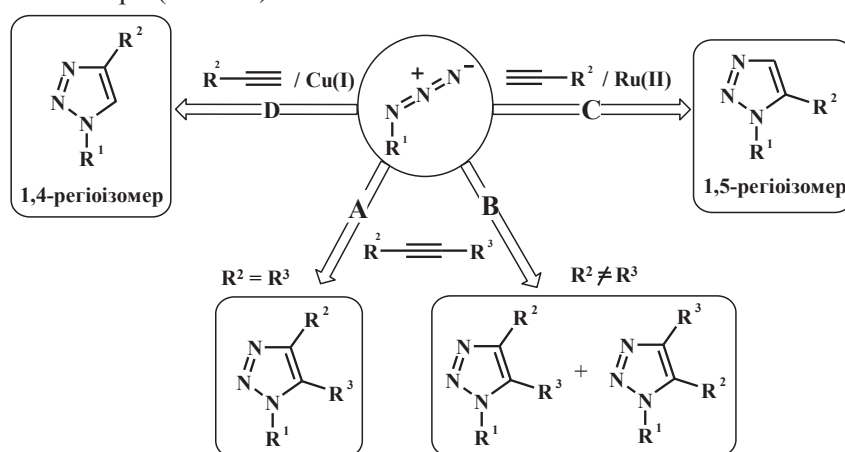


УДК: 547.791

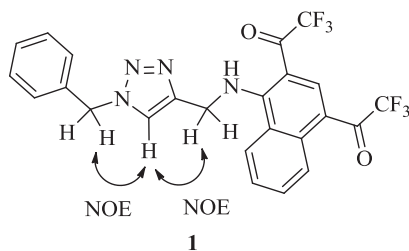
РЕГІОСЕЛЕКТИВНІСТЬ КЛІК-РЕАКЦІЙ АЗИДІВ З АЛКІНАМИ
ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У МУЛЬТИКОМПОНЕНТНИХ СИНТЕЗАХ (ОГЛЯД)

Інтенсивний розвиток комбінаторної хімії і високоефективного скринінгу для швидкого пошуку лікоподібних сполук потребує використання ефективних синтетичних підходів до їх синтезу. В 2001 р. К.Б. Шарплес із співробітниками запропонував використовувати поняття клік (click)-реакцій для хімічних перетворень, що відбуваються з низькою енергією активації (~20 кДж/моль), які не чутливі до дії води і кисню повітря, відбуваються стереоселективно, з високими виходами, не потребують хроматографічної очистки продуктів, і в яких вихідними речовинами слугують легкодоступні реагенти [2]. З роботи К.Б. Шарплеса розпочався інтенсивний розвиток хімії триазольних сполук і під клік-реакціями зазвичай розуміють циклоприсєднання Р. Хюсгена.

Реакція 1,3-біполярного циклоприсєднання азидів до ацетиленів відома давно. Тривалий час препаративне значення мали лише реакції азидів з симетричними ацетиленами (шлях А), оскільки у разі несиметричних алкінів утворюється суміш 1,4- та 1,5-регіоізомерних продуктів, які не завжди вдається розділити на чисті регіоізомери (шлях В):

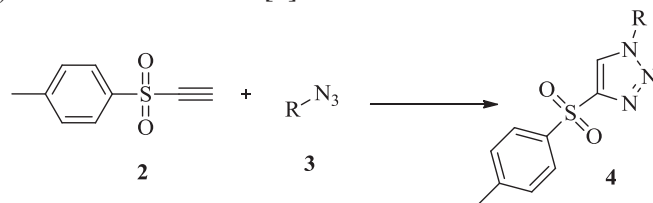


В 2002 р. М. Мелдал показав, що за наявності каталітичних кількостей Cu(I) циклоприсєднання азидів до термінальних ацетиленів відбувається регіоспецифічно з утворенням виключно 1,4-дизаміщених 1,2,3-триазолів (шлях D) [3]. Незважаючи на подібність спектральних характеристик для 1,4- та 1,5-дизаміщених сполук, утворення виключно 1,4-регіоізомеру за наявності Cu(I) було підтверджене спектрами NOE-кореляції на прикладі сполуки **1** [4].

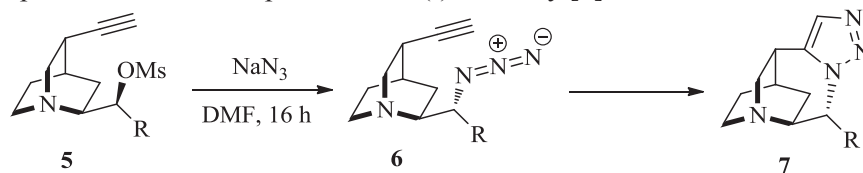


1,5-Дизаміщені 1,2,3-триазоли отримують, використовуючи Ru(II)-каталіз (шлях C). Завдяки низькій вартості солей одновалентної міді реакції за її участю стали своєрідним вектором, у напрямку якого розвивається сучасна клік-хімія.

