

Abnormal N-Heterosiklik Karbenler

Emine Özge KARACA^{1*}, Nevin GÜRBÜZ^{1,2,3}, İsmail ÖZDEMİR^{1,2,3}

^{1*}Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

²İlaç Uygulama ve Araştırma Merkezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

³Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

*(emine.ozcan@inonu.edu.tr)

(Received: 16 January 2025, Accepted: 21 January 2025)

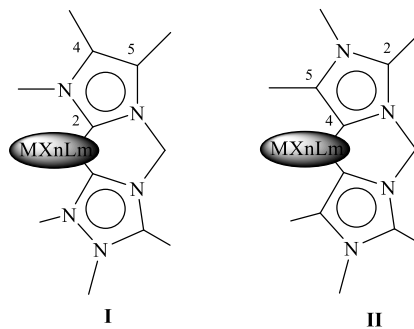
(2nd International Conference on Modern and Advanced Research ICMAR 2025, January 15-16, 2025)

ATIF/REFERENCE: Karaca, E. Ö., Gürbüz, N. & Özdemir, İ. (2025). Abnormal N-Heterosiklik Karbenler. *International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches*, 9(1), 93-121.

Özet – Metal NHC kompleksleri 70 yılı aşkın süredir bilinmesine rağmen katalizör olarak sadece son 35 yıldır kullanılmaktadırlar.

N-heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin yapısı fosfin analogları ile karşılaştırıldığında daha basittir ve daha kararlı olmalarının yanısıra çoğu durumda 100-1000 kez daha etkili oldukları gösterilmiştir.

10 yılı aşkın süredir NHC'lerin metal atomuna aynı yerden bağlandığı düşünülmekteydi. Ancak bazı örnekler farklı bağlanma davranışı sergilediklerini de göstermiştir. C4/C5 bağlı farklı imidazolidinleri tanımlarken yanlış yol 'wrong way', normal olmayan 'abnormal', sıra dışı 'unusual', ya da klasik olmayan 'nonclassical' gibi ifadeler kullanılabilir. Burada önemli olan neden abnormal bağlanmanın meydana geldiği ve NHC komplekslerinin katalitik aktivitesine ne gibi etkilerinin olduğunun anlaşılmasıdır.



Anahtar Kelimeler – Abnormal NHC, Sentezi, Uygulama Alanları, Özellikleri, Metal Abnormal NHC Kompleksleri.

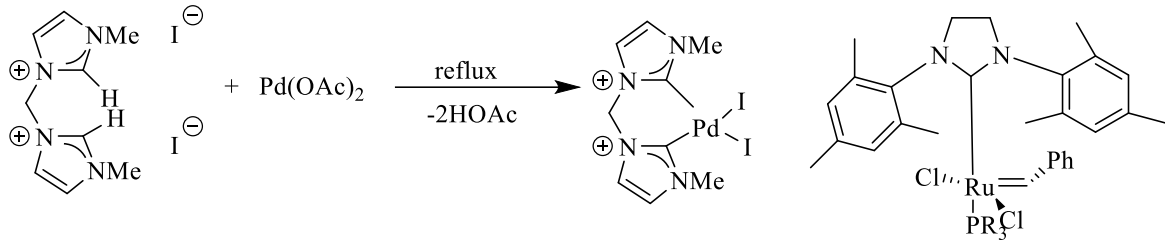
I. GİRİŞ

N-heterosiklik karbenler (NHC) organometalik kimya ve homojen katalizde büyük bir öneme sahiptir [1]. Çoğu bakımdan tersiyer fosfinler gibi davrandığı düşünülse de, NHC'ler daha güçlü σ -donör özellikleri sergilemektedirler. Fosfor analogları yerine NHC'lerin kullanımı çeşitli avantajlar kazandırmıştır. Bunlar kuvvetli bağlanmayı (bozunma reaksiyonlarını, ligand ayrılması), daha fazla termal kararlılık ve bazikliği

artırıcı durumları kapsar. Ayrıca, NHC-metal kompleksleri yüksek verimlerle in situ olarak da elde edilebilirler.

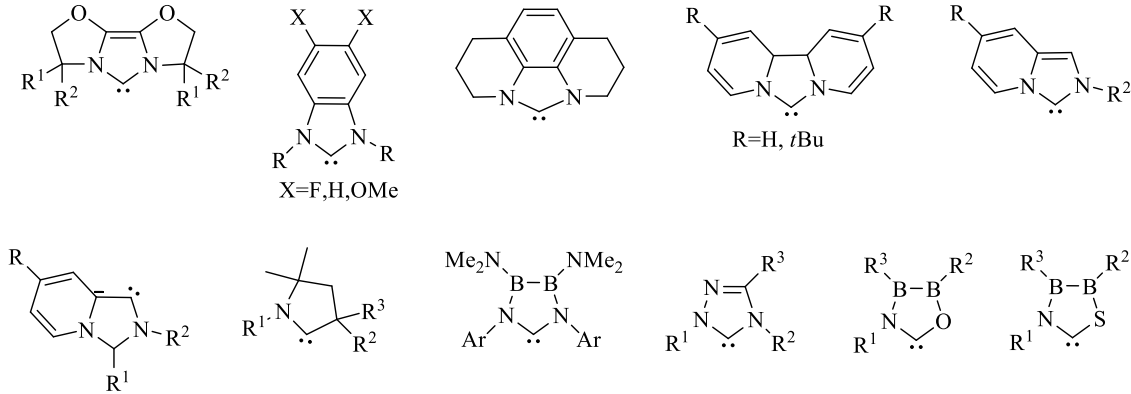
Metal-NHC kimyasının gelişiminin ilk yıllarında çok sayıda paladyum ve rutenyum kompleksleri izole edilmiş ve homojen katalizde çalışılmıştır. Bu ve benzeri metal komplekslerinin imidazolyum tuzunun direkt deprotonasyonundan ya da önceden oluşturulmuş NHC ligandına eklenmesi ile elde edilebildiği görülmüştür.

NHC grubu içeren rutenyum katalizörünün alken metatez reaksiyonlarında aktif olduğu bulunduğundan sonra sistemi optimize etmek için bunun üzerine çalışmalar artırılmıştır[4]. Trisikloheksilfosfinin SIme ile sübstitüsyonun halka-kapanma metatezi (RCM), ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP), üzerinde 102'den 103'e kadar iyileştirici etkisi olduğu bulunmuştur. Reaksiyonun E:Z seçiciliği kinetik kontrol (fosfin sistemlerinde) ve termodinamik kontrol ile değişmektedir.



Şekil 1. Heck ve alken metatez reaksiyonları için palladyum(II)NHC katalizör öncülü LHS, ve rutenyum(II) katalizör öncülü, RHS'ın sentezi

Yapılan sentezler ve fosfin yerine karben ligandı kullanıldığında katalitik aktivitedeki gelişmeler bütün NHC'lerin metal merkezine aynı yolla bağlandığını göstermiştir. Serbest karbenler her zaman şekil 2'de gösterildiği gibi C2 üzerinde singlet elektron çifti bulunduran yapı ile izole edilmiştir ve komşu azot atomları varlığında C2-merkezli serbest karben kararlı olur ve M-C2karben bağı oluşur.

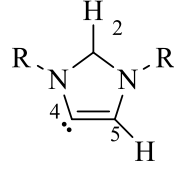


Şekil 2. Bazı 5-üyel NHC'ler

Çok çeşitli NHC yapıları basit sentetik organik kimyasal yöntemler kullanılarak geliştirilmiştir. Elektronik ve sterik özelliklerin her ikisinde karbon geribağını değiştirerek ya da halkadaki bağlı fonksiyonel grupları değiştirerek kontrol edilebilir. Bu yolla, katalizör spesifik çözülebilirlik, elektron-donör özellikleri özelleştirilebilir.

