
КАРБЕНОВІ КОМПЛЕКСИ ПАЛАДІЮ — ЕФЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ ГІДРОДЕГАЛОГЕНУВАННЯ ГАЛОАРЕНІВ

*М.І. Коротких, В.Ш. Сабєров, Г.Ф. Раєнко, О.С. Авксєнтьєв,
В.І. Єня, Н.В. Глиняна, О.П. Швайка*

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.255>

Від того часу, як наукові групи Г. Бертрана і А. Ардуєнго відкрили стабільні карбени, зроблено значний поступ у розвитку методів каталізу органічних реакцій як самими карбенами, так і їх комплексами перехідних металів [1—4]. Проте передбачення ефективності каталізу органічних реакцій карбенами та карбеновими комплексами перехідних металів залишається складною і поки що мало розробленою проблемою, незважаючи на успіхи в дослідженні каталізу реакцій метатезису олефінів, С—С і С—N копуляції та інших перетворень. Вважається, що найсильніший вплив на ефективність каталізу можуть справляти електронні й стеричні ефекти карбенового остова та замісників [5]. Для їх оцінки запропоновано експериментальний електронний параметр Толмана, який є частотою карбонільного поглинання в ІЧ-спектрах комплексів типу $\text{LNi}(\text{CO})_3$, або їх аналогів — похідних родію та іридію [6]. Для оцінки стеричних ефектів запропоновано таку характеристику, як прихований об'єм ($\%V_{\text{bur}}$), що являє собою об'єм структури карбенового комплексу, вписаної в кулю, в якій вершиною є атом металу [7]. Застосовуються також теоретичні параметри, такі як електрофільність карбенів за Парром [8], нуклеофільність N за Перез [9], електронодонорна сила за Роєм [10] та ін.

Недоліком всіх відомих підходів є недоведеність зв'язку між цими електронними або стеричними параметрами та каталітичним ефектом. Крім того, каталітичний ефект залежить також від типу досліджуваної реакції та її механізму.

У цій роботі поставлено завдання вивчити вплив електронних та стеричних факторів на каталітичний ефект карбенових комплексів паладію в реакції гідродегалогенування галоаренів. Ця реакція важлива для розроблення методів знешкодження стійких органічних забруднювачів, які часто є галоареновими сполуками, зокрема діоксини, ДДТ, поліхлорбіфеніли, гексахлорбензен тощо. Проблема знешкодження цих сполук стоїть дуже гостро в усьому світі.

Раніше нами було показано [11], що в цій реакції комплекси паладію мають значні переваги перед комплексами інших перехідних металів (нікелю, міді (I), заліза (II), мангану (II)). Вдалося знайти високоефективні

каталізатори реакції, використовуючи 1-алкіл-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-ілідени [12], імідазол-2-ілідени з 2,6-діізопропілфенільними (dipp) та стерично більш ускладненими 2,6-добензгідрил-4-алкілфенільними замісниками (dbap) [13]. Показано також, що й самі карбени виявляють високий каталітичний ефект у реакції трансестерифікації [14].

В подальшому увагу було зосереджено на таких напрямках дослідження лігандів для карбенокомплексних каталізаторів: 1) створення теоретичних підходів для оцінки електронних та стеричних ефектів у карбенах, а також стабільності карбенів з метою пов'язати ці впливи з каталітичним ефектом в реакції гідродегалогенування галоаренів; 2) розроблення методів синтезу конденсованих похідних імідазол-2-ілідену фенантронового ряду; 3) синтез аналогів імідазол-2-іліденів з підвищеним стеричним захистом карбенового центру; 4) отримання високоелектронодонорних карбенів ряду 5,6-дигідро-2*H*-піримідин-2-ілідену; 5) розроблення методів синтезу стерично екранованих похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів; 6) синтез комплексів суперосновних карбенів; 7) дослідження каталітичної ефективності синтезованих карбенокомплексів у реакції гідродегалогенування галоаренів.

Розроблення методів оцінки електронних та стеричних ефектів у карбенах

Це завдання мало на меті вирішення двох проблем: а) оцінка електронодонорної (ED) та електроноакцепторної (EA) здатності карбенів; б) оцінка їх стабільності.

Для вирішення першої проблеми було запропоновано нові електронні індекси карбенів — I^e , в яких використовуються не одноелектронні процеси (як у визначенні хімічних жорсткостей), а двоелектронні (приєднання до карбенів катіонів (протона, карбокатионів) та аніонів (гідрид-іона або карбаніонів) [15]. Електронні індекси I^e включають як електронодонорну, так і електроноакцепторну здатності карбенів:

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

$Q_{\text{cat.}}$ — тепловий ефект (від'ємна ентальпія) катіоноутворення (в eВ) виражає електронодонорність (ED);

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

Величина I^e показує, наскільки електронодонорні властивості в карбені перевищують електроноакцепторні, тобто відображає конкуренцію нуклеофільних і електрофільних властивостей у карбенах, їх фільність.

