

УДК 547.7+547.78+547.79+547.339

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.085>

Микола КОРОТКИХ<sup>1</sup>, Геннадій РАЄНКО<sup>2</sup>, Вагіз САБЄРОВ<sup>1</sup>, Василь ЄНЯ<sup>1</sup>,  
Наталія ГЛИНЯНА<sup>2</sup>, Олександр АВКСЕНТЬЄВ<sup>1</sup>, Олесь ШВАЙКА<sup>2</sup>

## ФІЛЬНІСТЬ КАРБЕНІВ. НОВИЙ ПОГЛЯД

<sup>1</sup>Інститут органічної хімії НАН України,  
вул. Мурманська, 5, 02094 Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України,  
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна  
e-mail: nkorotkikh@ua.fm.

Обговорюються електронні властивості карбенів, зокрема, такі термодинамічні показники, як нові електронні індекси фільності  $I^e$ ,  $P_h$ , для порівняння хімічна жорсткість  $\eta$ , протонна спорідненість ( $P_A$ ), отримані квантово-хімічними розрахунками за методом DFT (B3LYP5/3-21G/6-31G\*/RHF для оцінки електронних індексів, B3LYP5/3-21G/RHF та B3LYP5/3-21G/UHF для визначення хімічних жорсткостей. Проведено оцінку фільності, електроннодонорної та електроноакцепторної здатності широкого ряду карбенів нуклеофільного та електрофільного типу. Встановлено, що фільність карбенів за даними електронних індексів  $I^e$ ,  $P_h$  залежить від будови карбену (основу молекули та стеричного ефекту замісників), а також від будови, зокрема стеричного ефекту реагенту. Для типових нуклеофільних карбенів  $P_h^H$  знаходиться в інтервалі 1–3,0, для нейтральних карбенів 1–1,5;  $I^{eH}$  8,5–22,2 eV, для нейтральних карбенів  $I^{eH}$  8,5–10,5, для типових електрофільних – в інтервалі  $P_h^H$  -0,3–0,5;  $I^{eH}$  -3,4–3,4 eV. Проміжні значення ( $P_h$  0,5–1,0;  $I^{eH}$  3,4–8,5 eV) характерні типовим амбіфільним карбенам. В оцінці електроннодонорних та електроноакцепторних властивостей слід брати до уваги величини ED та EA (максимальні значення  $ED^H$  знайдено для нейтрального карбену **20** (13,8 eV) і для суперосновних аніонокарбенів (для **22** 18,4 eV)). Найбільша електроноакцепторність  $EA^H$  виявлена для катіонокарбену **29** (11,8 eV). В реакціях з карбоновими йонами значення індексів  $I^e$ ,  $P_h$  суттєво знижуються, а електроноакцепторність зростає. Зі зростанням стеричних ефектів спостерігається «інверсія» фільності нуклеофільних карбенів ( $P_h$  до 0,1), а властивості електрофільних карбенів стають ще виразнішими ( $P_h$  до -2,7). Знайдені залежності електронних властивостей карбенів дають змогу регулювати структуру карбенів для досягнення певних характеристик, що разом з чинниками стабільності можуть використовуватися в дизайні структур для синтезу та практичного застосування.

Ключові слова: карбени, хімічна жорсткість, електронні індекси фільності.

### 1. Вступ

Стабільні карбени все частіше застосовують в індивідуальному (вільному) стані та у складі комплексів з металами для ефективного каталізу органічних

реакцій [1–4]. Відомо, що карбени відносяться до амбіфільних сполук, що зумовлено наявністю в електронній структурі зайнятої та вакантної орбіталей (див., наприклад, [5–9]). У побудові карбенових комплексів металів (як ефективних каталізаторів органічних реакцій) цінною є попередня інформація про такі характеристики карбенів, як фільність, електронодонорність/електроноакцепторність комплексотворних лігандів. Щоб оцінити такі властивості, проводять дуже важливі, хоча і часто громіздкі, експериментальні дослідження для визначення електронного параметра Толмана [10], стеричного екранування (прихований об'єм) [11, 12], знаходять константи основностей ( $pK_a$ ) [13–15], протонну спорідненість  $PA$  [16, 17] та інші показники карбенів. Найнадійніші показники фільності простих карбенів отримав Мосс кінетичними методами [18].

Деякі зі згаданих характеристик визначають за допомогою розрахунків (протонна спорідненість  $PA$  [19]), хімічна жорсткість [20] ( $\eta$  як різниця йонізаційного потенціалу ( $I$ ) та спорідненості до електрона ( $A$ );  $\eta = I - A$  або абсолютна хімічна жорсткість  $\eta = (I - A)/2$  [7, 21] або  $\eta \approx (E_{VZMO} - E_{NVMO})$ ), глобальна електрофільність Парра [22]  $\omega = \mu^2/2\eta$  [23], де  $\mu = (I + A)/2$  – хімічний потенціал, зворотна величина  $1/\omega$  – електронодонорна сила за Роєм [24], нуклеофільність за Перез [25–27]  $N = E_{VZMO-сф} - E_{VZMO-тсе}$ , (величини  $E_{VZMO}$  означають енергії ВЗМО-орбіталей карбену та тетраціаноетилену), ентальпії реакцій деяких сполук [28] тощо. Для оцінки фільності карбенів Сандер спостерігав якісну залежність йонізаційного потенціалу  $I$  та спорідненості до електрона  $A$  [29].

Проте є потреба в простіших способах оцінки електронних властивостей карбенів, зокрема їхньої фільності, електронодонорних та електроноакцепторних характеристик.

За результатами квантовохімічних розрахунків показників електронних властивостей (електронодонорності та електроноакцепторності, хімічної жорсткості) запропоновано нові електронні індекси фільності карбенів  $I^c$  та  $P_h$ , що враховують у карбенах, як амбіфільних сполуках, конкуренцію електронодонорних та електроноакцепторних властивостей у формуванні їхньої фільності за стандартних умов в газовій фазі.

Отже, спочатку проаналізуємо результати визначення в серії карбенів протонної спорідненості та хімічної жорсткості.

## 2. Протонна спорідненість нуклеофільних гетероциклічних карбенів

Протонна спорідненість ( $PA$ ) є одною з характеристик електронодонорної здатності карбенів. Вона тісно пов'язана з основністю і може перераховуватися одна в одну за рівних умов експерименту або розрахунків. Частіше всього величини  $PA$  виражають в ккал/моль. В [30, 31] досліджено (B3LYP5/6-31G) показники  $PA$  в газовій фазі для широкого ряду гетероциклічних карбенів, які належать до нуклеофільних систем.

Такі нуклеофільні карбени можна умовно поділити на три типи: 1) нейтральні сполуки з високою протонною спорідненістю ( $PA$  230–270 ккал/моль); 2) нейтральні карбени з підвищеною протонною спорідненістю ( $PA$  270–330 ккал/моль); порівняно зі сполуками першої групи містять у структурі сильні електронодонорні групи; 3) заряджені суперелектронодонорні карбени, що містять у молекулі один або більше аніонних центрів ( $PA$  330–460 ккал/моль). Ці карбени входять до складу комплексів

з металами, де виявляють свою неочікувано сильну, тобто надсильну електронодонорну дію.

У табл. 1 зведено отримані характеристики протонної спорідненості для декількох типів карбенів (A–C), і для порівняння наведені літературні дані.

Отримані дані показані в двох варіантах: 1) на рівні теорії B3LYP5/6-31G\* (колонка 2) та спрощений варіант, коли оптимізацію структури проводили на рівні B3LYP5/3-21G, а визначення енергії системи на рівні B3LYP5/6-31G\* (позначається 3-21G/6-31G\* колонка 3) (програма Firefly (PC Gamess) 7.1.G).

Результати показують, що, незважаючи на наближення останнього варіанта, значення в колонках 2 і 3 вельми близькі та наближені до літературних даних, які отримували різними методами (колонки 4–6). Отже, спрощений розрахунковий підхід (колонка 3) може бути застосований для оцінки PA та споріднених характеристик для складних карбенових систем.

Таблиця 1

Протоноспорідненості (PA) ряду карбенів (A–C)<sup>a</sup>

Table 1

Proton affinities (PA) of a series of carbenes (A–C)<sup>a</sup>

Сполука (R, R', R'')	PA, B3LYP5/ RHF/ 6-31G*	PA, B3LYP5/ RHF/3-21G- 6-31G*	PA літ.	Рівень теорії	Літ.
A (H, H)	–	–	257,3	DZP/MP2	[32]
A (H, H)	254,0	254,3	258,6	RHF/6-31G*	[33]
A (H, H)	–	–	264,1	MP2	[34]
A (Me, Me)	–	–	258,7	BP86/TZVP	[35]
A (Me, Me)	262,1	262,4	268,0	B3LYP/6-31+G*	[36]
A (Me, Et)	263,6	264,0	260,8 <sup>b</sup>	B3LYP/6-31G*	[37]
B (H, H)	253,6	253,7	256,5	RHF/6-31G*	[38]
B (H, H)	–	–	257,3	RHF/6-31G*	[33]
B (Me, Me)	272,0	272,2	275,3	RHF/6-31G*	[33]
B (Me, Me)	–	–	268,6	B3LYP/6-31G*	[39]
B (i-Pr, Me)	–	–	275,5	B3LYP/6-31G*	[39]
B (Me, i-Pr)	275,3	279,9	272,4	B3LYP/6-31G*	[39]
B (Me, t-Bu)	280,0	278,8	274,4	B3LYP/6-31G*	[39]
C(OH) <sub>2</sub>	220,4	–	224,4	B3LYP/6-31G*	[19]
C(OH) <sub>2</sub>	–	–	234,0	RHF/6-31G*	[38]
C(OH) <sub>2</sub>	–	–	217,3	G2 (MP2)	[40]
CH <sub>2</sub>	206,6	206,5	224,6	RHF/6-31G*	[38]
CH <sub>2</sub>	–	–	207,0	G2(MP2)	[40]
CF <sub>2</sub>	180,0	179,5	212,7	RHF/6-31G*	[38]
CF <sub>2</sub>	–	–	177,4 <sup>c</sup>	G2(MP2)	[40]
Ph <sub>2</sub> C	276,8	276,8	275,1	MP2/DZ//HF/DZ	[40]
C	274,4	274,6	272,5	MP2/DZ//HF/DZ	[40]

Примітки. <sup>a</sup> A – 1,3-R,R'-імідазол-2-іліден; B – 1,1,3,3-R,R',R',R'-діамінокарбен, C – флуорен-9-іліден; <sup>b</sup> – за даними [41] (B3LYP/6-31G\*) отримано 258,4 ккал/моль. За мас-спектрометричним методом дисоціації, індукованих зіткненнями PA 251,3 ккал/моль; <sup>c</sup>експериментальне значення за ентальпією утворення 174,9±2,4 ккал/моль.