Homojen katalizlerde metal-N-heterosiklik karbenlerin (NHC) kullanımının artmasıyla azolyum tuzunun in situ deprotonasyonu yapılan çok çeşitli sistemler geliştirilmiştir.

Bazı durumlarda, metal karben kompleksini oluşturmak için standart metodun kullanımı aslında abnormal bağlı karbenlerin oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Ligand C4 ya da C5 karbonu ile geri bağ yapar ve bunun sonucu olarak C2 karbonuna H göçü gerçekleşir, III ile gösterilen abnormal karben oluşumu [2].



Abnormal bağlanma sergileyen komplekslerin sayısı şu anda azdır ancak abnormallik ya da C4 veya C5 bağlı komplekslerin alanı ve sayısı artmaktadır. Katalitik sistemlerde in situ karben oluşumu ayrıntılı biçimde incelenmemektedir. Bu yüzden abnormal karbenlerin farkında olduğumuzdan daha çok sayıda oldukları tahmin edilmektedir.

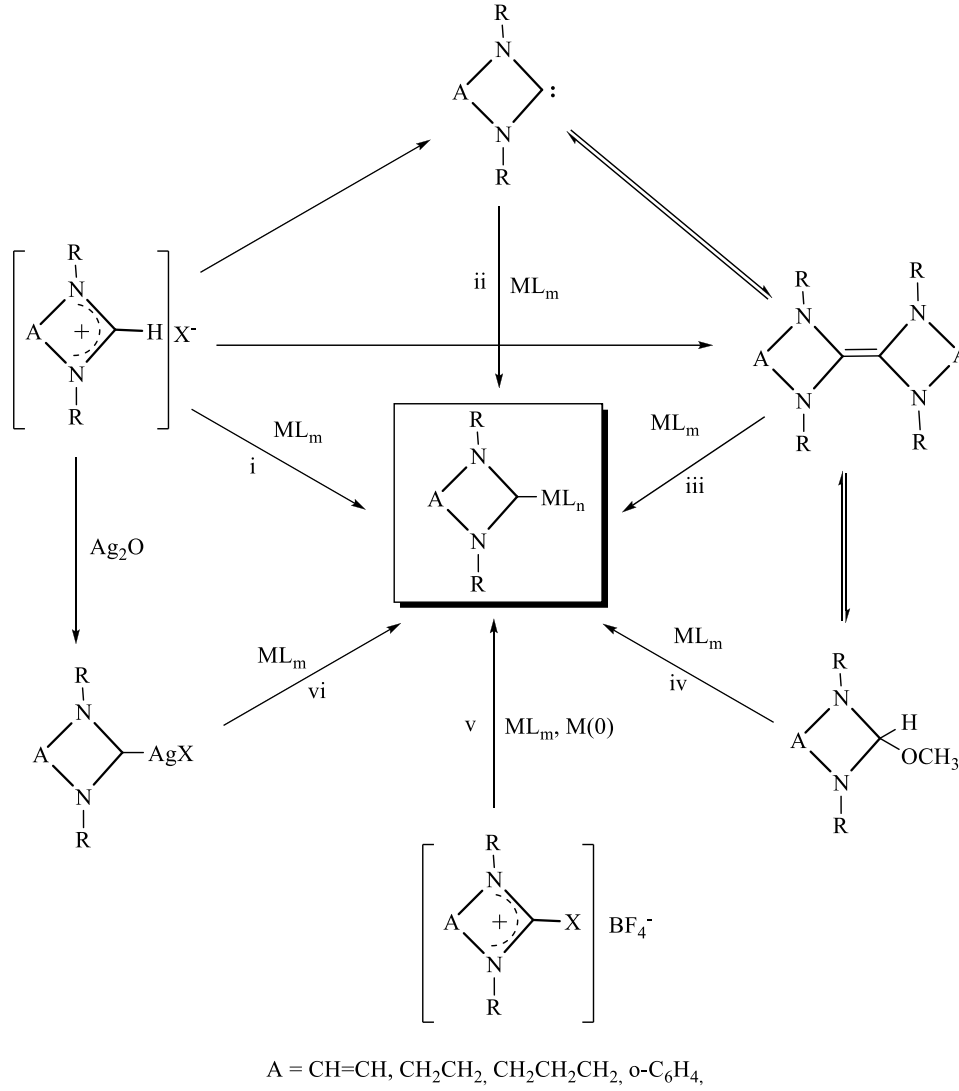
II. METAL NHC KİMYASINA GENEL BAKIŞ

2.1. NHC metal komplekslerinin sentez yöntemleri

Günümüzde çoğu ligand öncülünün sentezi bilinmekte ve bunların çoğu ticari olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte NHC-metal kompleksinin deprotonasyonu daha ilgi çekicidir ve beklenmeyen sonuçlar verebilir.

NHC komplekslerinin oluşumu için çeşitli metotlar vardır. Bunların çoğu azolyum tuzlarından çıkılarak yapılan sentezlerdir. Bu bakımdan en kullanışlı olan yöntemler;

- 1- Azolyum tuzlarının deprotonasyonu (i)
- 2- Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu (ii)
- 3- Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması (iii)
- 4- Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu (iv)
- 5- imidazolyum katyonunun C2-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı (v)
- 6- Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon (vi).



Şema 1. Metal-NHC metal komplekslerinin sentez yöntemleri

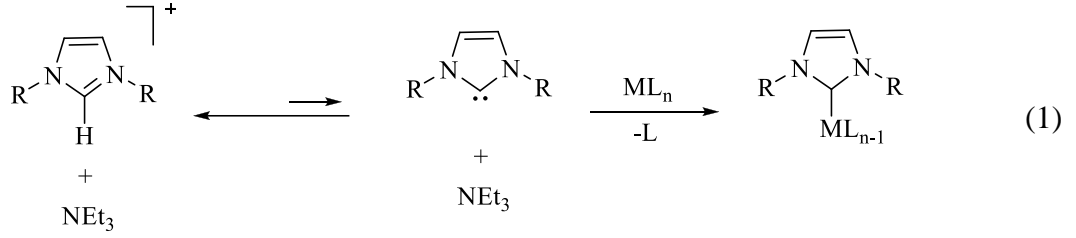
2.1.1. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

İstenilen NHC'yi azolyum tuzunun deprotonasyonundan sentezlemenin avantajı karbenin izole edilmesinin gerekmemesidir. Bu durum metal kompleksi hazırlanmasını kolaylaştırır. Literatürde deprotonasyon prosesine dayanan iki tür in situ azolyum deprotonasyon tepkimesi bulunmaktadır: (i) dışarıdan bazın eklenmesi ve (ii) bazik ligantlar içeren metal komplekslerinin kullanımı.

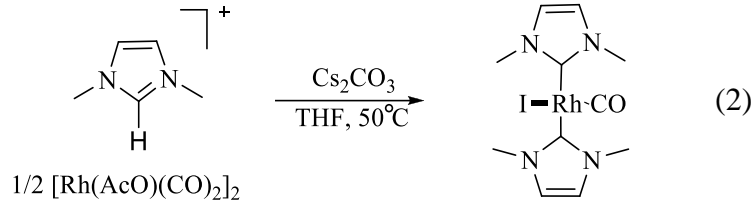
2.1.1.1 Dışarıdan bir bazla deprotonasyon

İstenilen NHC kompleksini elde etmek için azolyum tuzlarının deprotonasyonunda kullanılan çeşitli güçlü bazların önce metal öncülüne katılması gerekmektedir. Nükleofilikte ve baziklikte meydana gelen değişiklikler sonucu çeşitli reaksiyon ürünleri sentezlenebilir. Bu bakımdan, NaH, LiⁿBu, Li¹Bu, LiO¹Bu veya KO¹Bu, NaOEt, ve KN(SiMe₃)₂ gibi bazlar yaygın olarak kullanılır. İstenmeyen reaksiyonları önlemek için mutlaka kuru çözgen kullanılması ve deprotonasyon prosesi boyunca düşük sıcaklık sağlanmalıdır. Bu metod basit monokarben komplekslerinin hazırlanması için kullanışlı olmakla beraber kelat bis- ve hatta bir tris-karben nin hazırlanmasında da kullanılabilir.