Зокрема, в найпростішому випадку I^{eH} — електронний індекс для реакцій з протоном та гідрид-іоном ($I^{\text{eH}} = \text{ED}^{\text{H}} - \text{EA}^{\text{H}}$) (рис. 1) (вибіркові дані для сполук **1.1**—**1.18** наведено в табл. 1).

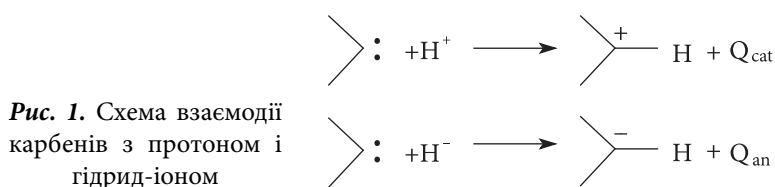


Рис. 1. Схема взаємодії карбенів з протоном і гідрид-іоном

Аналогічно отримано індекси I^{eMe} і $I^{\text{e}^{\text{tBu}}}$ в реакціях з катіонами та аніонами метилу і *трет*-бутилу.

Інший новий показник індексу фільності P_p пов'язаний з хімічним потенціалом карбену:

$$P_p = 2I^{\text{e}} / (ED + EA) = 2(ED - EA) / (ED + EA).$$

Для високоелектронодонорних нейтральних карбенів (рис. 2) величини I^{eH} знаходяться на рівні 8—10 еВ, індекс P_p^{H} — на рівні 1,1—1,5; для аніонокарбенових суперосновних карбенів **1.14—1.16**: I^{eH} — 15,5—22,3 еВ, P_p^{H} — 2,2—3,0; для електрофільних карбенів: I^{eH} — (-3,4)—4,2 еВ, P_p^{H} — (-0,3)—0,7.

Т а б л и ц я 1

Електронні індекси I^{eH} та індекси фільності P_p^{H} деяких карбенів

Сполука	R або R, R'	ED ^H , еВ	EA ^H , еВ	I^{eH} , еВ	P_p^{H}
1.1a	1-Ad	11,98	1,86	10,12	1,46
1.2	1-Ad	11,92	2,18	9,73	1,38
1.3	Mes	10,76	5,37	5,38	0,67
1.4	1-Ad	11,80	2,26	9,54	1,36
1.5	Dipp	11,92	3,01	8,91	1,19
1.6a	Ph	11,52	2,99	8,53	1,18
1.6b	Dipp	11,45	2,21	9,24	1,35
1.7a	Ph	11,25	3,36	7,89	1,08
1.7b	Dipp	11,31	3,03	8,29	1,16
1.8	1-Ad	11,99	2,19	9,80	1,38
1.9	Me, 1-Ad	12,25	2,23	10,02	1,38
1.10	Mes	12,98	3,35	9,63	1,18
1.11	MesO, Ph	12,87	4,13	8,74	1,03
1.12	Me	12,38	1,87	10,51	1,47
1.13	—	13,78	4,13	9,65	1,08
1.14	—	17,86	-3,42	21,27	2,95
1.15	—	18,43	-3,79	22,22	3,03
1.16	—	14,82	-0,74	15,55	2,21
1.17	—	8,95	5,52	3,43	0,47
1.18	—	8,37	11,76	-3,38	-0,34

П р и м і т к а. Дані I^{eH} отримано на рівні теорії B3LYP5/6-31G(2d, 2p).

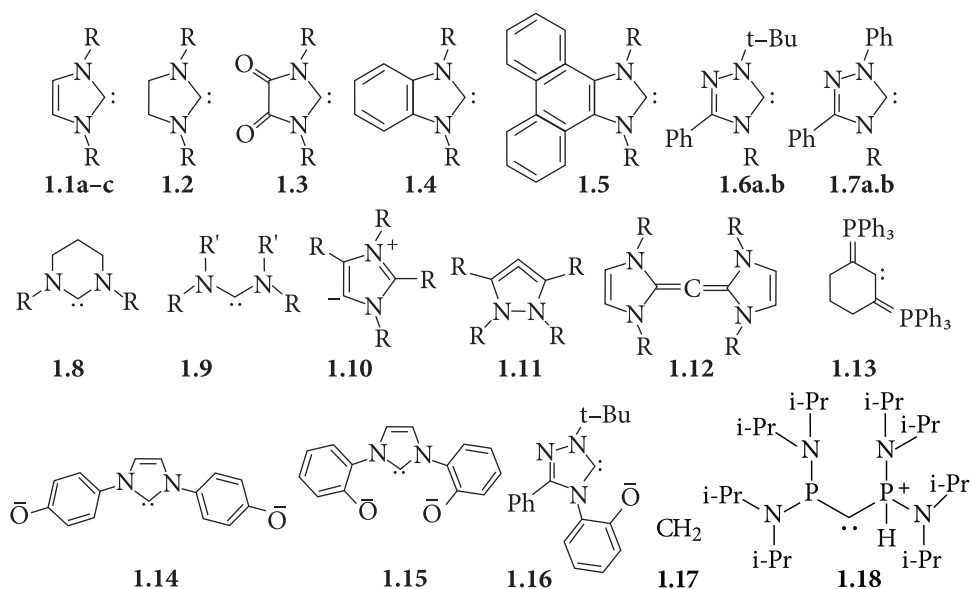


Рис. 2. Вибіркові карбени, для яких наведено індекси фільності I^{EH} , P^{H} , P^{P}

