

Посвящается памяти академика Эдмунда Лукевица

**Н. И. Коротких*, В. Ш. Саберов, А. В. Киселев, Н. В. Глиняная,
К. А. Маричев, Т. М. Пехтерева, Г. В. Дударенко^а,
Н. А. Бумагин^б, О. П. Швайка**

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ(I) – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КЕТОНОВ

Карбеновые комплексы никеля, палладия и меди(I) эффективно катализируют реакцию восстановления ароматических кетонов под действием 2-пропанола в присутствии гидроксида калия. Наибольшую каталитическую эффективность проявляют иодид бис(1,3-диметилбензимидазол-2-илиден)меди(I) и полимерный комплекс краун-бискарбена и иодида меди(I).

Ключевые слова: гетероциклические карбеновые комплексы меди(I), никеля и палладия, восстановление кетонов, катализ.

Известно, что карбеновые комплексы переходных металлов катализируют реакции конденсации (Сузуки–Мияуры, Соногаширы, Стила, Кумады, Мизороки–Хека), метатезис олефинов, восстановление кратных связей, полимеризацию олефинов и др. [1–3]. Стабильные карбены также оказались активными в реакциях трансэтерификации, конденсации Кляйзена, бензоиновой и формоиновой конденсации [4]. Особенно ценными в этом аспекте являются гетероциклические карбены и их комплексы, являющиеся наиболее стабильными карбеновыми структурами. Среди указанных каталитических превращений интересным, но ещё мало изученным является восстановление, связанное с переносом водорода от спиртов к кратным связям, включающее восстановление карбонильных соединений, иминов, олефинов [1]. Известно, что эти реакции катализируются карбеновыми комплексами родия(I–III), иридия(I–III) и рутения(I–III) [5–24]. Среди них следует выделить комплексы типа соединений **1–9** (рис. 1), которые заметно ускоряют восстановление кетонов 2-пропанолом в щелочной среде (перенос водорода) с близкой эффективностью.

Для оценки эффективности катализаторов в литературе часто применяются показатели числа циклов каталитического превращения (turnover number, TON) и частоты циклов превращения (turnover frequency, TOF). При восстановлении бензофенона с комплексным катализатором рутения **1** достигается значение TON равное 4700, частота TOF 780 ч^{-1} [16]. Аналогичный процесс с комплексом иридия **8** позволяет получить TON 1800, TOF 1800 ч^{-1} [18]. Комплекс родия **9** катализирует реакцию восстановления бензофенона с наибольшим показателем TON (10580), однако TOF в этом случае существенно меньше (441 ч^{-1}) [7]. Продолжительность процессов в присутствии этого катализатора остаётся значительной (до 24 ч),

а выходы продуктов восстановления не превышают 85–86%. Существенным недостатком всех отмеченных катализаторов **1–9** является высокая стоимость производных родия, иридия и рутения.

