

М. І. Короткіх¹, Г. Ф. Раєнко², В. Ш. Сабєров¹, В. І. Єня¹, О. П. Швайка²¹ Інститут органічної хімії НАН України, Україна

02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: nkorotkikh@ua.fm

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, Україна

Електронні властивості карбенів

Для карбенів як амбіфільних сполук досі немає єдиної шкали оцінки їх електронних властивостей.

Мета. Розглянути відомі методи оцінки електродонорних та електроакцепторних властивостей карбенів, передусім розроблені авторами статті, показати їх можливості в передбаченні властивостей карбенів.

Обговорення результатів. В статті обговорюються електронні властивості карбенів, зокрема такі термодинамічні показники як протонна спорідненість (PA), хімічна жорсткість η , а також нові електронні індекси I^e . За їх допомогою проведено оцінку електродонорної та електроакцепторної здатності широкого ряду карбенів як нуклеофільного, так і електрофільного типу. Встановлені кількісні залежності електронних властивостей карбенів як від структури остову молекули (зокрема типу гетероциклічного ядра), так і від замісників, що дозволяє регулювати структуру карбенів для досягнення певних характеристик, що разом з факторами стабільності можуть використовуватися в дизайні структур для синтезу та практичного застосування.

Методи розрахунків. Дослідження проводили з використанням методу DFT (B3LYP5/6-311G/RHF) для оцінки протонної спорідненості, DFT (B3LYP5/3-21G/RHF та B3LYP5/3-21G/UHF) для визначення хімічних жорсткостей та електронних індексів.

Висновки. Розглянуто авторські результати оцінки протонної спорідненості, хімічних жорсткостей та електронних індексів для дизайну та використання карбенових сполук. Показано, що електронні індекси мають певні переваги перед іншими для визначення природи (електродонорності та електроакцепторності) карбенів.

Ключові слова: карбени; протонна спорідненість; хімічна жорсткість; електронні індекси

N. I. Korotkikh¹, G. F. Rayenko², V. Sh. Saberov¹, V. I. Yenia¹, O. P. Shvaika²

¹ Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine

² Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine

The electronic properties of carbenes

For carbenes as ambiphilic compounds there is no single scale for estimating their electron properties.

Aim. To consider the known methods of estimating the electron-donating and electron-withdrawing properties of carbenes, first of all, created by the authors of the article, and show their possibilities in predicting the properties of carbenes.

Materials and methods. The studies were performed using the DFT (B3LYP5/6-311G/RHF) method to estimate proton affinity, DFT (B3LYP5/3-21G/RHF and B3LYP5/3-21G/UHF) to determine chemical hardness and electronic indices.

Results and discussion. The electronic properties of carbenes, including thermodynamic parameters, such as proton affinity (PA), chemical hardness η , and new electronic indices I^e , are discussed in the paper. With their help, the electron-donating and electron-withdrawing ability of a wide range of carbenes of both nucleophilic and electrophilic type has been estimated. It has been shown quantitatively that the electronic properties of carbenes depend both on the backbone of the molecule (for example, the type of the heterocyclic nucleus) and on substituents. The above data show the ways of regulating the structure of carbenes to achieve certain characteristics, which together with stability factors can be used in the design of structures for the synthesis and practical application.

Conclusions. The author's results of estimating proton affinity, chemical hardness and electronic indices for the design and use of carbene compounds are considered. Electronic indices have been shown to have some advantages over others for determining the nature (electron-donating and electron-withdrawing) of carbenes.

Key words: carbenes; proton affinity; chemical hardness; electronic indices

N. I. Korotkikh¹, G. F. Rayenko², V. Sh. Saberov¹, V. I. Yenia¹, O. P. Shvaika²

¹ Інститут органічної хімії НАН України, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, Україна

Электронные свойства карбенов

Для карбенов как амбифильных соединений до сих пор нет единой шкалы оценки их электронных свойств.

Цель. Рассмотреть известные методы оценки электродонорных и электроакцепторных свойств карбенов, прежде всего разработанные авторами статьи, показать их возможности в предсказании свойств карбенов.

Обсуждение результатов. В статье обсуждаются электронные свойства карбенов, в частности такие термодинамические показатели как сродство к протону (PA), химическая жесткость η , а также новые электронные индексы I^e . С их помощью проведена оценка электродонорной и электроакцепторной способности широкого ряда карбенов как нуклеофильного, так и электрофильного типа. Количественно показано, что электронные свойства карбенов зависят как от остова молекулы (например, типа гетероциклического ядра), так и от заместителей. Из приведенных данных вытекают пути регулирования структуры карбенов для достижения определенных характеристик, которые вместе с факторами стабильности могут использоваться в дизайне структур для синтеза и практического применения.

Методы расчетов. Исследования проводили, используя метод DFT (B3LYP5/6-311G/RHF) для оценки сродства к протону, DFT (B3LYP5/3-21G/RHF и B3LYP5/3-21G/UHF) для определения химических жесткостей и электронных индексов.

Выводы. Рассматриваются авторские результаты оценки сродства к протону, химических жесткостей и электронных индексов для дизайна и использования карбеновых соединений. Показано, что электронные индексы имеют преимущества перед другими для оценки природы (электродонорности и электроакцепторности) карбенов.