Чинник електронодонорності ED може сильно впливати на значення I^{EH} [16]. Найвищі показники ED показують сполуки імідазоліліденового **1.1** та імідазолініліденового **1.2** рядів, їх конденсовані аналоги **1.4**, **1.5**, сполуки тетрагідропіримідинового та ациклічного діамінокарбенового рядів **1.8**, **1.9** (до 12,3 eВ), особливо високі значення ED для карбенів мезойонних **1.10** і нуклеофільних аленів **1.12** (до 13 eВ), фосфонійїліду **1.13** (13,8 eВ). Введення в структуру електроноакцепторних замісників (**1.3**) приводить до зменшення величин I^{EH} , ED та P^{P} , а електронодонорних (**1.13**—**1.16**) — до збільшення величини ED.

Таблиця 2

Величини ESP і TON у реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену трет-бутоксидом калію в ізопропанолі при каталізі карбеновими комплексами $LPdI_2$ (L — карбеновий ліганд)

Ліганд (L)	Ar, R	ESP, ккал/моль	TON
1.1b	Dipp	42,7	44 000
1.1c	Dbp	98,4	180 000
1.6b	Dipp, t-Bu	23,3	1 160 *
1.6c	Dipp, 1-Ad	27,5	20 000

* Для похідної **1.6b** величину TON вимірювали після 8 год нагрівання реакційної суміші при 80 °С, для інших — після 24 год в тих самих умовах.

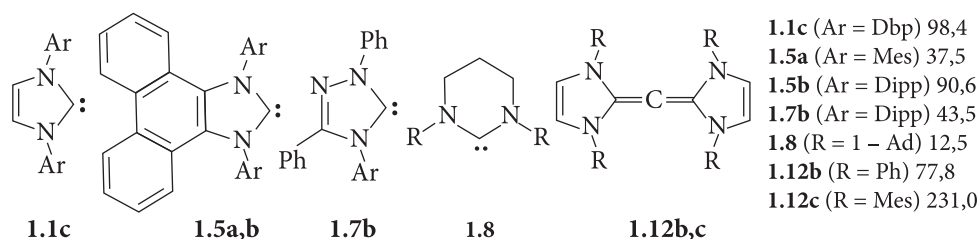


Рис. 3. Величини параметрів ESP (ккал/моль) для вибірових карбенів

Інший важливий фактор, який впливає на ефективність каталізу карбеновими комплексами, є стабільність карбенів, яка залежить від електронних і стеричних ефектів у їх структурі [17]. В табл. 2 наведено теоретичні величини електронного стеричного параметра ESP [18—20], що є від'ємною ентальпією димеризації карбенів (у ккал/моль), а також експериментальні величини TON у реакції гідродегалогенування галоаренів, які катализують карбенові комплекси типу $LPdI_2$ (L — карбеновий ліганд).

Як можна бачити з табл. 2, за значеннями TON, триазолілідени **1.6** менш ефективні в каталізі реакції, ніж імідазолілідени **1.1**. Це відповідає меншій електронодонорності перших (**1.6c** ED — 11,45 eV) порівняно з другими (**1.1c** ED — 11,79 eV). До того ж збільшення стеричних ускладнень при карбеновому центрі веде до підвищення ефективності каталізу (**1.1b** TON 44000, **1.1c** TON 180000), що може бути зумовлено підвищенням стабільності комплексу в умовах реакції (під дією алкоксидів металів).

Перспективним видається виявлення впливу стеричного та електронодонорного ефектів замісників у стерично екранованих карбенах на каталітичний ефект у реакції гідродегалогенування галоаренів.

За даними розрахунків параметрів ESP особливо цікавими є похідні стерично екранованих азольних та конденсованих систем і нуклеофільних аленів, для яких ці параметри можуть бути близькими або значно більшими за відповідні параметри dbp-заміщеного імідазол-2-ілідену **1.1c** (98,4 ккал/моль) (рис. 3).

У цій роботі розроблено синтез деяких таких сполук — стерично екранованих похідних фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену (конденсовані аналоги імідазол-2-іліденів), їх метилідних аналогів, імідазол-2-іліденів, тетрагідропіримідин-2-іліденів, 1,2,4-триазол-5-іліденів та стерично відкритих суперосновних карбенів ряду імідазолу.