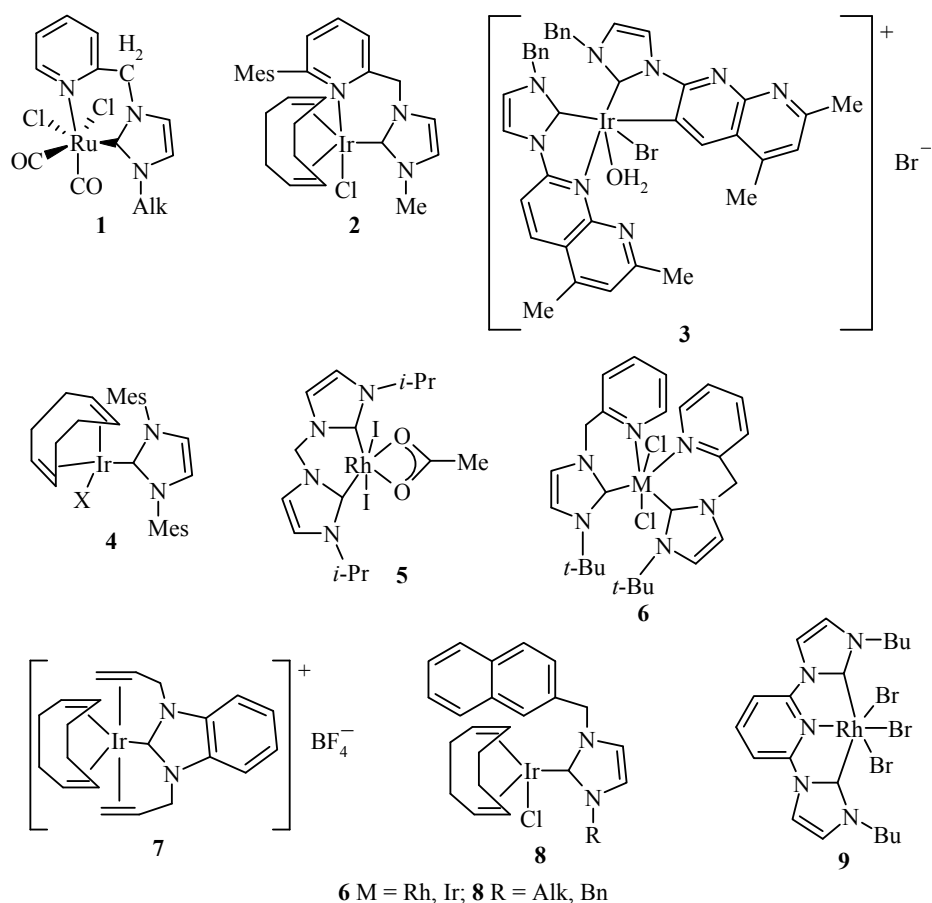


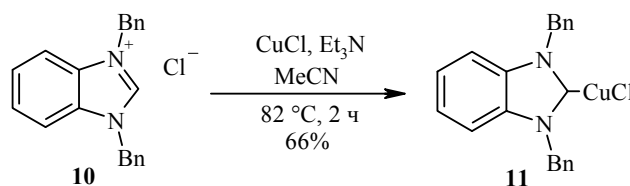
Рис. 1. Карбеновые комплексы – катализаторы переноса водорода

Целью данной работы является изучение каталитической эффективности карбенов и карбеновых комплексов таких переходных металлов, как никель(II), палладий(II), медь(I) в реакции восстановления кетонов 2-пропанолом в присутствии гидроксида калия.

В качестве карбенокомплексных катализаторов были изучены моно- и бискарбеновые комплексы меди(I), карбенохелатные и бискарбеновые комплексы никеля и палладия, полимерный комплекс меди(I).

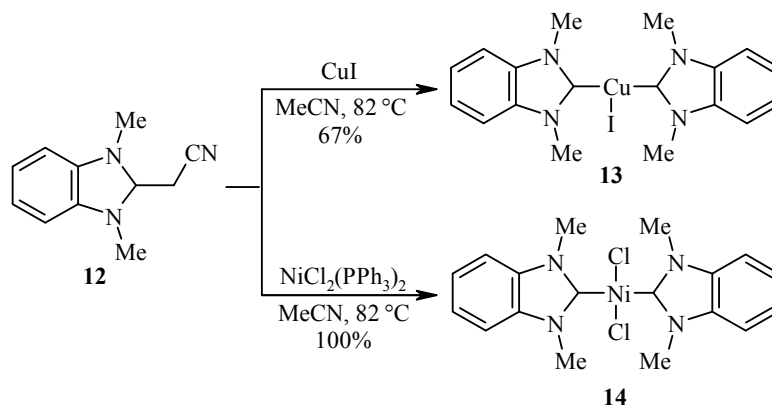
По предлагаемой нами методике взаимодействием соли **10** с хлоридом меди(I) в ацетонитриле в присутствии триэтиламина синтезирован монокарбеновый комплекс **11** (схема 1).

Схема 1



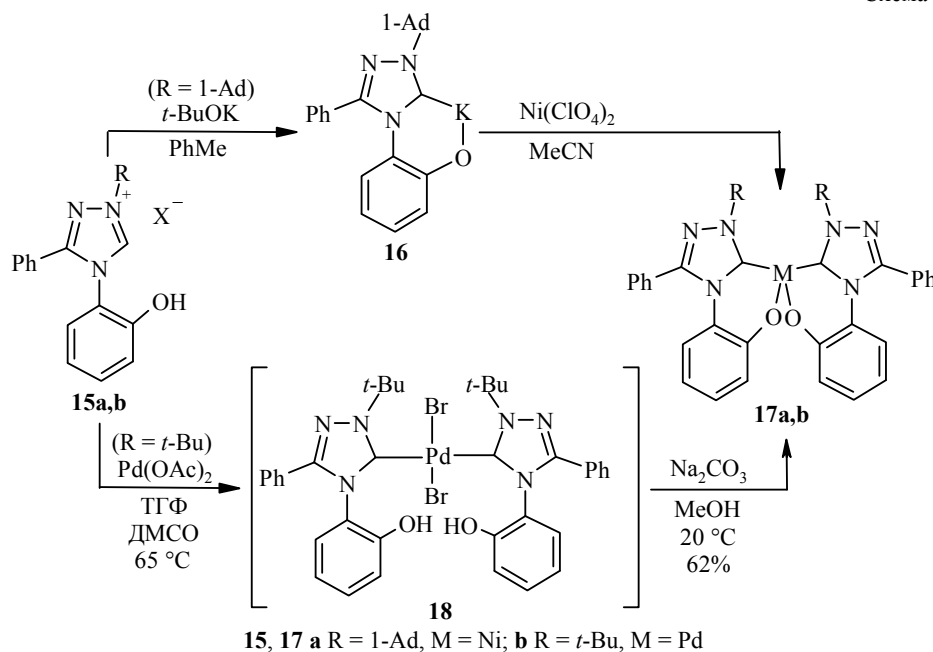
Кипячением растворов соответствующего 2*H*-цианометилбензимидазолина (**12**) и солей переходных металлов (иодида меди(I) или бис(трифенилфосфинового) комплекса хлорида никеля(II)) в ацетонитриле получены бискарбеновые комплексы **13**, **14** (схема 2). Данные РСА для комплексов **11** и **13** представлены в работе [25].