Але параметр  $PA$  відображає лише одну зі сторін електронних властивостей карбенів – їхню електронодонорну здатність щодо протона. В подальшому ми покажемо, що для повнішої оцінки ці параметри можуть бути доповнені та вводити у склад нових електронних індексів.

### 3. Хімічна жорсткість карбенів

Хімічну жорсткість використовували для оцінки електронодонорних та електроноакцепторних властивостей у виразах показників глобальної електрофільності  $\omega$  [23] та зворотної величини – електронодонорної сили  $1/\omega$  [24].

Але аналіз цих характеристик виявив ряд недоліків. Наявність у виразі для глобальної електрофільності  $\omega$  в знаменнику подвоєної хімічної жорсткості ( $\omega = \mu^2/2\eta$ ), яка може бути для сильно нуклеофільних сполук досить маленькою (близькою до нуля і навіть від'ємною), веде до завищених значень глобальної електрофільності. Зворотні величини – електронодонорні сили  $1/\omega$  краще відображають властивості карбенів. Інший недолік пов'язаний з розрахунками хімічної жорсткості як різниць в енергіях граничних орбіталей ( $E_{ВЗМО} - E_{НВМО}$ ). Відомо [9], що різниці енергій граничних орбіталей лише приблизно відповідають різницям іонізаційних потенціалів і спорідненостей до електрона ( $I-A$ ).

Розрахунки для нуклеофільних карбенів (диметоксикарбену та дигідроксикарбену) виявляють [9] надвеликі значення  $\eta$  (9,50 і 10,46 eV, відповідно), які близькі і навіть вищі таких для дихлоркарбену (8,7 eV), що є типовою електрофільною сполукою.

В цій роботі ми дослідили: 1) можливість використовувати хімічні жорсткості для визначення електронодонорних та електроноакцепторних властивостей карбенів; 2) можливість використовувати ентальпійні аналоги хімічної жорсткості  $\eta'$ , отримані як різниці ентальпійних іонізаційних потенціалів і спорідненостей до електрона

$$\eta' = I' - A',$$

де  $I'$ ,  $A'$  – ентальпійні йонізаційний потенціал та спорідненість до електрона;

$$I' = E_{c-r} - E_{crb} = \Delta H_I;$$

$$A' = E_{a-r} - E_{crb} = \Delta H_A.$$

де  $E_{c-r}$ ,  $E_{a-r}$ ,  $E_{crb}$  – загальні енергії відповідних катіон-радикала, аніон-радикала та карбена. Вважаючи, що ентропійний фактор у рівнянні Гіббса ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) катіон-радикала, карбена та аніон-радикала близькі, то  $\eta' \approx \eta$  (далі будемо позначати тільки  $\eta$ ).

Визначення параметрів жорсткості проводили для ряду основних типів карбенів, серед яких типові нуклеофільні та електрофільні карбени (схема 1, табл. 2).

Серед сполук, які досліджували – гетероароматичні карбени (**1**, **4–11**), діамінокарбени (**2**, **12**, **14**, **16**), діамідокарбени (**3**, **13**), аміноалкілкарбени (**15**), мезойонні карбени (**17**), нуклеофільні (зігнуті) алени (**18**, **19**), ілідокарбени (**20**), суперосновні карбени (**21–23**), оксид вуглецю(II) (**24**), *трет*-бутилізонітрил (**25**).

Серед електрофільних карбенів – так звані ароматичні електрофільні карбени (**26**, **28**) [78], нижчі карбени (**31–34**) [9], флуорен-9-іліден (**35**) і їхні нуклеофільні структурні аналоги (**27**, **30**, **36**).

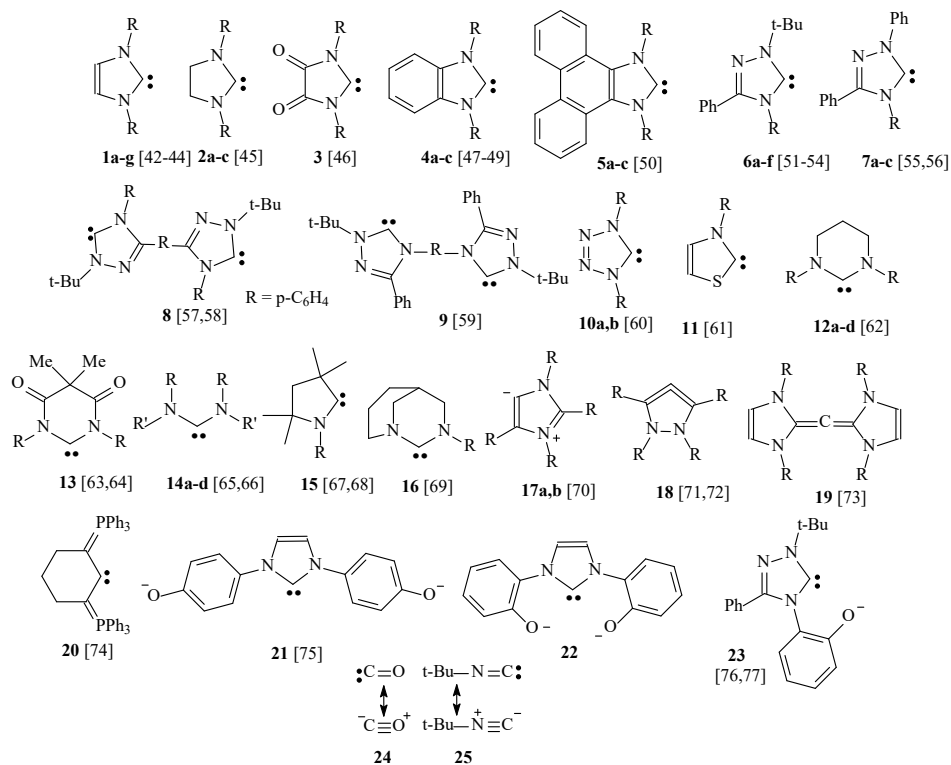


Схема 1.

Scheme 1.

Оціночні розрахунки хімічної жорсткості  $\eta$  за схемою 1 (через  $\eta'$ ) за методом DFT (B3LYP5/3-21G/RHF для карбенів та B3LYP5/3-21G/UHF для катіон-радикалів та аніон-радикалів) показують, що зі зростанням електронодонорної здатності карбенів (зокрема, для типових синглетних гетероциклічних нуклеофільних карбенів) величини  $\eta$  знижуються до 2–3 eV (схема 1, табл. 2).

Серед нейтральних карбенів найбільш виражена електронодонорна здатність у нуклеофільних аленах типу **19** ( $\eta$  2,10 eV), ілідокарбенів **20** ( $\eta$  2,80–3,19 eV), діамінокарбенів **2a–c**, **12a–c**, **14a–d** (до 2,67 eV). Введення електроноакцепторних карбонільних груп у сполуку **2c** (5,29 eV) (сполука **3**) веде до суттєвого підвищення  $\eta$  (8,53 eV).

Але мезойонні карбени **17** до групи з сильно переважаючою електронодонорною здатністю (малі  $\eta$ ) не увійшли, хоча вони відомі як типові нуклеофіли [70]. Причина – сильне підвищення величин  $\eta$  для ароматичних похідних цих сполук.

Ароматичні похідні імідазол-2-ілідів **1e–g** та їхніх аналогів **2c** мають суттєво більші  $\eta$  (5,7–7,7 eV), тобто більші, ніж для аліфатичних похідних **1a–d** (3,9–4,3 eV), хоча за РА споріднені системи близькі між собою.

Таблиця 2

Хімічна жорсткість  $\eta$  ( $\eta'$ ) нуклеофільних карбенів

Table 2

Chemical hardness  $\eta$  ( $\eta'$ ) of nucleophilic of electrophilic carbenes

Сполука	R або R', R', або формула	I' (eB)	A' (eB)	$\eta$ (eB)
<b>1a</b>	Me	7,25	3,33	3,92
<b>1b</b>	i-Pr	6,99	2,73	4,26
<b>1c</b>	t-Bu	6,84	2,79	4,05
<b>1d</b>	1-Ad	6,52	2,58	3,95
<b>1e</b>	Mes	6,99	1,31	5,68
<b>1f</b>	Dipp	7,35	1,54	5,81
<b>1g</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	7,61	-0,04	7,66
<b>2a</b>	Me	6,92	2,88	4,05
<b>2b</b>	1-Ad	6,64	2,93	3,71
<b>2c</b>	Mes	6,66	1,37	5,29
<b>3</b>	Mes	7,41	-1,12	8,53
<b>4a</b>	Me	7,27	1,64	5,62
<b>4b</b>	1-Ad	6,55	1,46	5,09
<b>4c</b>	Mes	6,99	0,99	6,00
<b>5a</b>	Me	6,81	0,66	6,15
<b>5b</b>	Mes*	6,69	0,41	6,28
<b>5c</b>	Dipp	6,67	0,31	6,36
<b>6a</b>	Ph	7,13	0,60	6,54
<b>6b</b>	Mes	7,10	0,61	6,48
<b>6c</b>	Dipp	7,16	0,52	6,63
<b>6d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	7,53	0,27	7,26
<b>6e</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	7,53	0,15	7,37
<b>6f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,4	7,03	-1,63	8,66
<b>7a</b>	Ph	7,23	0,18	7,05
<b>8</b>	–	6,72	-0,24	6,96
<b>9</b>	–	6,87	0,02	6,86
<b>10a</b>	Me	8,60	1,51	7,10
<b>10b</b>	Ad	7,80	1,18	6,62
<b>12a</b>	Me	6,24	2,83	3,41
<b>12b</b>	1-Ad	5,52	2,33	3,19
<b>12c</b>	Mes	5,98	1,51	4,47
<b>12d</b>	Dipp	6,36	1,74	4,62
<b>13</b>	Mes	7,29	0,53	6,75
<b>14a</b>	Me, Me	5,84	2,37	3,47
<b>14b</b>	i-Pr, i-Pr	4,95	1,69	3,25
<b>14c</b>	Me, 1-Ad	5,22	2,55	2,67
<b>14d</b>	Me, Dipp	5,70	1,44	4,47
<b>17a</b>	Ph	5,97	-0,17	6,24
<b>17b</b>	Mes	5,52	0,29	5,26
<b>18a</b>	Me	5,40	0,97	4,43
<b>19</b>	Me	4,37	2,27	2,10
<b>20</b>	–	4,34	1,15	3,19

Продовження табл. 2

Continuation of Table 2

Сполука	R або R, R', або формула	I' (eB)	A' (eB)	η (eB)
<b>21</b>	–	-0,70	7,40	-8,09
<b>22</b>	–	-1,41	7,95	-9,37
<b>23</b>	–	2,18	3,89	-1,71
<b>24</b>	CO	13,92	2,86	11,03
<b>25</b>	t-BuNC	10,39	1,44	8,96
<b>26</b>	–	9,71	-2,34	12,05
<b>27</b>	–	5,68	-1,23	6,91
<b>29</b>	–	8,86	-4,78	13,64
<b>30</b>	–	5,69	-0,75	6,44
<b>31</b>	CH <sub>2</sub>	9,50	0,24	9,26
<b>32</b>	CF <sub>2</sub>	11,21	0,82	10,39
<b>33</b>	CCl <sub>2</sub>	9,95	-2,26	12,22
<b>34</b>	C(CN) <sub>2</sub>	10,92	-2,68	13,60
<b>35</b>	–	6,45	-1,46	7,92
<b>36</b>	–	6,28	0,67	5,61

Примітка. Значення η отримані на рівні теорії B3LYP5/3-21G. На рівні теорії B3LYP5/6-31G\* η (eB) для сполук: **1a** 4,19, **1b** 4,39, **1c** 4,16, **1d** 4,07, **2a** 4,28, **2c** 5,32, **4a** 5,70, **4b** 5,19.

