,4-оксадіазол-2-іл)бензолу **6** і 2,6-діізопропілфеніланіліном в присутності трифлуороцтової кислоти в *o*-дихлоробензені при 190 °С отримано бістриазол **7** (вихід 70%), який кватернізували в бісадамантилтриазолієву сіль **8** (вихід 51%), а останню депротонували з утворенням високостабільного біскарбену **9** (схема 2).

Дробною кристалізацією із суміші ізопропанол-вода (3:2) сіль **8** вдалося розділити на дві форми: **8A** (70%) (т. пл. 251 – 253 °С) і **8B** (30%) (т. пл. > 300 °С). Крім температур плавлення різниця між формами **8A**, проявляється і в їх розчинності (**8A** істотно більш розчинний, ніж **8B**).

Депротонування солей **8A** гідридом натрію в ацетонітрилі веде до біскарбенових форм **9A, B**, які виділені у вигляді безбарвних термічно стійких речовин. Виходи неочищених продуктів 76 і 100% відповідно. Температури плавлення форм **9A, B** ближчі одна до одної (Т.пл. 217 – 219 і 225 – 227 °С відповідно), порівняно з формами солі **8A, B**. Розчинність сполук була недостатньою для якісного запису спектрів ЯМР в розчині. Спектри ¹³С ЯМР у твердій фазі форми **9A, B** майже однакові. Проявляються сигнали атомів карбону метильних груп ізопропільних фрагментів в ділянці δ 24.2 – 30.4 м.ч., а їх метинових груп при δ 29.4 – 29.5 м.ч., метиленових і метинових сигналів адамантильних груп в ділянці δ 21.6 – 44.1 м.ч., сигнали атомів карбону кільця С3 при δ 150.5 м.ч. і карбенового атома δ 213.9 – 214.0 м.ч.

Схема 2. Синтез бістриазолілідену **9**

Значна різниця в розчинності і температурах плавлення форм **8A, B** дозволила припустити, що вони є *cis*- і *trans*-атропоізомерами (завдяки розвороту триазольних ядер навколо феніленового ядра). З іншого боку, дуже близькі спектральні характеристики вказували на однотипність їх структур.

Додаткові дослідження були проведені методом X-променевої дифрактометрії (рис. 2, табл. 2). Однак, отримати повністю задовільні дані дифрактометрією кристалів не вдалося (для солі **8** не вдалося повністю уникнути домішок двох типів кристалів, а для карбену **9** виростити прийнятні за розміром кристали).

Проте, дифрактометричні дані показують наявність *транс*-конфігурації, як в формі **8A**, так і в формі **8B**, але останні відрізняються будовою кристалів, тобто форми **8A,B** є поліморфними модифікаціями сполуки **8**. Основні характеристики молекули **8** схожі на такі для монотриазолієвих аналогів [12,13]. Можна також припустити, що карбенові форми **9A,B** також є поліморфними для одної *транс*-сполуки **9**.

Таким чином, виходячи з біс-1,3,4-оксадіазолу **6** нами синтезовано індивідуальний стерично екранований в положеннях 1 і 4 гетерокільця біс-1,2,4-триазол-5-іліден **9**.

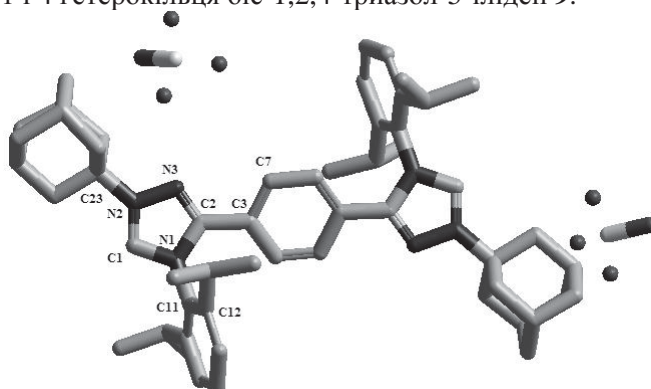


Рис. 2. Будова бістриазолієвої солі **8** за даними X-променевої дифрактометрії (атоми гідрогену видалені для спрощення)

Таблиця 2

Довжини і порядки зв'язків, кути в молекулі солі **8** за даними X-променевої дифрактометрії

Зв'язок	Довжина зв'язку	Порядок зв'язку	Порядок зв'язку аналога*	Кут	Величина кута
C1-N2	1.318(7)	1.897	1.931	N2 C1 N1	107.2(5)
C1-N1	1.358(7)	1.667	1.833	N3 C2 N1	110.2(5)
C2-N3	1.306(7)	1.966	1.914	N1 C1 N2 N3	-0.1(6)
C2-N1	1.393(7)	1.466	1.534	N1 C1 N2 C23	175.9(5)
C23-N2	1.484(7)	0.943	0.891	C12 C11 N1 C1	99.2(7)
N2-N3	1.360(7)	1.456	1.421	N1 C2 C3 C7	-29.2(9)
C2 C3	1.482(8)	1.264	1.340	–	–

*1-(1-Адамантил)-3,4-п-бромфеніл-1,2,4-триазолій бромід [13]

2.3. Синтез стерично екранованих 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів

Для вирішення питання про вплив карбенових лігандів на каталітичну ефективність комплексів перехідних металів важливим є оцінка дії ароматичних похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів, як лігандів в каталізі органічних реакцій. Ці карбени відносяться до менш основних і менш нуклеофільних, ніж імідазол-2-ілідени, але більшість похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів, які вже вивчали [16], містили 1-алкільні фрагменти, які можуть в умовах каталітичного експерименту в лужному середовищі піддаватися алкохолізу або гідролізу.