Схема 2



Взаимодействием гидроксифенилзамещённой соли **15a** с *трет*-бутоксидом калия в толуоле получен калиевый комплекс **16**. Согласно методике работы [26], в реакции полученного соединения с перхлоратом никеля (диметилформамидный комплекс, 1:4–1:5) образуется хелатный карбеновый комплекс **17a** (схема 3). В работах [26, 27] обсуждаются данные РСА для структуры **17a**.

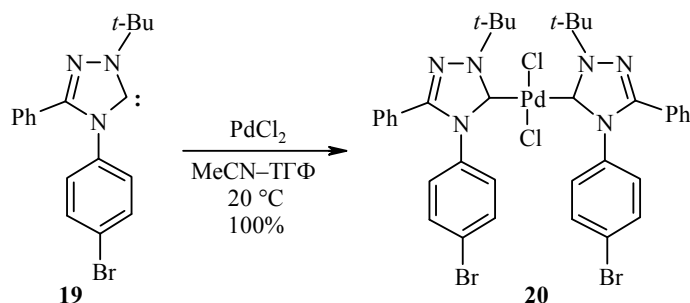
Схема 3



Нагреванием соли **15b** с ацетатом палладия синтезировали бистриазолилиденный комплекс палладия **18**, который далее *in situ* дегидробромировали для хелатообразования, подобно методике, описанной в работе [28] (схемы 2, 3), получая хелатный комплекс **17b**.

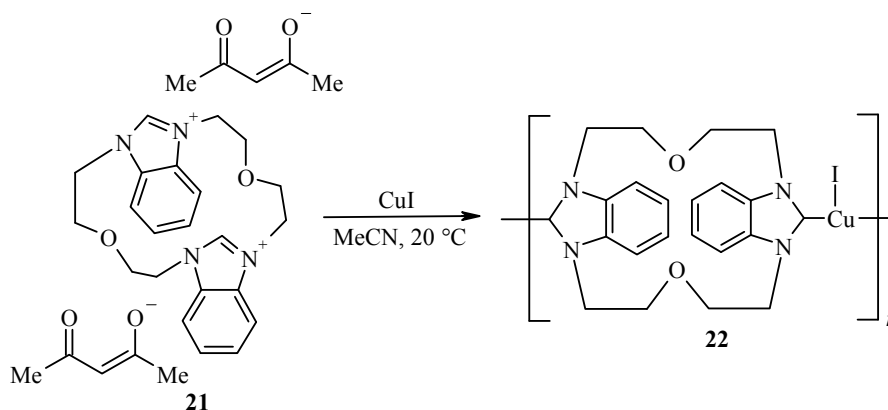
Действием соответствующим стабильным 1,2,4-триазол-5-илиденом **19** [29] на хлорид палладия в ацетонитриле синтезирован бискарбеновый комплекс **20** (схема 4).

Схема 4



В результате взаимодействия краун-соли – ацетилацетоната 1,1',3,3'-бис-(3-окса-1,5-пентилен)бисбензимидазолия (**21**) [30] с иодидом меди(I) получили полимерный комплекс **22** (схема 5).

Схема 5



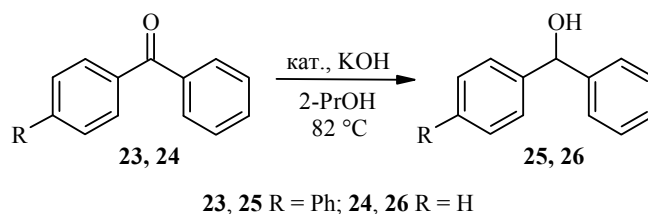
В спектре ЯМР ^1H комплекса **11** в CDCl_3 , наблюдается специфичный сигнал бензильных протонов CH_2 (5.76 м. д.). В спектре ЯМР ^{13}C сигнал метиленового атома углерода проявляется в области 51.2, а карбеноидного атома углерода С-2 при 188.6 м. д. В спектре ЯМР ^1H комплекса **13** в DMSO-d_6 наблюдается характерный сигнал протонов метильных групп (4.06), а в спектре ЯМР ^{13}C сигналы атомов метильных групп (34.3) и карбеноидного атома углерода С-2 (190.7 м. д.). В спектре ЯМР ^1H комплекса никеля **14** в смеси DMSO-d_6 и Pu-d_5 наблюдается характерный сигнал протонов метильной группы (4.47), который несколько смещён по сравнению с таковым для комплекса **13** в слабое поле, а для спектра ЯМР ^{13}C характерны сигналы атомов углерода метильной группы (35.7) и карбеноидного атома углерода (180.6 м. д.). Хелатный комплекс **17b** характеризуется в спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 синглетным сигналом метильных протонов *трет*-бутильной группы (1.60), а в спектре ЯМР ^{13}C специфическими являются сигналы, относящиеся к атомам углерода группы $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (30.8 и 62.6), сигнал триазольного атома С-3 (153.0), сигналы атомов углерода связи С–О (161.7) и сигнал карбеноидного атома углерода С-2 (171.1 м. д.). В спектре ЯМР ^{13}C родственного комплекса палладия **20** в DMSO-d_6 сигнал карбеноидного атома углерода находится в