Величини η конденсованих карбенів **4a–c**, **5a–c** більші (5,1–6,4 eB), ніж такі для моноядерних аналогів **1** (3,9–5,8 eB). Триазолілідени **6–9** відносяться до помірно електронодонорних (η 6,5–7,0 eB). Вельми значні від'ємні значення характерні для суперелектрондонорних аніонокарбенів **21–23** (–1,71 – –9,37 eB) (їхні о-заміщені входять до складу хелатних аніонокарбенових комплексів).

Неузгодження з експериментом знаходимо для оксиду вуглецю(II) **24** та ізонітрилів **25** (на прикладі *трет*-бутилїзонітрилу). Сполуки – відомі нуклеофіли, але величини η для них вельми значні (11,03 і 8,96 eB, відповідно). Для CO вони досягають рівня електрофільних карбенів (схема 1, табл. 2).

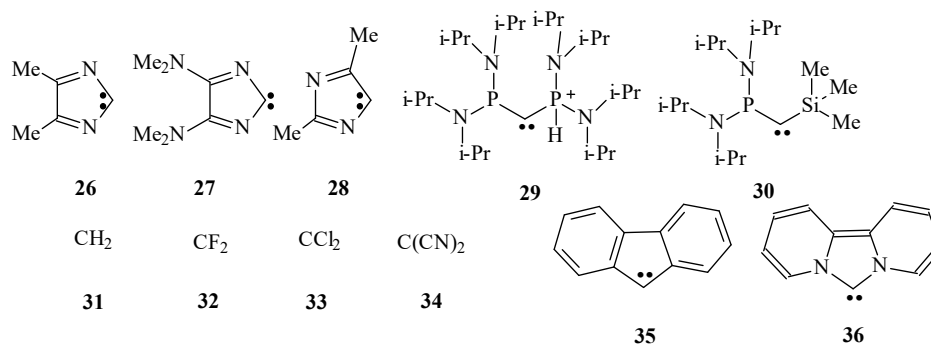


Схема 2.

Scheme 2.

Серед електрофільних карбенів (схема 2, табл. 2) для сполуки **28** отримати значення  $\eta$  не вдалося з-за розкладу при оптимізації структури відповідного катіон-радикала. Карбени **27**, **30**, **36** є структурними аналогами електрофільних карбенів **26**, **29**, **35**, але завдяки електронодонорному ефекту замісників вони переходять у групу нуклеофільних карбенів (відбувається зміна фільності). Карбен **29** був виділений в індивідуальному стані в формі трифлату Бертраном і співроб. [79].

Відомо, що фосфанілсилілкарбен **30** – перший стабільний синтетичний карбен [80] – реагує зі стиолом з утворенням відповідного циклопропану [5], що як раз пояснюється його підвищеними електрофільними властивостями ( $\eta$  6,44 eВ) стосовно гетероциклічних аналогів (імідазол-2-лідени та ін.).

Отже, хімічна жорсткість може використовуватися для оцінки фільності широкого ряду карбенів, але, як показано вище, є певні обмеження, які пов'язані з неточними передбаченнями властивостей деяких типів сполук (нижчих нуклеофільних карбенів, ароматичних похідних нуклеофільних карбенів, деяких електрофільних ароматичних карбенів).

#### 4. Електронні індекси фільності карбенів

Для реалізації іншого підходу до оцінки фільності, електронодонорних та електроноакцепторних властивостей карбенів доцільно було розрахувати величини – аналоги хімічних жорсткостей, які ґрунтуються не на одноелектронних процесах, які дають іонізаційний потенціал і спорідненість до електрона, а на взаємодії зайнятих (електронною парою) та вакантних орбіталей.

Ми запропонували електронні індекси  $I^e$ , які містять як електронодонорну (ED), так і електроноакцепторну (EA) здатність карбенів

$$I^e = Q_{cat} - Q_{an} \text{ (або ED - EA).}$$

Величина  $I^e$  показує, наскільки в карбені електронодонорні властивості ED перевищують електроноакцепторні EA чи в загальному випадку – наскільки вони взаємоконкурентні при цьому типі реагентів. Це фактично індекс, який відображає конкуренцію нуклеофільних і електрофільних властивостей у карбенах, бо вони є амбіфілами.

$Q_{cat}$  – тепловий ефект (від'ємна ентальпія) катіоноутворення, в eВ, виражає електронодонорність ED.

$Q_{an}$  – тепловий ефект (від'ємна ентальпія) аніоноутворення в eВ, виражає електроноакцепторність EA.

Зокрема, в найпростішому випадку  $I^{eH}$  – електронний індекс для реакцій з протоном і гідрид-іоном ( $I^{eH} = ED^H - EA^H$ ):

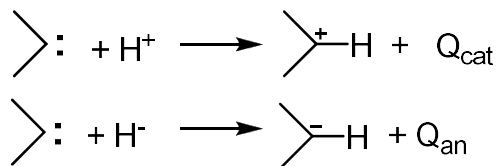


Схема 3.

Scheme 3.



У протонуванні електронодонорність  $ED^H$  відповідає протонній спорідненості  $PA$  (схема 3), описує основні та нуклеофільні властивості. А в результаті приєднання гідрид іона електроноакцепторність  $EA^H$  описує кислотні та електрофільні властивості.

$I^{Mc}$  – аналогічний показник для реакцій з катіоном та аніоном метилу (схема 4).

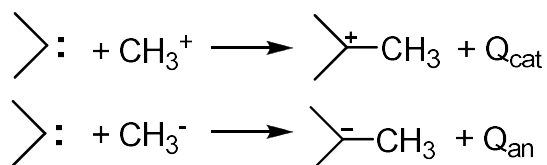


Схема 4.

Scheme 4.

Розрахунки електронних індексів  $I^e$ , враховуючи загальні енергії карбенів, катіонів та аніонів, проводили за методом DFT (B3LYP5/3-21G/6-31G\*/RHF для  $I^{cH}$  та B3LYP5/3-21G/RHF для  $I^{cH1}$ ).

Індекси  $I^e$  суттєво залежать не тільки від природи карбену, а й від типу реагенту. Очевидно, що заряджені реагенти (наприклад,  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $CH_3^+$ ,  $CH_3^-$ ) порівняно з нейтральними дають найсильніший вплив на величини згаданих індексів і краще розрізняються. Реакції з протоном і гідрид-іоном не чутливі до стеричних факторів у структурі карбену, але з іншими реагентами стеричні умови можуть сильно впливати на величини  $I^e$ . Тому ми обмежилися в розрахунках тільки двома типами реагентів, найпростішими, протоном і гідрид-іоном та найпростішими вуглецевими катіонами та аніонами метилу та *трет*-бутилу.

Зазначимо, що карбени **31**, **34**, **35** зазвичай знаходяться в триплетному основному стані [81], але в нашій роботі оцінювалися характеристики синглетних станів згаданих сполук, які здатні на утворення катіонів (приєднання протона) й аніонів (приєднання гідрид-іона). Всі інші задіяні в роботі сполуки в основному стані синглетні.

Ентальпії реакцій з протоном відповідають протонним спорідненостям, які широко використовують у літературі для оцінки електронодонорних властивостей (див., наприклад, [82]). В роботах [83, 84] для оцінки електроноакцепторних властивостей катіонів карбенію та карбенів використовували ентальпії їхніх реакцій з гідрид-іоном (спорідненість до гідрид-іона, hydride ion affinity).

У табл. 3 наведено величини  $I^{cH}$ ,  $ED^H$  та  $EA^H$  для ряду нуклеофільних і електрофільних карбенів (тут і далі всі дані обговорюються на рівні теорії B3LYP/3-21G/6-31G\* як найбільш точні).

Виявлено, що величини електронних індексів  $I^{cH}$  найбільші для типових нуклеофільних карбенів (до 10,5 eV для карбену **19**), а при введенні електроноакцепторних замісників знижуються (для сполуки **3** 5,38 eV, пор. для аналога без карбонільних груп **2c** 8,79 eV). Для суперосновних аніонних карбенів **21–23**  $I^{cH}$  досягають величезних значень 15,6–22,2 eV. Для оксиду вуглецю(II)  $I^{cH}$  навіть нижчий (4,46 eV), ніж для карбену **3**, тобто CO має відносно слабкі електронодонорні властивості ( $ED^H$  5,95 eV) та виявляє дуже слабкі електроноакцепторні ( $EA^H$  1,49 eV). Як відомо, це зумовлено сильною електронною стабілізацією карбену [81].

