

УДК 547.791+547.15+547.1'13

СИНТЕЗ НОВИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛІЛ-5-ІЛІДЕНОВИХ КОМПЛЕКСІВ АРГЕНТУМУ (I)

Р. Савка, Н. Походило, М. Обушак

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: obushak@in.lviv.ua

Купрум (I)-каталітичним циклоприєднанням бензилазиду і 1-нафтил-метилазиду до фенілацетилену отримано 1-бензил-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол та 1-(нафтаден-1-ілметил)-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол. Алкілуванням синтезованих триазолів метил йодидом одержали 1-бензил-3-метил-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол-3-ій йодид і 3-метил-1-(нафтаден-1-ілметил)-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол-3-ій йодид. Утворені солі містять кислий протон у п'ятому положенні триазольного циклу і легко реагують з такою слабкою основою, як аргентум (I) оксид, утворюючи відповідні 1,2,3-триазол-5-іліденові комплекси аргентуму (I).

Ключові слова: азиди, бензилазид, 1,2,3-триазол, click-хімія, N-гетероциклічні карбени, циклоприєднання.

N-Гетероциклічні карбени (NHCs) широко застосовують як ліганди в каталізі комплексами перехідних металів [1, 2]. Комплекси, що містять NHC-ліганди, виявляють вищу каталітичну активність і стабільність порівняно з аналогами, які містять, наприклад, лабільні фосфінові ліганди.

Загалом розрізняють два основні типи NHCs: нормальні та “анормальні” (*a*NHCs) (схема 1). У лігандах першого типу **E**, **F** карбеновий центр стабілізований двома гетероатомами, тоді як в *a*NHCs **A–D** – лише одним гетероатомом. Останнім часом увагу науковців привертають саме *a*NHCs, оскільки вони є сильнішими σ -донорами, ніж нормальні карбенові ліганди [3].

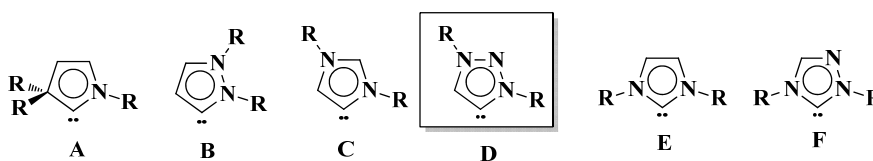


Схема 1. Деякі типи нітрогеновмісних карбенів

Новим типом *a*NHCs є 1,2,3-триазоліл-5-ілідени **D**, які лише нещодавно виділені у вільному стані [4]. Останнім часом синтезовано чимало комплексів 1,2,3-триазоліл-5-іліденів з перехідними металами. Серед них відомі комплекси рутенію, іридію, родію, аргентуму, ауруму, купруму, паладію і платини (схема 2) [5]. Найширше описані комплекси паладію, які широко застосовують у реакціях крос-сполучення.