Тому завданнями цієї роботи також передбачений синтез стерично екранованих 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів, які не містять нестійких в умовах лужного середовища структурних фрагментів.

Раніше для синтезу однієї з подібних структур – 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазолієвої солі **D** – використовували метод Ендерса [27, 28], що полягає в одержанні імідоїлхлориду **B**, виходячи з аніліну і бензоїлхлориду, подальшій дії на отриманий амід **A** тіонілхлоридом, імідоїлюванні фенілгідразину та циклізації отриманого амідраzone **C** форміатною кислотою в присутності хлорної кислоти. Спосіб містить 4 стадії, виходячи з аніліну (схема 3).

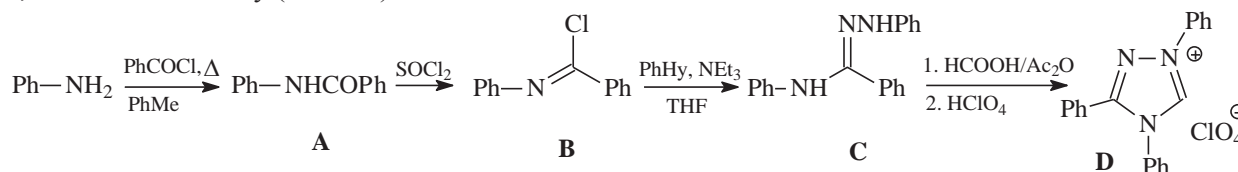
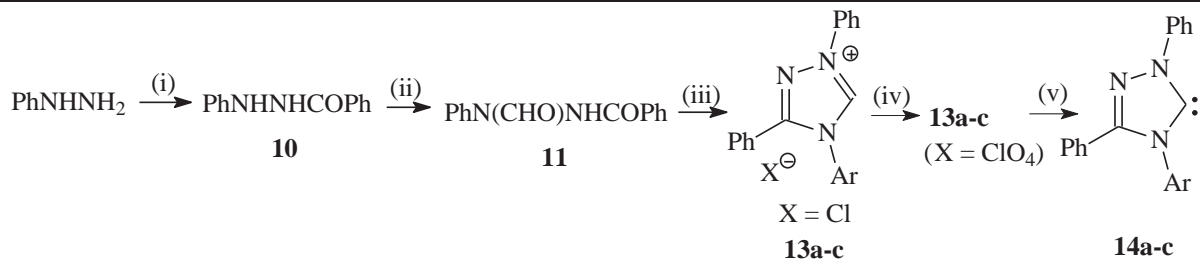


Схема 3. Синтез 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазолій перхлорату за методом Ендерса

Авторами цієї роботи запропоновано новий трьохстадійний спосіб одержання 1,2,4-триазолієвих солей, що передбачає ацилювання фенілгідразину бензоїлхлоридом, формілювання отриманого 1-ацил-2-арилгідразину **10** форміатною кислотою і циклізацію 1-ацил-2-арил-2-формілгідразину **11** в умовах реакції Вільсмайера-Хаака (аміноверсія Бредерека) послідовно з хлороксидом фосфору і аніліном **12a-c**, як показано на схемі 4.



12–14a Ar = Ph, **12–14b** Ar = Mes; **12–14c** Ar = Dipp. Реагенти: (I) PhCOCl/Py; (II) HCOOH; (III) POCl₃, ArNH₂; (IV) NaClO₄/H₂O; (V) t-BuOK/ PhMe-i-PrOH

Схема 4. Новий спосіб синтезу 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієвих солей

Реакцію ацилювання фенілгідразину можна проводити також без застосування галогенангідридів, зокрема дією на фенілгідразин бензойного ангідриду [29] або бензойної кислоти в присутності карбодіімідів або інших агентів конденсації (див., наприклад [30]). У даній роботі нами застосовано препаративно одnoreакторний метод одержання 2-бензоіл-1-формілгідразину з фенілгідразином і бензоїлхлоридом в диметоксиетані при 0–5 °С з подальшим кип'ятінням у форміатній кислоті.

Використовуючи аніліни **12a-c**, отримано 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієві солі **13a-c** з сумарними виходами (від фенілгідразину) 60 – 67%.

В спектрах ¹H ЯМР ацилгідразину **10** спостерігаються характерні сигнали протонів аміної (δ 7.86 м.ч.) і амідної (δ 10.48 м.ч.) NH-груп, а в спектрі ¹³C ЯМР сигнал атома карбону карбонільної групи (δ 166.8 м.ч.). В спектрі ¹H ЯМР формілзаміщеного гідразиду **11** спостерігаються по два сигнали NH і CHO-груп (δ 9.72, 9.98 і 8.23, 8.54 м.ч. відповідно), які відносяться до *цис*- і *транс*-ізомерів навколо амідного зв'язку PhCONH (співвідношення ізомерів 20 : 80%), причому для NH-сигналу більш інтенсивним є слабопольний сигнал (δ 9.72 м.ч.), а для формільної групи - сильнопольний (δ 8.54 м.ч.).

В спектрах ¹H ЯМР солей **13a-c** характерними є сигнали *мезо*-протонів, які спостерігаються в ділянці δ 11.26 – 11.47 м.ч. В спектрі мезитилзаміщеної солі **13b** проявляються також сигнали метильних груп мезитильного фрагменту (δ 2.12 і 2.37 м.ч.). В спектрі Dipp-заміщеної триазолієвої солі **13c** характерні також сигнали метильних (δ 0.89 і 1.19 м.ч.) і СН протонів (δ 2.68 м.ч.) ізопропільної групи.