Таблиця 3

Електронні індекси  $I^{\text{eH}}$  та індекси фільності  $P_{\text{h}}^{\text{H}}$  нуклеофільних карбенів

Table 3

Electronic indices  $I^{\text{eH}}$  and philicity indices  $P_{\text{h}}^{\text{H}}$  of nucleophilic carbenes

Сполука	R або R, R', або формула	$ED^{\text{H1}}$ (eB)	$EA^{\text{H1}}$ (eB)	$I^{\text{eH1}}$ (eB)	$ED^{\text{H}}$ (eB)	$EA^{\text{H}}$ (eB)	$I^{\text{eH}}$ (eB)	$P_{\text{h}}^{\text{H}}$
1a	Me	11,45	2,06	9,39	11,38	1,71	9,66	1,48
1b	i-Pr	11,62	2,23	9,38	11,60	1,81	9,79	1,46
1c	t-Bu	11,69	2,24	9,45	11,76	1,78	9,98	1,47
1d	1-Ad	12,00	2,27	9,73	11,98	1,86	10,12	1,46
1e	Mes	11,77	3,36	8,41	11,80	2,43	9,37	1,32
1f	Dipp	11,74	3,19	8,55	11,79	2,65	9,14	1,27
1g	$C_6F_5$	10,98	4,93	6,05	10,88	3,99	6,89	0,93
2a	Me	11,52	2,40	9,11	11,39	2,13	9,26	1,37
2b	1-Ad	11,96	2,44	9,52	11,92	2,18	9,73	1,38
2c	Mes	11,75	3,48	8,27	11,74	2,95	8,79	1,20
3	Mes	10,75	6,05	4,70	10,76	5,37	5,38	0,67
4a	Me	11,37	2,99	8,38	11,35	2,52	8,83	1,27
4b	1-Ad	11,80	2,88	8,92	11,80	2,26	9,54	1,36
4c	Mes	11,74	3,78	7,96	11,78	3,16	8,62	1,15
5a	Me	11,52	3,08	8,44	11,54	2,56	8,98	1,27
5b	Mes*	11,79	3,41	8,38	11,89	2,79	9,09	1,11
5c	Dipp	11,73	3,46	8,27	11,92	3,01	8,91	1,19
6a	Ph	11,41	3,53	7,88	11,52	2,99	8,53	1,18
6b	Mes	11,41	2,75	8,65	11,51	2,69	8,82	1,24
6c	Dipp	11,33	2,24	9,09	11,45	2,21	9,24	1,35
6d	$C_6H_2F_3$	11,07	3,66	7,42	11,21	3,04	8,17	1,15
6e	$C_6F_5$	10,90	3,76	7,14	11,06	3,76	7,29	0,98
6f	$C_6H_4(NO_2)_2-2,4$	11,00	5,90	5,10	11,04	4,87	6,17	0,78
7a	Ph	11,12	4,01	7,11	11,25	3,36	7,89	1,08
7b	Mes	11,15	3,89	7,27	11,31	3,24	8,07	1,11
7c	Dipp	11,10	3,60	7,50	11,31	3,03	8,29	1,16
8	–	11,28	3,85	7,43	11,39	3,33	8,06	1,10
9	–	11,35	3,83	7,52	11,46	3,31	8,15	1,10
9-H <sup>+</sup>	–	9,05	7,19	1,86	9,19	6,65	2,53	0,32
10b	Ad	10,79	2,71	8,09	10,94	2,22	8,72	1,32
11	Dipp	10,99	4,37	6,62	11,20	3,55	7,65	1,04
12a	Me	11,90	2,44	9,46	11,76	2,26	9,50	1,35
12b	1-Ad	12,01	2,57	9,44	11,99	2,19	9,80	1,38
12c	Mes	12,17	3,11	9,06	12,13	2,56	9,57	1,30
12d	Dipp	12,18	3,54	8,44	12,12	3,04	9,08	1,20
13	Mes	11,36	4,98	6,38	11,29	4,36	6,93	0,89
14a	Me, Me	11,84	2,87	9,07	11,80	2,72	9,09	1,25
14b	i-Pr, i-Pr	12,25	3,07	9,18	12,23	2,87	9,36	1,24
14c	Me, 1-Ad	12,05	2,22	9,83	12,25	2,23	10,02	1,38
14d	Me, Dipp	11,75	3,20	8,55	12,15	3,01	9,14	1,21
15	Dipp	11,87	3,94	7,93	11,83	2,95	8,88	1,20
16	Mes	12,06	3,67	8,40	11,92	3,02	8,90	1,19

Продовження табл. 3  
Continuation of Table 3

Сполука	R або R, R', або формула	ED <sup>H1</sup> (eB)	EA <sup>H1</sup> (eB)	I <sup>eH1</sup> (eB)	ED <sup>H</sup> (eB)	EA <sup>H</sup> (eB)	I <sup>eH</sup> (eB)	P <sub>h</sub> <sup>H</sup>
<b>17a</b>	Ph	12,60	4,49	8,11	12,68	4,58	8,10	0,94
<b>17b</b>	Mes	13,02	3,51	9,50	12,98	3,35	9,63	1,18
<b>18b</b>	MesO, Ph	–	–	–	12,87	4,13	8,74	1,03
<b>19</b>	Me	12,38	2,27	10,10	12,38	1,87	10,51	1,47
<b>20</b>	–	13,76	2,75	11,01	13,78	4,13	9,65	1,08
<b>21</b>	–	17,87	-3,03	20,90	17,86	-3,42	21,27	2,95
<b>22</b>	–	18,47	-3,45	21,92	18,43	-3,79	22,22	3,03
<b>23</b>	–	14,71	-0,24	14,95	14,82	-0,74	15,55	2,21
<b>24</b>	CO	6,00	1,82	4,18	5,95	1,49	4,46	1,20
<b>25</b>	t-BuNC	9,05	2,51	6,54	8,93	2,49	6,44	1,13
<b>26</b>	–	10,06	8,97	1,09	10,32	8,25	2,07	0,22
<b>27</b>	–	12,60	8,05	4,55	12,59	7,48	5,11	0,51
<b>28</b>	–	10,57	9,16	1,40	10,66	8,39	2,27	0,24
<b>29</b>	–	8,61	12,07	-3,46	8,37	11,76	-3,38	-0,34
<b>30</b>	–	12,08	6,89	5,18	12,00	6,01	5,98	0,66
<b>31</b>	CH <sub>2</sub>	9,08	5,44	3,64	8,95	5,52	3,43	0,47
<b>32</b>	CF <sub>2</sub>	7,47	4,18	3,29	7,78	3,92	3,86	0,66
<b>33</b>	CCl <sub>2</sub>	8,18	7,51	0,67	9,05	6,34	2,71	0,35
<b>34</b>	C(CN) <sub>2</sub>	7,81	8,91	-1,10	7,77	8,54	-0,77	-0,09
<b>35</b>	–	11,82	8,47	3,36	11,91	7,73	4,18	0,43
<b>36</b>	–	11,50	2,92	8,58	11,51	2,28	9,23	1,34

Примітка. Дані I<sup>eH</sup> отримані на рівні теорії B3LYP5/6-31G\*, I<sup>eH1</sup> – B3LYP5/3-21G. Значення I<sup>eH</sup> на рівні теорії B3LYP5/6-31G\* для карбену **14a** 8,98 eB, P<sub>h</sub> 1,23, для карбену **26** 2,33 eB, P<sub>h</sub> 0,25; **31** – 3,43 eB; P<sub>h</sub> 0,47.

Наведені дані для карбенів, отриманих в індивідуальному стані в нашій лабораторії (**2b**, **4b**, **5b**, **c**, **12b**, **6a–d**, **7a–c**, **8**, **9**). Всі вони належать до високоелектронно-донорних сполук і за I<sup>eH</sup> та хімічними властивостями – нуклеофіли. Найвищі значення I<sup>eH</sup> серед них спостерігаються для діамінокарбенів **2b**, **12b** (9,7–9,8 eB), найменші – для триазоліліденів **6–9** (7,9–9,2 eB).

Введення електроноацепторних замісників веде до суттєвого зниження I<sup>eH</sup> (для імідазолілідену **1g** 6,89 eB, діоксоімідазолілідену **3** 5,38 eB, триазолілідену **6f** 6,17 eB, діоксопіримідин-2-ілідену **13** 6,93 eB). Індеси I<sup>eH</sup> тетразолілідену **10b** та особливо тіазолілідену **11** суттєво менші (7,6–8,7 eB), ніж для аналогів **6a**, **1d** (8,53, 10,12 eB).

Монопротонування біскарбену **9** веде до карбенокатіона **9-H<sup>+</sup>**, що дає суттєве зниження I<sup>eH</sup> (2,53 eB) і має вести до утворення полімерних H-комплексів (H<sup>+</sup>...:Crb-Z-Crb:...)<sub>n</sub>, де Z – міжкарбеновий місток у згаданих сполуках.

При дуже низьких додатних значеннях I<sup>eH</sup> (сполуки **26**, **28**, **31**, **32**, **33** і не більше 4,2 eB для сполуки **35**) (табл. 3) у рамках амбіфільності в експериментах відомі перетворення їх як електрофілів – такі девіації фільності на граничних значеннях I<sup>eH</sup> можуть зумовлюватися в експериментах, крім природи реагенту, також впливом розчинника, температури (адже значення індесів відповідають стандартним умовам ідеального газу), і фактори ці можуть, звісно, по-різному впливати залежно від структури карбену, а отже, й спостережувані девіації теж структурнозалежні.

Крім електронних індексів, які вказують на фільність карбенів, важливо порівнювати їхню електронодонорність (ED) та електроакцепторність (EA), які формують величину електронних індексів згідно з  $I^{eH} = ED^H - EA^H$ . З наведених у табл. 3 даних для сполук **1** і **2** видно, що введення в цикл електроакцепторних груп (C=O, сполука **3**) веде до певного зниження електронодонорності карбену (приблизно на 1 eV), але й в значно більшій мірі до підвищення електроакцепторності (на 2,4 eV). Сполуки **1a-d**, **17b**, **20** мають близькі значення  $I^{eH}$ , але електронодонорності сполук **17b**, **20** суттєво (на 1–2 eV) більше, ніж такі для сполук **1a-d**. Найвищий рівень електронодонорності серед нейтральних карбенів виявляють сполуки мезойонного типу **17b**, ілідний карбен **20** (до 13,8 eV). Величина EA суттєво залежить від наявності в молекулі атомів d-елементів (S, P). Тому, наприклад, тіазоліліден **11** та ілідний карбен **20** мають підвищені EA (4,17, 4,75 eV) і занижені  $I^{eH}$  (7,03, 9,03 eV).

Стає краще зрозумілою природа оксиду вуглецю (II) **24**. Невисока  $ED^H$  (5,95 eV) свідчить про помірні електронодонорні властивості (але вповні достатні для утворення карбонілів металів), а маленька EA (1,49 eV) свідчить про надто слабкі електроакцепторні властивості. Тому з нуклеофільними карбенами він не реагує, але з електрофільнішими це відомо [64]. В ізонітрилу **25** електронодонорність  $ED^H$  на 3 eV вище, ніж у CO, при на 1 eV більшій електроакцепторності  $EA^H$  (м'якіший реагент).