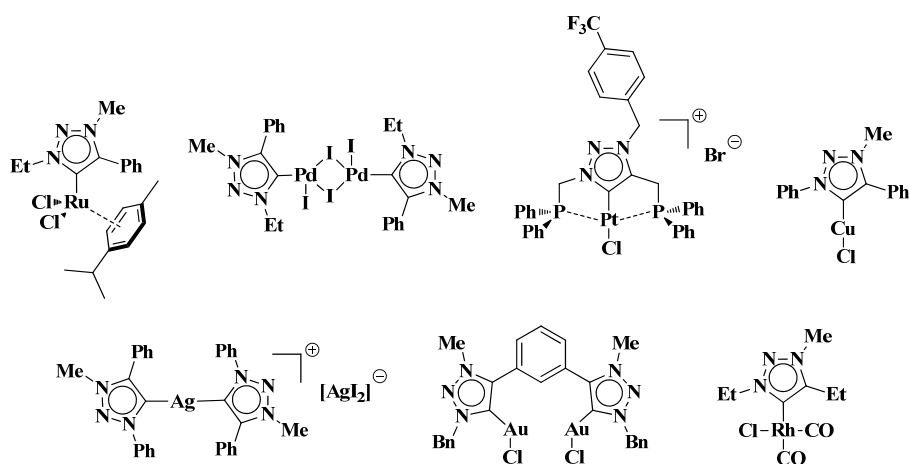


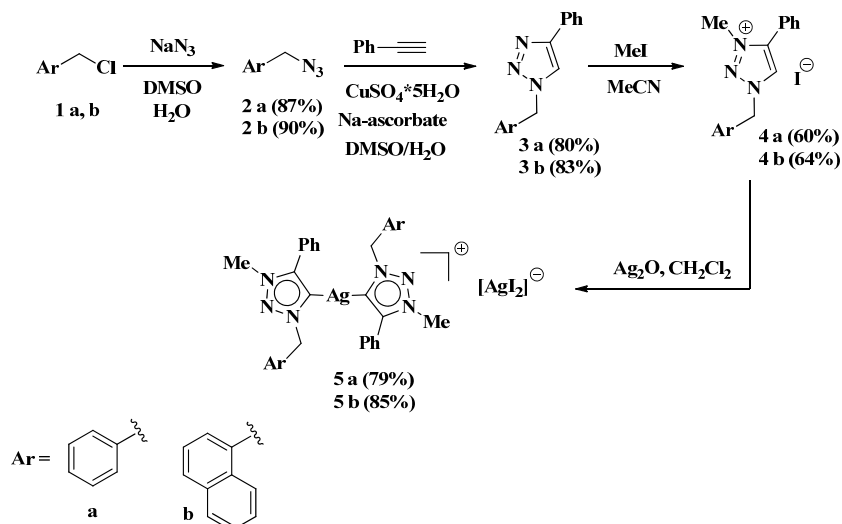
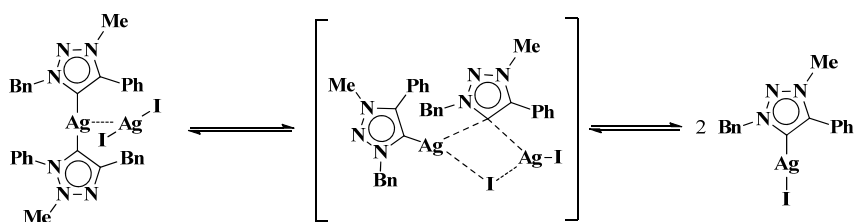
Схема 2. Комплекси 1,2,3-триазоліл-5-іліденів з перехідними металами.

Прямим методом синтезу ННС-заміщених комплексів перехідних металів є безпосередня взаємодія вільних ННС з солями чи комплексами перехідних металів. Однак через низьку стабільність *a*ННС такий метод має обмежене застосування. Альтернативним способом синтезу ННС-заміщених комплексів є реакція між ННС–Ag(I) комплексами і відповідними металовмісними прекурсорами. Тому срібні комплекси широко застосовують на практиці як реагенти для перенесення ННС-лігандів на атоми різних перехідних металів [6]. Цей метод успішно використаний у синтезі 1,2,3-триазоліл-5-іліденових комплексів паладію, рутенію, родію, іридію, купруму та аурому [7–13].

Наша мета – синтез нових 1,2,3-триазоліл-5-іліденових комплексів аргентуму (I) **5 a, b** (схема 3). Взаємодією бензилхлориду **1 a** та 1-(хлорометил)нафталену **1 b** з натрій азидом отримано сполуки **2 a, b**. Купрум (I)-каталітичне циклоприєднання азидів **2 a, b** до фенілацетилену (клік-реакція) веде до утворення триазолів **3 a, b** з високими виходами. Ми також розробили ефективну методику синтезу сполук **3 a, b** без проміжного виділення азидів **2 a, b**. Кватернізацією сполук **3 a, b** синтезовано триазолієві солі **4 a, b**. Взаємодією солей **4 a, b** з аргентум (I) оксидом у сухому метиленхлориді в атмосфері азоту отримали нові срібні комплекси **5 a, b** з високими виходами.

Комплекси **5 a, b** і солі **4 a, b** мають подібні ^1H ЯМР спектри. Однак у сполуках **5 a, b** наявність атома металу веде до сильнопольного зсуву всіх сигналів. Наприклад, різниця хімічних зсувів для метиленових протонів у сполуках **5 a** і **4 a** становить 0,6 м.ч., а для метильних – 0,24 м.ч.