Ключевые слова: карбены; сродство к протону; химическая жесткость; электронные индексы

Стабільні карбени все більше застосовуються сьогодні як самостійно, так і у складі комплексів з металами для ефективного каталізу органічних реакцій [1–4]. Визначення властивостей карбенів і їх залежності від структури має значення в дизайні карбенових структур для їх подальшого синтезу та практичного застосування. Відомо, що карбени відносяться до амбіфільних сполук, що зумовлено наявністю в електронній структурі зайнятої та вакантної орбіталей (див., наприклад, [5–8]). У побудові карбенових комплексів металів як ефективних каталізаторів органічних реакцій цінною є попередня інформація про електроннодонорність/електроноакцепторність комплексотворних лігандів. З метою їх оцінки проводяться дуже важливі, хоча і громіздкі, експериментальні дослідження для визначення електронного параметра Толмана [9], стеричного екранування (прихований об'єм) [10, 11], знаходять константи основностей (pK_a) [12–14], спорідненості до протона PA [15, 16] та інші показники карбенів. Деякі з них вимірюються розрахунковим шляхом – PA [17], хімічна жорсткість ($\eta = I - A$ або абсолютна хімічна жорсткість $\eta = (I - A)/2$ [8] або $\eta \approx (E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}})$), глобальна електрофільність Парра [18] $\omega = \mu^2/2\eta$ [19], зворотна величина $1/\omega$ – електроннодонорна сила [20], хімічні жорсткості [21], нуклеофільність за Перез [22–24] $N = E_{\text{ВЗМО-Grb}} - E_{\text{ВЗМО-TCF}}$ (величини $E_{\text{ВЗМО}}$ означають енергії ВЗМО-орбіталей карбену та тетраціаноетилену), ентальпії реакцій деяких сполук [25] тощо. Тим не менше на теперішній час немає повністю задовільних характеристик електронних властивостей карбенів. Стоїть задача не тільки оцінки, до якого типу фільності відноситься карбен, але й оцінки рівня електроннодонорних та електроноакцепторних властивостей.

У даній роботі розглянуто результати авторських квантовохімічних розрахунків для оцінки рівня електронних властивостей (електроннодонорних та електроноакцепторних) за показниками протонної спорідненості, хімічної жорсткості та нових електронних індексів.

1. Протонна спорідненість нуклеофільних гетероциклічних карбенів

Протонна спорідненість (PA) є однією з характеристик електроннодонорної здатності карбенів. Вона тісно пов'язана з основністю і може перераховуватися одна в одну за рівних умов експерименту або розрахунків. Але найчастіше величини PA представляють самостійно в ккал/моль. У роботах [26, 27] досліджено показники PA в газовій фазі для широкого ряду гетероциклічних карбенів, що відносяться до нуклеофільних систем.

Виявлено, що такі нуклеофільні сполуки можна умовно поділити на три типи: 1) нейтральні сполуки з високою протонною спорідненістю ($PA = 230\text{--}270$ ккал/моль); 2) нейтральні сполуки з підвищеною протонною спорідненістю ($PA = 275\text{--}317$ ккал/моль); відносно першої групи містять у структурі сильні електроннодонорні групи; 3) заряджені суперелектроннодонорні сполуки, що містять у молекулі один або більше аніонних центрів ($PA = 330\text{--}460$ ккал/моль). Останні входять до складу комплексів з металами, де виявляють свою неочікувано сильну, тобто суперсильну електроннодонорну дію.

Але параметр PA показує лише один з боків електронних властивостей карбенів – їх електроннодонорну здатність по відношенню до протона. В подальшому ми покажемо, що для їх повнішої оцінки ці параметри можуть бути доповнені та входити до складу нових електронних індексів.

2. Хімічна жорсткість карбенів

Як було показано вище, хімічна жорсткість використовувалася для оцінки електроннодонорних та електроноакцепторних властивостей у складі показників глобальної електрофільності ω [19] та зворотної величини – електроннодонорної сили $1/\omega$ [20], хоча недостатньо вивчалася як самостійний показник. Але розгляд цих характеристик показує, що перша не повністю задовольняє вимогам досліджень. Наявність у знаменнику подвоєної хімічної жорсткості ($\omega = \mu^2/2\eta$), яка може бути для нуклеофільних сполук достатньо малою (близькою до нуля), приводить до завищених значень глобальної електрофільності. Зворотні величини – електроннодонорні сили $1/\omega$ краще відображають властивості карбенів. Інший недолік пов'язаний з розрахунками хімічної жорсткості як різниці в енергіях граничних орбіталей ($E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$). Відомо, що різниці в енергіях граничних орбіталей лише приблизно відповідають різниці в іонізаційних потенціалах та спорідненості до електрона ($I - A$). Розрахунки для нуклеофільних карбенів (диметоксикарбену та дигідроксикарбену) показують надвеликі значення η (9,50 і 10,46 еВ відповідно [5]), які близькі і навіть вище за такі для дихлорокарбену (8,7 еВ), який є типовою електрофільною сполукою. Дигідроксикарбен не повинен бути електрофільнішим, ніж диметоксикарбен, а дихлорокарбен настільки малоелектрофільним.

Ми поставили за мету з'ясувати: 1) чи можна використовувати хімічні жорсткості для визначення електроннодонорних та електроноакцепторних властивостей карбенів; 2) чи можна викори-