Azolyum tuzlarından başlanarak NHC-metal kompleksi hazırlanırken NEt₃, NaOAc, ve Cs₂CO₃ gibi zayıf bazlar kullanıldığında da iyi sonuçlar elde edilmiştir (1).

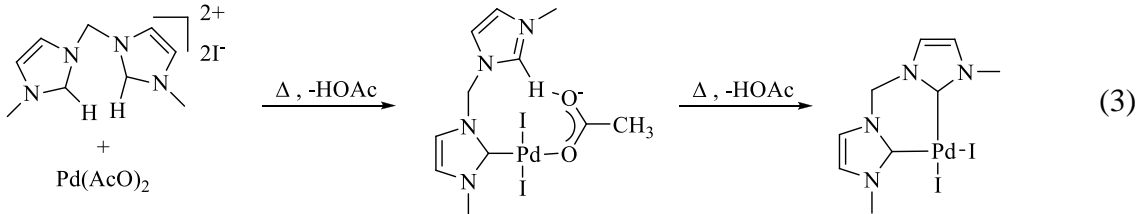


Bir seri Vaska-tipi NHC-Rh(I) kompleksi, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})_2$, CsCO_3 varlığında karşılık gelen imidazolium tuzu ve $[\text{Rh}(\text{AcO})(\text{CO})_2]_2$ 'nin reaksiyonu Haynes ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [L] (2).



2.1.1.2 Bazik ligantlı metal kompleksleriyle deprotonasyon

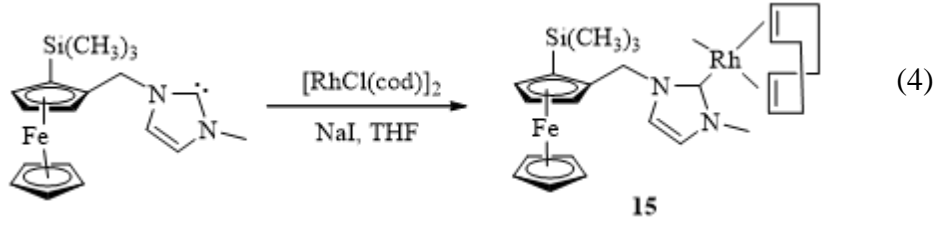
NHC öncüllerinin *in situ* deprotonasyonu metal kompleksi üzerindeki bazik ligantlar tarafından gerçekleştirilebilir. Ticari olarak uygun ya da kolay hazırlanabilen asetat, alkoksit, hidrür, ya da asetilasetonat ligantlı metal kompleksleri sıklıkla kullanılır. Wanzlick ve Öfele sırasıyla $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ and $[\text{CrH}(\text{CO})_5]^-$ 'den başlayarak bu metotla ilk imidazoliden kompleksini sentezlemişlerdir. 25 yıldan daha fazla süre sonra metal(II) diasetat kullanımı imidazoliliden, triazoliliden, ve benzimidazolilidenin Pd ve Ni komplekslerini hazırlamada bir metot haline gelmiştir ve bu yolla monodentat bidentat, ve tridentat NHC kompleksleri elde edilmiştir. Örneğin Pd(II) bis-NHC kompleksleri bu yöntemle hazırlanmıştır (3).



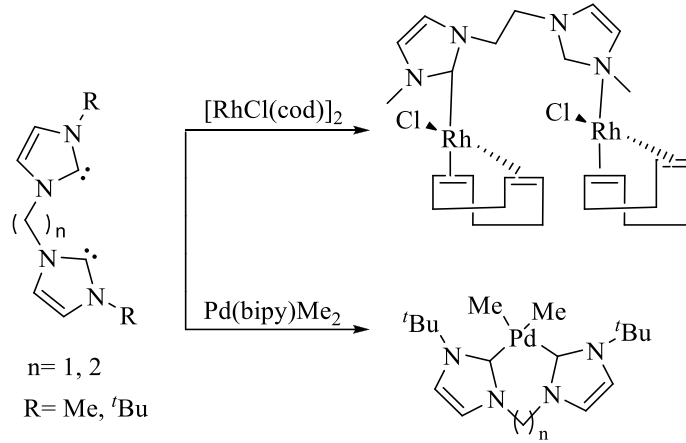
2.1.2. Serbest Karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu

İlk serbest kararlı NHC'nin Arduengo tarafından hazırlanmasıyla, bu bileşiklerin ligant olarak kullanılabilen kadar kararsız olduğu düşüncesi kırılmış oldu. Başlangıçta serbest NHC'nin kararlılığının temelde sterik etkiden kaynaklandığı düşünülse de şimdi elektronik etkilerin daha önemli rol oynadığı kabul edilir. İzole NHC'lerin kullanılmasında ki avantaj, uygun kompleks öncülleri üzerinde ki labil ligantlarla doğrudan yer değiştirebiliyor olmalarıdır.

Serbest NHC'nin hazırlanmasında kullanılan en uygun metot bir azolyum tuzunun NaH ya da KOBut ile deprotonasyonudur. *N,N'*-metilen köprülü bisimidazolium tuzları kullanıldığında, toluen içerisinde potasyumheksametildisilazür kullanarak serbest dikarben hazırlamak mümkündür. İmidazol-2-iliden ve triazol-2-iliden çok çeşitli metal kompleksleriyle etkileşerek, tetrahidrofuran, karbonil, fosfin ve piridin gibi ligantlarla yer değişimini sağlarlar. Serbest NHC'lerin halojenür, karbon monoksit ya da asetonitril gibi köprülü ligantlı dimerik komplekslerle tepkimeleri dimetalik yapının ayrılmasıyla sonuçlanır. Asimetrik kataliz için kirale karbenlerin hazırlanması bu metotla mümkündür (4).



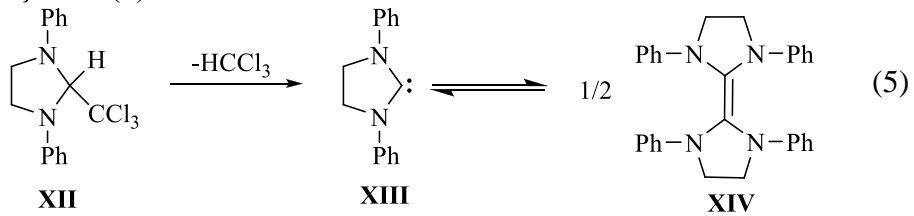
Hermann ve ekibi karşılık gelen serbest bis-karbenle $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 'nin tepkimesinden bis-NHC-Rh komplekslerini hazırlamıştır. Aynı tip ligant $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Me}_2$ ve $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ [52] ile etkileşerek karşılık gelen Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini verir (şema 2).