Теоретично сигнал атома карбону, сполученого з атомом аргентуму, у спектрі ^{13}C ЯМР повинен проявлятися у вигляді дублета дублетів (спін-спінові взаємодії $\text{C}-^{107}\text{Ag}$ і $\text{C}-^{109}\text{Ag}$). У спектрі ^{13}C ЯМР сполуки **5 a** є вузький синглет при 167,44 м.ч. ($\text{C}-\text{Ag}$). Коалесценцію компонентів дублета дублетів у синглет можна пояснити швидкою в шкалі часу ЯМР динамічною рівновагою між *моно*- і *біс*-ННС заміщеними частинками в розчині, що характерно для багатьох ННС–Ag (I) комплексів [6]. Для сполуки **5 a** рівновагу можна зобразити так, як на схемі 4.

Схема 3. Синтез 1,2,3-триазоліл-5-іліденових комплексів аргентуму (I) **5 a, b**Схема 4. Рівновага в розчині сполуки **5 a**

Зазначимо, що низька розчинність сполуки **5 b** ускладнює запис спектра ^{13}C ЯМР.

Експериментальна частина. Спектри ^1H та ^{13}C ЯМР записували на приладі Bruker (300 МГц для ^1H та 100 МГц для ^{13}C). Хімічне зміщення подано відносно сигналу хлороформу- D_1 (7,26 м.ч. для ^1H і 77,16 м.ч. для ^{13}C), константи спин-спінової взаємодії зазначено у герцах.

Синтез азидів 2 a, b. До розчину 15,8 ммоль сполуки **1 a** чи **1 b** в 8 мл суміші ДМСО- H_2O (4/1) додавали 1,23 г (18,9 ммоль) натрій азиду. Суміш перемішували 12 год за кімнатної температури. Після цього додавали 200 мл води, продукт екстрагували діетиловим ефіром (3×50 мл). Екстракт сушили над безводним сульфатом магнію, розчинник упарювали під зниженим тиском.

Бензилазид 2 a [14]. Безбарвна рідина. Вихід 87 %. Спектр ЯМР ^1H , δ : 4,37 с (2H, CH_2), 7,42–7,24 м (5H, C_6H_5).

1-Нафтилметилазид 2 b. Безбарвна рідина. Вихід 90 %. Спектр ЯМР ^1H , δ : 4,75 с (2H, CH_2), 7,41–7,37 м (2H), 7,54–7,43 м (2H), 7,83–7,77 м (2H), 8,2 д (1H, $J = 8$ Гц).

Синтез триазолів 3 a, b із азидів 2 a, b. До розчину 10 ммоль азиду **2 a, b** та 1,2 мл (11 ммоль) фенілацетилену в 10 мл суміші ДМСО- H_2O (4/1) додавали 0,25 г

(1 ммоль) купрум (II) сульфат пентагідрату та 0,39 г (2 ммоль) аскорбату натрію. Суміш перемішували за кімнатної температури протягом 24 год. Після цього додавали 100 мл води і екстрагували продукт метиленхлоридом (3×50 мл). Екстракт промивали водою, сушили над безводним сульфатом магнію і упарювали розчинник під зниженим тиском. Залишок промивали пентаном і сушили у вакуумі.

1-Бензил-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол 3 а [15]. Біла кристалічна речовина. $T_{пл} = 130$ °С. Вихід 80 %. Спектр ЯМР 1H , δ : 5,59 с (2H, CH_2), 7,25–7,42 м (7H), 7,65 с (1H, триазол), 7,79 д (2H, $J=9$ Гц).

1-(Нафтален-1-ілметил)-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол 3 б. Біла кристалічна речовина. $T_{пл} = 133$ °С. Вихід 83 %. Спектр ЯМР 1H , δ : 5,84 с (2H, CH_2), 7,34–7,53 м (8H), 7,67 с (1H, триазол), 7,85 д (2H, $J=7,3$ Гц).

Однореакторний синтез триазолів 3 а, б із сполук 1 а, б. До розчину 15,8 ммоль сполуки **1 а** чи **1 б** в 10 мл суміші ДМСО– H_2O (4/1) додавали 1,23 г (18,9 ммоль) натрій азиду. Суміш перемішували 1 год за кімнатної температури. Після цього до реакційної суміші додавали 2,1 мл (18,9 ммоль) фенілацетилену, 0,39 г (1,58 ммоль) купрум (II) сульфат пентагідрату та 0,63 г (3,16 ммоль) аскорбату натрію. Суміш перемішували за кімнатної температури протягом 24 год, додавали 100 мл води і екстрагували продукт метиленхлоридом (3×50 мл). Екстракт промивали водою, сушили над безводним сульфатом магнію і упарювали розчинник під зниженим тиском. Залишок промивали пентаном і сушили у вакуумі. 1-Бензил-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол **3 а** отриманий з виходом 69 %, а 1-(нафтален-1-ілметил)-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол **3 б** – з виходом 70 %.