Депротонування солі **13a** під дією *трет*-бутоксиду калію в суміші толуолу і ізопропанолу, як видно зі схеми 3, веде в одну стадію до відомого карбену Ендерса – 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазол-5-ілідену **14a** без виділення проміжних продуктів (Ендерс і співроб. виділяли інтермедіат – 5-метокси-1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазолін, який далі розкладали до карбену [10]). Сполука **14a**, отримана таким способом, за характеристиками ідентична карбену Ендерса. Аналогічно з солей **13b,c** отримані карбени **14b,c** зі стерично екрануючими групами (мезитильною і 2,6-діізопропілфенільною) як кристалічні речовини (т. пл. 160–162, 126–128 °С, відповідно). Відзначимо дуже високу розчинність сполуки **14c** навіть в гексані.

Отже, за новим способом, який полягає в реакції Вільсмайєра 1-форміл-1-феніл-2-бензоїлгідразину **11** з анілінами, синтезовано 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієві солі **13a-c**, депротонуванням яких одержано відповідні індивідуальні 1,2,4-триазол-5-ілідени **14a-c**, в тому числі стерично екрановані сполуки **14b,c**. В цілому процес містить три препаративні стадії (1. PhNu→**10**→**11**, 2. **11**→**13**, 3. **13**→**14**).

Експериментальна частина

Експерименти з карбенами проводили в атмосфері аргону або азоту. Всі розчинники висушені стандартними методами перед використанням. Спектри ¹H ЯМР знімали на спектрометрі Bruker Avance II (400 МГц) (Німеччина) і Varian Gemini 2000 (400 МГц) (для сполук **13a-c**, **14a-c**) при кімнатній температурі в розчині або в твердому стані. Хімічні зсуви ¹H ЯМР і ¹³C ЯМР наводяться відносно тетраметилсилану (TMS) (в розчинах) і натрій 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонату (DSS) (в твердому стані). Хроматографування в тонкому шарі проводили на силікагелі «Silufol» (Чехія), елюент - суміш хлороформ-метанол, 10:1. Проявник – пари йоду.

Дані X-променевої дифракції одержані на приладі Rigaku AFC12 Saturn 724 + CCD, обладнаному низькотемпературною установкою Rigaku XStream, яка працює при 100 К, або дифрактометрі Nonius-Карра CCD з криосистемою 600 Oxford, що працює при 153 К. Всі прилади використовували графіт-монохроматичний Мо Ка джерело випромінювання (λ = 0,71075 Å). Поправки вносилися на ефекти Лоренца і поляризаційні ефекти. Структури обиралися прямими методами і поліпшувалися за допомогою циклів F² повноматричних найменших квадратів з використанням Siemens SHELXTL PLUS 5.0 (PC) пакета [31, 32] і PLATON [33]. Всі негідрогенові атоми виявлялися анізотропічно. Атоми гідрогену поміщалися в фіксовані розраховані позиції з використанням керуючої моделі.

3-Феніл-4-(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)-1,2,4-триазол (3). До 2-феніл-1,3,4-оксадіазолу **1** (4 г, 0.027 моль) додавали 4-метил-2,6-добензгідриланілін **2** (11.9 г, 0.027 моль), трифлуороцтову кислоту (1.6 мл) і *о*-дихлоробензен (4 мл), нагрівали при 190 °С впродовж 12 год. згідно методики [34]. Утворений

смолоподібний продукт промивали 5-6 разів по 10 мл петролейного ефіру. В утворену масу додавали 10%-ний водний розчин калій гідроксиду. Отриманий кристалічний осад відфільтровували, промивали водою, потім сумішшю петролейний ефір - ізопропанол (3: 1) і петролейним ефіром, сушили. Вихід 14.87 г (94%). Т. пл. 198 – 200 ° С (бензен). Знайдено, %: С 86.5, Н 5.9, N 7.4. $C_{41}H_{33}N_3$. Обчислено, %: С 86.7, Н 5.7, N 7.4. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 2.17 (с, 3H, CH_3C , Dbmp), 4.99 (с, 2H, CHC , Dbmp), 6.61 - 7.63 (м, 27H, Ar), 8.07 (с, 1H, C^5HN).

1-(1-Адамантил)-3-феніл-4-(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорат (4). Розчин 3-феніл-4-(4-метил-2,6-добензгідрилфеніл)-1,2,4-триазолу **3** (7 г, 0.012 моль) і 1-адамантилброміду (2.59 г, 0.012 моль) в оцтової кислоти (3 мл) кип'ятили впродовж 16 год., додавали води (300 мл), 3 г активованого вугілля, нагрівали до кипіння і фільтрували. До отриманого розчину броміду триазолію додавали перхлорат натрію (на 15% більше еквівалентної кількості). Осад, що випав, відфільтровували, промивали сумішшю петролейний ефір - ізопропанол (3:1) і петролейним ефіром, сушили. Вихід 5.14 г (52%). Т. пл. 284 – 285 ° С (етилцелозольв). Знайдено, %: С 74.4, Н 6.1, Cl 4.8, N 5.8. $C_{45}H_{43}ClN_3O_4$. Обчислено, %: С 74.5, Н 6.0, Cl 4.9, N 5.8. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 1.75 (м, 6H, CH_2 , Ad), 2.05 (с, 6H, CH_2 , Ad), 2.27 (с, 3H, CH_2 , Ad), 2.23 (с, 3H, CH_3C , Dbmp), 5.12 (с, 2H, CHC , Dbmp), 6.67 (д, 4H, J 7.2 Гц, Ar), 6.79 (с, 2H, Ar), 7.05 (д, 4H, J 7.2 Гц, Ar), 7.09 (д, 2H, J 7.2 Гц, Ar), 7.13 (дд, 2H, J 7.2 Гц, Ar), 7.37 (м, 9H, Ar), 7.65 дд (дд, 1H, J 7.2 Гц, Ar), 9.79 (с, 1H, C^5HN). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 21.5 (CH_3C), 28.5 (CHC , Ad), 34.8 (CH_2C , Ad), 40.3 (CH_2C , Ad), 51.1 (CHC , Dbmp), 63.5 (*ipso*-C, Ad), 122.1, 127.1, 127.2, 127.3, 127.6, 128.1, 128.7, 128.8, 128.9, 129.6, 130.1 (Ar), 132.8, 139.3, 140.6, 141.0, 141.7, 142.2 (*ipso*-C, Ar), 152.4 ($C = N^+$).