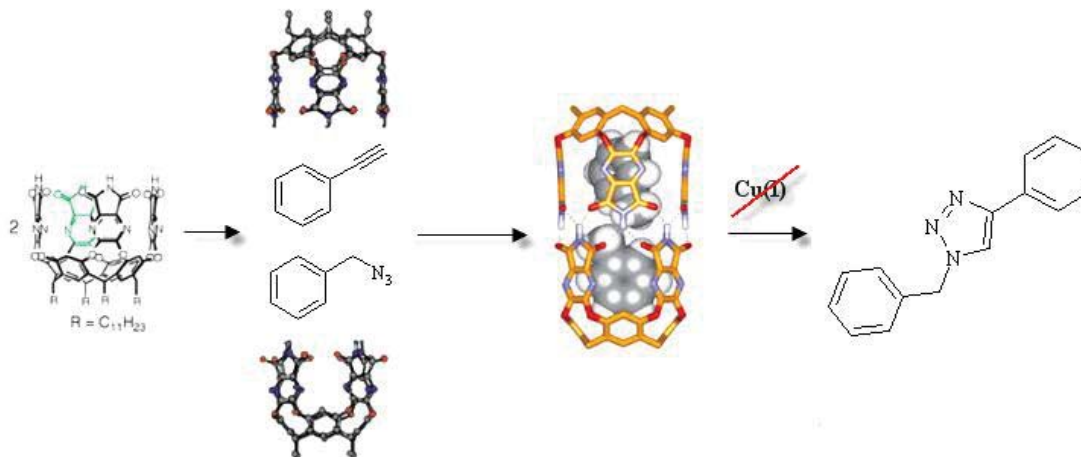
В окремих випадках реакція азидів з алкінами відбувається регіоспецифічно без використання каталізаторів. Наприклад, описаний некаталітичний синтез 1,4-дизаміщених 1,2,3-триазолів **4** взаємодією азидів **3** з 1-(етилсульфоніл)-4-метилбенzenом **2** [5]:



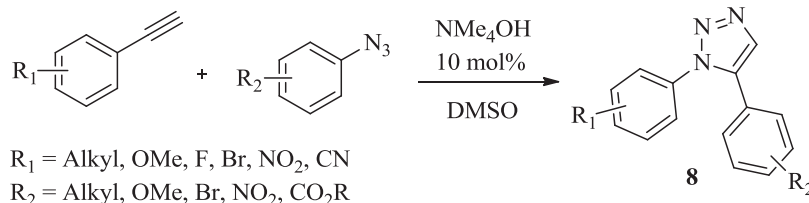
Некаталітичне регіоселективне циклоприєднання спостерігають у випадку замикання макроциклів, коли через наявність великого напруження енергія активації утворення одного з регіоізомерів виявляється вищою за енергію активації утворення іншого [6, 7]. Таким чином були синтезовані тетрациклічні сполуки **7** з біциклічних попередників **5** без використання Cu(I)-каталізу [6]:



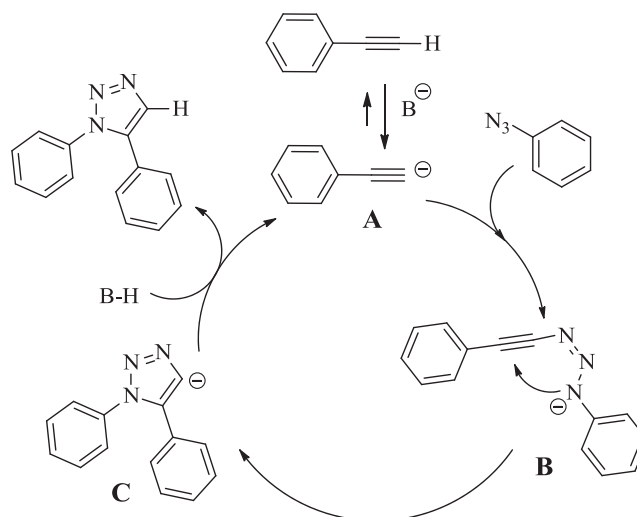
Яскравим прикладом регіоспецифічної клік-методології є синтез 1,4-дизаміщених 1,2,3-триазолів в молекулярній капсулі, що складається з двох субодиниць кавітанду, які сполучаються між собою водневими зв'язками. Геометричні розміри молекулярної порожнини, в якій відбувається реакція, такі, що вихідні речовини перебувають в ній у строго визначеній взаємній орієнтації [8]:



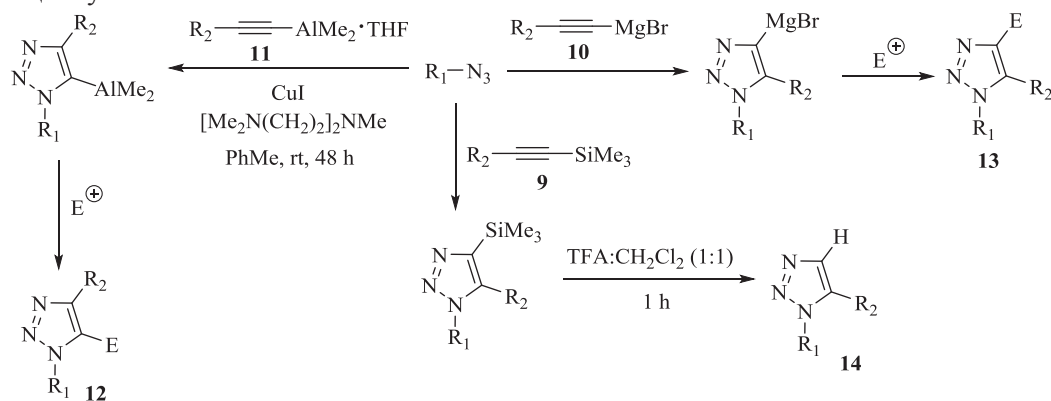
Опубліковані дані щодо регіоконтрольованого синтезу 1,4-дизаміщених 1,2,3-триазолів в активному сайті ферментів [9] та в молекулярних порожнинах полімерів [10]. Описано регіоселективний синтез 1,5-дизаміщених 1,2,3-триазолів **8** за наявності каталітичної кількості тетраметиламоній гідроксиду [11]:



Запропонований механізм реакції включає стадію утворення ацетиленід-аніону **A**, який нуклеофільно атакує термінальний атом нітрогену азидо-групи. Утворений таким чином триазенід **B** піддається 6 π -електроциклізації або 5-ендо-диг циклізації. 1,5-Дизаміщений триазоліл-аніон **C** протонується молекулою ДМСО, води чи ацетилену, утворюючи продукт. Автори вважають, що аніон **C** депротонує молекулу ДМСО, оскільки за наявності ДМСО-D₆ виділяли триазоли, що містять дейтерій у четвертому положенні 1,2,3-триазольного циклу.

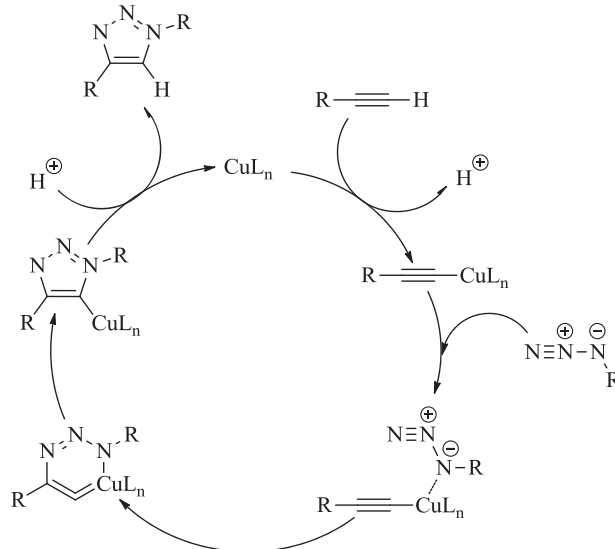


Використовуючи 1-триметилсилілацетилен **9** [12], а також ацетиленіди магнію **10** [13] чи алюмінію **11** [14] як прекурсори симетричних і несиметричних алкінів, розроблено методи одержання 1,4,5-тризаміщених 1,2,3-триазолів **12**, **13**, **14**, шляхом спрямованого введення електрофілів в положення 4 та 5 триазольного циклу:

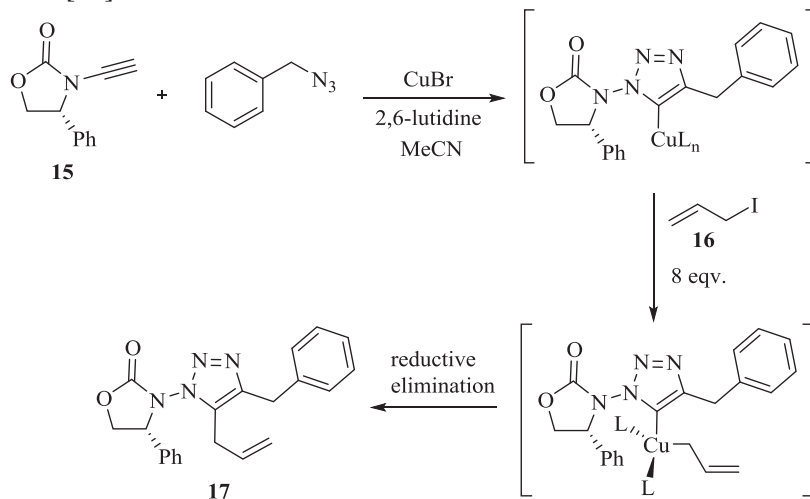


Механізми Cu(I)- та Ru(II)-каталітичних реакцій азидів з алкінами

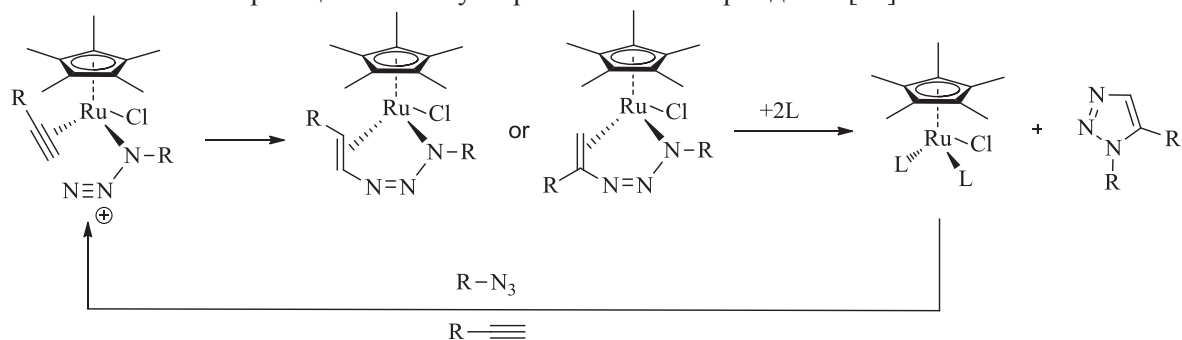
Зважаючи на те, що реакцію між азидами і термінальними алкінами, яка веде до 1,4-дизаміщених продуктів, каталізує Cu(I), а Cu(II) не чинить ніякого впливу на регіоселективність, а також той факт, що у випадку інтернальних алкінів не спостерігають каталітичної дії Cu(I), запропоновано механізм, який включає проміжне утворення ацетиленідів міді:



Значний позитивний заряд на атомі міді в ацетиленіді і негативний заряд на одному з крайніх атомів азоту азидогрупи є причиною того, що реагенти орієнтуються один відносно одного так, як показано на схемі нижче. Утворення купруморганичних похідних 1,2,3-триазолу додатково підтвердили їхнім "перехопленням" за допомогою електрофілів. Наприклад, використовуючи еквімолярні кількості алкіну **15** та CuBr при подальшому додаванні до реакційної суміші надлишку алілідиду **16**, отримали 5-алілзаміщений триазол **17** [15]:



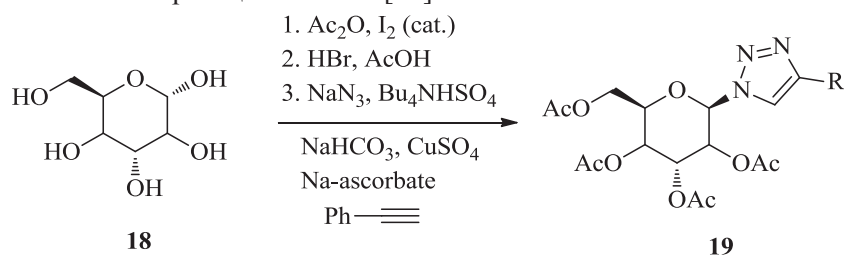
Для синтезу 1,5-дизаміщених триазолів як каталізатор використовують $[\text{CuRuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ [16, 17]. Запропонований механізм реакції включає утворення низки інтермедіатів [18]:



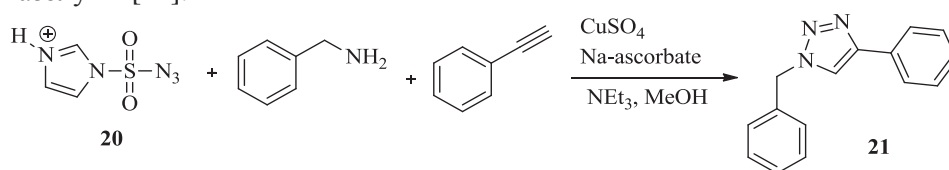
Мультикомпонентні реакції у синтезі 1,2,3-триазолів, які включають стадію Cu(I)-каталітичного циклоприсднання азидів до алкінів

Зручним підходом до синтезу складних молекул із простіших попередників є мультикомпонентні реакції. Методологія мультикомпонентних реакцій базується на проведенні кількох послідовних (паралельних) синтезів в одному реакторі, з використанням як мінімум трьох реагентів без виділення проміжних речовин, що економить зусилля експериментатора, а також час та кошти на синтез цільової сполуки.

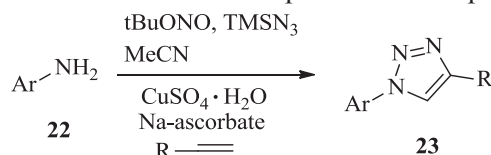
Одна із стратегій мультикомпонентного синтезу похідних 1,2,3-триазолу полягає в отриманні відповідних азидів *in situ*, які безпосередньо реагують з алкіном, що знаходиться у реакторі. Часто вихідними реагентами для одержання азидів *in situ* слугують галогенопохідні [19–23]. Таким чином були синтезовані триазолізаміщені цукри **19** шляхом послідовних стадій ацетилювання гідроксильних груп гексоз **18**, селективного бромолізу по глікозидному положенню, нуклеофільного заміщення атома бром азидогрупою і Cu(I)-каталітичної реакції Хюсгена [19]:



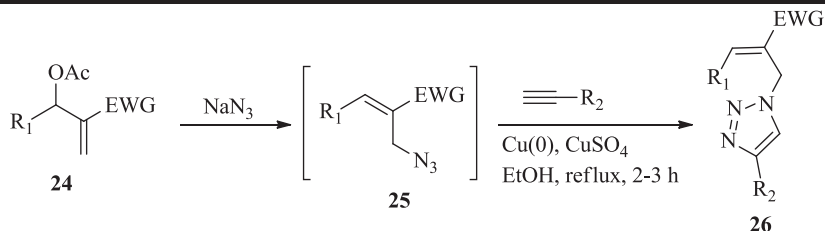
Азида також отримують реакцією діазопереносу між сульфонілазидами та амінами. З цією метою запропоновано використовувати імідазол-1-сульфонілазид гідрохлорид **20** для однореакторного (one-pot) синтезу 1,2,3-триазолу **21** [24]:



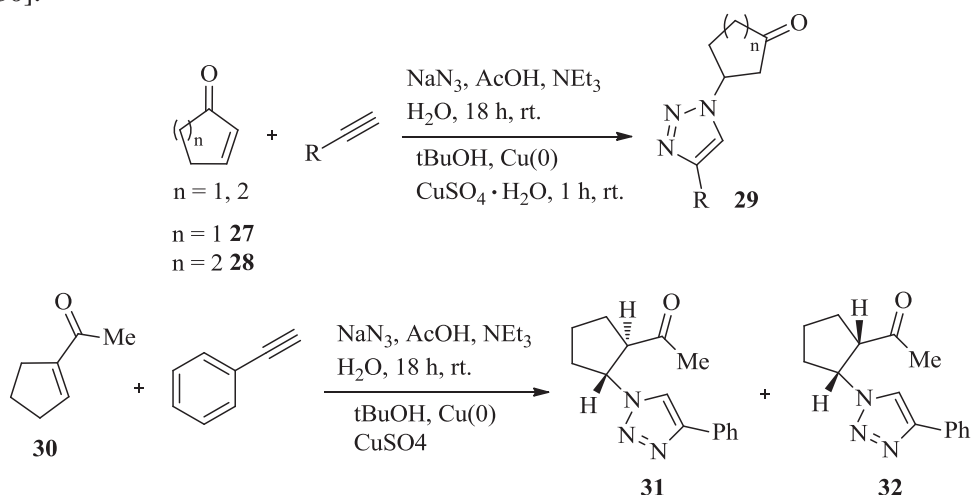
Як реагент для реакції діазопереносу у однореакторному синтезі 1,2,3-триазолів часто використовують трифторметилсульфоніл азид [25, 26]. Одним із загальноновживаних методів синтезу арилазидів є діазотування відповідних ариламінів і взаємодія одержаних діазосолей з натрій азидом чи триметилсиліцій азидом. Поєднавши цей метод синтезу азидів з Cu(I)-каталітичною реакцією Хюсгена, автори праці [27] описали мультикомпонентний синтез триазолів **23** з ариламінів **22**:



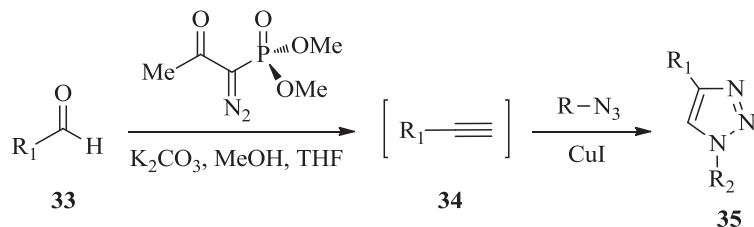
У роботах [28, 29] наведено синтез триазолів **26** з продуктів реакції Бейліса-Гілмана **24** через синтезовані *in situ* азида **25**:



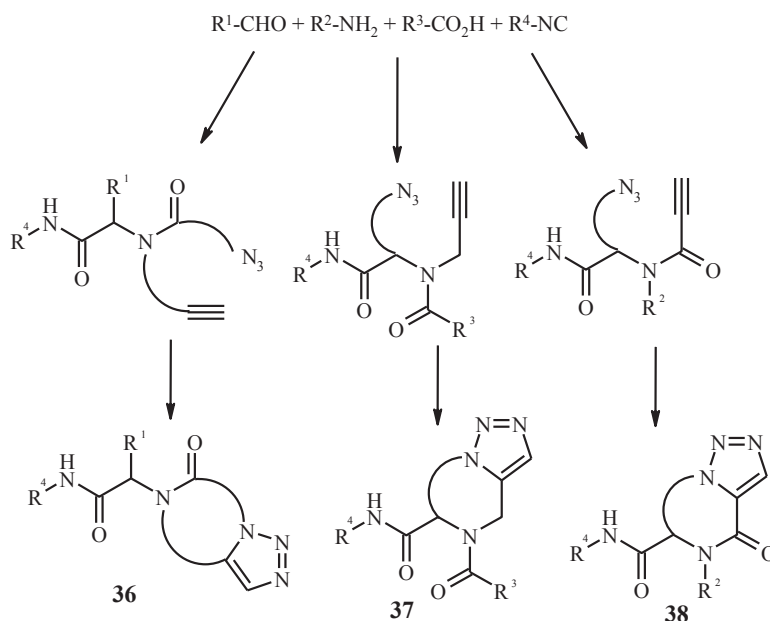
Крім галогенопохідних і амінів зручними реагентами у мультикомпонентному підході до 1,2,3-триазолів служать α,β -ненасичені сполуки. Взаємодією циклопентену **27** і циклогексену **28** з натрій азидом (триметилсиліцій азидом) і термінальними алкінами у кислому середовищі були отримані триазоли **29** з високими виходами. У випадку ацетилциклопентену **30** спостерігали утворення діастереомерної суміші сполук **31**, **32** [30]:



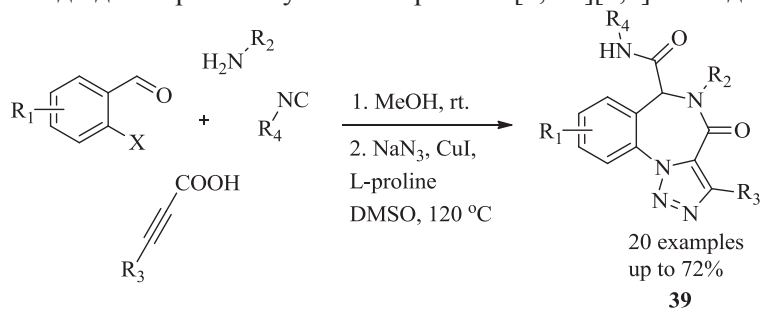
Автори роботи [31] запропонували іншу стратегію для однореакторного мультикомпонентного синтезу 1,4-дизаміщених 1,2,3-триазолів **35**, яка полягає в отриманні *in situ* термінальних алкінів **34** з альдегідів **33**:



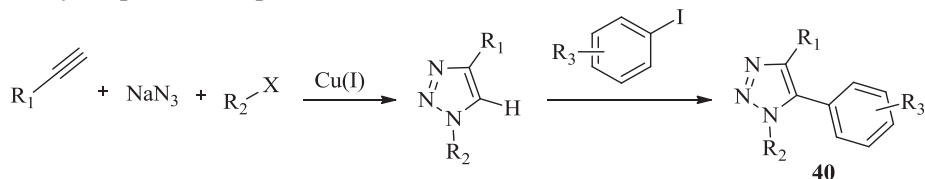
Вперше комбінацією чотирьохкомпонентної реакції Уті з внутрішньомолекулярною циклізацією Хюсгена синтезували біциклічні сполуки **36–38** [32]:



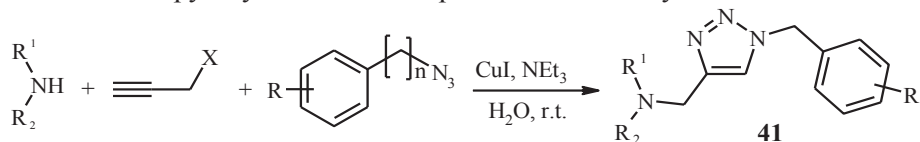
Нещодавно схожий підхід використали у синтезі триазоло[1,5-*a*][1,4] бензодіазепонів **39** [33]:



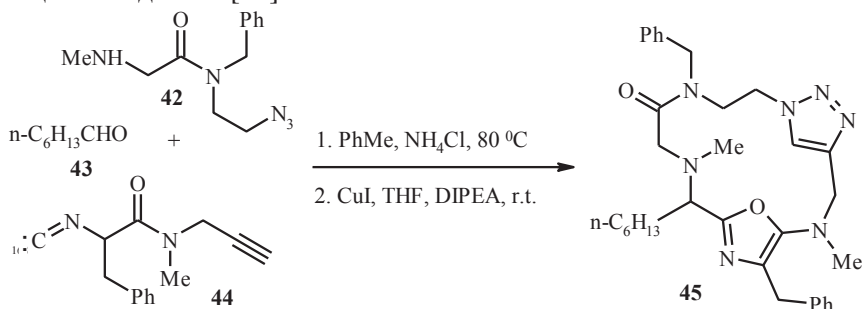
Об'єднавши вищезгаданий метод синтезу 1,4-дизаміщених триазольних сполук з алкінів, натрій азиду та алкілгалогенідів і Cu(I)-каталітичну реакцію арилювання, автори роботи [34] запропонували зручний метод синтезу 5-арил-1,2,3-триазолів **40**:



У іншій стратегії мультикомпонентного синтезу похідних 1,2,3-триазолу використовують попередньо одержані азиди та алкіни. Зокрема, в роботі [35] наводиться ефективний метод одержання сполук **41**, які містять діалкіламінометильні групи у положенні 4 триазольного циклу:



Макроциклічну сполуку **45** отримали з помірним виходом трикомпонентною реакцією між азидом **42**, альдегідом **43** та α -ізоціаноамідом **44** [36]:



Змінюючи структуру вихідних сполук, ці автори описали також синтез 14- і 15-членних макроциклів.

У цьому короткому огляді окреслено актуальні тренди клік-хімії. З ґрунтовними оглядами з цих питань можна ознайомитись, зокрема у працях [37, 38].

РЕЗЮМЕ

У короткому огляді розглянуто актуальні проблеми 1,3-біполярного циклоприєднання азидів до ацетиленів (клік-реакції), у результаті яких утворюються 1,2,3-триазоли. Обговорюються аспекти регіоселективності цих реакцій, механізми та їх застосування у мультикомпонентних синтезах із генеруванням азидів *in situ*.

РЕЗЮМЕ

В кратком обзоре рассмотрены актуальные проблемы 1,3-биполярного циклоприсоединения азидов к ацетиленам (клик-реакции), в результате которых образуются 1,2,3-триазолы. Обсуждаются аспекты региоселективности этих реакций, механизмы и их применение в мультикомпонентных синтезах с генерированием азидов *in situ*.