более слабом поле (171.0 м. д.), чем таковой для комплекса никеля **14**, но почти совпадает с сигналом хелатного комплекса палладия **17b**.

В спектре ЯМР ^1H макроциклического карбенового комплекса **22** в ДМСО- d_6 наблюдаются сигналы метиленовых групп мостикового фрагмента CH_2O (3.82) и CH_2N (4.30–4.70 м. д.). Из-за малой растворимости комплекса запись спектра ЯМР ^{13}C проводили в твёрдом состоянии, при этом обнаружены характерные сигналы атомов углерода алифатического фрагмента CH_2O и CH_2N (48.3 и 69.4 соответственно) и карбеноидных атомов углерода C-2 (154.8, 164.9 м. д.). Методом жидкостной хроматографии (ЖХ) (см. экспериментальную часть) определена молекулярная масса полимера **22**, которая соответствует в среднем 77 мономерным звеньям (M_w 43700; M_n 42400 ($M_w/M_n = 1.03$)).

Для сравнения каталитических свойств полученных комплексов была изучена их эффективность в реакции восстановления кетонов. Восстановление карбонильных групп фенил-4-дифенилкетона (**23**) и бензофенона **24** (схема 6) проводили в кипящем 2-пропаноле в присутствии гидроксида калия (50–100 моль%), с использованием катализаторов указанных в таблице. Основные результаты экспериментов по восстановлению кетонов **23**, **24** приведены в таблице.

Схема 6



Как видно из данных таблицы, использование 2-пропоксида калия весьма малопродуктивно (опыт 1), заметно лучшие результаты наблюдаются с гидроксидом калия (опыт 2). Алкоксид азолия, который генерируется из соли **10**, создает незначительный каталитический эффект в восстановлении кетона **23** (опыты 3–5). Выходы карбинола **25** возрастают в экспериментах с 2-пропоксидом и гидроксидом калия при использовании 10 моль% катализатора. Максимальный выход карбинола **25** при применении 2-пропоксида калия достигается лишь при концентрации соли **10** 100 моль% и составляет 56 % (опыт 4). Таким образом, во всех случаях эффективность 2-пропоксида калия была ниже, чем гидроксида калия.

Каталитическая эффективность карбеновых комплексов металлов намного выше, чем соли бензимидазолия **10**. Сопоставление показателей TON и TOF для катализаторов **11**, **14**, **17a,b**, **20** при концентрации 0.1 моль% показывает, что эффективность комплекса никеля **14** заметно уступает таковой медного комплекса **11** и хелатных комплексов никеля и палладия **17a,b** (соединение **14** в ходе реакции частично разлагается с выделением металлического никеля). Комплекс палладия **20** эффективно катализирует реакцию в первые минуты процесса. При достижении степени превращения около 75% происходит полная дезактивация катализатора.

Для каталитически высокоэффективных соединений **11**, **17a,b**, **22** сопоставление величин TON и TOF удаётся провести при более низкой концентрации (0.01 моль%). Для монокарбенового комплекса **11** и хелатных

Каталитическая эффективность синтезированных азолиевых солей*

№ опыт а	Катализатор	Субстрат	Количество катализатора, моль%	Выход, %	Время, ч	TON	TOF, ч ⁻¹
1**	–	23	–	3	16	–	–
2	–	23	–	65	13	–	–
3**	10	23	10	29	13	2.8	0.2
4**	10	23	100	56	13	0.56	0.04
5	10	23	10	97	13	9.7	0.8
6	11	23	0.1	96	3	960	320
7	17a	23	0.1	96	3	960	320
8	17b	23	0.1	100	3	1000	333
9	14	23	0.1	56	3.5	560	160
10	20	23	0.1	75	0.25	750	3000
11	CuCl	23	0.1	75	4	750	188
12	CuI	23	0.1	65	6	650	108
13	11	23	0.01	53	6	5300	883
14	13	23	0.01	98	2	9800	4900
15	17a	23	0.01	45	3	4500	1500
16	17b	23	0.01	70	2	7000	3500
17	22	23	0.01	100	2	10000	5000
18	13	23	0.001	50	2.5	50000	20000
19	22	23	0.001	85	3	85000	28330
20	13	24	0.001	55	3	55000	18330
21	22	24	0.001	80	2.5	80000	32000
22	CuCl	23	1	76	8	76	9.5
23	CuCl	23	10	78	8	7.8	1

* Использовали 10 мл 0.1 М раствора КОН в 2-пропанол на 1 ммоль субстрата.