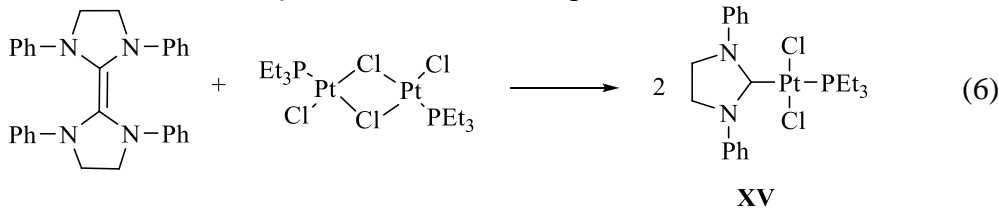
Şema 2. Bis-NHC komplekslerinin hazırlanması

2.1.3. Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması

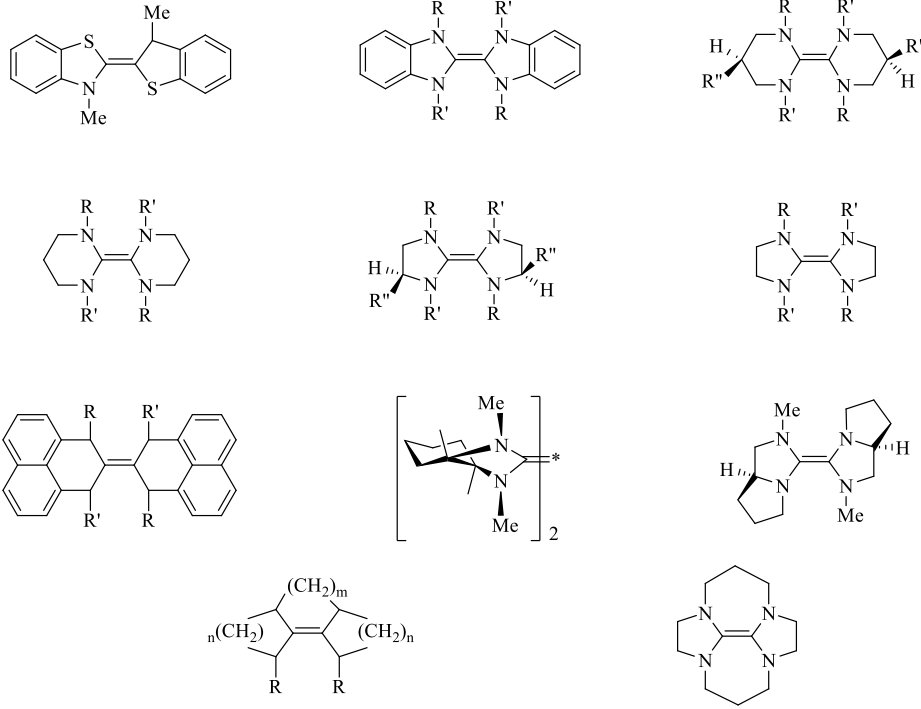
Serbest NHC sentezleme çabaları boyunca Wanzlick ve ekibi, XII'den kloroformun termal eliminasyonu ile 1,3-difenilimidazolidin-2-iliden XIII hazırlamaya çalıştılar ama elektronca zengin dimerik olefinler XIV elde etmişlerdir (5).



Bu denge elektronca zengin olefinlerden NHC komplekslerinin oluşumunun temelidir. Kullanılan metotlardan biri kararlı olmayan NHC'lerin dimerizasyonudur. İlerleyen çalışmalarla birlikte Lappert ve ekibi [55], yeni geçiş metal karbenlerinin sentezinde elektronca zengin olefinleri (enetetraminler), NHC öncülü olarak kullanmışlardır. İlk karben kompleksi, XV, bu metotla hazırlanmıştır (6).



Elektronca zengin olefin türlerine örnekler Şekil 3'de verilmiştir.

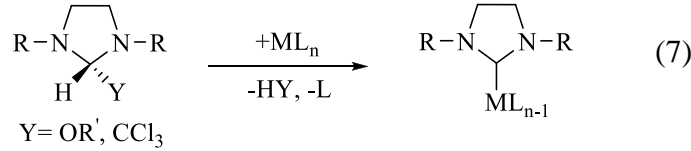


R, R', R'' = Me, Et, Ph, n-Bu, (CH₂)₂OCH₃

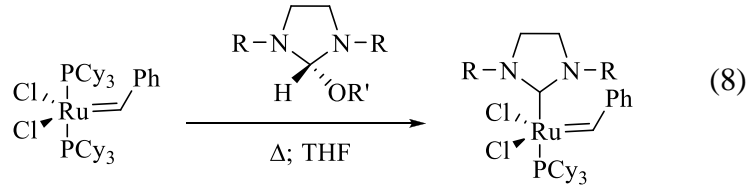
Şekil 3. Elektronca zengin olefin dimerleri ve çeşitleri

2.1.4. Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu

Bozunma ve serbest NHC'leri inert atmosfer koşulları altında elde edilme zorluğundan dolayı, yeni serbest karbenlerin izolasyonu her zaman kolay değildir. Bu bağlamda, serbest NHC'lerin korunmuş şekillerinin kullanımı NHC komplekslerinin hazırlanmasında kullanışlı alternatifler ortaya çıkarır. Alkoksit ya da triklorometil grupları içeren *N*-heterosiklik halkalar, NHC öncülü olarak düşünülebilir ve kolayca alkolü ya da kloroformu elimine ederek karben özelliği göstererek metale koordine olurlar (7).

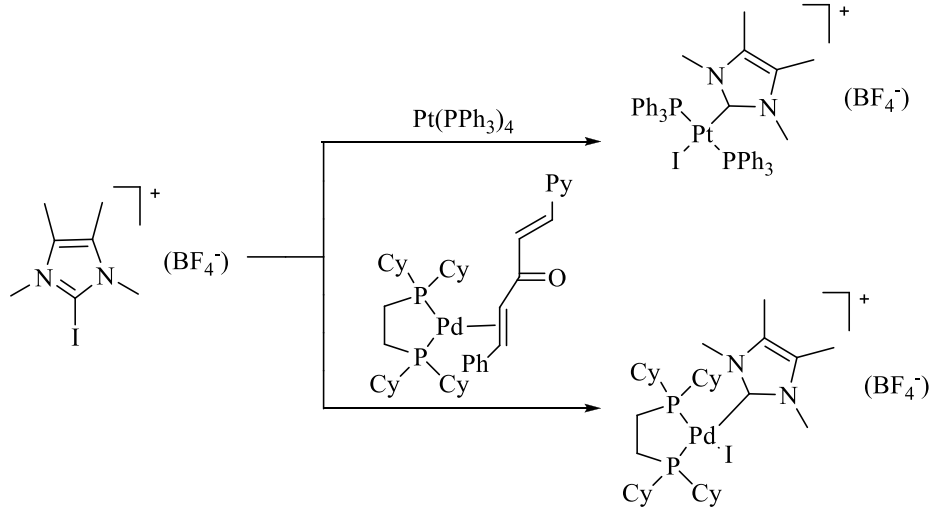


Grubbs ve ekibi NHC-alkol eklenme ürünlerinden fosfin ligandının değiştirilmesiyle bir seri imidazolidin-2-iliden kompleksleri, elde etmişlerdir (8).