Синтез конденсованих імідазол-2-іліденів та їх аналогів

Серед гетероциклічних конденсованих систем [21] найважливішими видаються похідні фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену. На відміну від відомих аценафтенімідазол-2-іліденів (16-п-п) [22] вони є єдиною ароматичною 18-п-п-електронною системою. Для отримання стабільних ароматичних похідних фенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену (рис. 4) найкращим способом синтезу є дія етоксиметилхлориду на відповідні дііміни фенантренхінону **2.1a,b**, що приводить до конденсованих солей **2.2a,b** (виходи 42—45 %). Депротонування останніх *трет*-бутоксидом калію дає змогу отримати карбени **2.3a,b** у вигляді жовтих люмінесцюючих кристалів [23]. Прямою дією карбенів на солі паладію одержано карбенові комплекси **2.4a—d**. Характерними сигналами у спектрах ^{13}C ЯМР є сигнали карбенового атома вуглецю в області δ 223 м.ч. (**2.3a,b**) і 149—150 м.ч. (**2.4a,b**).

Іншим новим варіантом синтезу нуклеофільних похідних карбенів на основі системи фенантро[9,10-d]імідазолу є реакція дііміну **2.1a** з оцтовим ангідридом в присутності параформу, що веде до 2-метилзаміщеної солі **2.5** з виходом 63 % (формальдегід відіграє роль відновника, рис. 5).

Депротонування сполуки **2.5** веде до метиленімідазоліну (азоліометиліду) **2.6**, у вигляді жовтих флуоресцюючих кристалів, які є продуктами приєднання нуклеофільного карбену до електрофільного метилену. За природою ці сполуки є сильними нуклеофілами на рівні відповідних карбенів

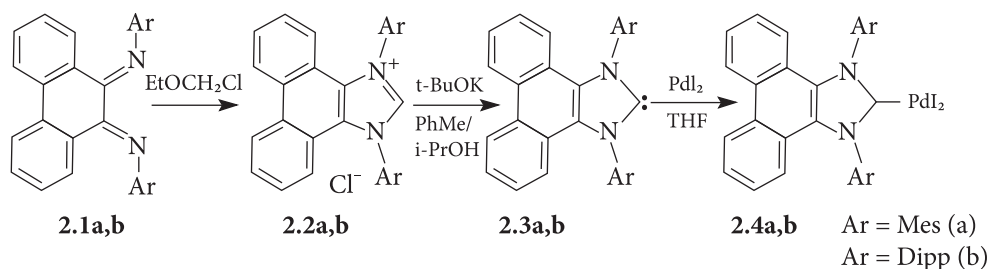


Рис. 4. Схема синтезу фенантро[9,10-d]імідазол-2-іліденів **2.3a,b** та їх комплексів

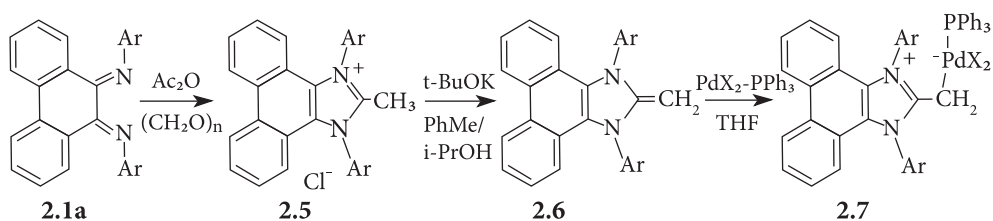


Рис. 5. Схема синтезу 1,3-диметил-2-метиленфенантро[9,10-d]імідазоліну **2.6** та його комплексу **2.7**

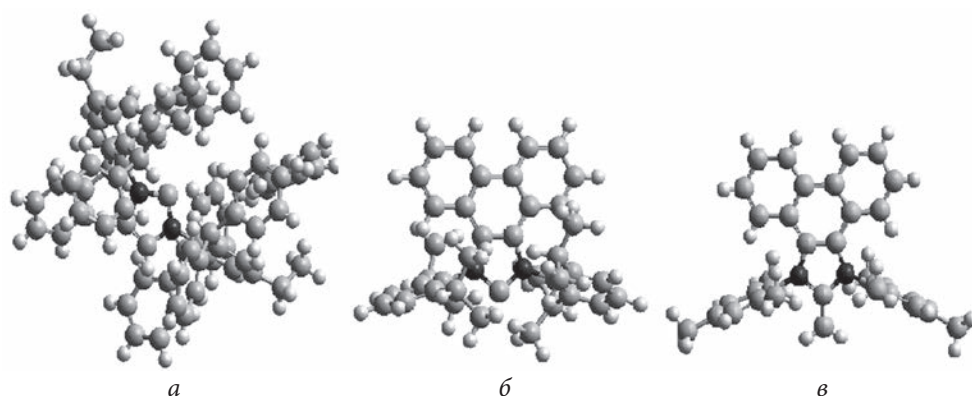


Рис. 6. Молекулярні структури сполук **1.1d** (а), **2.3b** (б), **2.6** (в), отримані за даними X-променевої дифрактометрії

(ED^H — 11,8 eV, I^{eH} — 9,1 eV, P_p^H — 1,26; для карбену **2.3a** знайдено: ED^H — 11,9 eV, I^{eH} — 9,1 eV, P_p^H — 1,24).