За даними табл. 3 слід звернути увагу на суттєві різниці в змінах величин ED та EA залежно від природи карбену. Наприклад, CO **24** має незначні величини  $ED^H$  та  $EA^H$  (5,95 і 1,49 eV) при індексі  $I^{eH}$  4,46 eV. Для карбену **3** вони значно більші (10,76, 5,37 eV) при відносно близькому індексі  $I^{eH}$  (5,38 eV). Для електрофільних карбенів значення  $ED^H$  та  $EA^H$  в сумі ще більші (для сполуки **29** 8,37 і 11,76 eV при зовсім малому індексі –3,38 eV). Очевидно, що залежно від електронодонорної та електроакцепторної здатності карбени можуть бути в тій чи іншій мірі жорсткими (коли стабільність продуктів приєднання мала, сума ED та EA мала) та м'якими (стабільність продуктів приєднання висока, сума ED та EA велика). Тому доцільно було отримати та порівняти відношення  $I^e$  до суми або півсуми ED та EA, які показують потенціал м'якості-жорсткості (пор. хімічний потенціал  $\mu = (I+A)/2$  для одноелектронних процесів). Отже, отримано новий показник індексу фільності  $P_h$ , який пов'язаний з потенціалом м'якості-жорсткості.

$$P_h = 2I^e / (ED + EA) = 2(ED - EA) / (ED + EA)$$

Він нагадує електронодонорну силу Роя [24] (зворотна величина глобальної електрофільності Парра), але належить до двоелектронних процесів і не містить квадратичного хімічного потенціалу.

З даних табл. 3 видно, що величини  $P_h^H$  мало змінюються для однотипних карбенів (наприклад, для аліфатичних похідних імідазол-2-іліденів **1a-d** вони знаходяться на рівні 1,4–1,5, але трохи змінюються (біля 1,3) з ароматичними замісниками. Для сполук з електроакцепторними замісниками  $P_h^H$  знижуються (для **3** 0,67, для катіона  $\mathbf{9H}^+$  падає аж до 0,32). Для деяких електрофільних карбенів  $P_h^H$  – від'ємний, а для карбену **29** досягає значення –0,34. CO **24**, який має менший електронний індекс, ніж діоксисполука **3**, виявляє більший показник  $P_h^H$  1,20 (близький до імідазоліліденів) проти 0,67, що зумовлено більшою жорсткістю CO, ніж **3**. Фосфанілсилілкарбен Бертрана **30** має суттєво менший  $P_h^H$  (0,66), ніж

нуклеофільні аналоги імідазоліденового ряду (1,3–1,5). Отже, показник  $P_h$  вказує на рівень фільності з врахуванням потенціалу м'якості-жорсткості карбену.

### 5. Електронні індекси фільності карбенів стосовно карбонових іонів

Зрозуміло, що у разі використання інших реагентів, ніж гідрогенові, величини  $I^c$  мають змінюватися стосовно  $I^{cH}$ . Моделюючи реакції з органічними сполуками, ми обрали найменші за розмірами заряджені (найактивніші) вуглецеві реагенти – катіон  $CH_3^+$  і аніон  $CH_3^-$ . Вибірково отримані для реакцій значення  $I^{eMe}$  наведені в табл. 4. Вони виявилися суттєво меншими, ніж  $I^{cH}$  (приблизно на 3,5–5,1 еВ для нуклеофільних карбенів) і на 0,5–4,0 еВ для електрофільних. Точнішими є дані на рівні теорії B3LYP5/3-21G/6-31G\*. Частіше всього дані, отримані за методом B3LYP5/3-21G, близькі до них, але іноді (особливо для  $CCl_2$ ) помітно гірші.

До сполук з від'ємними значеннями  $I^{eMe}$  (EA вище ED) серед простих карбенів належать не тільки диціанокарбен **34** (–3,69 еВ), а й дихлоркарбен **33** (–0,51 еВ). Особливо велике від'ємне значення спостерігається для карбену **29** (–7,34 еВ). Порівняно з  $ED^H$  величини  $ED^{eMe}$  нуклеофільних карбенів **1a–f**, **4a,b**, **12b**, **14b**, **17a** суттєво менші (приблизно на 3,3–5,2 еВ), а  $EA^{eMe}$  стосовно  $EA^H$  відрізняються на –0,5–0,7 еВ).

Таблиця 4.

Електронні індекси  $I^{eMe}$  та індекси фільності  $P_h^{eMe}$  нуклеофільних та електрофільних карбенів

Table 4.

Electronic indices  $I^{eMe}$  and philicity indices  $P_h^{eMe}$  of nucleophilic and electrophilic carbenes

Споука	R або R,R', або формула	$ED^{Me1}$ (eV)	$EA^{Me1}$ (eV)	$I^{eMe1}$ (eV)	$ED^{Me}$ (eV)	$EA^{Me}$ (eV)	$I^{eMe}$ (eV)	$P_h^{eMe}$
<b>1a</b>	Me	8,00	1,80	6,20	7,72	1,57	6,15	1,33
<b>1b</b>	i-Pr	7,94	1,71	6,22	7,70	1,49	6,21	1,35
<b>1c</b>	t-Bu	7,87	2,50	5,37	7,61	2,20	5,41	1,10
<b>1d</b>	1-Ad	7,83	2,62	5,21	7,57	2,29	5,28	1,07
<b>1e</b>	Mes	8,37	3,41	4,96	8,17	2,89	5,28	0,96
<b>1f</b>	Dipp	8,46	3,24	5,22	8,12	2,61	5,51	1,03
<b>2b</b>	1-Ad	7,94	2,81	5,13	7,63	2,52	5,11	1,01
<b>4a</b>	Me	7,89	2,94	4,95	7,66	2,60	5,06	0,99
<b>4b</b>	1-Ad	7,12	2,69	4,43	6,69	2,09	4,61	1,05
<b>5c</b>	Dipp	–	–	–	8,07	2,56	5,51	1,04
<b>12b</b>	1-Ad	7,66	2,83	4,83	7,30	2,59	4,71	0,95
<b>14b</b>	i-Pr, i-Pr	7,96	2,79	5,17	7,68	2,53	5,15	1,01
<b>15</b>	Dipp	8,44	3,85	4,60	8,16	3,06	5,09	0,91
<b>16</b>	Mes	8,52	3,62	4,90	8,58	3,62	4,96	0,81
<b>17a</b>	Ph	8,96	4,31	4,65	8,85	3,84	5,02	0,79
<b>29</b>	–	–	–	–	4,25	11,60	–7,34	–0,93
<b>31</b>	$CH_2$	6,91	5,80	1,11	6,67	5,61	1,06	0,17
<b>32</b>	$CF_2$	5,11	2,78	2,33	5,13	2,37	2,75	0,73
<b>33</b>	$CCl_2$	5,44	7,48	–2,04	5,59	6,11	–0,51	–0,09
<b>34</b>	$C(CN)_2$	5,03	8,66	–3,63	4,83	8,52	–3,69	–0,55

Примітка. Дані  $I^{eMe}$  отримані на рівні теорії B3LYP5/3-21G/6-31G\*,  $I^{eMe1}$  – B3LYP5/3-21G.

Для електрофільних карбенів **31–34** також спостерігаються менші значення  $ED^{Me}$  (на 2,3–4,1 eВ і  $EA^{Me}$  (на 0,2–6,2 eВ). Особливо сильними є зміни  $I^c$  та ED для стерично ускладнених *трет*-бутил- та адамантільних заміщених сполук **1c, d, 2b, 12b** (до 4,6–5,1 eВ), EA – для метилену **31** (6,2 eВ).

Індекси  $P_h^{Me}$  карбенів у реакціях з метил-іонами мало змінюються взагалі для нуклеофільних карбенів. Вони трохи змінюються в разі аліфатичних похідних імідазол-2-іліденів **1a, b** (на рівні 1,3), але знижуються для стерично ускладнених карбенів **1c, d** (на рівні 1,1) і ароматичних похідних **1e, f** (1,0). Помітно змінюються величини для стерично ускладненого карбену **16**, мезойона **17a** (на рівні 0,8) і особливо сильно для електрофільних карбенів.  $CF_2$  **32**, маючи більший індекс  $I^c$ , ніж у метилену, виявляє значно більший показник  $P_h^{Me}$  (0,73), внаслідок помітно більшої жорсткості молекули. Найменше значення  $P_h^{Me}$  виявляється у найелектрофільнішого карбену **29** (–0,93).

Тенденція до зниження величин ED, EA,  $I^c$  зберігається також для реакцій з *трет*-бутил-катионом і *трет*-бутил-аніоном (табл. 5). Всі значення  $ED^{tBu}$ ,  $EA^{tBu}$ ,  $I^{tBu}$  суттєво менші за відповідні значення для реакцій з метил-іонами. Порівняно з параметрами N-метилзаміщеного імідазол-2-ілідену **1a** для стерично ускладненого карбену **1d**  $ED^{tBu}$  та  $I^{tBu}$  значно менші та майже не змінюється EA.

Таблиця 5

Електронні індекси  $I^{tBu}$  і фільності  $P_h^{tBu}$  нуклеофільних та електрофільних карбенів

Table 5

Electronic indices  $I^{tBu}$  and philicity indices  $P_h^{tBu}$  of nucleophilic and electrophilic carbenes

Сполука	R або формула	$ED^{tBu1}$ (eВ)	$EA^{tBu1}$ (eВ)	$I^{tBu1}$ (eВ)	$ED^{tBu}$ (eВ)	$EA^{tBu}$ (eВ)	$I^{tBu}$ (eВ)	$P_h^{tBu}$
<b>1a</b>	Me	4,24	1,28	2,97	3,69	0,86	2,84	1,25
<b>1d</b>	1-Ad	2,79	1,37	1,41	2,21	0,80	1,41	0,93
<b>4a</b>	Me	4,04	1,97	2,07	3,55	1,52	2,03	0,80
<b>4b</b>	1-Ad	2,05	1,91	0,14	1,46	1,28	0,18	0,13
<b>5a</b>	Me	4,04	1,97	2,07	3,57	1,44	2,13	0,85
<b>17</b>	Dipp	4,24	2,48	1,77	3,63	1,90	1,73	0,62
<b>18</b>	Mes	4,47	2,05	2,42	4,20	1,89	2,31	0,76
<b>29</b>	–	–	–	–	–1,35	8,58	–9,92	–2,74
<b>32</b>	$CF_2$	2,40	4,17	–1,76	2,03	3,48	–1,45	–0,53
<b>33</b>	$CCl_2$	2,53	6,43	–3,90	2,26	4,90	–2,64	–0,74
<b>34</b>	$C(CN)_2$	2,19	7,66	–5,47	1,76	7,42	–5,66	–1,23

Примітка. Дані  $I^{tBu}$  отримані на рівні теорії B3LYP5/3-21G/6-31G\*,  $I^{tBu1}$  – B3LYP5/3-21G.