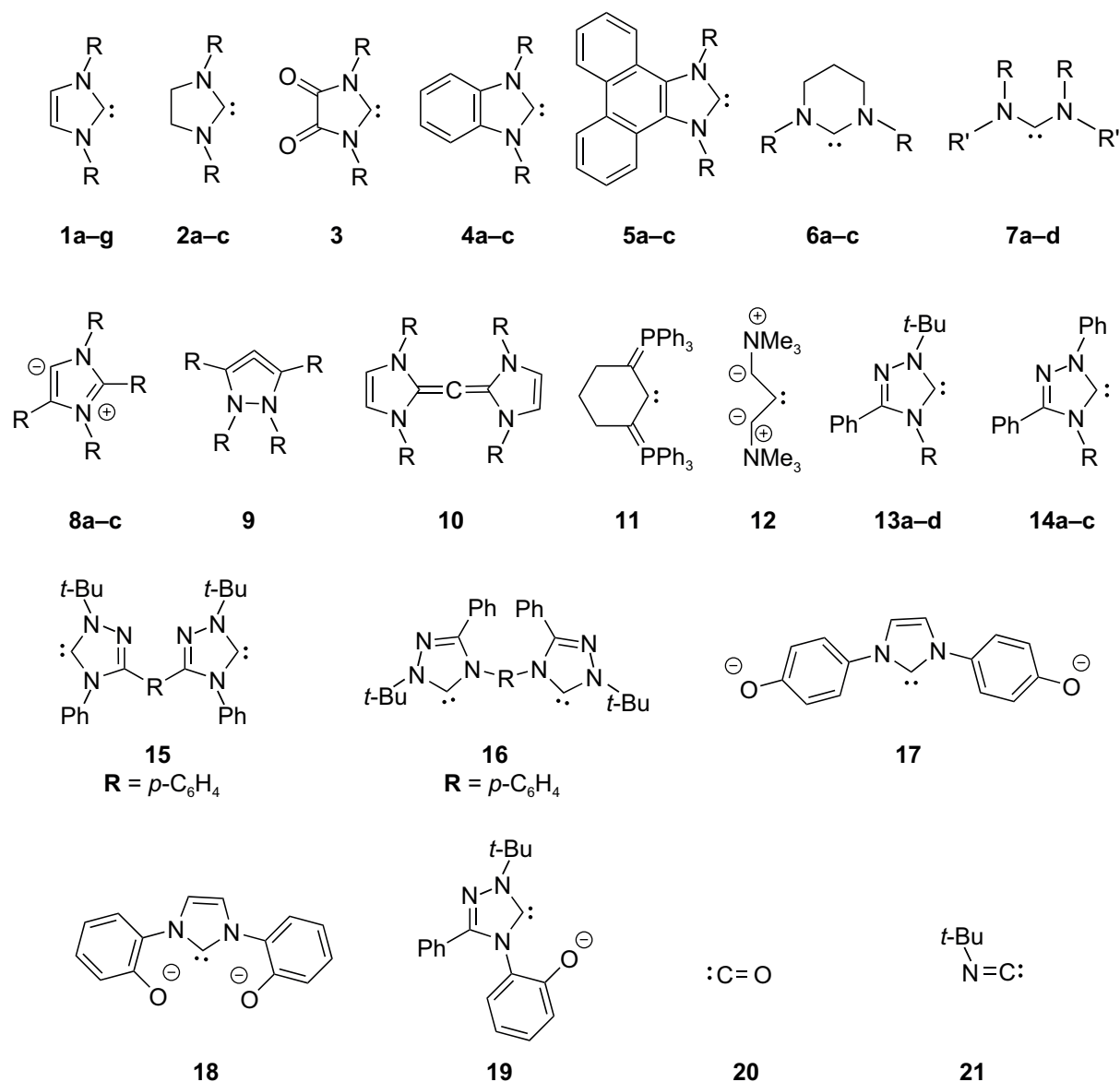


Схема 1

стовувати ентальпійні аналоги хімічної жорсткості η' , отримані як різниці в ентальпіях іонізаційного потенціалу та спорідненості до електрона:

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

де: I' , A' – ентальпії іонізаційного потенціалу та спорідненості 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-радикалу, аніон-радикалу та карбену.

Вважаючи, що ентропійний фактор у рівнянні Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) катіон-радикалу, карбену та аніон-радикалу близькі, то $\eta' \approx \eta$ (далі будемо згадувати тільки η).

Розрахунки хімічної жорсткості η за вищенаведеною схемою (через η') 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 гетероциклічних нуклеофільних карбенів) величини η знижуються до 2–3 еВ (схема 1, табл. 1). Серед нейтральних карбенів найелектронодонорнішими слід вважати зігнуті алени типу **10** ($\eta = 2,10$ еВ), ілідокарбени **11**, **12** ($\eta = 2,80$ – $3,19$ еВ), діамінокарбени **2a-c**, **6a-c**, **7a-d** (до 2,67 еВ). Введення електроноакцепторних карбонільних груп у сполуку **2c** (5,29 еВ) – сполука **3** – веде до суттєвого підвищення η (8,53 еВ). Ароматичні похідні імідазол-2-іліденів **1e-g** та їх аналогів **2c** мають суттєво більші η , тобто менш електронодонорні, ніж аліфатичні похідні **1a-f**, а конденсовані карбени **4a-c**, **5a-c** – ніж η моноядерних аналогів **1**. Триазолідени **13-16** відносяться до помірно електронодонорних ($\eta = 6,5$ – $7,0$ еВ). Вельми значні від'ємні значення характерні для суперелектронодонорних аніонокарбенів **12-14** (від $-1,71$ до $-9,37$ еВ).

Але мезоіонні карбени **8** до групи високоелектронодонорних сполук не увійшли, хоча за власти-