** Использовали эквивалентное количество 2-пропоксида калия вместо гидроксида калия.

комплексов **17a,b** показатели TON и TOF близки, но наиболее эффективен палладиевый хелатный комплекс **17b**. Ещё более эффективно проявили себя бискарбеновый комплекс меди(I) **13** и полимерный карбеновый комплекс **22**.

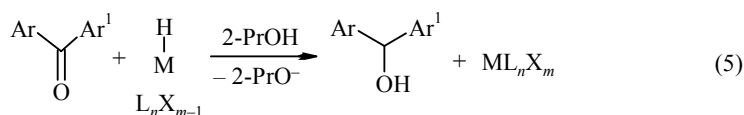
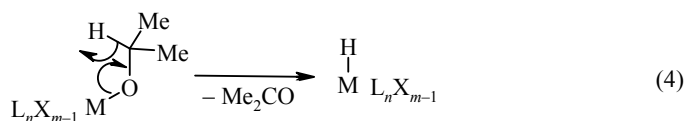
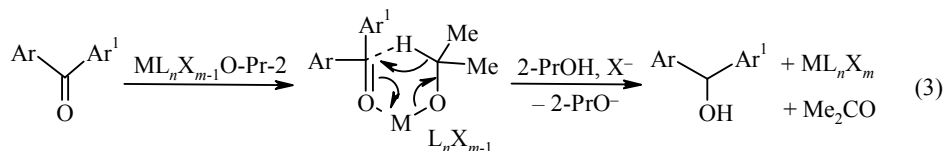
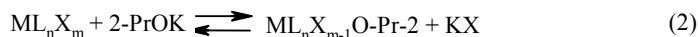
При концентрации соединений **13** и **22** 0.001 моль% показатели TON и TOF достигают наивысших значений, причём для полимерного катализатора **22** (опыт 19) они несколько больше, чем для комплекса **13** (опыт 18). В обоих случаях заметно превышаются показатели наиболее активного карбенового комплекса родия(III) **9** в реакции с родственным бензофеноном (TON 10580, TOF 441 ч⁻¹). Значение TON при катализе комплексом **9** уступает таковым для соединений **13**, **22**, но особенно велика разница в значениях TOF, что обусловлено большой продолжительностью реакции с известным катализатором **9** (до 24 ч) при выходах, не превышающих 86%. В случае катализа комплексами **13**, **22** за 2 ч реакции достигаются почти количественные выходы соединения **25** (опыты 14, 17).

Бензофенон **24** при концентрации катализатора 0.001 моль% восстанавливается аналогично с образованием бензгидрола **26** с высокими значениями TON и TOF, сопоставимыми с таковыми для реакции с кетоном **23**.

Следует отметить, что неорганические галогениды меди (CuCl, CuI) проявляют значительно более низкую эффективность, чем гетероциклические карбеновые комплексы. Причём завершение реакции в этих случаях не достигается даже при использовании 10 моль% катализатора.

Возможные механизмы катализа реакции восстановления кетонов 2-пропанолом в присутствии гидроксида калия представлены ниже (схема 7).

Схема 7



L – карбеновый лиганд, X – иной лиганд (галогенид и др.)

Механизм катализа карбеновыми комплексами металлов восстановления карбонильных соединений спиртами, по-видимому, похож на действие изопророксида алюминия в реакции Меервейна–Понндорфа–Верлея. При этом для карбеновых комплексов вначале, вероятно, происходит обмен галогенид-иона на алкоксид-анион, возникающий равновесно из гидроксида калия и изопропанола (уравнение 1), с образованием комплексного алкоксида металла (уравнение 2). Далее по аналогии с восстановлением по Меервейну–Понндорфу–Верлею осуществляется взаимодействие карбонильного соединения с вакантной *d*-орбиталью металла и гидридный перенос с алкогелятной группы на карбонильный атом углерода в циклическом переходном состоянии (уравнение 3).

Аналогично в хелатных комплексах **17a,b** может происходить вытеснение фенолят-иона из координационной сферы металла с последующим восстановлением структуры хелата и выделением ацетона. Однако возможным является и путь, предложенный ранее в работе [31], где в качестве интермедиата выступает гидрид металла (уравнение 4), который и восстанавливает кратную карбонильную связь (уравнение 5). Это направление реакции подтверждено в ряде случаев выделением гидридов переходных металлов [3].

Таким образом, обнаружены три класса катализаторов реакции гидридного переноса от 2-пропанола на кетоны – карбеновые комплексы меди(I), никеля и палладия, а также карбены, которые, однако, менее эффективны. Существенным оказался тот факт, что комплексы меди(I) по эффективности заметно превышают известные комплексы родия, иридия и рутения. Наиболее эффективным катализатором оказался полимерный карбеновый комплекс меди(I). Близкую эффективность проявляет и мономерный бискарбеновый комплекс меди(I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометрах Gemini 200 и Bruker Avance II 400, внутренний стандарт – ТМС. Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol в смеси CHCl_3 – MeOH , 10:1.