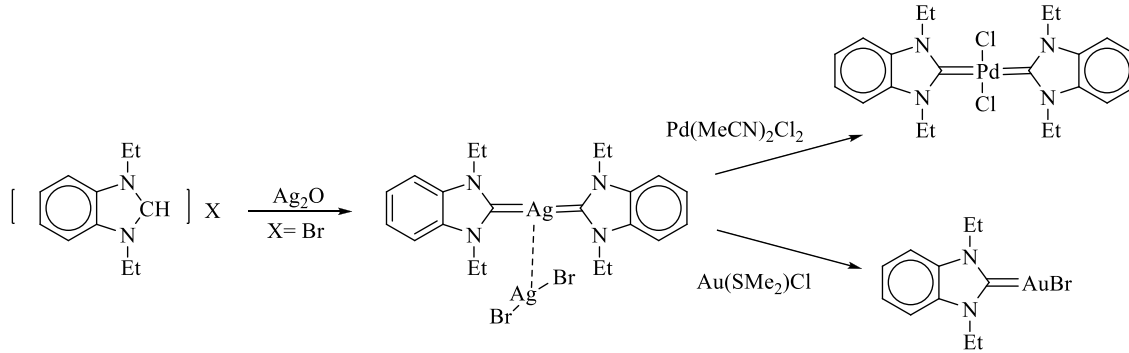
2.1.5. İmidazolyum kationunun C2-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı

İmidazolyum kationlarının C2-X bağına düşük değerlikli metallere oksidatif katılımı M-NHC komplekslerini vermektedir. Azolyum tuzlarında C-Cl bağlarına oksidatif katılımı ile oluşturulan karben kompleksleri 1974'den beri bilinmektedir. Burada, 2-kloro-metiltiazolyum tuzu karben öncülü olarak kullanılmıştır.


 Şema 3. C₂-X bağına Pd(0)'ın katılımı

2.1.6. Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon

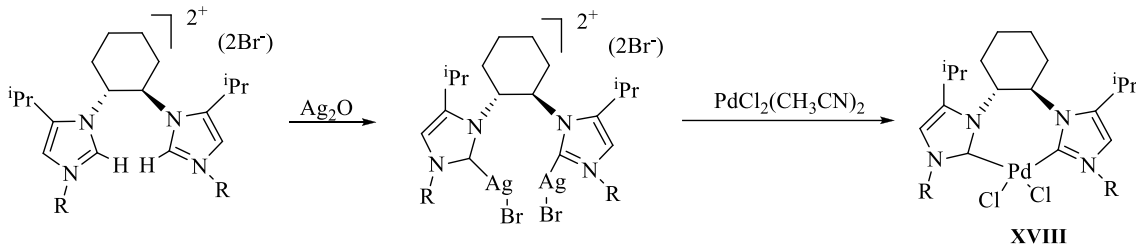
1998'de, Wang ve Lin Ag-NHC bağına labilliğinin Ag-NHC komplekslerini karben transfer ajanı olarak kullanılabileceğini gösterdiler. Çalışmalarında, iki benzimidazoliliden Ag(I) kompleksinin karben kaynağı olarak kullanarak PdCl₂(MeCN)₂ ve AuCl(SMe₂) ile Pd ve Au NHC kompleksleri elde etmişlerdir (şema 4).



Şema 4. Ag-NHC kompleksleri ile transmetalasyon

Karben transfer ajanı olarak Ag-NHC reaktiflerinin kullanılması, inert atmosfer ve komplike çalışma zorluklarının üstesinden gelinmesinde kolaylıklar sağlar. Çoğu durumda transmetalasyon tepkimeleri aerobik koşullar altında gerçekleştirilebilir ve bu proses Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, ve Ru gibi metal çeşitleriyle başarıyla uygulanabilir.

Transmetalasyonda en yaygın kullanılan metal Pd'dur. PdCl₂(cod), PdBr₂(cod), PdBr(CH₃)(cod), PdCl(CH₃)(cod), PdCl₂, [Pd(allyl)Cl]₂, PdCl₂(CH₃CN)₂, ve PdCl₂(PhCN)₂ gibi Pd kompleksleri öncül olarak kullanılmıştır. Örneğin bisimidazolyum tuzu PdCl₂(CH₃CN)₂ ile etkileşir ve kiral Pd kompleksi XVIII oluşur.

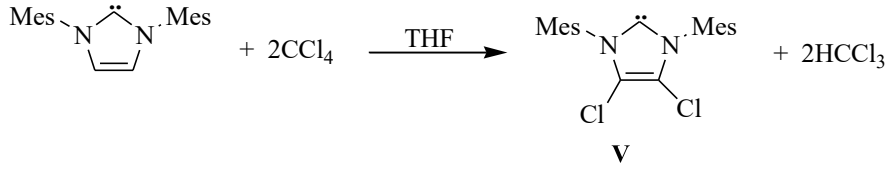


Şema 5. Transmetalasyon ile kiral Pd-NHC komplekslerinin hazırlanması yer almaktadır. Gönderim veya

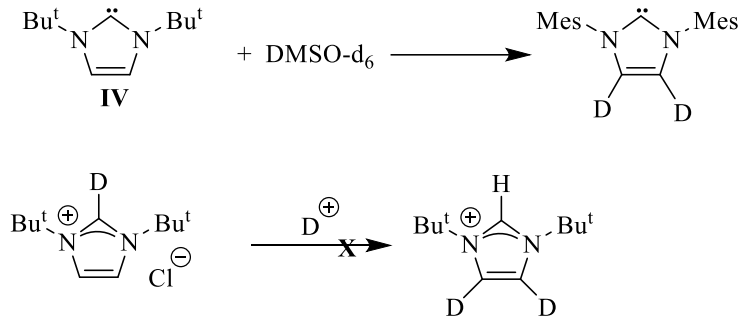
2.2. NHC'de C4-C5 konumlarında CH gruplarının genel reaktivitesi

NHC metalasyonunun gözlenmesinden önce, imidazol-2-ilidenin C4 ve C5 CH gruplarının asidik olduğu bilinmekteydi. Bu C4 ve C5 hidrojen atomlarının her ikisinin de halojen ya da döteryum atomlarıyla

yerdeğiştirilmesiyle kanıtlanmıştır. Örneğin, karben 1,3-dimesitilimidazol-2-iliden karbon tetraklorür ile THF varlığında oda sıcaklığında 20 dakikada 1,3-dimesitil-4,5-dikloroimidazol-2-iliden V ve kloroform verir [6]. Klorlanmış NHC, öncülünden çok daha karardır, havada katı halde iki gün değişmeden kalabilir.

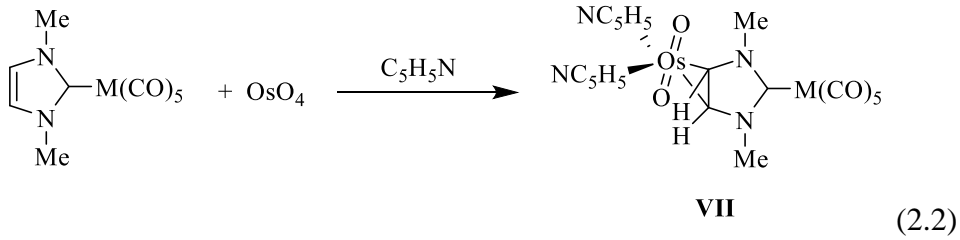


N,N'-di-*tert*-butylimidazol-2-iliden'deki halka protonları DMSO-*d*₆, D₂O, ya da CD₃OD içerisinde hızlıca döteryum-hidrojen değişimine uğrar [7]. Mekanizmanın yukarıda ki klornasyondan farklı olduğu tahmin edilmektedir. Karbenyum tuzu (VI) nin reaksiyon koşulları altında döteryumlanamaması karbende hızlı H:D değişimine yol açar, şema 6.



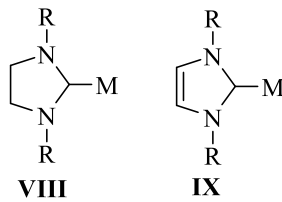
Şema 6. NHC'lerin C4 ve C5 konumlarının döterasyonu

NHC halkası osmiyum ile tepkime vermektedir [8]. Piridin varlığında osmiyum tetraoksit ile birlikte eter çözeltisinin komplekse [M(CO)₅(C{NMeCH₂})₂] (M =Cr, Mo, W) etkimesi ile %80 verimlerde, havada kararlı, kahverengi kristalli, bimetalik kompleks (VII) elde edilmiştir, Eq. (2.2). Oksi fonksiyonizasyonu metal-karben bağına önemli ölçüde etkimemiştir.