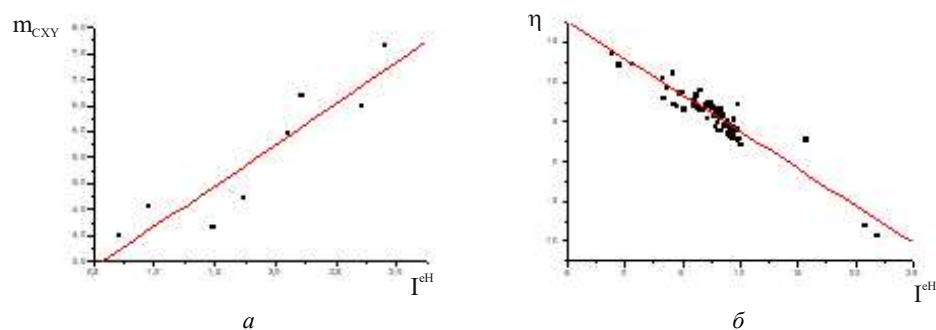
Для конденсованого карбену **4b** знижуються  $ED^{tBu}$  та  $I^{tBu}$  і навіть підвищується EA. Індекс  $I^{tBu}$  для сполуки **4b** стає близьким до нуля (0,13). Тобто карбен стає ближче до типових електрофільних сполук ( $CH_2$ ,  $CF_2$ ,  $CCl_2$ ) стосовно водневих реагентів, хоча й з малою реактивністю. Зменшуються значення  $I^{tBu}$  для всіх електрофільних карбенів. Індекс  $I^{tBu}$   $CF_2$  стає від'ємним. Оптимізація *трет*-бутил-метил-катиона веде до перегрупування його в катіон диметилетилметилу. Отже,  $I^{tBu}$  для метилену залишилося невизначеним. Але стійка тенденція для інших електрофільних карбенів дає змогу припустити, що значення має бути теж від'ємним. Особливо велике від'ємне значення має карбен **29** (–9,92 eВ).

Показник  $P_h^{tBu}$  мало змінюється для карбену **1a** (1,25), але сильніше для стерично ускладненого **1d** (0,93), конденсованих карбенів **4a**, **5a** (0,8) і особливо сильно для стерично ускладненого конденсованого карбену **4b** (0,13). Стерично ускладнені карбени **17**, **18** також мають понижені  $P_h^{tBu}$  (0,62-0,76). Найнижчі значення  $P_h^{tBu}$  характерні електрофільним карбенам **29**, **32–34** (–0,53 – –2,74).

Отже, під впливом стерично ускладнених реагентів і замісників у циклі відбувається своєрідна «інверсія» фільності нуклеофільних карбенів. Електрофільні властивості типово нуклеофільних карбенів поки що відомі тільки на прикладі їхньої димеризації, коли зайнята орбіталь одної молекули реагує з вакантною орбітальною карбенового атома вуглецю іншої молекули. В цій реакції конденсовані похідні реагують легше, ніж моноядерні, що узгоджується з даними по електронним індексам та енергіям димеризації [85–88].

Зростання електрофільних властивостей карбенів зі зростанням стеричних ефектів замісників і реагенту, ймовірно, зумовлено більшою стабільністю для стерично ускладнених систем продукту приєднання карбаніона (просторова структура), ніж продукту приєднання карбокатиона (планарна). Показники фільності  $P_h$  характеризують систему з врахуванням її потенціалу м'якості-жорсткості та доповнюють електронні індекси.

Електронні індекси  $I^e$  є термодинамічними і точно не корелюють з кінетичними, наприклад, з індексами селективності Мосса [89, 90] ( $m_{CXY}$  = нахил  $\lg(k_i/k_0)CXY$  до  $\lg(k_i/k_0)CCl_2$  в реакціях з олефінами) (а,  $R$  0,916, 10 точок, 0,957, 8 точок), але симбатні їм (рис. 1). Для індексів  $P_h$  залежність схожа ( $R$  0,932, 10 точок, 0,951, 9 точок). Як наші ( $R$  0,793, 10 точок, 0,876, 9 точок), так і відомі з літератури (за енергіями граничних орбіталей,  $R$  0,245, 10 точок, 0,896, 8 точок) [9] хімічні жорсткості також не корелюють з індексами Мосса. Але варто зазначити, що хімічна жорсткість, розрахована за нашим підходом, перебуває в антибатній залежності від індексів  $I^{eH}$  (b,  $R$  0,933, 77 точок) (рис. 1).



**Рис. 1.** Залежності електронних індексів  $I^{eH}$  від індексів селективності Мосса (а) та хімічних жорсткостей ( $\eta$ ) та електронних індексів  $I^{eMe}$  (б).

**Fig. 1.** Dependences of electronic indices  $I^{eH}$  on Moss' selectivity (a), and chemical hardness ( $\eta$ ) on electronic indices  $I^{eH}$  (b).

Отже, у цій роботі для характеристики фільності карбенів запропоновано їхні електронні індекси ( $I^{eH}$ ,  $I^{eMe}$ ,  $I^{eTBu}$ ), а також індекси фільності ( $P_h^H$ ,  $P_h^{Me}$ ,  $P_h^{tBu}$ ), які

доповнюють значення  $I^c$  з врахуванням м'якості-жорсткості карбенів. Для типових нуклеофільних карбенів  $P_h^H$  знаходиться в інтервалі 1–3,0, для нейтральних карбенів 1–1,5,  $I^{cH}$  8,5–22,2 еВ, для нейтральних карбенів  $I^{cH}$  8,5–10,5, для типових електрофільних в інтервалі  $P_h^H$  –0,3–0,5;  $I^{cH}$  –3,4–3,4 еВ. Проміжні значення ( $P_h^H$  0,5–1,0;  $I^{cH}$  3,4–8,5 еВ) характерні типовим амбіфільним карбенам. В оцінці електронодонорних та електронакцепторних властивостей слід брати до уваги величини  $ED^H$  та  $EA^H$  (максимальні значення  $ED^H$  знайдено для нейтрального карбену **20** (13,8 еВ) і для суперосновного аніонокарбену **22** (18,4 еВ)). Найбільша електронакцепторність  $EA^H$  виявлена для катіонокарбену **29** (11,8 еВ).

Аніонокарбенам характерні також дуже низькі значення електронакцепторності  $EA^H$  (до –3,8 еВ), для оксиду вуглецю(II) **24** – найнижче значення електронодонорності  $ED^H$  (5,95 еВ). В реакціях з карбонowymi йонами значення індексів  $I^c$ ,  $P_h$  суттєво знижуються, а електронакцепторність зростає. Зі зростанням стеричних ефектів спостерігається «інверсія» фільності нуклеофільних карбенів ( $P_h$  до 0,1), а властивості електрофільних карбенів стають ще виразнішими ( $P_h$  до –2,7). Індеси фільності  $P_h$ ,  $I^c$  можна використовувати в дизайні карбенових структур для їхнього подальшого синтезу. Електронні індекси ( $I^{cH}$ ,  $I^{cMe}$ ) краще узгоджуються в рамках синтетичного експерименту з їхньою реактивністю порівняно з хімічними жорсткостями карбенів. В експерименті високі значення індексів  $I^c$  відповідають ED-системам, від'ємні і навіть дуже низькі додатні – EA-системам. Високі значення хімічної жорсткості, навпаки, відповідають типовим EA-системам, низькі – ED-системам.

**Конфлікт інтересів:** немає.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Enders D., Niemeier O., Henseler A.* Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 5606–5655. (<http://doi.org/10.1021/cr068372z>).
2. *Jahnke M. C., Hahn F. E.* RSC Catalysis, Ser. 6: N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools, Diez-Gonzalez, S. Ed.; RSC. 2011; Chapter 1. P. 1–41. (<http://doi.org/10.1039/9781782626817>).
3. *Korotkikh N. I., Shvaika O. P.* Carbene and carbene complex catalysis of organic reactions. – Donetsk: DonNU, 2013. 372 p. (in Ukrainian).
4. *Korotkikh N., Shvaika O.* Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes. – LAP Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
5. *Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G.* Stable Carbenes. Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 39–91. (<http://doi.org/10.1021/cr940472u>).
6. *Kirmse W.* The Beginnings of N-Heterocyclic Carbenes. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 8798–8801. (<http://doi.org/10.1002/anie.201001658>).
7. *Martin D., Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G.* A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry. Organometallics. 2011. Vol. 30. P. 5304–5313. (<http://doi.org/10.1021/om200650x>).
8. *Korotkikh N. I., Cowley A. H., Clyburne J. A. C., Robertson K. N., Saberov V. Sh., Glinyanaya N. V., Rayenko G. F., Shvaika O. P.* Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues. Arkivoc. 2017. Vol. 1. P. 257–355. (<https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>).



9. *Perez P.* Theoretical Evaluation of the Global and Local Electrophilicity Patterns of Singlet Carbenes. *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107. P. 522–525. (<https://doi.org/10.1021/jp021779x>).
10. *Nelson D. J., Nolan S. P.* Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 6723–6753. (<https://doi.org/10.1039/C3CS60146C>).
11. *Clavier H., Nolan S. P.* Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 841–861. (<http://doi.org/10.1039/b922984a>).
12. *Tolman C. A.* Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77. P. 313–348. (<https://doi.org/10.1021/cr60307a002>).
13. *Alder R. W., Allen P. R., Williams S. J.* Stable Carbenes as Strong Bases. *Chem. Commun.* 1995. P. 1267–1268. (<https://doi.org/10.1039/C39950001267>).
14. *Kim Y.-J., Streitwieser A.* Basicity of a Stable Carbene, 1,3-Di-tert-butylimidazol-2-ylidene, in THF. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 5757–5761. (<https://doi.org/10.1021/ja025628j>).
15. *Magill A. M., Cavell K. J., Yates B. F.* Basicity of Nucleophilic Carbenes in Aqueous and Nonaqueous Solvents – Theoretical Predictions. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 8717–8724. (<https://doi.org/10.1021/ja038973x>).
16. *Vogt J., Beauchamp J. L.* Reactions of  $\text{CHF}_2^+$  with n-Donor Bases by Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. The Proton Affinity of Difluorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 6682–6685. (<https://doi.org/10.1021/ja00856a014>).
17. *Ausloos P., Lias S. G.* Proton Affinity of Dichlorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. P. 4594–4595. (<https://doi.org/10.1021/ja00482a046>).
18. *Moss R. A.* Carbenic philicity. In *Carbene chemistry. From fleeting intermediates to powerful reagents*. Ed. by G. Bertrand, Marcel Dekker, Fontis Media, 2002. P. 57–101.
19. *Hopkinson A. C., Lien M. H.* Substituent effects in carbocations  $\text{CX}^+$ ,  $\text{CHX}^+$ , and  $\text{CH}_2\text{X}^+$ , and in singlet and triplet carbenes  $\text{CHX}$ . Proton affinities of singlet carbenes. *Can. J. Chem.* 1985. Vol. 63. P. 3582–3586. (<https://doi.org/10.1139/v85-588>).
20. *Parr R. G., Pearson R. G.* Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. P. 7512–7516. (<https://doi.org/10.1021/ja00364a005>).
21. *Guha A. K., Das C., Phukan A. K.* Heterocyclic carbenes of diverse flexibility: A theoretical insight. *J. Organomet. Chem.* 2011. Vol. 696. P. 586–593. (<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.09.066>).
22. *Parr R. G., Szentpaly L. V., Liu S.* Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 1922–1924. (<https://doi.org/10.1021/ja983494x>).
23. *Domingo L. R., Perez P.* Global and local reactivity indices for electrophilic/ nucleophilic free radicals. *Org. Biomol. Chem.* 2013. Vol. 11. P. 4350–4358. (<https://doi.org/10.1039/C3OB40337H>).
24. *Pratihari S., Roy S.* Nucleophilicity and Site Selectivity of Commonly Used Arenes and Heteroarenes. *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. P. 4957–4963. (<https://doi.org/10.1021/jo100425a>).
25. *Domingo L. R., Perez P.* The nucleophilicity N index in organic chemistry. *Org. Biomol. Chem.* 2011. Vol. 9. P. 7168–7175. (<https://doi.org/10.1039/C1OB05856H>).
26. *Domingo L. R., Perez P., Sarez J. A.* Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions. *RSC Advances.* 2013. Vol. 3. P. 1486–1494. (<https://doi.org/10.1039/C2RA22886F>).
27. *Rezaee N., Ahmadi A., Kassaei M. Z.* Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 13224–13233. (<https://doi.org/10.1039/C5RA21247B>).