SUMMARY

In the short review, the actual problems of 1,3-dipolar cycloaddition of azides to acetylenes (click-reactions) with the formation of 1,2,3-triazoles are considered. The aspects of the regioselectivity of these reactions, mechanisms and their application in multicomponent synthesis with generation of azides *in situ* are discussed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кривопапов В. П. 1,2,3-Триазол и его производные. Развитие методов формирования триазольного кольца / В. П. Кривопапов, О. П. Шкурко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 4. – С. 369-410.
2. Kolb H. C. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions / H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. – P. 2004-2021.
3. Tornøe C. W. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides / C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, № 9. – P. 3057-3064.
4. Lamarque J.-F. Copper catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction of azides with N-(2-trifluoroacetylaryl)propargylamines. A mild entry to novel 1,4-disubstituted-[1,2,3]-triazole derivatives / J.-F. Lamarque, C. Lamarque, S. Lassara et al. // *J. Fluor. Chem.* – 2008. – Vol. 129. – P. 788-798.
5. Gouin S. G. A Procedure for Fast and Regioselective Copper-Free Click Chemistry at Room Temperature with p-Toluenesulfonyl Alkyne / S. G. Gouin, J. Kovensky // *Synlett.* – 2009. – № 9. – P. 1409-1412.
6. Roper S. Fused Triazoles via Tandem Reactions of Activated *Cinchona* Alkaloids with Azide Ion. Second *Cinchona* Rearrangement Exemplified / S. Roper, M. H. Franz, R. Warchow, H. M. R. Hoffmann // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5, № 16. – P. 2773-2776.
7. Beryozkina T. Microwave-Enhanced Synthesis of New (-)-Steganacin and (-)-Steganone Aza Analogues / T. Beryozkina, P. Appukkuttan, N. Mont, E. Van der Eycken // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, № 3. – P. 487-490.
8. Chen J. Selectivity in an Encapsulated Cycloaddition Reaction / J. Chen, J. Rebek // *Org. Lett.* – 2002. – Vol. 4, № 3. – P. 327-329.
9. Bourne Y. Freeze-frame inhibitor captures acetylcholinesterase in a unique conformation / Y. Bourne, H. C. Kolb, Z. Radić et al. // *PNAS.* – 2004. – Vol. 101, № 6. – P. 1449-1454.
10. Zhang H. Molecularly Imprinted Nanoreactors for Regioselective Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction / H. Zhang, T. Piacham, M. Drew et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 4178-4179.
11. Kwok S. W. Transition-Metal-Free Catalytic Synthesis of 1,5-Diaryl-1,2,3-triazoles / S. W. Kwok, J. R. Fotsing, R. J. Fraser et al. // *Org. Lett.* – 2010. – Vol. 12, № 19. – P. 4217-4219.
12. Coats S. J. Trimethylsilyl-Directed 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions in the Solid-Phase Synthesis of 1,2,3-Triazoles / S. J. Coats, J. S. Link, D. Gauthier, D. J. Hlasta // *Org. Lett.* – 2005. – Vol. 7, № 8. – P. 1469-1472.
13. Krasicski A., Direct Synthesis of 1,5-Disubstituted-4-magnesio-1,2,3-triazoles Revisited / A. Krasicski, V. V. Fokin, K. B. Sharpless // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6, № 8. – P. 1237-1240.
14. Zhou Y. Direct Synthesis of 1,4-Disubstituted-5-alumino-1,2,3-triazoles: Copper-Catalyzed Cycloaddition of Organic Azides and Mixed Aluminum Acetylides / Y. Zhou, T. Lecourt, L. Micouin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49, № 14. – P. 2607-2610.
15. Zhang X. A triazole-templated ring-closing metathesis for constructing novel fused and bridged triazoles / X. Zhang, R. P. Hsung, H. Li // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 2420-2422.
16. Pradere U. Preparation of ribavirin analogues by copper- and ruthenium-catalyzed azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition / U. Pradere, V. Roy, T. R. McBrayer et al. // *Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64. – P. 9044-9051.
17. Wuest F. Synthesis and cyclooxygenase inhibition of various (aryl-1,2,3-triazole-1-yl)-methanesulfonylphenyl derivatives / F. Wuest, X. Tang, T. Kniess et al. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 17, № 3. – P. 1146-1151.
18. Zhang L. Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides / L. Zhang, X. Chen, P. Xue et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 15998-15999.
19. Chittaboina S. One-pot synthesis of triazole-linked glycoconjugates / S. Chittaboina, F. Xie, Q. Wang // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – Vol. 46, № 13. – P. 2331-2336.
20. Sharpless W.D. Just Click It: Undergraduate Procedures for the Copper(I)-Catalyzed Formation of 1,2,3-Triazoles from Azides and Terminal Acetylenes / W. D. Sharpless, P. Wu, T. V. Hansen, J. G. Lindberg // *J. Chem. Educ.* – 2005. – Vol. 82, № 12. – P. 1833-1836.
21. Kacprzak K. Efficient One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Benzyl and Alkyl Halides / K. Kacprzak // *Synlett.* – 2005. – № 6. – P. 943-946.
22. Molander G. A. Synthesis of Functionalized Organotrifluoroborates via the 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azides / G. A. Molander, J. Ham // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, № 13. – P. 2767-2770.
23. Odlo K. One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from terminal acetylenes and in situ generated azides / K. Odlo, E. A. H. ydahl, T. V. Hansen // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48. – P. 2097-2099.
24. Smith N. M. One-Pot, Three-Component Copper-Catalyzed 'Click' Triazole Synthesis Utilising the Inexpensive, Shelf-Stable Diazotransfer Reagent Imidazole-1-sulfonyl Azide Hydrochloride / N. M. Smith, M. J. Greaves, R. Jewell et al // *Synlett.* – 2009. – № 9. – P. 1391-1394.
25. Lee C.-T. Copper-in-Charcoal-Catalyzed, Tandem One-Pot Diazo Transfer-Click Reactions / C.-T. Lee, S. Huang, B. H. Lipshutz // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. 351. – P. 3139-3142.
26. Beckmann H. S. G. One-Pot Procedure for Diazo Transfer and Azide-Alkyne Cycloaddition: Triazole Linkages from Amines / H. S. G. Beckmann, V. Wittmann // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 9, № 1. – P. 1-4.
27. Barral K. Efficient Conversion of Aromatic Amines into Azides: A One-Pot Synthesis of Triazole Linkages / K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9, № 9. – P. 1809-1811.
28. Chandrasekhar S. Three-component coupling of alkynes, Baylis-Hillman adducts and sodium azide: a new synthesis of substituted triazoles / S. Chandrasekhar, D. Basu, Ch. Rambabu // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 3059-3063.