Молекулярные характеристики полимера **22** исследовали на комплекте оборудования для жидкостной хроматографии фирмы Du Pont, оснащённом комплектом бимодальных колонок Zorbax PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс 10^2 – 10^6 . Хроматограф калибровали по полистирольному стандарту Du Pont PS с молекулярными массами M_w 1000, 50000 и $M_w/M_n = 1.01$. Выход олигомера из колонки фиксировали ультрафиолетовым датчиком, настроенным на длину волны 282 нм. В качестве элюента выбран осушенный и очищенный согласно стандартным методикам ДМФА. Температура анализов 25 °С, скорость потока 0.7 мл/мин. Давление в системе 53–55 бар. Погрешность определения времени удерживания составляет $\pm 1\%$. Для определения количества высоко- и низкомолекулярной составных после выхода пробы из колонки и записи сигнала с помощью программы MO Spectra Physics были рассчитаны соотношения площадей пиков, которые отвечают каждому из компонентов с определённой средней молекулярной массой. Молекулярные характеристики полимера **22** рассчитывали с помощью программы Хром I Insoftus [32]. Метод использован для определения молекулярной массы полярных веществ, в т. ч. полиэлектролитов [32–35].

Элементный анализ на металл проводили в ходе измерения содержания углерода, водорода и галогена по сухому остатку оксидов после сожжения.

Хлорид (1,3-добензилбензимидазол-2-илиден)меди(I) (11). Смесь 1.0 г (3.0 ммоль) хлорида 1,3-добензилбензимидазолия (**10**) и 0.3 г (3.0 ммоль) хлорида меди(I) растворяют в 15 мл сухого MeCN, прибавляют 0.5 мл (3.6 ммоль) Et_3N и кипятят 2 ч. Далее прибавляют ещё 0.5 мл (3.6 ммоль) Et_3N и продолжают кипячение ещё 30 мин. Продукт реакции осаждают водой, отфильтровывают, промывают смесью 2-PrOH–петролейный эфир, 1:3, и сушат над KOH. Продукт **11** (1.05 г, 84%) перекристаллизовывают из MeCN. Выход 0.7 г (56%), т. пл. 175–177 °С. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 5.76 (4H, с, 2 CH_2N); 7.24–7.54 (14H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (50 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 51.2 (CH_2N); 111.8, 123.4, 127.3, 127.7, 128.5 (C Ar); 133.4, 136.3 (*i*-C Ar); 188.6 (C-2). Найдено, %: C 63.61; H 4.64; Cl 8.59; Cu 15.92; N 7.24. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClCuN}_2$. Вычислено, %: C 63.47; H 4.57; Cl 8.92; Cu 15.99; N 7.05.

Иодид бис(1,3-диметилбензимидазол-2-илиден)меди(I) (13). Смесь 2.55 г (13.6 ммоль) 1,3-диметил-2-цианометил-2*H*-бензимидазолия (**12**) и 1.30 г (6.8 ммоль) иодида меди(I) в 5 мл MeCN кипятят 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством MeCN и сушат. Выход 2.20 г (67%), т. пл. 220–221 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 4.06 (12H, с, 4 CH_3); 7.40 (4H, м, H Ar), 7.65 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (50 МГц, DMCO-d_6), δ , м. д.: 34.3 (CH_3); 110.9 (C-4,7); 123.0 (C-5,6); 134.0 (*i*-C Ar); 190.7 (C-2). Найдено, %: C 44.53; H 4.14; Cu 13.38; I 26.51; N 11.44. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CuIN}_4$. Вычислено, %: C 44.78; H 4.18; Cu 13.16; I 26.28; N 11.60.

Дихлорид бис(1,3-диметилбензимидазол-2-илиден)никеля (14). К суспензии 1.66 г (2.54 ммоль) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в 4 мл MeCN прибавляют 0.95 г (5.08 ммоль) 1,3-диметил-2-цианометил-2*H*-бензимидазолия (**12**) в 6 мл MeCN и кипятят 2 ч. Полученный осадок отфильтровывают, промывают эфиром и сушат. Выход 1.07 г (100%), т. пл. 275–278 °С (MeCN). Спектр ЯМР ^1H (200 МГц, $\text{DMCO-d}_6 + \text{Pu-d}_5$), δ , м. д.: 4.47 (12H, с, 4 CH_3); 7.30–7.78 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO-d}_6 + \text{Pu-d}_5$), δ , м. д.: 35.7 (CH_3); 110.4, 123.8 (C Ar), 134.9, 144.2 (*i*-C Ar); 180.6 (C-2). Найдено, %: C 51.35; H 4.76; Cl 16.67; N 13.15; Ni 14.07. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$. Вычислено, %: C 51.23; H 4.78; Cl 16.80; N 13.28; Ni 13.91.