III. ABNORMAL BAĞLI NHC KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISI

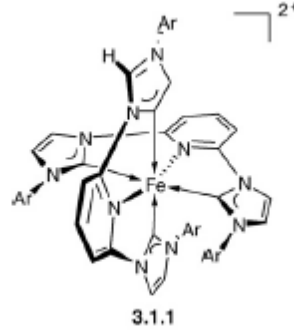
VIII ya da IX içeren bileşikler için Scifinder araştırmasına göre karakterize edilmiş 1700 civarı bileşik bulunmaktadır. Bunlardan çok az sayıda abnormal NHC-metal kompleksi yapısal olarak karakterize edilmiştir. Aşağıda bilinen bütün abnormal *N*-heterosiklik karben kompleksleri, onların yapı ve sentezi listelenmiştir.



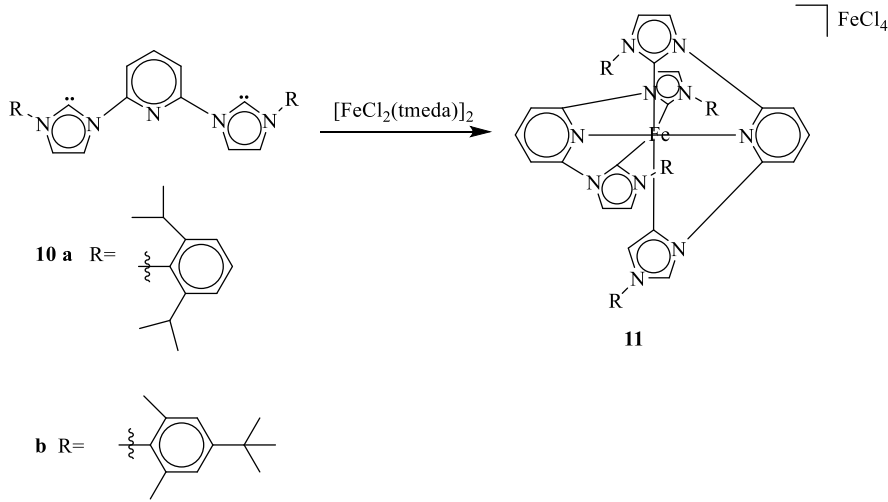
3.1. Demir

Bileşik (3.1.1b), (2,6-bis(3-(4-*t*-bütil-2,6-dimetilfenil)imidazol-2-iliden-1-yl)piridin) ligandıyla [FeCl₂(tmeda)]₂ (tmeda=tetramethylethylenediamine) ile 2,6-piridildikarbenin (C–N–C) THF içerisinde etkileştirilmesiyle elde edilir, şekil 3 [9].

Paramanyetik $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ iyonu NMR spektrumundaki rezonansların genişlemesine yol açar ve BPh_4^- ile anyon değişimi yorumlanabilir spektrum gerektirmektedir. Bileşik (3.1.1b) X-ray difraksiyonu ile analiz edilmiştir. (3.1.1a) içinde benzer yapıda olduğu düşünülmektedir ancak tam olarak karakterize edilememiştir.



Fe(II) yumuşak katyondur ve kompleks (imidazolyum tuzu yerine) serbest NHC ligandından oluşur. Ek olarak C4 bağlanmasının ürünün sterik gerginliğini hafiflettiği düşünülmektedir.

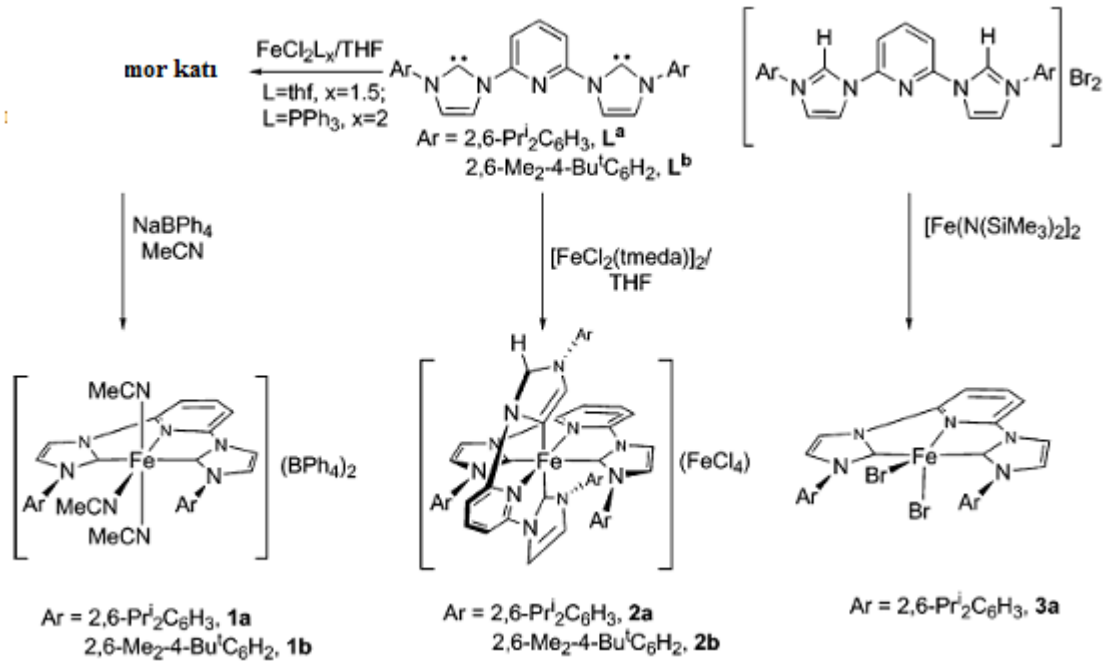


Yukarıdaki şemada görülen dikarben ligandı Fe(II) kompleksi ile etkileştirilmiştir. Elde edilen 11b kompleksinin X-ray analizleri kısaç ligantlardan birinin C2/C4 bağlanma modellerinin karışımı olduğunu, diğerinin ise iki C2 karben karbonundan bağlandığını göstermiştir.

$\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{THF}$ ya da $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ La ya da Lb ile THF içerisinde -78°C 'deki etkileştirildiğinde mor renkli çözelti oluşumu gözlenmiştir. Bu çözeltinin oda sıcaklığına ısıtılması sonucu havada kararsız mor kristalli katı elde olmuştur. Bu katı MeCN içerisinde BPh_4^- ile anyon değiştirdiğine turuncu renkli 1a ve 1b bileşikler elde edilmiştir.

(C-N-C) FeX_2 kompleksleri ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) hazırlamak için demir(II) başlangıç maddesiyle ligant etkileştirilmiştir. La ya da Lb'nin $[\text{FeCl}_2(\text{tmeda})_2]$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -tetrametiletilendiamin) ile düşük sıcaklıkta THF içerisindeki reaksiyonu sonucu kırmızı-mor renkli 2a ve 2b kompleksleri oluşmuştur. Burada iki kısaç ligant farklı bağlanma modelleriyle kompleks üzerine koordine olmuşlardır.