1-(1-Адамантил)-3-феніл-4-(2,6-добензгідрил-4-метилфеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден (5). Суміш 1-(1-адамантил)-3-феніл-4-(2,6-добензгідрил-4-метилфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорату **4** (1 г, 1.22 ммоль) і 97% *трет*-бутоксиду калію (0.14 г, 1.22 ммоль) в тетрагідрофурані (10 мл) перемішували при кімнатній температурі 10 год. Осад неорганічної солі відфільтровували, промивали невеликими порціями тетрагідрофурану. Маточний розчин випарювали до сухого залишку, який кристалізували розтиранням з гексаном. Осад карбену відфільтровували, промивали гексаном, сушили. Вихід 0.76 г (88 %). Т.пл. 215–218 °С. 1H ЯМР (C_6D_6 , 400 МГц), δ , м.ч.: 0.84 (д, 3H, J 7.2 Гц, Ad), 1.66 (д, 6H, J 16.0 Гц, Ad), 1.80 (с, 3H, CH_3C), 2.11 (м, 3H, Ad), 2.43 (м, 6H, Ad), 5.87 (с, 2H, Ph_2CH), 6.76–7.23 (м, 28H, Ar). Спектр ^{13}C ЯМР (C_6D_6 , 400 МГц), δ , м.ч.: 28.8 (CH_3C), 20.0 (CH, Ad), 35.3, 42.6 (CH_2 , Ad), 50.8 ($CHPh_2$), 57.6 (*ipso*-C, Ad), 125.1, 125.3, 126.4, 126.7, 126.9, 127.1, 127.2, 127.9, 128.4, 128.8 (CH, Ar), 135.1, 137.0, 140.5, 140.9, 141.8 (*ipso*-C, Ar), 150.1 (C3), 210.8 (C5).

1,4-Біс-(4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазол-3-іл)бензен (7). Суміш бісоксадіазолу **6** (1 г, 4.7 ммоль), 2,6-діізопропіланіліну (1.8 мл, 9.4 ммоль), трифлуороцтової кислоти (0.7 мл, 9.4 ммоль) та 3 мл *о*-дихлоробензену нагрівали при 190 °С впродовж 8 год. Реакційну суміш промивали 2×10 мл петролейного ефіру, отриманий продукт розтирали з 20 % водним розчином калій гідроксиду (2.8 г, 0.05 ммоль). Осад відфільтровували та промивали водою до нейтрального середовища та сушили. Вихід 1.46 г (58 %) (70 % на оцтова кислота). Т. пл. > 300 °С. Знайдено, %: С 76.8, Н 7.5, N 15.8. $C_{34}H_{40}N_6$. Обчислено, %: С 76.6, Н 7.6, N 15.8. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 0.86 (с, 12H, CH_3), 1.05 – 1.16 (м, 12H, CH_3), 2.93 (с, 4H, CH, *i*-Pr), 7.24 – 7.57 (м, 10H, Ar), 8.89 (с, 2H, CH).

1,4-Біс-[1-адамантил-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій-3-іл]бензену перхлорат (8). Суміш бістриазолу **7** (1 г, 1.9 ммоль) і 1-адамантилброміду (1.2 г, 5.7 ммоль) кип'ятили в оцтовій кислоті (3 мл) впродовж 15 год. Суміш промивали 2×10 мл петролейного ефіру, осад розчиняли в 150 мл окропу додавали активоване вугілля, фільтрували і в фільтрат додавали натрій перхлорат (0.88 г, 7.2 ммоль). Осад відфільтровували, промивали водою і сушили. Вихід 1.12 г (51%). Дробною кристалізацією із суміші ізопропанол-вода (3:2) виділяли дві форми **9A** і **9B**.

Форма **8A**. Вихід 70%. Т. пл. 251 – 253 ° С. Знайдено, %: С 64.6, Н 7.3, Cl 7.2, N 8.4. $C_{54}H_{74}Cl_2N_6O_8$. Обчислено, %: С 64.5, Н 7.4, Cl 7.0, N 8.4. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 0.85 (д, J 4 Гц, 12H, CH_3), 1.11 (д, J 4 Гц, 12H, CH_3), 1.77 (с, 12H, Ad), 2.30 (с, 16H, Ad, CH, *i*-Pr), 2.50 (с, 6H, Ad), 7.43 – 7.55 (м, 8H, Ar), 7.71 (т, J 8 Гц, 2H, Ar), 10.92 (с, 2H, CH).