Синтез триазолієвих солей 4 а, б. До розчину 4,2 ммоль сполуки **3 а** чи **3 б** в 15 мл ацетонітрилу додавали 13 мл (210 ммоль) метилйодиду. Колбу щільно закривали скляним корком і фіксували його металевим затискачем. Суміш перемішували протягом 48 год при 60 °С. Після цього розчинник і надлишок метилйодиду упарювали під зниженим тиском і додавали 50 мл діетилового ефіру. Утворений осад відфільтровували, промивали декілька разів діетиловим ефіром і сушили у вакуумі.

1-Бензил-3-метил-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол-3-ій йодид 4 а [16]. Біла кристалічна речовина. $T_{пл} = 146$ °С (розкл.). Вихід 60 %. Спектр ЯМР 1H , δ : 4,29 с (3H, CH_3), 6,07 с (2H, CH_2), 7,45–7,38 м (3H), 7,59–7,50 м (3H), 7,66 д.д (2H, $J = 7,8$, 1,7 Гц), 7,75–7,69 м (2H), 9,62 с (1H, триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 39,5, 57,0, 121,2, 128,7, 129,0, 129,3, 129,3, 129,6, 130,9, 131,6, 142,6.

3-Метил-1-(нафтален-1-ілметил)-4-феніл-1*H*-1,2,3-триазол-3-ій йодид 4 б. Біла кристалічна речовина. Вихід 64 %. Спектр ЯМР 1H , δ : 4,26 с (3H, CH_3), 6,50 с (2H, CH_2), 7,59–7,45 м (5H), 7,69–7,61 м (3H), 7,91 д (1H, $J = 8,1$ Гц), 7,95 д (1H, $J = 8,4$ Гц), 8,11 д.д (1H, $J = 7,1$, 1,2 Гц), 8,23 д кв (1H, $J = 8,6$, 0,9 Гц), 9,16 с (1H, триазол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 39,27, 55,79, 121,23, 121,76, 123,01, 125,90, 126,76, 128,07, 129,33, 129,64, 129,73, 129,82, 130,99, 131,37, 132,14, 134,06, 143,12.

Синтез 1,2,3-триазолі-5-іліденових комплексів аргентуму (I) 5 а, б. У попередньо прожарену і наповнену азотом колбу Шленка об'ємом 25 мл поміщали 0,53 ммоль солі **4 а** чи **4 б**. Після цього додавали 10 мл сухого дегазованого метиленхлориду в потоці азоту й утворену суміш перемішували протягом 10 год за кімнатної температури. Розчинник упарювали під зниженим тиском і додавали 50 мл пентану. Утворений осад відфільтровували, промивали декілька разів пентаном і сушили у вакуумі.

Сполука 5 а. Біла кристалічна речовина. $T_{\text{пл}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розкл.). Вихід 79 %. Спектр ЯМР ^1H , δ : 4,05 с (3H, CH_3), 5,67 с (2H, CH_2), 7,30–7,21 м (3H), 7,44–7,31 м (5H), 7,58 д. д. (2H, $J = 7,6, 1,7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ : 167,44, 148,97, 134,67, 129,98, 129,81, 129,11, 128,99, 128,82, 127,59, 59,87, 37,63.

Сполука 5 б. Блідо-жовта кристалічна речовина. $T_{\text{пл}} = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розкл.). Вихід 85 %. Спектр ЯМР ^1H , δ : 4,03 с (3H, CH_3), 6,11 с (2H, CH_2), 7,38–7,30 м (5H), 7,55–7,41 м (3H), 7,82 д (1H, $J = 8,1$ Гц), 7,84 д (1H, $J = 8,3$ Гц), 8,01 д.д (1H, $J = 7,1, 1,3$ Гц), 8,15 д кв (1H, $J = 8,7, 0,9$ Гц).

Роботу виконано за підтримки Гранду Президента України № GP/F44/022.