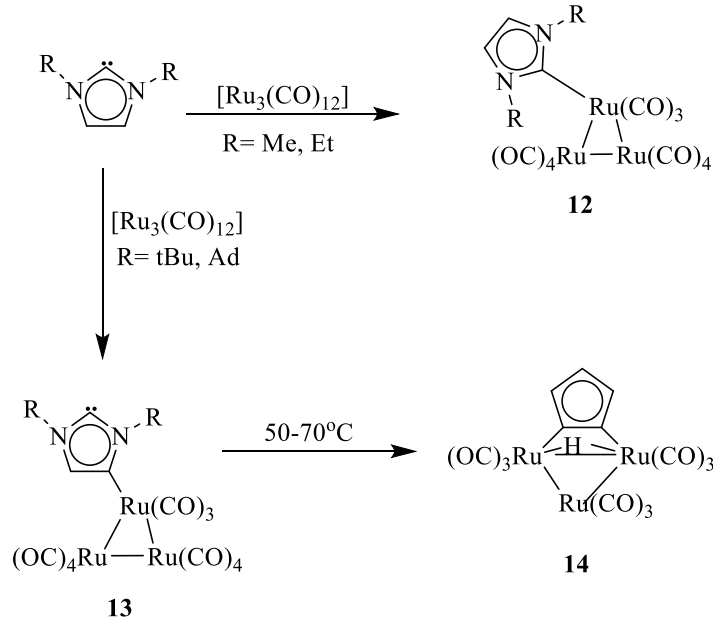
Demir(II)'nin beş koordineli olduğu (C-N-C) FeBr_2 (3a) $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ve 2,6-bis(arilimidazolyum)piridin dibromürün (aril=2,6- $\text{Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3$) THF içerisinde direkt metalasyonundan yüksek verimlerle elde edilmiştir.



3.2. Rutenyum

Rutenyum NHC kompleksleri, önemli reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılan iyi bilinen katalizörlerdir. Bu ilgiye rağmen, ancak 2007 yılında abnormal bağlı NHC kompleksi karakterize edilebilmiştir.

Azota bağlı hacimli sübtitüentler karben oluşumunu zorlar. Küçük metil grupları içeren imidazolidinler kullanıldığında trinükleer C2-bağlı imidazolidin kompleksi 12 elde edilmiştir. C4 bağlı karben kompleksi 13 üzerinde, C-H bağ aktivasyonu meydana geldiğinde trimetalik kompleks 14 oluşmaktadır.

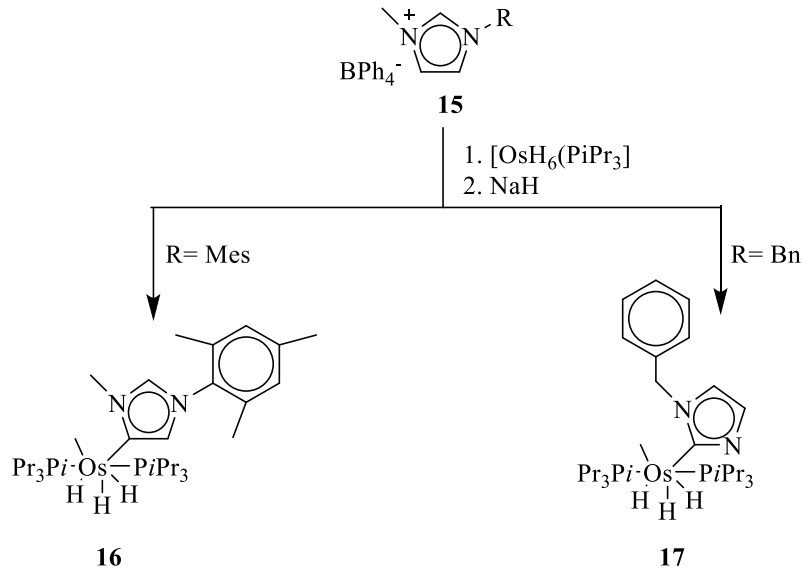


3.3. Osmiyum

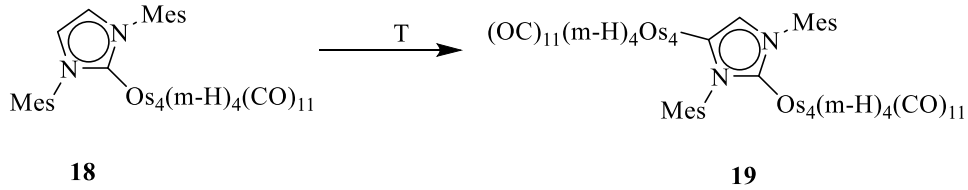
Bilinen az sayıda osmiyum NHC kompleksi vardır. $[(\eta^6\text{-p-simen})\text{OsCl}(\text{CHPh})(\text{NHC})]\text{OTf}$ (NHC=1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazolidin) ve IMes=1,3bis(2,4,6-trimetilfenil) imidazolidin) kompleksleri olefinlerin CM, RCM ve ROMP reaksiyonları için başlatıcı kompleksler olarak kullanılmışlardır[12].

Yakın zamanlarda Esteruelos ve ekibi osmiyum hidrür öncülü $[\text{OsH}_6(\text{PiPr}_3)_2]$ ile imidazolyum tuzunun metalasyonu üzerine çalışmışlardır [21]. Polarize olmayan $[\text{BPh}_4]^-$ anyonlu 15 bileşiği $[\text{OsH}_6(\text{PiPr}_3)_2]$ ile

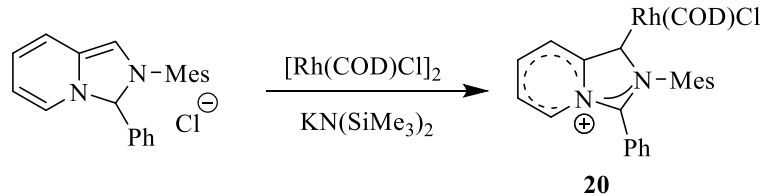
etkileştirildiğinde R grubunda sterik engelli mesitil grubu varken C4 bağlı abnormal karben, daha küçük hacimli benzil gibi bir grup bağlıysen ise C2 bağlı normal Os karben elde edilmiştir.



Aşağıda verilen şema’da normal bağlı IMes ligandı içeren Os bileşiği 18 görülmektedir. Bu bileşiğin 200°C’de ısıtılmasıyla abnormal karben kompleksi 19 elde edilmiştir.

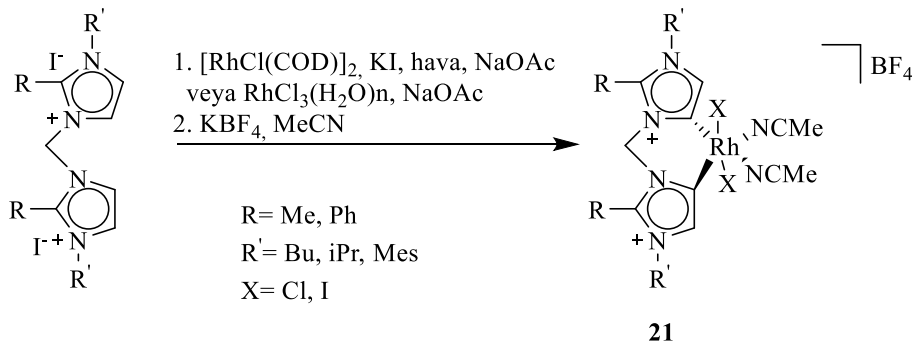


3.4. Rodyum

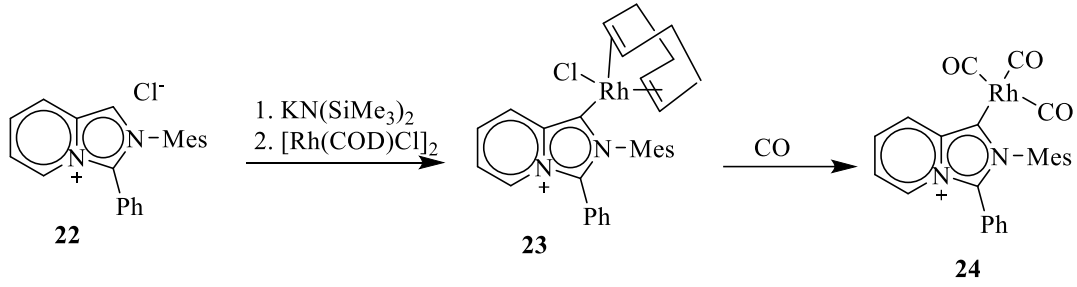


N-alkil fonksiyonel grup mesitil yerine izopropil olduğunda Rh(I) analoglarından (20) bileşiği gümüş kerbeden transmetalasyon yoluyla oluşamamaktadır. NHC tuzunun deprotonasyonu ya da gümüş karben kompleksinin transmetalasyonu yöntemlerinin ikisiyle de C2 bağlı analoglar (20) oluşturulabildiğinden bu sonuç beklenen bir sonuç değildir.