29. Sreedhar B. Cu(I)-catalyzed one-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles via nucleophilic displacement and 1,3-dipolar cycloaddition / B. Sreedhar, P. S. Reddy, N. S. Kumar // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. – P. 3055-3058.
30. Lee I. Y. C. One-Pot Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Michael Reaction / I. Y. C. Lee, O. J. Yu, H.-J. Lim, H. W. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 29, № 4. – P. 723, 724.
31. Luvino D. Sequential Seyferth–Gilbert / CuAAC Reactions: Application to the One-Pot Synthesis of Triazoles from Aldehydes / D. Luvino, C. Amalric, M. Smietana, J.-J. Vasseur // *Synlett.* – 2007. – № 19. – P. 3037-3041.
32. Akritopoulou-Zanze I. A versatile synthesis of fused triazolo derivatives by sequential Ugi / alkyne–azide cycloaddition reactions / I. Akritopoulou-Zanze, V. Gracias, S. W. Djuric // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. – P. 8439-8441.
33. Vachhani D. D. Diversely Substituted Triazolo[1,5-*a*][1,4]benzodiazepinones: A Post-Ugi Copper-Catalyzed Tandem Azide–Alkyne Cycloaddition/Ullmann C–N Coupling Approach / D. D. Vachhani, A. Kumar, S.G. Modha, S. K. Sharma et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – № 7. – P. 1223-1227.
34. Ackermann L. Copper-Catalyzed “Click” Reaction / Direct Arylation Sequence: Modular Syntheses of 1,2,3-Triazoles / L. Ackermann, H. K. Potukuchi, D. Landsberg, R. Vicente // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10, № 14. – P. 3081-3084.
35. Yan Z.-Y. General synthesis of (1-substituted-1H-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)-dialkylamines via a copper(I)-catalyzed three-component reaction in water / Z.-Y. Yan, Y.-B. Zhao, M.-J. Fan et al. // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61. – P. 9331-9337.
36. Pirali T. One-Pot Synthesis of Macrocycles by a Tandem Three-Component Reaction and Intramolecular [3+2] Cycloaddition / T.G. Pirali, C. Tron, J. Zhu // *Org. Lett.* – 2006. – Vol. 8, № 18. – P. 4145-4148.
37. Meldal M. Cu-Catalyzed Azide#Alkyne Cycloaddition / M. Meldal, C.W. Tornøe // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, № 8. – P. 2952-3015.
38. Hassan S. Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition / S. Hassan, T.J.J. Mueller // *Adv. Synth. Catal.* – 2015. – Vol. 357, № 4. – P. 617-666.

Поступило до редакції 21.12.2017 р.

**Н. В. Глиняна¹, Г. Ф. Раєнко¹, М. І. Короткіх², А. Г. Каулі³,
А. В. Кисельов¹, В. Ш. Сабєров², М. О. Деревенець²,
А. Б. Рябицький⁴, О. В. Вільямс³, Р. А. Джонс³, О. П. Швайка¹**

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, м. Київ

²Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ

³Техаський університет в Остині, Техас, США

⁴ТОВ I.F. Lab, Україна, м. Київ

УДК 547.79

СИНТЕЗ СТЕРИЧНО ЕКРАНОВАНИХ СТАБІЛЬНИХ КАРБЕНІВ РЯДУ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

1. Вступ

Останнім часом стерично екрановані N-гетероциклічні карбени набувають все більшого значення для створення ефективних каталізаторів реакцій C-C сполучення (реакції Сузукі, Хека, Соногашири та ін.), амінування галоаренів за Бухвальдом-Хартвігом, гідродегалогенування галоаренів та ін. [1-9]. Відносно маловивченими, як індивідуальні сполуки, залишаються похідні 1,2,4-триазол-5-іліденів. Після першої роботи Ендерса, де синтезовано стерично відкритий 1,3,4-трифеніл-1,2,4-триазол-5-іліден [10], в роботах [11-16] описані більш екрановані 1-(1-адамантил)- і 1 *трет*-бутил-3,4-діарил-1,2,4-триазол-5-ілідени, але в 3 і 4 положеннях вводилися звичайні арильні замісники. В роботі [17] отримані споріднені сполуки зі стерично екранованими замісниками як в 1 (t-Bu, Ad), так і 4-положеннях циклу (меситил, dipr), їх комплекси з солями паладію і оцінена їх каталітична ефективність в реакції гідродегалогенування галоаренів. Остання виявилася досить високою (TON до 20000 після 24 год. реакції *n*-дихлоробензену з *трет*-бутоксидом калію в ізопропанолі при 80 °C) і зростає зі збільшенням стеричного екранування атома металу.

Слід зазначити, що 1,2,4-триазол-5-іліден і біс-1,2,4-триазол-5-іліден відносяться до високостабільних карбенів [18], особливо кон'юговані біскарбени [19, 20], які характеризуються підвищеною термічною стабільністю і стійкістю в умовах зовнішніх факторів середовища (вологи, діоксиду карбону, кисню). Так, вони мало змінюються навіть після кількох діб зберігання при кімнатній температурі на повітрі.

Навіть стерично відкритий карбен Ендерса виявився корисним для каталізу реакції бензоїнової конденсації [22, 23], а в складі комплексів – для каталізу реакції метатезису олефінів [24] та інших реакцій [1].

Але введення в такі системи стерично екрануючих груп має не тільки додатково збільшити стабільність зазначених карбенів, але і дозволити одержувати на їх основі ефективні металокомплексні