Бис(1-*трет*-бутил-4-(2-оксифенил)-3-фенил-1,2,4-триазол-5-илиден)палладий (17b). 0.23 г (0.62 ммоль) соли **15b** и 0.07 г (0.31 ммоль) Pd(OAc)₂ растворяют в смеси 10 мл ТГФ и 0.5 мл ДМСО, нагревают 2 ч при 50 °С и перемешивании. Прибавляют 10 мл MeOH и 0.26 г (2.48 ммоль) Na₂CO₃ и перемешивают 1 ч. Реакционную смесь выливают в 50 мл воды. Осадок отфильтровывают и сушат. Растворяют в 10 мл CH₂Cl₂ и фильтруют через тонкий слой силикагеля. Раствор выпаривают досуха. Выход 0.13 г (62%), т. пл. 140 °С (PhMe). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 1.60 (18H, с, 2(CH₃)₃C); 7.31–7.56 (18H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 30.8 (CH₃), 62.6 ((CH₃)₃C), 114.6, 121.4, 124.4, 128.5, 128.6, 129.4, 130.2 (C Ar); 126.9 (*i*-C Ph); 148.2 (*i*-C 2-оксифенил); 153.0 (C-3); 161.7 (C–O); 171.1 (C-2). Найдено, %: С 62.72; Н 5.07; N 12.39; Pd 15.24. C₃₆H₃₆N₆O₂Pd. Вычислено, %: С 62.56; Н 5.25; N 12.16; Pd 15.40.

Дихлорид бис[1-*трет*-бутил-4-(4-бромфенил)-3-фенил-1,2,4-триазол-5-илиден]палладия (20). К суспензии 0.05 г (0.28 ммоль) хлорида палладия в 1 мл MeCN прибавляют 0.20 г (0.56 ммоль) 1-*трет*-бутил-4-(4-бромфенил)-3-фенил-1,2,4-триазол-5-илидена (**19**) [29] в 1 мл ТГФ и перемешивают 30 мин. Осадок отфильтровывают, сушат и получают 0.15 г соединения **20**; из маточного раствора после испарения растворителя выделяют ещё 0.1 г комплекса **20**. Общий выход 0.25 г (100%), т. пл. 160–163 °С (MeCN, субл.). Спектр ЯМР ¹H (200 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д.: 1.64 (18H, с, 2(CH₃)₃C); 7.26–7.67 (18H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (50 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д.: 30.1 (CH₃); 62.9 ((CH₃)₃C); 127.8, 128.6, 128.7, 129.1, 130.4, 131.6, 132.4, 132.9 (C Ar); 143.2 (*i*-C Ar); 151.4 (C-3); 171.0 (C-2). Найдено, %: С 48.61; Н 3.96; Br 18.26; Cl 8.05; N 9.37; Pd 11.75. C₃₆H₃₆Br₂Cl₂N₆Pd. Вычислено, %: С 48.59; Н 4.08; Br 17.96; Cl 7.97; N 9.44; Pd 11.96.

Полимер иодида 1,1',3,3'-бис(3-окса-1,5-пентилен)бис(бензимидазол-2-илиден)меди(I) (22). К раствору 2.00 г (3.4 ммоль) диацетилацетоната 1,1',3,3'-бис(3-окса-1,5-пентилен)бисбензимидазолия (**21**) [30] в 30 мл абсолютного MeCN при комнатной температуре прибавляют по каплям раствор 0.66 г (3.4 ммоль) иодида меди(I) в 15 мл абсолютного MeCN в атмосфере азота при постоянном перемешивании. Продукт реакции сразу же начинает кристаллизоваться из раствора. После добавления всего количества иодида меди(I) смесь выдерживают 40 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром в атмосфере азота. Получают кристаллы комплекса **22** зеленоватого цвета. Выход 1.60 г (82%), т. пл. 164–165 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆), δ, м. д.: 3.82 (8H, с, 4CH₂O); 4.30–4.70 (8H, м, 4CH₂N); 6.60–7.95 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, в твёрдом состоянии), δ, м. д.: 48.3 (CH₂O); 69.4 (CH₂N); 112.0, 123.9, 130.5, 134.0 (C Ar); 142.8 (*i*-C Ar); 154.8, 164.9 (C-2). ЖХ: M_w 43700; M_n 42400 (M_w/M_n = 1.03). Найдено, %: С 46.89; Н 4.31; Cu 11.34; I 22.42; N 9.44. C₂₂H₂₄CuI₂N₄O₂. Вычислено, %: С 46.61; Н 4.27; Cu 11.21; I 22.39; N 9.88.