Дією на сполуку **2.6** фосфіновим комплексом паладій йодиду отримано сполуку **2.7**.

У спектрах ^{13}C ЯМР синтезованих сполук спостерігаються специфічні сигнали метиленового атома вуглецю в області δ 45,8 (**2.6**) і 21,6 м.ч. (**2.7**).

На рис. 6 наведено молекулярні структури електронодонорних сполук **1.1d** (R = dber), **2.3b**, **2.6**, отримані на основі даних X-променевої дифрактометрії. Найвище стеричне екранування характерне для карбенів **1.1c**, **2.3**, що узгоджується з наведеними вище величинами ESP.

Синтез циклічних діамінокарбенів з адамантільними замісниками

Діамінокарбени належать до високоелектронодонорних систем (ED^H — до 12 eV, I^{eH} — до 9,8 eV, P_p^H — до 1,38).

Метою нашого дослідження було отримати стерично екрановані 1,3-діадамантилзаміщені діамінокарбени імідазольного та піримідинового рядів. Для цього розроблено шлях синтезу 1,3-ді(1-адамантил)-4,5-дигідроімідазолієвих та тетрагідропіримідинієвих солей (рис. 7), виходячи з 1-аміноадамтану.

Реакцією 1,2-диброметану та 1,3-дибромпропану **3.1a,b** з 1-аміноадамтаном у дихлорбензені отримано солі **3.2a,b**, які далі депротонують і циклізують з ортоформіатним етером з утворенням циклічних формамінієвих солей (з виходами 69—89 %) [24, 25].

Подальше депротонування солі **3.3b** приводить до утворення діамінокарбену **3.4**, і під дією паладій йодиду — до комплексу **3.5** (рис. 8).

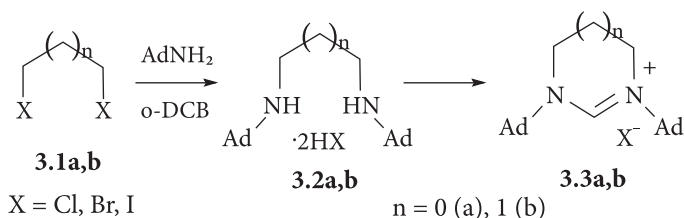


Рис. 7. Схема синтезу циклічних формамідінієвих солей **3.3a,b**

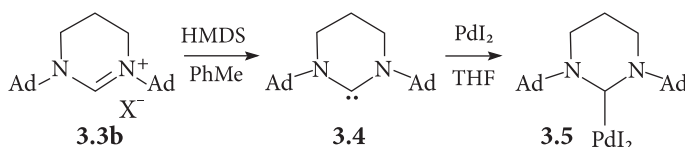


Рис. 8. Схема синтезу карбену **3.4** та його комплексу **3.5**

Типовими сигналами у спектрах ¹³C ЯМР сполук є сигнали карбенових атомів вуглецю в області δ 242 м.ч. (**3.4**) і 148 м.ч. (**3.5**).

Синтез імідазол-2-іліденів зі стерично екрануючими замісниками

Нами синтезовано сполуки з об'ємними бензгідрильними замісниками в *n*- (**a**) або *n*- і *o*-положеннях фенільних замісників (**b**).

При взаємодії аніліну з тритилхлоридом отримано 1-амінотетрафенілметан **4.1**, а під дією бензгідрилхлориду в присутності хлориду цинку — трис- та бісбензгідриланіліни **4.2a,b** (рис. 9).