Таблиця 1

Хімічна жорсткість та електронні індекси нуклеофільних карбенів

Сполука	R або R, R'	η , eB	I^eH , eB	ED^H , eB	EA^H , eB	I^{eMe} , eB
1a	Me	3,92	9,39	11,45	2,06	6,20
1b	<i>i</i> -Pr	4,26	9,38	11,62	2,23	6,22
1c	<i>t</i> -Bu	4,05	9,45	11,69	2,24	5,37
1d	1-Ad	3,95	9,73	12,00	2,27	5,21
1e	Mes	5,68	8,41	11,77	3,36	4,96
1f	Dipp	5,81	8,55	11,74	3,19	5,22
1g	Dbp	6,12	8,02	11,89	3,87	–
2a	Me	4,05	9,11	11,52	2,40	–
2b	1-Ad	3,71	9,52	11,96	2,44	5,13
2c	Mes	5,29	8,27	11,75	3,48	–
3	Mes	8,53	4,70	10,75	6,05	–
4a	Me	5,62	8,38	11,37	2,99	4,95
4b	1-Ad	5,09	8,92	11,80	2,88	4,43
4c	Mes	6,00	7,96	11,74	3,78	–
5a	Me	6,15	8,44	11,52	3,08	–
5b	Mes	6,28	8,38	11,79	3,41	–
5c	Dipp	6,36	8,27	11,73	3,46	–
6a	Me	3,41	9,46	11,90	2,44	–
6b	1-Ad	3,19	9,44	12,01	2,57	4,83
6c	Mes	4,47	9,06	12,17	3,11	–
6d	Dipp	4,62	8,44	12,18	3,54	–
7a	Me, Me	3,47	9,07	11,84	2,87	–
7b	<i>i</i> -Pr, <i>i</i> -Pr	3,25	9,18	12,25	3,07	5,17
7c	Me, 1-Ad	2,67	9,83	12,05	2,22	–
7d	Me, Dipp	4,47	8,55	11,75	3,20	–
8a	Ph	6,24	8,11	12,60	4,49	4,65
8b	Mes	5,26	9,50	13,02	3,51	–
9	Me	4,43	8,72	13,20	4,48	–
10	Me	2,10	10,10	12,38	2,27	–
11	–	3,19	9,21	14,10	4,89	–
12	–	2,80	10,05	13,36	3,31	–
13a	Ph	6,54	7,88	11,41	3,53	–
13b	Mes	6,48	8,03	11,41	3,38	–
13c	Dipp	6,63	8,46	11,33	2,87	–
13d	C ₆ H ₂ F ₃	7,26	7,42	11,07	3,66	–
14a	Ph	7,05	7,11	11,12	4,01	–
14b	Mes	–	7,27	11,15	3,89	–
14c	Dipp	–	7,50	11,10	3,60	–
15	–	6,96	7,43	11,28	3,85	–
16	–	6,86	7,52	11,35	3,83	–
17	–	–8,09	20,90	17,87	–3,03	–
18	–	–9,37	21,92	18,47	–3,45	–
19	–	–1,71	14,95	14,71	–0,24	–
20	CO	11,03	4,18	6,00	1,82	–
21	<i>t</i> -BuNC	8,96	6,54	9,05	2,51	–

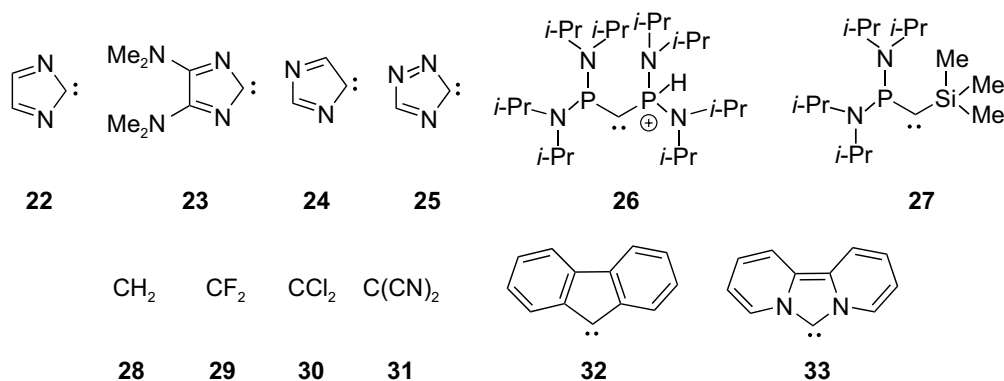


Схема 2

востями вони вельми нуклеофільні. Причина – сильне підвищення величин η для ароматичних похідних цих сполук.

Інше неузгодження з експериментом знаходимо для оксиду вуглецю(II) **20** та ізонітрилів **21** (на прикладі *трет*-бутилізонітрилу). Сполуки – відомі нуклеофіли, але величини η для них вельми значні (11,03 і 8,96 еВ відповідно). Для CO вони досягають рівня електрофільних карбенів (схема 2, табл. 2).

Серед електрофільних карбенів показані відомі ароматичні сполуки **22**, **25** [28], нижчі карбени **28–31** [8], флуореніліден **32** (схема 2, табл. 2).

Для сполуки **24** отримати значення η не вдалося через розкладення при оптимізації структури відповідного катіон-радикалу. Карбени **23**, **27**, **33** є аналогами наведених електрофільних сполук з електронодонорними замісниками, тому вони переходять у групу нуклеофільніших карбенів.

Відомо, що фосфанілсилілкарбен **27** реагує зі стирилом з утворенням відповідного циклопропану [5], що зумовлено його підвищеними електрофільними властивостями порівняно з гетероциклічних аналогів (імідазол-2-ілідени та ін.).

Отже, хімічна жорсткість має право використовуватися для оцінки електронних властивостей

широкого ряду карбенів, але як було показано вище, існують певні обмеження, пов'язані з неточними передбаченнями властивостей деяких типів сполук (нижчих нуклеофільних карбенів, ароматичних похідних нуклеофільних карбенів, деяких електрофільних ароматичних карбенів).

3. Електронні індекси карбенів

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

Нами запропоновано електронні індекси I^e , які описують не тільки електронодонорну (ED), а й електроноакцепторну (EA) здатність карбенів:

$$I^e = Q_{cat} - Q_{an} (ED - EA),$$

де: Q_{cat} – тепловий ефект катіоноутворення в результаті, зокрема, протонування, тобто електронодонорність (ED^H), виражений в ккал/моль, відповідає протонній спорідненості PA (схема 3); описує основні та нуклеофільні властивості; Q_{an} – тепловий

Таблиця 2

Хімічна жорсткість та електронні індекси електрофільних карбенів **22**, **24–26**, **28–32** та їх нуклеофільних аналогів **23**, **33**

Сполука	η , eV	I^{eH} , eV	ED^H , eV	EA^H , eV	I^{eMe} , eV
22	12,05	-0,48	8,69	9,16	–
23	6,91	4,55	12,60	8,05	–
24	–	-0,49	8,91	9,40	–
25	14,17	1,23	8,67	7,44	–
26	13,64	-3,46	8,61	12,07	–
27	6,44	5,18	12,08	6,89	–
28	9,26	3,64	9,08	5,44	1,11
29	10,39	3,29	7,47	4,18	2,33
30	12,22	0,67	8,18	7,51	-2,04
31	13,60	-1,10	7,81	8,91	-3,63
32	7,92	3,36	11,82	8,47	–
33	5,61	8,58	11,50	2,92	–

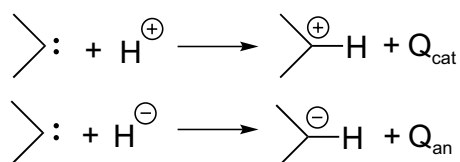


Схема 3

ефект аніоноутворення в результаті приєднання гідрид-іона, тобто електроноакцепторність (EA^H); описує кислотні та електрофільні властивості.