Общая методика проведения и контроля реакции восстановления соединений 23, 24. К 2 ммоль кетона **23** или **24** добавляют 10 мл 0.1 М раствора КОН в 2-PrOH и необходимое количество катализатора (табл.). Реакционную смесь кипятят, контролируя ход реакции методом ТСХ. Количественный анализ исходного соединения и продукта восстановления во время реакции проводят следующим образом: 2-PrOH испаряют до начала кристаллизации остатка исходного вещества (объём приблизительно 3 мл), охлаждают и осадок отфильтровывают. Из-за весьма низкой растворимости кетона в растворе щёлочи в маточном растворе не остается кетона (контроль ТСХ). Маточный раствор разбавляют 12 мл воды и образовавшийся осадок карбинола **25** или **26** отфильтровывают, сушат, фиксируют выход продукта. Оценка чистоты выделенных соединений проводится методами ТСХ и ЯМР ¹H спектроскопии.

Робота виконана при піддержке ГФФІ МОН України (грант № F28/003), НАН України (грант 24.03.10) и РФФІ (грант 10-03-90418-Укр_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1290 (2002).
2. J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.*, **206/207**, 237 (2000).
3. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, S. Nolan (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p. 304.
4. D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, **107**, 5606 (2007).
5. M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chem. Commun.*, 32 (2002).
6. H. Seo, B. Y. Kim, J. H. Lee, H.-J. Park, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics*, **22**, 4783 (2003).
7. M. Poyatos, E. Mas-Marza, J. A. Mata, M. Sanau, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1215 (2003).
8. J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **23**, 629 (2004).
9. F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics*, **24**, 2203 (2005).
10. E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **44**, 9961 (2005).
11. C.-Y. Wang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, **46**, 5779 (2007).
12. H. Turkmen, T. Pape, F. E. Hahn, B. Cetinkaya, *Organometallics*, **27**, 571 (2008).
13. B. Milani, C. Crotti, E. Farnetti, *Dalton Trans.*, 4659 (2008).
14. I. Kownacki, M. Kubicki, K. Szubert, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.*, **693**, 321 (2008).
15. Y.-H. Chang, C.-F. Fu, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.*, 861 (2009).
16. Y. Cheng, H.-J. Xu, J.-F. Sun, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Dalton Trans.*, 7132 (2009).
17. A. Sinha, S. M. W. Rahaman, M. Sarkar, B. Saha, P. Daw, J. K. Bera, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, **48**, 11114 (2009).
18. J.-F. Sun, F. Chen, B. A. Dougan, H.-J. Xu, Y. Cheng, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z. L. Xue, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2096 (2009).
19. D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **28**, 321 (2009).
20. Y. Cheng, J.-F. Sun, H.-L. Yang, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics*, **28**, 819 (2009).
21. W. N. O. Wylie, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **28**, 6755 (2009).
22. N. Ding, T. S. A. Hor, *Dalton Trans.*, 10179 (2010).
23. Y. Cheng, X.-Y. Lu, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Inorg. Chim. Acta.*, **363**, 430 (2010).
24. S. Gulcemal, J.-C. Daran, B. Cetinkaya, *Inorg. Chim. Acta.*, **365**, 264 (2011).
25. А. В. Киселев, Дис. канд. хим. наук., Донецк, 2008.
26. М. І. Короткіх, А. В. Кисельов, Т. М. Пехтерева, О. П. Швайка, А. Г. Каулі, Дж. Н. Джонс, *Доп. НАН України*, 150 (2005).
27. N. I. Korotkikh, O. P. Shvaika, G. F. Rayenko, A. V. Kiselyov, A. V. Knishevitsky, A. H. Cowley, J. N. Jones, C. L. B. Macdonald, *ARKIVOC*, **8**, 10 (2005).
28. A. J. Boydston, J. D. Rice, M. D. Sanderson, O. L. Dykhno, C. W. Bielawski, *Organometallics*, **25**, 6087 (2006).
29. N. I. Korotkikh, N. V. Glinyanaya, A. H. Cowley, J. A. Moore, A. V. Knishevitsky, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, *ARKIVOC*, **16**, 156 (2007).
30. М. І. Короткіх, К. О. Марічев, А. В. Киселев, О. П. Швайка, *Ukr. Bioorg. Acta*, **6**, 22 (2008).

31. V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, **5**, 2417 (2003).
32. L. R. Snyder, J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1979.
33. T. Xie, J. Penelle, M. Verraver, *Polymer*, **43**, 3973 (2002).
34. О. Б. Рудаков, И. А. Востров, С. В. Федоров, А. А. Филиппов, В. Ф. Селеменев, А. А. Приданцева, *Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии*, Водолей, Воронеж, 2004.
35. А. Хеншен, Х.-П. Купе, Ф. Лотшпайх, В. Велтер, *Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии*, Мир, Москва, 1988.

*Институт физико-органической химии и углеродной химии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк 83114, Украина
e-mail: nkorotkikh@ua.fm*

Поступило 7.07.2011

^a *Институт химии высокомолекулярных
соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48б, Киев 02160, Украина*

^b *Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1/3, Москва 119991, Россия
e-mail: butagin@org.chem.msu.ru*