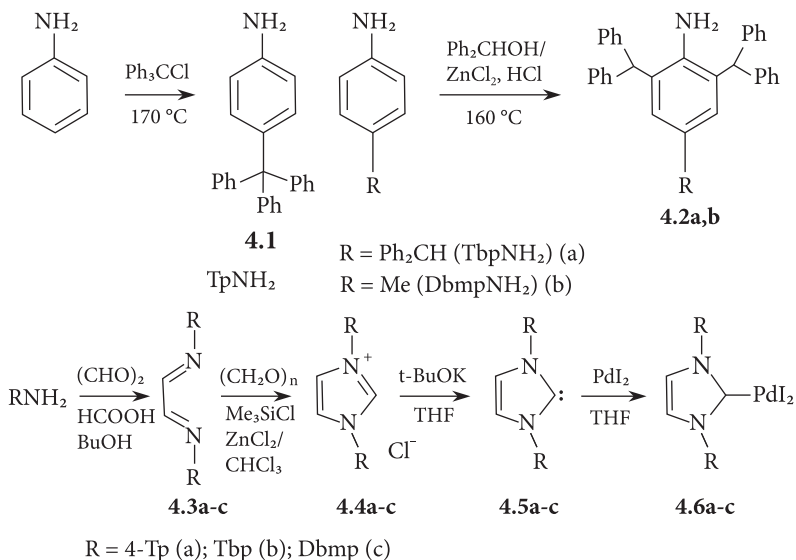


Рис. 9. Схема синтезу стерично екранованих карбенів **4.5** та їх комплексів з PdI₂ **4.6**

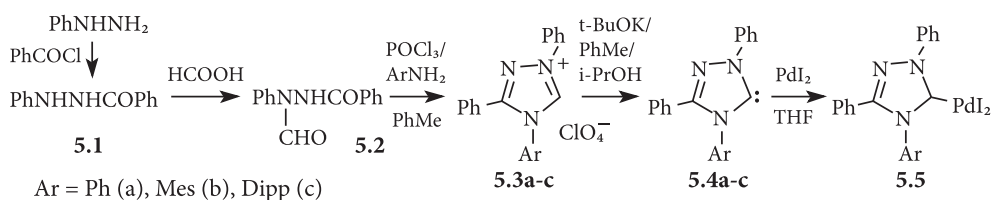


Рис. 10. Схема синтезу триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів **5.4a—c** та комплексу **5.5**

Ці сполуки реагують з гліоксалем з утворенням бісанілів **4.3a-c**, які далі циклізуються з параформом в присутності триметилсилілхлориду в солі **4.4a-c** (з виходами 52—76 %). Депротонуванням солей **4.4b,c** отримано карбени **4.5b,c**, а на їх основі — комплекси **4.6b,c**. Карбен **4.5a** легко димеризується, але його комплекс з паладієм **4.6a** одержано дією PdI_2 на розчин депротонованої солі **4.4a** [26, 27].

У спектрах ^{13}C ЯМР сполук **4.5b,c** знайдено характерні сигнали карбенових атомів вуглецю в області δ 218—219 м.ч., у спектрах комплексів **4.6a—c** — при δ 145—160 м.ч.

Синтез стерично екранованих похідних 1,2,4-триазол-5-іліденів

Серед індивідуальних 1,2,4-триазол-5-іліденів відомі тільки 1,3,4-трифеніл- [28] та 1-алкіл-3,4-діарилзаміщені [29, 30]. Деякі похідні такого типу можуть бути достатньо електронодонорними (**1.6b**: ED^{H} — 11,5 еВ, I^{eH} — 9,2 еВ, P^{H} — 1,35). Ароматичні похідні мають бути стабільними в лужному середовищі. Нами здійснено синтез невідомих 1,3,4-триарилзаміщених 1,2,4-триазол-5-іліденів зі стерично екранованими замісниками в положенні 4 [31, 32]. Для цього застосовано нову версію реакції Вільсмайера дією на гідразид **5.2** хлориду фосфору та заміщених анілінів (рис. 10). Реакція перебігає із загальними виходами солей 76—85 %. Депротонування солей **5.3a—c** дає карбени **5.4a—c**. На основі сполуки **5.4c** отримано комплекс паладію **5.5**.

У спектрах ^{13}C ЯМР сполук **5.4b,c** спостерігаються типові сигнали карбенового атома вуглецю при δ 214,5—215,4 м.ч., у спектрі комплексу **5.5** — при δ 166,3 м.ч.

Синтез прекарбенових та карбеноїдних похідних на основі суперосновного карбену імідазольного ряду

За результатами оцінки показників фільності аніонокарбенові сполуки **1.14—1.16** належать до найбільш електронодонорних (ED^{H} — 14,8—18,4 еВ, I^{eH} — 15,5—22,2 еВ, P^{H} — 2,2—3,0), але при цьому бісаніонокарбенові спо-