I^e показує, наскільки електронодонорні властивості ED перевищують електроноакцепторні EA стосовно даного типу реагентів.

I^{eH} – електронний індекс для реакцій з протоном та гідрид-іоном (схема 3).

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

Розрахунки електронних індексів I^e , включаючи допоміжні енергії карбенів, катіонів та аніонів, проводили за методом DFT (B3LYP5/3-21G/RHF).

Індекси I^e суттєво залежать не тільки від природи карбену, але й від типу реагенту. Очевидно, що заряджені реагенти чинять найсильніший вплив на величини вказаних індексів, і останні краще розрізняються. Реакції з протоном та гідридом водню 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 і найпростішими вуглеводневими – катіоном та аніоном метилу.

В табл. 1, 2 показано, що величини електронних індексів I^{eH} зростають для типових нуклеофільних карбенів (до 10 еВ для нейтральних карбенів), а при введенні електроноакцепторних замісників знижуються (для сполуки **3** – 4,70 еВ, пор. **2c** – 8,27 еВ). Для супероснов **17–19** I^{eH} досягають величезних значень 14,95–21,92 еВ. Для карбон (II) оксиду I^{eH} – нижче навіть, ніж для карбену **3**, тобто CO має відносно слабкі електронодонорні властивості.

Наведено дані для сполук, отриманих в індивідуальному вигляді в лабораторії хімії стабільних карбенів (**2b**, **4b**, **5b,c**, **6b**, **13a–d**, **14a–c**, **15**, **16**). Всі вони відносяться до електронодонорних сполук і за хімічними властивостями є нуклеофілами, тому цей показник може до певної міри виражати й нуклеофільність. Найвищі значення I^{eH} спостерігаються для нейтральних сполук – діамінокарбенів **2b**, **6b** (9,4–9,5 еВ), найменші – для триазоліліденів **13–16** (7,3–7,5 еВ).

Для електрофільних карбенів (схема 2, табл. 2) величини I^{eH} незначні (не більше 3,5 еВ), а іноді від'ємні (**17**, **19**, **21**, **26**). Це означає, що стосовно протона та гідрид-іона (в цих реакціях немає стеричних перешкод) електронодонорні властивості

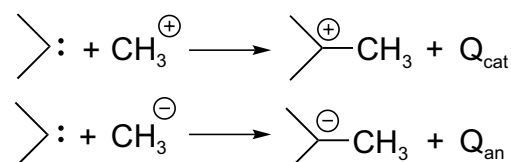


Схема 4

карбенів частіше за все перевищують їх електроноакцепторні властивості.

Крім електронних індексів самих карбенів важливо порівнювати їх електронодонорність (ED) та електроноакцепторність (EA). З наведених в табл. 1 даних для сполук **1** і **2** видно, що введення в цикл електроноакцепторних груп (C=O, сполука **3**) веде до певного зниження електронодонорності карбену (приблизно на 1 еВ), але й в значно більшій мірі електроноакцепторності (на 4 еВ). Сполуки **1a**, **1e**, **1f**, **8b**, **9**, **11** мають близькі значення I^{eH} , але електронодонорності сполук **5** і **6** суттєво (на 1–1,4 еВ) більші, ніж такі для сполук **1**.

Стає краще зрозуміло і природа карбон (II) оксиду. Невисока ED свідчить про помірні електронодонорні властивості (цілком достатні для утворення карбонілів металів), а невелика EA показує майже повну відсутність електроноакцепторних властивостей. Тому з нуклеофільними карбенами він не реагує, але з електрофільнішими це цілком можливо. У ізонітрилів електронодонорність за ED на 3 еВ вище, ніж у CO, при дещо більшій електроноакцепторності (2,51 еВ).

Для електрофільних карбенів (табл. 2) чітко відзначаються сполуки, для яких електроноакцепторність вище за електронодонорність (**10**, **12**, **17**) (від'ємні значення I^{eH}).

Але які повинні бути величини I^e при використанні інших реагентів? Зрозуміло, що вони будуть іншими, ніж I^{eH} . Імітуючи реакції з органічними сполуками, ми обрали найменші вуглеводневі реагенти – катіон CH_3^+ і аніон CH_3^- . Деякі отримані для реакцій значення I^{eMe} наведено в табл. 1. Вони виявилися суттєво меншими, ніж I^{eH} (приблизно на 3–4 еВ для нуклеофільних карбенів і на 2,5–3 еВ – для електрофільних).

До сполук з від'ємними значеннями I^{eMe} (EA вище ED) відноситься серед простих карбенів не тільки диціанокарбен **9** (–3,63 еВ), але й дихлорокарбен **8** (–2,04 еВ).