Форма **8B**. Вихід 30%. Т. пл. > 300 ° С. Знайдено, %: С 64.3, Н 7.5, Cl 7.1, N 8.3. $C_{54}H_{74}Cl_2N_6O_8$. Обчислено, %: С 64.5, Н 7.4, Cl 7.0, N 8.4. 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 0.85 (д, J 4 Гц, 12H, CH_3), 1.11 (д, J 4 Гц, 12H, CH_3), 1.77 (с, 12H, Ad), 2.30 (с, 16H, Ad, CH, *i*-Pr), 2.50 (с, 6H, Ad), 7.50 – 7.55 (м, 8H, Ar), 7.71 (дд, J 8 Гц, 2H, Ar), 10.92 (с, 2H, CHN).

1,4-Біс-[1-адамантил-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден]бензен (9). До розчину відповідної форми солі **9A,B** (1 г, 1 ммоль) в 10 мл ацетонітрилу додавали натрій гідрид (0.048 г, 2 ммоль). Після закінчення виділення водню осад відфільтровували, промивали ацетонітрилом (5 мл) та петролейним ефіром (5 мл), сушили.

Вихід біскарбену форми **9A** 0.61 г (76 %). Т. пл. 217 – 219 ° С. Знайдено, %: С 81.2, Н 8.4, N 10.5. $C_{54}H_{68}N_6$. Обчислено, %: С 81.0, Н 8.5, N 10.5. Спектр ^{13}C ЯМР (в тв. фазі), δ , м.ч.: 24.5, 25.3, 30.4 (CH_3C , *i*-Pr).
Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер.: хімія, №24 (2017)

Pr), 29.5 (CHC, i-Pr), 21.6, 37.7, 44.1 (Ad), 60.1 (*ipso*-C, Ad), 125.0, 125.3, 127.7, 129.1, 131.4 (Ar), 137.3, 145.4, 147.7 (*ipso*-C, Ar), 150.5 (C3), 213.9 (C5).

Вихід біскарбену форми **9В** 0.8 г (100%). Т. пл. 225 – 227 °С. Знайдено, %: С 81.1, Н 8.3, N 10.5. C₅₄H₆₈N₆. Обчислено, %: С 81.0, Н 8.5, N 10.5. Спектр ¹³С ЯМР (в тв. фазі), δ, м.ч.: 24.2, 25.4, 30.4 (CH₃C, i-Pr), 29.4 (CHC, i-Pr), 21.8, 37.8, 44.0 (Ad), 60.1 (*ipso*-C, Ad), 125.0, 125.4, 127.6, 129.1, 131.5 (Ar), 137.3, 145.5, 147.6 (*ipso*-C, Ar), 150.5 (C3), 214.0 (C5).

Загальна методика одержання 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолій перхлоратів (13а-с)

(а) **1-Форміл-2-бензоїлфенілгідазин (11)**. До розчину (15 мл, 0.15 моль) фенілгідазину в 30 мл диметоксietану повільно по краплях додавали розчин (8.8 мл, 0.076 моль) бензоїлхлориду в 1,2-диметоксietані (40 мл) при 0–5 °С. Суміш доводили до кімнатної температури і перемішування продовжували впродовж 30 хв. Осад гідрохлориду фенілгідазину відфільтровували, промивали 1,2-диметоксietаном (3–4 мл). Розчинник маточнику випаровували досуха і отриманий 2-бензоїлфенілгідазин **10** використовували для проведення формілювання. До кристалічного залишку (без виділення продукту) додавали форміатну кислоту (75 мл) і кип'ятили впродовж 6 год. Надлишок форміатної кислоти відганяли досуха. Залишок розтирали з діетиловим етером (4-5 мл). Осад відфільтровували і сушили. З маточного розчину виділено додаткову кількість продукту. Вихід 1-форміл-2-бензоїлфенілгідазину **11** 12.65 г (79%). Т. пл. 136 – 138 °С (ацетонітрил). ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 7.15 – 7.48 (м, 8H, Ar), 7.77 д, 7.86 д (2H, J 7.2 Гц, Ar), 8.23 с, 8.54 с (1H, CHO), 9.72 с, 9.98 с (1H, NH).

Для характеристики проміжних продуктів **10**, **11** їх також одержували окремо.

2-Бензоїлфенілгідазин (10). До розчину фенілгідазину (1.97 мл, 0.02 моль) в піридині (3 мл) додавали по краплях розчин бензоїлхлориду (2.3 мл, 0.02 моль) в 2 мл діоксану при охолодженні (0–5 °С). Продовжували перемішування впродовж 2 год. Реакційну масу виливали у воду (20 мл), перемішували, отриманий осад відфільтровували, промивали водою, сушили. Вихід 3.29 г (77%). Т. пл. 180 – 182 °С (ацетонітрил). Літ. т. пл. 171 – 172 °С (EtOH) [35, 36]. Спектр ¹Н ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.ч.: 6.75 (дд, 1H, J 7.2 Гц), 6.85 (д, 2H, J 8.0 Гц), 7.19 (дд, 2H, J 7.6 Гц), 7.53 (дд, 2H, J 7.6 Гц), 7.60 (д, 1H, J 7.6 Гц), 7.96 (д, 2H, J 8.0 Гц) (Ar), 7.86 (с, 1H, NHPh), 10.48 (с, 1H, NHCO). ¹³С ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.ч.: 112.4, 118.9, 127.2, 128.5, 128.8, 132.7 (Ar), 131.8, 149.2 (*ipso*-C, Ar), 166.8 (C=O).

1-Форміл-2-бензоїлфенілгідазин (11). Розчин 2-бензоїлфенілгідазину (1 г, 4.6 ммоль) в 85 % форміатній кислоті (4 мл) кип'ятили впродовж 6 год. Надлишок форміатної кислоти відганяли та отримували твердий продукт реакції, який розтирали з етером, осад відфільтровували, сушили. Вихід 0.84 г (74 %). Т. пл. 136 – 138 °С. Спектр ¹Н ЯМР аналогічний описаному в роботі [37].