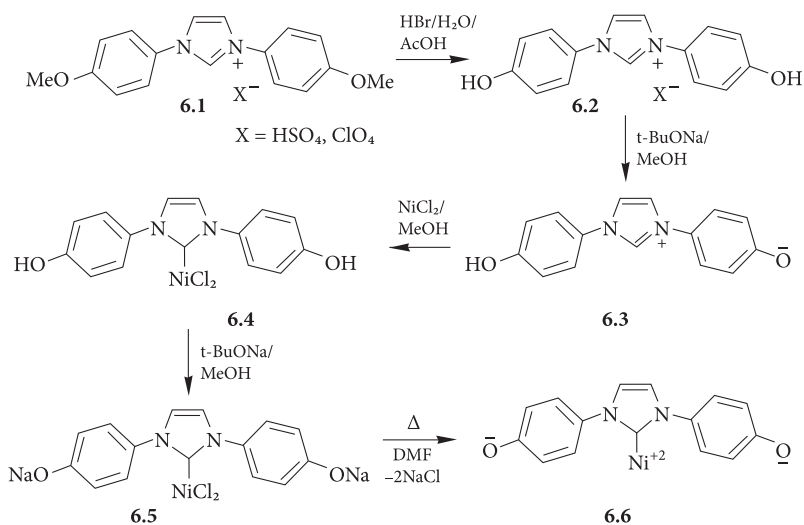


Рис. 11. Схема синтезу комплексу нікелю (II) з суперосновним лігандом

луки ще не отримували. Ми здійснили синтез комплексу суперосновного карбену 1,3-біс-4-оксифенілімідазол-2-ілідену з катионом нікелю (II).

Для побудови структури молекули було проведено циклізацію біс-*n*-метоксианілу глюксалу під дією параformу в присутності сірчаної кислоти на силікагелі в іонній рідині (N-бутилпіридиній тетрафлуороборат) (рис. 11).

Вихід чистого продукту **6.1** становить 62 % [33]. Гідросульфатна форма солі **6.1** зазнає деметилування під дією HBr у водному розчині оцтової кислоти з утворенням біс-4-гідроксифенілімідазолієвої солі **6.2** (з виходом 84 %).

Депротонування солі **6.2** приводить до цвіттеріона **6.3**, який дає комплекс з хлоридом нікелю **6.4** та через феноксид **6.5** перетворюється у комплекс суперосновного карбену **6.6** (вихід — 62 %). У спектрі ^{13}C ЯМР сполуки типовим є сигнал карбенового атома вуглецю при δ 153,7 м.ч.

Каталітична ефективність карбенокомплексів паладію в реакції гідродегалогенування галоаренів

Випробування синтезованих сполук у каталізі реакції гідродегалогенування *n*-дихлорбензену метоксидом натрію в ізопропанолі при 80 °C показали високий каталітичний ефект стерично екранованих сполук **2.4b**, **3.5**, **4.6a** (TON — 98000—110000).

Ефективність каталізу сполуками **4.6b**, **6.6** виявилася невисокою (TON — 74, 128), що, ймовірно, зумовлено відсутністю стеричних ускладнень у структурі, а у випадку комплексу **6.6** — також перетворенням сполуки в спирт.

Високий каталітичний ефект стерично екранованих сполук може бути спричинений підвищеною стабільністю комплексів в умовах лужного середовища, зумовленого алкоксидами металів.

Отже, розроблено нові методи оцінки електронних властивостей (електронодонорних і електроноакцепторних), фільності, стабільності карбенів, які можуть бути застосовані для передбачення рівня каталітичного ефекту в реакції гідродегалогенування галоаренів.

Здійснено синтез нових гетероароматичних карбенів рядів стерично екранованих 1,3-діарилфенантро[9,10-d]імідазол-2-ілідену, 1,3-діарил-2-метилфенантро[9,10-d]імідазоліну, тетрагідропіримідин-2-ілідену, 1,3-діарилімідазол-2-іліденів, 1,3,4-триарил-1,2,4-триазол-5-іліденів, їх карбенових комплексів з паладій йодидом, а також карбенового комплексу суперосновного аніонокарбену 1,3-біс(4-оксифеніл)імідазол-2-ілідену з іоном нікелю(II).

Виявлено високий каталітичний ефект ряду стерично екранованих похідних карбенових комплексів (**2.4b**, **3.5**, **4.6a**) в реакції гідродегалогенування галоаренів, які є перспективними для вирішення проблеми знешкодження стійких органічних забруднювачів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Normand A.T., Cavell K.J., McGuinness D.S. NHC—Palladium Complexes in Catalysis. Chapter 9. In: Diez-Gonzalez S. (ed.) *N-Heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. P. 336—374.
2. Enders D., Niemeier O., Henseler A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 5606—5655.
3. Короткіх М.І., Швайка О.П. *Карбеновий та карбенокомплексний каталіз органічних реакцій*. Донецьк: ДонНУ, 2013. 372 с.
4. Korotkikh N., Shvaika O. *Organic reactions catalysis by carbenes and metal carbene complexes*. Lambert Academic Publishing, 2015. 385 p.
5. Nelson D.J., Nolan S.P. Quantifying and understanding the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, No. 16. P. 6723—6753.
6. Tolman C.A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1977. Vol. 77. P. 313—348.
7. 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, No. 6. P. 841—861.
8. Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 1922—1924.
9. Domingo L.R., Perez P. The nucleophilicity *N* index in organic chemistry. *Org. Biomol. Chem.* 2011. Vol. 9, No. 20. P. 7168—7175.
10. Pratihari S., Roy S. Nucleophilicity and Site Selectivity of Commonly Used Arenes and Heteroarenes. *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. P. 4957—4963.
11. Сабєров В.Ш., Короткіх М.І., Глиняна Н.В., Кисельов А.В., Пехтерева Т.М., Раянко Г.Ф., Попов А.Ф., Швайка О.П. Каталіз відновного дехлорування *n*-дихлорбензену карбеновими комплексами паладію. *Доповіді НАН України*. 2013. № 2. P. 112—117.
12. Glinyanaya 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.