Електронні індекси I^e є термодинамічними і не корелюють з кінетичними, наприклад, з індексами селективності Мосса [29] ($m_{\text{СХУ}} = \text{нахил } \lg(k_i/k_0)$ СХУ до $\lg(k_i/k_0)$ CCl_2 в реакціях з олефінами) (рис. a), $R = 0,917$, 8 точок), але симбатні їм. Слід відзначити, що і хімічна жорсткість (як розрахована за нашим підходом (рис. b), $R = 0,933$, 77 точок), і відомі з літератури за енергіями граничних орбіталей ($R = 0,245$, 10 точок, $R = 0,896$, 8 точок) не корелюють з індексами Мосса. Між електронними

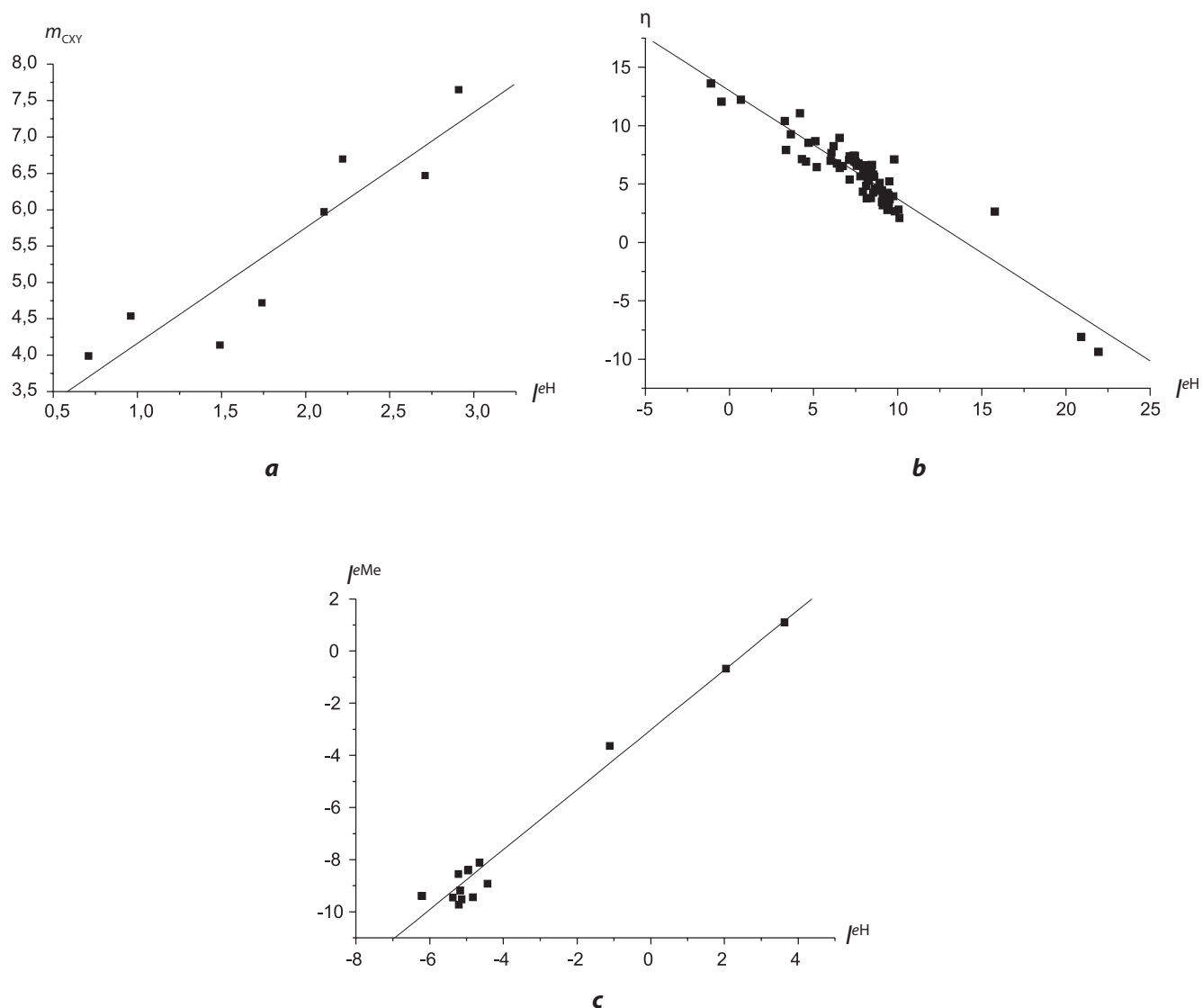


Рис. Залежності електронних індексів I^{eH} від індексів селективності Мосса, хімічних жорсткостей та електронних індексів I^{eMe}

індексами I^{eH} і I^{eMe} спостерігається задовільна кореляція (рис. с), $R = 0,986$, 13 точок).

Таким чином, нові критерії електронних властивостей карбенів (електронні індекси I^{eH} та I^{eMe}) мають певні переваги перед хімічними жорсткостями і можуть використовуватися в дизайні карбенових структур для синтезу (рис.).

Висновки

1. За протонною спорідненістю РА нуклеофільні карбени можна віднести до трьох типів: а) карбени з високою електронодонорною здатністю (230–270 ккал/моль); б) карбени з підвищеною електронодонорною здатністю (275–317 ккал/моль); в) карбени з супервисокою електронодонорною здатністю (аніонокарбенові системи) (330–460 ккал/моль).

2. Показано, що хімічна жорсткість є критерієм електронодонорної або електроноакцепторної здатності. Високі значення хімічної жорсткості відповідають типовим ЕА-системам, низькі – ЕД-системам.

3. Запропоновано електронні індекси карбенів (I^{eH} , I^{eMe}) для характеристики їх ЕД та ЕА здатності. Вони показують, наскільки ЕД перевищує ЕА здатність. Високі значення вказаних індексів відповідають ЕД-системам, низькі – ЕА-системам.

4. Електронні індекси I^{eH} та I^{eMe} є більш точними відносно хімічних жорсткостей в оцінці ЕД і ЕА властивостей карбенів.

5. Всі вказані показники можуть використовуватися в дизайні нових карбенових структур для синтезу.

Конфлікт інтересів: відсутній.