(б) **1,3,4-Триарил-1,2,4-триазолій перхлорати (13а-с)**. До розчину (0.3 г, 1.24 ммоль) 1-форміл-2-бензоїлфенілгідазину **11** в 1 мл толуену додавали по краплях і перемішуванні розчин (0.11 мл, 1.24 ммоль) хлороксиду фосфору в 0.5 мл толуену, реакційну суміш перемішували впродовж 15 хв при кімнатній температурі. Додавали ще 0.5 мл толуену до розчинення осаду і 1.24 ммоль відповідного аніліну **12а-с**. Перемішування продовжували впродовж 4 год., потім кип'ятили 10 год. Утворений смолоподібний продукт відділяли від толуенового розчину і розтирали з петролейним ефіром. Осад відфільтровували, розчиняли в 30 мл води, додавали 0.1 г активованого вугілля, фільтрували в гарячому вигляді, до маточного розчину додавали натрій перхлорат (0.23 г, 1.86 ммоль). Осад солі відфільтровували, промивали водою, сумішшю петролейний етер-ізопропанол 3:1, сушили.

1,3,4-Трифеніл-1,2,4-триазолій перхлорат (13а). Вихід 76%. Т. пл. 220 °С (метанол). Продукт ідентичний за т.пл. і спектральними характеристиками препарату, одержаному в роботі [10]. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 7.44 дд (1H), 7.53 – 7.73 м (12H), 7.76 дд (1H), 8.09 д (1H) (Ar), 11.30 с (C⁵HN).

1,3-Дифеніл-4-мезитил-1,2,4-триазолій перхлорат (13б). Вихід 85%. Т.пл. 190 – 192 °С (метанол). Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.12 с (6H, o-CH₃C), 2.37 с (3H, n-CH₃C), 7.22 (с, 2H), 7.53 – 7.58 (м, 4H), 7.65–7.70 (м, 1H), 7.72 (д, 1H, J 7.2 Гц), 7.79 (дд, 2H, J 7.2 Гц), 8.15 (д, 2H, J 8.0 Гц) (Ar), 11.26 (с, 1H, C⁵HN).

1,3-Дифеніл-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазолій перхлорат (13с). Вихід 80%. Т. пл. 110 – 112 °С (вода - метанол, 5: 1). Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.ч.: 0.89 (д, 6H, J 6.4 Гц, CH₃C, i-Pr), 1.19 (д, 6H, J 6.4 Гц, CH₃C, i-Pr), 2.68 (м, 2H, CHC, i-Pr), 7.52 (дд, 3H, J 7.2 Гц), 7.58 (д, 6H, J 7.2 Гц), 7.66 (дд, 1H, J 7.2 Гц), 7.71 – 7.76 (м, 2H), 7.81 (дд, 2H, Ar), 8.35 (д, 2H, J 7.6 Гц), 11.47 (с, 1H, C⁵HN).

Загальна методика одержання 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-іліденів (14а-с). До розчину 1 ммоль солі **13а-с** в суміші безводних толуену (8 мл) і ізопропанолу (8 мл) додавали *трет*-бутоксид калію (0.11 г, 1 ммоль), перемішували при кімнатній температурі впродовж 10 год. Реакційну суміш випаровували в вакуумі, додавали 8 мл толуену і перемішували. Осад калій перхлорату відфільтровували, розчин упарювали і отримували достатньо чистий карбен, який для аналітичних цілей перекристалізували з гексану.

1,3,4-Трифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден (14a). Вихід 90%. Продукт ідентичний за спектральними показниками з препаратом, одержаним в роботі [9].

1,3-Дифеніл-4-мезитил-1,2,4-триазол-5-іліден (14b). Вихід 92%. Т. пл. 160 – 162 °С (гексан). Знайдено. %: С 81.3; Н 6.2; N 12.5. C₃₉H₄₂N₂. Обчислено, %: С 81.4; Н 6.2; N 12.4. Спектр ¹Н ЯМР (C₆D₆), δ, м.ч.: 1.91 (с, 6Н, *o*-CH₃C), 2.06 (с, 3Н, *n*-CH₃C), 6.68 (с, 2Н), 6.97 (м, 3Н), 7.08 (дд, ¹Н, *J* 7.2 Гц), 7.26 (дд, 2Н, *J* 8.0 Гц), 7.58 (м, 2Н), 8,70 (д, 2Н, *J* 8.0 Гц) (Ar). ¹³С ЯМР (C₆D₆), δ, м.ч.: 18.34, 21.11 (CH₃C), 120.3, 124.7, 127.0, 127.8, 128.0, 128.2, 128.4, 128.7, 129.4, 130.1, 130.2, 145.9, 153.0 (C3), 214.48 (C5).

1,3-Дифеніл-4-(2,6-діізопропілфеніл)-1,2,4-триазол-5-іліден (14c). Вихід 89%. Т. пл. 126 – 128 °С (гексан). Спектр ¹Н ЯМР (C₆D₆), δ, м.ч.: 0.83 (д, 6Н, *J* 6.8 Гц, CH₃C, *i*-Pr), 1.23 (д, 6Н, *J* 6.8 Гц, CH₃C, *i*-Pr), 2.23 м (2Н, СНС, *i*-Pr), 6.96 (м, 3Н), 7.10 (м, 3Н), 7.24 (дд, 3Н, *J* 8.0 Гц), 7.60 (дд, 2Н, *J* 8.0 Гц), 8.68 (д, 2Н, *J* 8.0 Гц) (Ar). ¹³С ЯМР (C₆D₆), δ, м.ч.: 22.56, 24.66 (CH₃C), 28.98 (CH₃CH), 120.07, 124.32, 126.89, 127.23, 127.91, 128.78, 129.32, 129.63, 130.12, 135.30, 135.78, 138.54, 142.39, 152.41 (C3), 215.40 (C5).