28. Wu C.-S., Su M.-D. Reactivity for boryl(phosphino)carbenyl carbene analogues with group 14 elements (C, Si, Ge, Sb, and Pb) as a heteroatom: a theoretical study. *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 3253–3265. (<https://doi.org/10.1039/c2dt11464j>).
29. Sander W. Matrix Isolation of Electrophilic carbenes. In *Carbene chemistry. From fleeting intermediates to powerful reagents*. Ed. by G. Bertrand, Marcel Dekker, Fontis Media, 2002. P. 1–26.
30. Korotkikh N. I., Saberov V. Sh., Rayenko G. F., Shvaika O. P. Proton affinities of heterocyclic carbenes. *Sci. Notes of the V. Gnatyuk Ternopil. Nation. Univ.* 2016. Vol. 23. P. 3–11. (<http://dspace.tnpu.edu.ua/bitstream/123456789/7390/1/Korotkikh.pdf>).
31. Korotkikh N. I., Rayenko G. F., Saberov V. Sh., Popov A. F., Shvaika O. P. Proton affinities of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms. *Ukr. Chem. J.* 2018, Vol. 84(11). P. 38–50. (<https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/10/11-2018>).
32. Dixon D. A., Lias S. G. In *Molecular Structure and Energetics*; Liebman J. F., Greenberg A., Eds.; VCH Publishers: Deerfield Beach, FL, 1987; Vol. 2, Chapter 7. P. 269.
33. Dixon D.A., Arduengo A.J. Electronic Structure of a Stable Nucleophilic Carbene. *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 4180–4182. (<https://doi.org/10.1021/j100164a003>).
34. *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Ed. G. Klopman. A Wiley-Interscience Publication, New York-London-Sydney-Toronto, 1973; World, Moscow. 1977. P. 353.
35. Phukan A. K., Guha A. K. Stabilization of cyclic and acyclic carbon(0) compounds by differential coordination of heterocyclic carbenes: a theoretical assessment. *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 8973–8981. (<https://doi.org/10.1039/C2DT30855J>).
36. Amani J., Musavi S. M. Substituted six-membered ring carbenes: the effects of amino and cyclopropyl groups through DFT calculations. *Tetrahedron.* 2011. Vol. 67. P. 749–754. (<https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.11.056>).
37. Dixon D. A., Lias S. G. In *Molecular Structure and Energetics*; J. F. Liebman, A. Greenberg, Eds.; VCH Publishers: Deerfield Beach, FL, 1987; Vol. 2, Chapter 7. P. 269.
38. Hopkinson A. C., Lien M. H. Substituent effects at silicon in cations  $\text{SiX}^+$ ,  $\text{HSiX}^+$ , and  $\text{H}_2\text{SiX}^+$ , and in radicals  $\text{H}_2\text{SiX}^+$ . *Can. J. Chem.*, 1989. Vol. 67. P. 991–997. (<https://doi.org/10.1139/v89-151>).
39. Lo R., Ganguly B. First principle studies toward the design of a new class of carbene superbases involving intramolecular H- $\pi$  interactions. *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 7395–7397. (<https://doi.org/10.1039/C1CC11366F>).
40. Pliego J. R., DeAlmeida W. B. Absolute proton affinity and basicity of the carbenes  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{C}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FCOH}$ ,  $\text{CPh}_2$  and Fluorenylidene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. Vol. 93. P. 1881–1883. (<https://doi.org/10.1039/A608011A>).
41. Alder R. W., Blake M. E., Oliva J. M. Diaminocarbenes; Calculation of Barriers to Rotation about Carbene-N Bonds, Barriers to Dimerization, Proton Affinities, and  $^{13}\text{C}$  NMR Shifts. *J. Phys. Chem. A.* 1999. Vol. 103. P. 11200–11211. (<https://doi.org/10.1021/jp9934228>).
42. Arduengo A. J. III, Harlow R. L., Kline M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 361–363. (<https://doi.org/10.1021/ja00001a054>).
43. Arduengo A. J. III, Harlow R. L., Kline M., Rasika Dias H. V. Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, Vol. 114. P. 5530–5533. (<https://doi.org/10.1021/ja00040a007>).
44. 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. Vol. 43(43). P. 18117–18122. (<https://doi.org/10.1039/C4DT02908A>).
45. Arduengo A. J. III, Goerlich J. R., Marshall W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 11027–11028. (<https://doi.org/10.1021/ja00149a034>).

46. *Moerdyk J. P., Bielawski C. W.* Reductive generation of stable, five-membered N,N'-diamidocarbenes. *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 4551–4553. (<https://doi.org/10.1039/C4CC00846D>).
47. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Shvaika O. P.* New approaches to the synthesis of stable heteroaromatic carbenes. *Rep. Ukr. Nation. Acad. Sci.* 2000. Vol. 2. P. 135–140 (in Ukrainian).
48. *Hahn F. E., Wittenbecher L., Boese R., Blaser D.* N,N'-Bis(2,2-dimethylpropyl)-benzimidazolin-2-ylidene: A Stable Nucleophilic Carbene Derived from Benzimidazole. *Chem. Eur. J.* 1999. Vol. 5. P. 1931–1935. ([https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990604\)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M)).
49. *Korotkikh N. I., Raenko G. F., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P., Cowley A. H., Jones J. N.* Stable carbenes. Synthesis and properties of benzimidazol-2-ylidene. *Rus. J. Org. Chem.* 2006. Vol. 42. P. 1822–1833 (in Russian). (<https://doi.org/10.1134/S1070428006120116>).
50. *Saberov V. Sh., Okolovska A. G., Korotkikh N. I., Shvaika O. P.* Synthesis of stable carbenes of the phenathro[9,10-d]imidazole series. *Proceedings of the VII Ukrainian confer. «Dombrovsky chemical readings-2017».* Yaremche, September, 12-16 2017. – P. C-48 (in Ukrainian).
51. *Korotkikh N. I., Rayenko G. F., Shvaika O. P., Pekhtereva T. M., Cowley A. H., Jones J. N., Macdonald C. L. B.* Synthesis of 1,2,4-Triazol-5-ylidenes and Their Interaction with Acetonitrile and Chalcogens. *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68(14). P. 5762–5765. (<https://doi.org/10.1021/jo034234n>).
52. *Korotkikh N. I., Glinyayaya N. V., Cowley A. H., Moore J. A., Knishevitsky A. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P.* Tandem transformations of 1,2,4-triazol-5-ylidenes into 5-amidino-1,2,4-triazoles. *ARKIVOC.* 2007. Vol. 16. P. 156–172. (<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0008.g17>).
53. *Korotkikh N. I., Cowley A. H., Moore J. A., Glinyayaya N. V., Panov I. S., Rayenko G. F., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P.* Reaction of 1-tert-Butyl-3,4-Diphenyl-1,2,4-Triazol-5-ylidenes with a Malonic Ester. *Org. Biomol. Chem.* 2008. Vol. 1. P. 195–199. (<https://doi.org/10.1039/B712885A>).
54. *Glinyayaya 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. Vol. 43. P. 16227–16237. (<https://doi.org/10.1039/C4DT01353K>).
55. *Enders D., Breuer K., Raabe G., Runsink J., Teles J. H., Melder J. P., Ebel K., Brode S.* Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. Vol. 34(9). P. 1021–1023. (<http://doi.org/10.1002/anie.199510211>).
56. *Glinyayaya 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. *ChemistrySelect.* 2018. Vol. 3. P. 5244–5248. (<https://doi.org/10.1002/slct.201800658>).
57. *Korotkikh N. I., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Oliinik M. M., Shvaika O. P.* The first stable conjugated biscarbene. *Rep. Ukr. Nation. Acad. Sci.* 2003. Vol. 6. P. 142–146 (in Ukrainian).
58. *Kiselyov A. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Moore J. A., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P.* Synthesis of heteroaromatic conjugated biscarbenes of the 1,2,4-triazole series and their properties. *Arkivoc.* 2008. Vol. 15. P. 329–334. (<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.f29>).