13. 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. P. 18117—18122.

14. Marichev K.A., Korotkikh N.I., Cowley A.H., Knishevitsky A.V., Saberov V.Sh., Glinyanaya N.V., Rayenko G.F., Shvaika O.P. Highly Efficient Carbene and Polycarbene Catalysis of the Transesterification Reaction. *Arkivoc.* 2017. No. 4. P. 365—376.

15. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Швайка О.П. Електронні властивості карбенів. *Журн. орг. та фарм. хім.* 2019. Т. 17, № 4. С. 28—36.

16. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Попов А.Ф., Швайка О.П. Протонна спорідненість ряду гетероциклічних карбенів та їх йонних форм. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 9. Р. 34—41.

17. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Швайка О.П. Нові підходи до оцінки стабільності карбенів. *Журн. орг. та фарм. хім.* 2019. Т. 17, № 4. С. 18—27.

18. Короткіх М., Раєнко Г., Сабєров В., Швайка О. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. I. Імідазол-2-ілідени. *Праці НТШ. Хім. науки.* 2019. Т. 56. С. 7—22.

19. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Глин'яна Н.В., Нечитайлов М.М., Швайка О.П. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. II. N,N'-дизаміщені азолілідени та системи з підвищеною електронодонорністю. *Праці НТШ. Хім. науки.* 2019. Т. 56. С. 23—34.

20. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Єня В.І., Кнішевицький А.В., Швайка О.П. Енергії димеризації як вагомий фактор стабільності карбенів. III. Конденсовані та новітні високоелектронодонорні системи. *Праці НТШ. Хім. науки.* 2019. Т. 56. С. 35—44.

21. 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. No. 1. P. 257—355.

22. Vasudevan K.V., Butorac R.R., Abernethy C.D., Cowley A.H. Synthesis and coordination compounds of a bis(imino)acenaphthene (BIAN)-supported N-heterocyclic carbene. *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 7401—7408.

23. Короткіх М.І., Авксєнтьєв О.С., Сабєров В.Ш., Раєнко Г.Ф., Єня В.І., Швайка О.П. Синтез 1,3-димезитилфєнантро[9,10-d]імідазол-2-ілідєну та його похідних. У кн.: Координаційні сполуки: синтез і властивості: матер. IV Міжнарод. наук.-практ. конф. (27—28 вересня 2018 р., Ніжин). Ніжин, 2018. С. 30.

24. Патент України № 141798. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Деревєнець М.О. 1-Адамантилзаміщені циклічні формамідинієві солі. Опубл. 27.04.2020. Бюл. № 8.

25. Патент України № 141799. Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Сабєров В.Ш., Деревєнець М.О. Спосіб синтезу аліфатичних похідних циклічних формамідинієвих солей. Опубл. 27.04.2020. Бюл. № 8.

26. Патент України № 114062. Короткіх М.І., Сабєров В.Ш., Попов А.Ф., Швайка О.П. Застосування карбєнового комплексу паладію в якості каталізатора гідродегалогєнування галоарєнів. Опубл. 10.04.2017. Бюл. № 7.

27. Авксентьев О.С., Саберов В.Ш., Короткіх М.І., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Синтез стерично екранованих імідазол-2-іліденів та їх комплексів. Метер. XXV Укр. конф. з орг. хімії (16—20 вересня 2019 р., Луцьк). Луцьк, 2019. С. 3—12.

28. 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.* 1995. Vol. 34. P. 1021—1023.

29. Korotkikh N.I., Glinyanaya 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.

30. Korotkikh N.I., Cowley A.H., Moore J.A., Glinyanaya 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. No. 1. P. 195—199.

31. Glinyanaya 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. *Chemistry Select.* 2018. Vol. 3. P. 5244—5248.

32. Патент України № 115633. Короткіх М.І., Глиняна Н.В., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Спосіб отримання 5-незаміщених 1,3,4-триарил-1,2,4-триазолієвих солей. Опубл. 27.11.2017. Бюл. № 22.

33. Короткіх М.І., Околовська Л.Г., Саберов В.Ш., Раєнко Г.Ф., Швайка О.П. Синтез комплексів суперосновних карбенів ряду імідазолу. В кн.: Координаційні сполуки: синтез і властивості: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (27—28 вересня 2018 р., Ніжин). Ніжин, 2018. С. 37.