РЕЗЮМЕ

1-Адамантилзаміщені стабільний карбен **5** і біскарбен **9** ряду 1,2,4-триазол-5-ілідену зі стерично екранованими замісниками в положенні 4 гетерокольця (dbmp, dipp) синтезовані у три стадії з похідних 1,3,4-оксадіазолу. Запропоновано новий спосіб одержання 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-іліденів, на основі реакції Вільсмайєра 1-форміл-1-феніл-2-бензоілгідразину з хлорокислом фосфору і ароматичними амінами з подальшим депротонуванням отриманих 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієвих солей основами. Спосіб дозволяє вводити стерично екрануючі замісники в 4-положення гетероциклу. Отримані карбени перспективні як нуклеофільні катализатори і ліганди для карбенокомплексних катализаторів органічних реакцій.

РЕЗЮМЕ

1-Адамантилзамещенные стабильные карбен **5** и бискарбен **9** ряда 1,2,4-триазол-5-илидена со стерически экранированными заместителями в положении 4 гетерокольца (dbmp, dipp) синтезированы в три стадии из производных 1,3,4-оксадиазола. Предложен новый способ получения 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-илиденов, на основе реакции Вильсмайера 1-формил-1-фенил-2-бензоилгидразина с хлорокислом фосфора и ароматическими аминами с последующим депротонированием полученных 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолиевых солей основаниями. Способ позволяет вводить стерически экранирующие заместители в 4-положение гетероцикла. Полученные карбены перспективны как нуклеофильные катализаторы и лиганды для карбенокомплексных катализаторов органических реакций.

SUMMARY

The 1-adamantyl substituted stable carbene **5** and the biscarbene **9** of the 1,2,4-triazole series with sterically shielding groups at position 4 of the heterocyclic ring (dbmp, dipp) have been synthesized in three steps starting from the derivatives of 1,3,4-oxadiazole **1,6**. A new method for the preparation of 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazol-5-ylidenes (**14a-c**) has also been proposed and includes the Vilsmeier reaction of 2-benzoyl-1-formylphenylhydrazine with phosphorus chloroxide and aromatic amines, followed by deprotonation of the obtained 1,3,4-triaryl-1,2,4-triazolium salts. The method allows introduction of steric shielding substituents to the 4-position of the heterocycle. The resulting carbenes show promise as nucleophilic catalysts and ligands for carbene complex catalysts of organic reactions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Короткіх М.І. Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій / М.І. Короткіх, О.П. Швайка. – Донецьк: ДонНУ, 2013. – 372 с.
2. Korotkikh N.I. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes / N.I. Korotkikh, O.P. Shvaika. – Lambert Academic Publishing: Saarbrücken, 2015. – 385 p.
3. Wurtz S. Surveying Sterically Demanding N-Heterocyclic Carbene Ligands with Restricted Flexibility for Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reactions / S. Wurtz, F. Glorius // Acc. Chem. Res. – 2008. – Vol. 41. – P. 1523-1533.
4. Fortman G. C. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union / G. C. Fortman, S. P. Nolan // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 5151-5169.
5. Chinchilla R. Recent advances in Sonogashira reactions / R. Chinchilla, C. Najera // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 5084-5121.
6. Egbert J. D. Copper N-heterocyclic carbene complexes in catalysis / J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan // Catal. Sci. Technol. – 2013. – № 3. – P. 912-926.
7. Organocatalytic Reactions Enabled by N-Heterocyclic Carbenes / D. M. Flanigan, F. Romanov-Mikhailidis, N.A. White, T. Rovis // Chem. Rev. – 2015. – Vol. 115. – P. 9307-9387.
8. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis / Nolan S. P. Ed. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH&Co KgaA, 2006. – 304 p.
9. N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis / Nolan S. P. Ed. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2015. – 543 p.
10. Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene / D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J.H. Teles, J.P. Melder, K. Ebel, S. Brode // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – Vol. 34, № 9. – P. 1021-1023.