59. *Knishevitsky A. V., Korotkikh N. I., Cowley A. H., Moore J. A., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P., Reeske G.* Copper(I) halide complexes of the new 4,4'-bridged heteroaromatic biscarbenes of the 1,2,4-triazole series. *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. P. 1405–1411. (<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.056>).
60. *Schaper L.-A., Wei X., Altmann P. J., Öfele K., Pöthig A., Drees M., Mink J., Herdtweck E., Bechlars B., Herrmann W. A., Kühn F. E.* Synthesis and Comparison of Transition Metal Complexes of Abnormal and Normal Tetrazolylienes: A Neglected Ligand Species. *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52(12). P. 7031–7044. (<https://doi.org/10.1021/ic4005449>).
61. *Arduengo A. J. III, Goerlich J. R., Marshall W. J.* A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer. *Liebigs Ann.* 1997. P. 365–374. (<https://doi.org/10.1002/jlac.199719970213>).
62. *Alder R. W., Blake M. E., Bortolotti C., Bufali S., Butts C. P., Linehan E., Oliva J. M., Orpen A. G., Quayle M. J.* Complexation of stable carbenes with alkali metals. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1999. P. 241–242. (<https://doi.org/10.1039/A808951E>).
63. *Hudnall T. W., Bielawski C. W.* An N,N'-Diamidocarbene: Studies in C-H Insertion, Reversible Carbonylation and Transition-Metal Coordination Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 16039–16041. (<https://doi.org/10.1021/ja907481w>).
64. *Moerdyk J. P., Schilter D., Bielawski C. W.* N,N' Diamidocarbenes: Isolable Divalent Carbons with Bona Fide Carbene Reactivity. *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49. P. 1458–1468. (<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00080>).
65. *Alder R. W., Allen P. R., Murray M., Orpen A. G.* Bis(diisopropyl-amino)-carbene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. Vol. 35(10). P. 1121–1123 (<https://doi.org/10.1002/anie.199611211>).
66. *Otto M., Conejero S., Canac Y., Romanenko V. D., Rudzevitch V., Bertrand G.* Mono- and Diaminocarbenes from Chloroiminium and -amidinium Salts: Synthesis of Metal-Free Bis(dimethylamino)carbene. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 1016–1017. (<https://doi.org/10.1021/ja0393325>).
67. *Soleilhavoup M., Bertrand G.* Cyclic(Alkyl)(Amino)Carbenes (CAACs): Stable Carbenes on the Rise. *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48. P. 256–266. (<https://doi.org/10.1021/ar5003494>).
68. *Roy S., Mondal K. C., Roesky H. W.* Cyclic Alkyl(amino) Carbene Stabilized Complexes with Low Coordinate Metals of Enduring Nature. *Acc. Chem. Res.* 2016. Vol. 49. P. 357–369. (<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00381>).
69. *Martin D., Lassauque N., Donnadiou B., Bertrand G.* A Cyclic Diamino-carbene with a Pyramidalized Nitrogen Atom: A Stable N-Heterocyclic Carbene with Enhanced Electrophilicity. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Vol. 51. P. 6172–6175; *Angew. Chem.* 2012. Vol. 124. P. 6276–6279. (<https://doi.org/10.1021/jo900646410.1002/anie.201202137>).
70. *Aldeco-Perez E., Rosenthal A. J., Donnadiou B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G.* Isolation of a C5-Deprotonated Imidazolium, a Crystalline “Abnormal” N-Heterocyclic Carbene. *Science.* 2009. Vol. 326. P. 556–559. (<https://doi.org/10.1021/jo900646410.1126/science.1178206>).
71. *Lavallo V., Dyker C. A., Donnadiou B., Bertrand G.* Synthesis and Ligand Properties of Stable Five-Membered-Ring Allenes Containing Only Second-Row Elements. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 5411–5414 (<https://doi.org/10.1021/jo900646410.1002/anie.200801176>).
72. *Fernandez I. L., Dyker C. A., DeHope A., Donnadiou B., Frenking G., Bertrand G.* Exocyclic Delocalization at the Expense of Aromaticity in 3,5-bis( $\pi$ -Donor) Substituted Pyrazolium Ions and Corresponding Cyclic Bent Allenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 11875–11881. (<https://doi.org/10.1021/ja903396e>).
73. *Dyker C. A., Lavallo V., Donnadiou B., Bertrand G.* Synthesis of an Extremely Bent Acyclic Allene (A “Carbodicarbene”): A Strong Donor Ligand. *Angew. Chem.* 2008. Vol. 120. P. 3250–3253. (<https://doi.org/10.1002/anie.200705620>).

74. Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 8810–8849. (<https://doi.org/10.1002/anie.201000165>).
75. Korotkikh N. I., Okolovska L. G., Saberov V. Sh., Rayenko G. F., Shvaika O.P. Synthesis of complexes of superbasic carbenes of the imidazole series. *Proceedings of the IV Intern. sci.-pract. confer. «Coordination compounds: synthesis and properties»*, September 27–28 2018. Nizhyn, 2018. P. 37 (in Ukrainian).
76. Korotkikh N. I., Kiselyov A. V., Pekhtereva T. M., Shvaika O. P., Cowley A. H., Jones J. N. Chelated heteroaromatic anionocarbene complexes as a new type of carbenoid structures. *Rep. Ukr. Nation. Acad. Sci.* 2005. Vol. 6. P. 150–153 (in Ukrainian).
77. Korotkikh N. I., Shvaika O. P., Rayenko G. F., Kiselyov A. V., Knishevitsky A. V., Cowley A. H., Jones J. N., Macdonald C.L.B. Stable Heteroaromatic Carbenes of the Benzimidazole and 1,2,4-Triazole Series. *ARKIVOC.* 2005. Vol. 8. P. 10–43. (<https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0006.803>).
78. Shvaika O. P., Korotkikh N. I., Aslanov A. F. Heteroaromatic carbenes (review). *Chem Heterocycl Compd.* 1992. Vol. 28. P. 971–984. (<https://doi.org/10.1007/BF00531470>).
79. Soleilhavoup M., Baceiredo A., Treutler O., Ahlrichs R., Nieger M., Bertrand G. Synthesis and X-ray crystal structure of [(iso-Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(H)CP(N-isoPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: a carbene, a cumulene, or a phosphaacetylene? *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10959–10961. (<https://doi.org/10.1021/ja00053a042>).
80. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. Analogous  $\alpha,\alpha'$ -Bis-Carbenoid Triply Bonded Species: Synthesis of a Stable  $\lambda^3$ -P hosphinocarbene- $\lambda^5$ -Phosphaacetylene, *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. P. 6463–6466. (<https://doi.org/10.1021/ja00227a028>).
81. Korotkikh N. I., Kiselyov A. V., Rayenko G. F., Opeida I. O., Shvaika O. P. Comparative estimation of stabilization of conjugated and aromatic compounds via enthalpies of isodesmic reactions. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2008. Vol. 21. P. 7–63 (in Ukrainian). (<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/74094>).
82. O'Donoghue A-M.C., Massey R.S. Acid-base chemistry of carbenes. In *Contemporary Carbene Chemistry*, 1th Ed. Ed. by R. A. Moss and M. P. Doyle; John Wiley & Sons, Inc., 2014. P. 92–103.
83. Gronert S., Keeffe J. R. Identity Hydride-Ion Transfer from C-H Donors to C Acceptor Sites. Enthalpies of Hydride Addition and Enthalpies of Activation. Comparison with C...H...C Proton Transfer. An ab Initio Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 2324–2333. (<https://doi.org/10.1021/jo900646410.1021/ja0440021>).
84. Gronert S., Keeffe J. R., More O'Ferrall R. A. Correlations between Carbene and Carbenium Stability: Ab Initio Calculations on Substituted Phenylcarbenes, Nonbenzenoid Arylcarbenes, Heteroatom-Substituted Carbenes, and the Corresponding Carbocations and Hydrogenation Products. *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. P. 5250–5259. (<https://doi.org/10.1021/jo9006464>).
85. Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Shvaika O. Dimerization energies as an important factor of the carbene stability. I. Imidazol-2-ylidenes. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 7–22 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.007>).
86. Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Yenya V., Glinyanyaya N., Nechitailov M., Shvaika O. Dimerization energies as an important factor of the carbene stability. II. N,N'-Disubstituted azolyliidenes and systems with enhanced electron donicity. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 23–34 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.023>).
87. Korotkikh N., Rayenko G., Saberov V., Yenya V., Knishevitsky A., Shvaika O. Dimerization energies as an important factor of the carbene stability. III. Fused and novel high electron donating systems. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 35–44 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.035>).

88. Korotkikh N. I., Rayenko G. F., Saberov V. Sh., Yenya V. I., Shvaika O. P. New approaches to the estimation of carbene stability. *J. Org. Pharm. Chem.* 2019. Vol. 17(4). P. 18–27 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.24959/ophcj.19.183372>).
89. Moss R. A. Carbenic Reactivity Revisited. *Acc. Chem. Res.* 1989. Vol. 22. P. 15–21. (<https://doi.org/10.1021/ar00157a003>).
90. Korotkikh N. I., Rayenko G. F., Saberov V. Sh., Yenya V. I., Shvaika O. P. Electronic properties of carbenes. *J. Org. Pharm. Chem.* 2019. Vol. 17(4). P. 28–36 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.24959/ophcj.19.183342>).

## SUMMARY

**Nikolai KOROTKIKH<sup>1</sup>, Gennadiy RAYENKO<sup>2</sup>, Vagiz SABEROV<sup>1</sup>, Vasyl YENYA<sup>1</sup>,  
Nataliya GLINYANAYA<sup>2</sup>, Alexandr AVKSENTIEV<sup>1</sup>, Oles SHVAIKA<sup>2</sup>**

## PHILICITY OF CARBENES. A NEW VIEW

<sup>1</sup>*Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine  
Murmanska Str., 5, 02094 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAS of Ukraine  
Kharkiv road, 50, 02160 Kyiv, Ukraine  
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

The electronic properties of carbenes including thermodynamic parameters such as new electronic philicity indices  $I^e$ ,  $P_h$ , and for comparison chemical hardnesses  $\eta$ , proton affinities (PA) calculated by DFT method (B3LYP5/6-31G\*/RHF for definition of electronic indices and B3LYP5/3-21G/RHF, B3LYP5/3-21G/UHF for definition of chemical hardnesses) have been discussed in the paper. With their help, the estimation of philicities, electron-donating and electron-withdrawing abilities of a wide range of carbenes of both nucleophilic and electrophilic type was carried out. It was established that the philicities of carbenes according to electronic indices  $I^e$ ,  $P_h$  depend on the carbenic structure (the backbone of the molecule and steric effects of substituents) and also on the reagent structure, particularly its steric effect. For typical nucleophilic carbenes, the  $P_h$  is in the range of 1–3.0, for neutral carbenes 1–1.5,  $I^{eH}$  8.5–22.2 eV, for neutral carbenes  $I^{eH}$  8.5–10.5, for typical electrophilic – in the intervals of  $P_h^{H}$  –0.3–0.5,  $I^{eH}$  –3.4–3.4 eV. The intermediate values ( $P_h$  0.5–1.0,  $I^{eH}$  3.4–8.5 eV) are characteristic for typical ambiphilic carbenes. In the evaluation of electron-donating and electron-withdrawing properties, the values of ED and EA should be taken into account (maximal  $ED^H$  values were found for neutral carbene **20** (13.8 eV) and for superbasic anionic carbenes (for **22** 18.4 eV)). The highest electron acceptability  $EA^H$  was found for cationic carbene **29** (11.8 eV). In the reactions with carbon ions, the values of the  $I^{eH}$ ,  $P_h^H$  indices decrease significantly, and the electron acceptability increases. Increasing the steric effects leads to «inversion» of philicities for nucleophilic carbenes ( $P_h$  up to 0,1), and the properties of electrophilic carbenes become even more pronounced ( $P_h$  up to –2,7). The found dependences of the electronic properties of carbenes allow regulating the structure of carbenes to achieve certain characteristics, which together with stability factors can be used in the design of structures for synthesis and practical application.

*Keywords:* carbenes, proton affinity, chemical hardness, electronic indices.

Стаття надійшла: 02.02.2020.  
Після доопрацювання: 19.02.2020.  
Прийнята до друку: 25.02.2020.