1. *Herrmann W.A.* N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. P. 1290–1309.
2. *Hahn F.E., Jahnke M.C.* Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 3122–3172.
3. *Schuster O., Yang L., Raubenheimer H.G., Albrecht M.* Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. P. 3445–3478.
4. *Guisado-Barrios G., Bouffard J., Donnadieu B., Bertrand G.* Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: New Stable Mesoionic Carbenes (MICs) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 4759–4762.
5. *Crowley J. D., Lee A.-L., Kilpin K. J.* 1,3,4-Trisubstituted-1,2,3-Triazol-5-ylidene ‘Click’ Carbene Ligands: Synthesis, Catalysis and Self-Assembly // *Aust. J. Chem.* 2011. Vol. 64. P. 1118–1132.
6. *Garrison J.C., Youngs W.J.* Ag (I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure and Application // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. P. 3978–4008.
7. *Mathew P., Neels A., Albrecht M.* 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 13534–13535.
8. *Poulain A., Canseco-Gonzalez D., Hynes-Roche R. et al.* Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. P. 1021–1029.
9. *Karthikeyan T., Sankararaman S.* Palladium complexes with abnormal N-heterocyclic carbene ligands derived from 1,2,3-triazolium ions and their application in Suzuki coupling // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. P. 5834–5837.
10. *Nakamura T., Terashima T., Ogata K., Fukuzawa S.-I.* Copper (I) 1,2,3-Triazol-5-ylidene Complexes as Efficient Catalysts for Click Reactions of Azides with Alkynes // *Org. Lett.* 2011. Vol. 13. P. 620–623.
11. *Saravanakumar R., Ramkumar V., Sankararaman S.* Synthesis and Structure of 1,4-Diphenyl-3-methyl-1,2,3-triazol-5-ylidene Palladium Complexes and Application in Catalytic Hydroarylation of Alkynes // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. P. 1689–1694.
12. *Lalrempuia R., McDaniel N. D., Mueller-Bunz H. et al.* Water Oxidation Catalyzed by Strong Carbene-Type Donor-Ligand Complexes of Iridium // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 9765–9768.
13. *Schulze B., Escudero D., Friebe C., Siebert R. et al.* A Heteroleptic Bis(tridentate) Ruthenium(II) Complex of a Click-Derived Abnormal Carbene Pincer Ligand with Potential for Photosensitizer Application // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 5494–5498.

14. *Daskalaki E., Le Droumaguet B., Gérard D., Velonia K.* Multifunctional *Giant Amphiphiles* via simultaneous copper(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition and living radical polymerization // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 1586–1588.
15. *Farooq T., Sydnés L.K., Törnroos K.W., Haug B.E.* Debenzylation of Functionalized 4- and 5-Substituted 1,2,3-Triazoles // *Synthesis.* 2012. Vol. 44. P. 2070–2078.
16. *Nulwala H.B., Tang C.N., Kail B.W.* et al. Probing the structure-property relationship of regioisomeric ionic liquids with click chemistry // *Green Chem.* 2011. Vol. 13. P. 3345–3349.

SYNTHESIS OF NEW SILVER(I) 1,2,3-TRIAZOL-5-YLIDENE COMPLEXES

R. Savka, N. Pokhodylo, M. Obushak

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: obushak@in.lviv.ua*

1-Benzyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazole and 1-(naphthalene-1-ylmethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazole were prepared by copper(I) catalyzed cycloaddition of (azidomethyl)benzene and 1-(azidomethyl)naphthalene to phenylacetylene. Alkylation of synthesized triazoles with methyl iodide leads to 1-benzyl-3-methyl-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium iodide and 3-methyl-1-(naphthalene-1-ylmethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium iodide. The obtained salts contain acidic proton at the 5-position of triazole ring and react easily with such a weak base as silver(I) oxide, affording the respective silver(I) 1,2,3-triazol-5-ylidenes.

Key words: azides, benzylazid, click-chemistry, N-heterocyclic carbenes, cycloaddition.

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-5-ИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I)

Р. Савка, Н. Походило, Н. Обушак

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
ул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: obushak@in.lviv.ua*

Медь (I)-каталитическим циклоприсоединением бензилазида и 1-нафтилметилазида к фенилацетилену получено 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол та 1-(нафтален-1-илметил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол. Алкилированием синтезированных триазолов метил йодидом получено 1-бензил-3-метил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-3-ий йодид и 3-метил-1-(нафтален-1-илметил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-3-ий йодид. Эти соли содержат кислый протон в пятом положении триазольного цикла и легко реагируют с такой слабой кислотой, как оксид серебра, образуя соответствующие 1,2,3-триазол-5-илиденовые комплексы серебра (I).

Ключевые слова: азиды, бензилазид, 1,2,3-триазол, click-химия, N-гетероциклические карбены, циклоприсоединение.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012