11. Короткіх М. І. Нові підходи до синтезу стабільних гетероароматичних карбенів / М.І. Короткіх, Г.Ф. Раєнко, О.П. Швайка // Доп. НАН України. – 2000. – № 2. – С. 135-140.
12. Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens / N.I. Korotkikh, G.F. Rayenko, O.P. Shvaika, T.M. Pekhtereva, A.H. Cowley, J.N. Jones, C.L.B. Macdonald // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, N. 14. – P. 5762-5765.
13. Stable carbenes. Synthesis and properties of benzimidazol-2-ylidenes / N. I. Korotkikh, G. F. Raenko, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, A. H. Cowley, J. N. Jones // Rus. J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 42. – P. 1822-1833.
14. Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles / N.I. Korotkikh, N.V. Glinyanaya, A.H. Cowley, J.A. Moore, A.V. Knishevitsky, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika // ARKIVOC. – 2007. – № 16. – P. 156-172.
15. Reaction of 1-*tert*-butyl-3,4-diphenyl-1,2,4-triazol-5-ylidenes with a malonic ester / N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, J.A. Moore, N.V. Glinyanaya, I.S. Panov, G.F. Rayenko, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika // Org. Biomol. Chem. – 2008. – № 1. – P. 195-199.
16. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series / N.I. Korotkikh, O.P. Shvaika, G.F. Rayenko, A.V. Kiselyov, A.V. Knishevitsky, A.H. Cowley, J.N. Jones, C.L.B. Macdonald // ARKIVOC. – 2005. – № 8. – P. 10-43.
17. Synthesis of sterically shielded stable carbenes of the 1,2,4-triazole series and their corresponding palladium complexes: efficient catalysts for chloroarene hydrodechlorination / N.V. Glinyanaya, V.Sh. Saberov, N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, R.R. Butorac, D.A. Evans, T.M. Pekhtereva, A.F. Popov, O.P. Shvaika // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43, № 43. – P. 16227-16237.
18. Порівняльна оцінка стабілізації кон'югованих і ароматичних сполук за ентальпіями ізодесмічних реакцій / М.І. Короткіх, А.В. Кисельов, Г.Ф. Раєнко, Й.О. Опейда, О.П. Швайка // Праці наук. тов. ім. Т.Г. Шевченка, Сер. Хемія. – 2008. – Т. 21. – С. 7-63.
19. Перший стабільний кон'югований біскарбен / М.І. Короткіх, А.В. Кисельов, Г.Ф. Раєнко, М.М. Олійник, О.П. Швайка // Доп. НАН України. – 2003. – № 6. – С. 142-146.
20. Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties / A.V. Kiselyov, N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, J.A. Moore, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika // ARKIVOC. – 2008. – № 15. – P. 329-342.
21. Copper(I) Halide Complexes of the New 4,4'-Bridged Heteroaromatic Biscarbenes of the 1,2,4-Triazole Series / A.V. Knishevitsky, N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, J.A. Moore, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika, G. Reeske // J. Organomet. Chem. – 2008. – Vol. 693. – P. 1405-1411.
22. Bisphenols from Furfurals by Organocatalysis and Gold Catalysis / A. S. K. Hashmi, M. Wolfle, J. H. Teles, W. Frey // Synlett. – 2007. – P. 1747-1752.
23. Enders D. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes / D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 5606-5655.
24. Comparative Investigation of Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands / A. Furstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel // Chem. Eur. J. – 2001. – Vol. 7, № 15. – P. 3236-3253.
25. Saberov V. Sh. Exceptionally efficient catalytic hydrodechlorination of persistent organic pollutants: application of new sterically shielded palladium carbene complexes / V. Sh. Saberov, D.A. Evans, N.I. Korotkikh, A.H. Cowley, T.M. Pekhtereva, A.F. Popov, O.P. Shvaika // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43, № 43. – P. 18117-18122.
26. Meiries S. [Pd(IPr*OMe)(acac)Cl]: Tuning the N-Heterocyclic Carbene in Catalytic C–N Bond Formation / S. Meiries, K. Speck, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, S.P. Nolan // Organometallics. – 2013. – Vol. 32, N. 1. – P. 330-339.
27. One Pot Synthesis Of 3,4-Disubstituted 1-Alkyl-4*H*-1,2,4-Triazol-1-Ium Salts / J.H. Teles, K. Breuer, D. Enders, H. Gielen // Synth. Commun. – 1999. – Vol. 29, N. 1. – P. 1-9.
28. Preparation and Application of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene. A Stable Carbene / D. Enders, K. Breuer, U. Kallfass, T. Bahlensiefer // Synthesis. – 2003. – № 8. – P. 1292.
29. Mechanosynthesis of amides in the total absence of organic solvent from reaction to product recovery / T.-X. Metro, J. Bonnamour, T. Reidon, J. Sarpoulet, J. Martinez, F. Lamaty // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 11781-11783.
30. Copper(II)-catalyzed coupling reaction: an efficient and regioselective approach to *N,N'*-diaryl acylhydrazines / J.-Q. Zhang, G.-B. Huang, J. Weng, G. Lu, A. S. C. Chan // Org. Biomol. Chem. – 2015. – № 13. – P. 2055-2063.
31. Sheldrick G. M. SHELXTL-PC, version 5.03 / G. M. Sheldrick. – Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994.
32. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / Sheldrick G. M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr. – 2008. – Vol. 64. – P. 112-122.
33. Spek A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool / A. L. Spek. – Utrecht University, Netherlands, 1998.
34. Реакции рециклизации 1,3,4-оксадиазолов и бис-1,3,4-оксадиазолов в производные 1,2,4-триазола. Синтез 5-незамещенных 1,2,4-триазолов / Н.И. Коротких, А.В. Киселев, А.В. Книшевицкий, Г.Ф. Раєнко, Т.М. Пехтерева, О.П. Швайка // Химия гетероцикл. соед. – 2005. – № 7. – С. 1026-1032.
35. Reduction of Ag(I) by 1-acyl-2-arylhydrazines: Mechanism of photographic infectious development / W.R. Bowman, J.A. Forshaw, K.P. Hall, J.P. Kitchin, A.W. Mott // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52. – P. 3961-3072.
36. Wolchowe H. Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatolulylamid und Hydrazinsalzen / H. Wolchowe // Monatsh. Chem. – 1916. – Vol. 37. – P. 473-480.
37. Liu I. Ligand-free Cu(II)-mediated aerobic oxidations of aldehyde hydrazones leading to *N,N'*-diacylhydrazines and 1,3,4-oxadiazoles / I. Liu, S. Feng // Org. Biomol. Chem. – 2017. – Vol. 15. – P. 2585 – 2592.

Поступило до редакції 26.12.2017 р.