Перелік використаних джерел інформації

1. Korotkikh, M. I. Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій / М. І. Короткіх, О. П. Швайка. – Донецьк: ДонНУ, 2013. – 372 с.
2. Korotkikh, N. Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes / N. Korotkikh, O. Shvaika. – LAP Lambert Academic Publishing, 2015. – 385 p.
3. A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry / D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand // *Organometallics*. – 2011. – Vol. 30, Issue 20. – P. 5304–5313. <https://doi.org/10.1021/om200650x>
4. Jahnke, M. C. Chapter 1. Introduction to N-heterocyclic carbenes: synthesis and stereoelectronic parameters / M. C. Jahnke, F. Ekkehardt Hahn // *N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools*. – Royal Society of Chemistry, 2011. – P. 1–41. doi:10.1039/9781849732161-00001
5. Stable carbenes / D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, Issue 1. – P. 39–91. <https://doi.org/10.1021/cr940472u>
6. Kirmse, W. The beginnings of N-heterocyclic carbenes / W. Kirmse // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, Issue 47. – P. 8798–8801. <https://doi.org/10.1002/anie.201001658>
7. Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues / N. I. Korotkikh, A. H. Cowley, J. A. C. Clyburne et al. // *Arkivoc*. – 2017. – Vol. 1. – P. 257–355. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>
8. Pérez, P. Theoretical evaluation of the global and local electrophilicity patterns of singlet carbenes / P. Pérez // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107, Issue 4. – P. 522–525. <https://doi.org/10.1021/jp021779x>
9. Nelson, D. J. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes / D. J. Nelson, S. P. Nolan // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, Issue 16. – P. 6723–6753. <https://doi.org/10.1039/c3cs60146c>
10. Clavier, H. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry / H. Clavier, S. P. Nolan // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46, Issue 6. – P. 841–861. <https://doi.org/10.1039/b922984a>
11. Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis / C. A. Tolman // *Chem. Rev.* – 1977. – Vol. 77, Issue 3. – P. 313–348. <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>
12. Alder, R. W. Stable carbenes as strong bases / R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – Issue 12. – P. 1267–1268. <https://doi.org/10.1039/c39950001267>
13. Kim, Y.-J. Basicity of a stable carbene, 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene, in THF / Y.-J. Kim, A. Streitwieser // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, Issue 20. – P. 5757–5761. <https://doi.org/10.1021/ja025628j>
14. Magill, A. M. Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents – theoretical predictions / A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, Issue 28. – P. 8717–8724. <https://doi.org/10.1021/ja038973x>
15. Vogt, J. Reactions of CHF_2 with n-donor bases by ion cyclotron resonance spectroscopy. The proton affinity of difluorocarbene / J. Vogt, J. L. Beauchamp // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, Issue 23. – P. 6682–6685. <https://doi.org/10.1021/ja00856a014>
16. Ausloos, P. Proton affinity of dichlorocarbene / P. Ausloos, S. Lias // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100, Issue 14. – P. 4594–4595. <https://doi.org/10.1021/ja00482a046>
17. Hopkinson, A. C. Substituent effects in carbocations CX^+ , CH_2X^+ , and CH_2X_2^+ , and in singlet and triplet carbenes CHX . Proton affinities of singlet carbenes / A. C. Hopkinson, M. H. Lien // *Can. J. Chem.* – 1985. – Vol. 63, Issue 12. – P. 3582–3586. <https://doi.org/10.1139/v85-588>
18. Parr, R. G. Electrophilicity index / R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, Issue 9. – P. 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
19. Domingo, L. R. Global and local reactivity indices for electrophilic/nucleophilic free radicals / L. R. Domingo, P. Pérez // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – Vol. 11, Issue 26. – P. 4350–4358. <https://doi.org/10.1039/c3ob40337h>
20. Pratihari, S. Nucleophilicity and site selectivity of commonly used arenes and heteroarenes / S. Pratihari, S. Roy // *J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 75, Issue 15. – P. 4957–4963. <https://doi.org/10.1021/jo100425a>
21. Guha, A. K. Heterocyclic carbenes of diverse flexibility: a theoretical insight / A. K. Guha, C. Das, A. K. Phukan // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696, Issue 2. – P. 586–593. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.09.066>
22. Domingo, L. R. The nucleophilicity *N* index in organic chemistry / L. R. Domingo, P. Pérez // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – Vol. 9, Issue 20. – P. 7168–7175. <https://doi.org/10.1039/c1ob05856h>
23. Domingo, L. R. Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions / L. R. Domingo, P. Pérez, J. A. Sáez // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3, Issue 5. – P. 1486–1494. <https://doi.org/10.1039/c2ra22886f>
24. Rezaee, N. Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes / N. Rezaee, A. Ahmadi, M. Z. Kassaei // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, Issue 16. – P. 13224–13233. <https://doi.org/10.1039/c5ra21247b>
25. Wu, C.-S. Reactivity for boryl(phosphino)carbenyl carbene analogues with group 14 elements (C, Si, Ge, Sb, and Pb) as a heteroatom: a theoretical study / C.-S. Wu, M.-D. Su // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41, Issue 11. – P. 3253–3265. <https://doi.org/10.1039/c2dt11464j>
26. Спорідненість до протона гетероциклічних карбенів / М. І. Короткіх, В. Ш. Саберов, Г. Ф. Раєнко, О. П. Швайка // *Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер.: хімія*. – 2016. – № 23. – С. 3–11.
27. Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм / М. І. Короткіх, Г. Ф. Раєнко, В. Ш. Саберов та ін. // *Укр. хім. журн.* – 2018. – Т. 84, № 11. – С. 38–50.
28. Shvaika, O. P. Heteroaromatic carbenes (review) / O. P. Shvaika, N. I. Korotkikh, A. F. Aslanov // *Chem. Heter. Compd.* – 1992. – Vol. 28, Issue 9. – P. 971–984. <https://doi.org/10.1007/BF00531470>
29. Moss, R. A. Carbenic reactivity revisited / R. A. Moss // *Acc. Chem. Res.* – 1989. – Vol. 22, Issue 1. – P. 15–21. <https://doi.org/10.1021/ar00157a003>

References

1. Korotkikh, N. I., Shvaika, O. P. (2013). *Karbenovyi ta carbenocomplexnyi catalyz organichnykh reakcii*. Donetsk: DonNU, 372.
2. Korotkikh, N., Shvaika, O. (2015). *Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes*. LAP Lambert Academic Publishing, 385.
3. Martin, D., Melaimi, M., Soleilhavoup, M., Bertrand, G. (2011). A brief survey of our contribution to stable carbene chemistry. *Organometallics*, 30 (20), 5304–5313. <https://doi.org/10.1021/om200650x>
4. Jahnke, M. C., Ekkehardt Hahn, F. (2011). Chapter 1. Introduction to N-heterocyclic carbenes: synthesis and stereoelectronic parameters. *N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools*. Royal Society of Chemistry, 1–41. doi:10.1039/9781849732161-00001
5. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbaï, F. P., Bertrand, G. (2000). Stable carbenes. *Chemical Reviews*, 100 (1), 39–91. <https://doi.org/10.1021/cr940472u>
6. Kirmse, W. (2010). The beginnings of N-heterocyclic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (47), 8798–8801. <https://doi.org/10.1002/anie.201001658>

7. 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. (2017). Synthesis and properties of heteroaromatic carbenes of the imidazole and triazole series and their fused analogues. *Arkivoc*, 1, 257–355. <https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.110>
8. Pérez, P. (2003). Theoretical evaluation of the global and local electrophilicity patterns of singlet carbenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (4), 522–525. <https://doi.org/10.1021/jp021779x>
9. Nelson, D. J., Nolan, S. P. (2013). Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chemical Society Reviews*, 42 (16), 6723–6753. <https://doi.org/10.1039/c3cs60146c>
10. Clavier, H., Nolan S. P. (2010). Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry. *Chemical Communications*, 46 (6), 841–861. <https://doi.org/10.1039/b922984a>
11. Tolman, C. A. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 77 (3), 313–348. <https://doi.org/10.1021/cr60307a002>
12. Alder, R. W., Allen, P. R., Williams, S. J. (1995). Stable carbenes as strong bases. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12, 1267–1268. <https://doi.org/10.1039/c39950001267>
13. Kim, Y.-J., Streitwieser, A. (2002). Basicity of a stable carbene, 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-ylidene, in THF. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (20), 5757–5761. <https://doi.org/10.1021/ja025628j>
14. Magill, A. M., Cavell, K. J., Yates, B. F. (2004). Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents – theoretical predictions. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (28), 8717–8724. <https://doi.org/10.1021/ja038973x>
15. Vogt, J., Beauchamp, J. L. (1975). Reactions of CHF_2^+ with n-donor bases by ion cyclotron resonance spectroscopy. The proton affinity of difluorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 97 (23), 6682–6685. <https://doi.org/10.1021/ja00856a014>
16. Ausloos, P., Lias, S. G. (1978). Proton affinity of dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 100 (14), 4594–4595. <https://doi.org/10.1021/ja00482a046>
17. Hopkinson, A. C., Lien, M. H. (1985). Substituent effects in carbocations CX^+ , CHX^+ , and CH_2X^+ , and in singlet and triplet carbenes CHX. Proton affinities of singlet carbenes. *Canadian Journal of Chemistry*, 63 (12), 3582–3586. <https://doi.org/10.1139/v85-588>
18. Parr, R. G., v. Szentpály, L., Liu, S. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121 (9), 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
19. Domingo, L. R., Pérez, P. (2013). Global and local reactivity indices for electrophilic/nucleophilic free radicals. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 11 (26), 4350–4358. <https://doi.org/10.1039/c3ob40337h>
20. Pratihari, S., Roy, S. (2010). Nucleophilicity and site selectivity of commonly used arenes and heteroarenes. *The Journal of Organic Chemistry*, 75 (15), 4957–4963. <https://doi.org/10.1021/jo100425a>
21. Guha, A. K., Das, C., Phukan, A. K. (2011). Heterocyclic carbenes of diverse flexibility: a theoretical insight. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696 (2), 586–593. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2010.09.066>
22. Domingo, L. R., Pérez, P. (2011). The nucleophilicity *N* index in organic chemistry. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 9 (20), 7168–7175. <https://doi.org/10.1039/c1ob05856h>
23. Domingo, L. R., Pérez, P., Sáez, J. A. (2013). Understanding the local reactivity in polar organic reactions through electrophilic and nucleophilic Parr functions. *RSC Advances*, 3 (5), 1486–1494. <https://doi.org/10.1039/c2ra22886f>
24. Rezaee, N., Ahmadi, A., Kassaee, M. Z. (2016). Nucleophilicity of normal and abnormal N-heterocyclic carbenes at DFT: steric effects on tetrazole-5-ylidenes. *RSC Advances*, 6 (16), 13224–13233. <https://doi.org/10.1039/c5ra21247b>
25. Wu, C.-S., Su, M.-D. (2012). Reactivity for boryl(phosphino)carbenyl carbene analogues with group 14 elements (C, Si, Ge, Sb, and Pb) as a heteroatom: a theoretical study. *Dalton Transactions*, 41 (11), 3253–3265. <https://doi.org/10.1039/c2dt11464j>
26. Korotkikh, M. I., Saberov, V. Sh., Rayenko, G. F., Shvaika, O. P. (2016). Sporidnenist do protona heterotsyklichnykh karbeniv. *Naukovi zapysky Ternopil'skoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu. Seriya: khimiia*, 23, 3–11.
27. Korotkikh, M. I., Rayenko, G. F., Saberov, V. Sh., Popov, A. F., Shvaika, O. P. (2018). Proton affinity of a series of heterocyclic carbenes and their ionic forms. *Ukrainian Chemistry Journal*, 84 (11), 38–50.
28. Shvaika, O. P., Korotkikh, N. I., Aslanov, A. F. (1992). Heteroaromatic carbenes (review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 28 (9), 971–984. <https://doi.org/10.1007/BF00531470>
29. Moss, R. A. (1989). Carbenic reactivity revisited. *Accounts of Chemical Research*, 22 (1), 15–21. <https://doi.org/10.1021/ar00157a003>

Надійшла до редакції 11. 10. 2019 р.