C-H bağ aktivasyonu yöntemiyle rodyum (III) dikarben kompleksi 21 hazırlanmıştır. [Rh(cod)Cl]2 kullanılarak hava ve potasyum iyodürün yanında asetat varlığında metalasyon gerçekleştirilmiştir. Asetat burada deprotonasyon ajanı olarak davranmamaktadır.



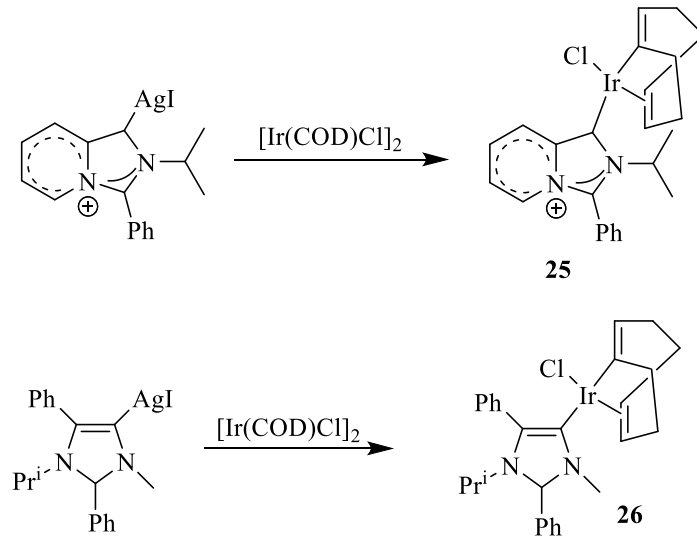
Lasseletta ve ekibi C4 bağlı karben ligandı içeren NHC rodyum(I) komplekslerini sentezlemiştir. Bazı içeren metal öncülü in situ olarak $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ile $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 'nin etkileştirilmesiyle elde edilmiştir.



3.5. İridyum

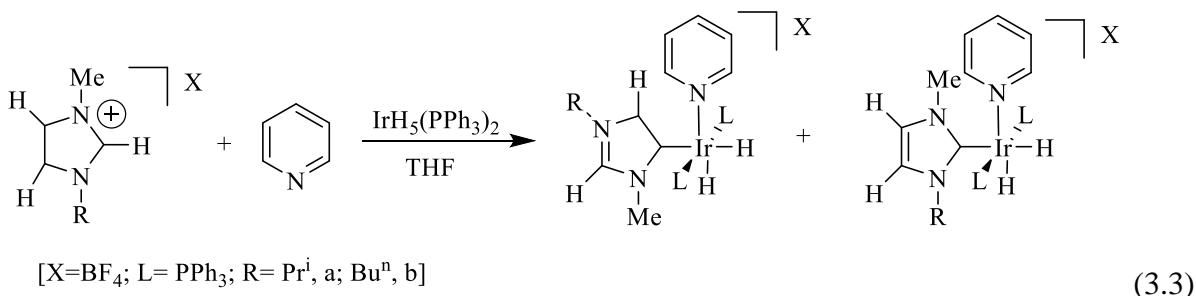
Crabtree ve ekibinin abnormal iridyum NHC komplekslerinin oluşumu için gerekli şartların anlaşılması için çok sayıda çalışmaları olmuştur. Homojen katalitik dönüşümlerde özellikle aktif metal oluşu ve C-C ve C-H alken aktivasyon kimyasında bir çok örneği olması nedeniyle iridyum komplekslerine olan ilgi büyüktür. Bu alandaki çalışma metalin çok pahalı olması nedeniyle sınırlıdır.

Gümüş-NHC kompleksleri diklorometan içerisinde $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD = sikloocta-1,5-dien) ile etkileştirildiğinde abnormal bağlı karbenler (25) ve (26) elde edilmiştir, şema 7[14]. Yapılar ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, ve bileşik (26) tek kristal X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir.

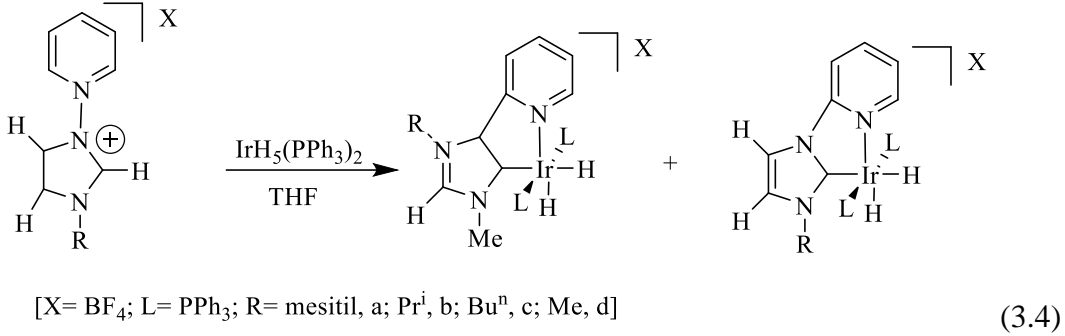


Şema 7. Transmetalasyonla abnormal bağlı iridyum NHC komplekslerinin oluşumu

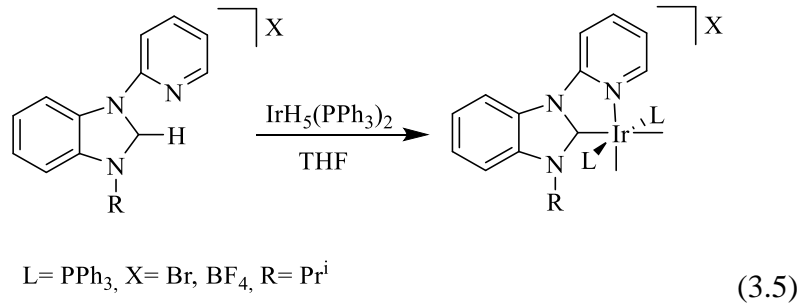
Verilen bu sentezlerde C5 bağında kelat olasılığı olup olmadığını saptamak için abnormal NHC'nin monodentat olduğu analoglar üzerine çalışıldı [11]. İmidazolyum tuzları (3.6.6a ve b) aynı koşullar altında piridin ve $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ ile etkileştirildi iyi verimlerle (3.6.7a ve b) bileşikleri elde edildi, eşitlik (3.3). Üç imidazol karbon atomu iridyum ile bağlandığında C5-bağlı NHC kompleksleri az sterik engelli olurlar. Buna rağmen (3.6.7) bileşiği, (3.6.4) bileşiğinden daha kararlıdır. Abnormal bağlanmanın gerçekleşmesi için kelat gerekli değildir.



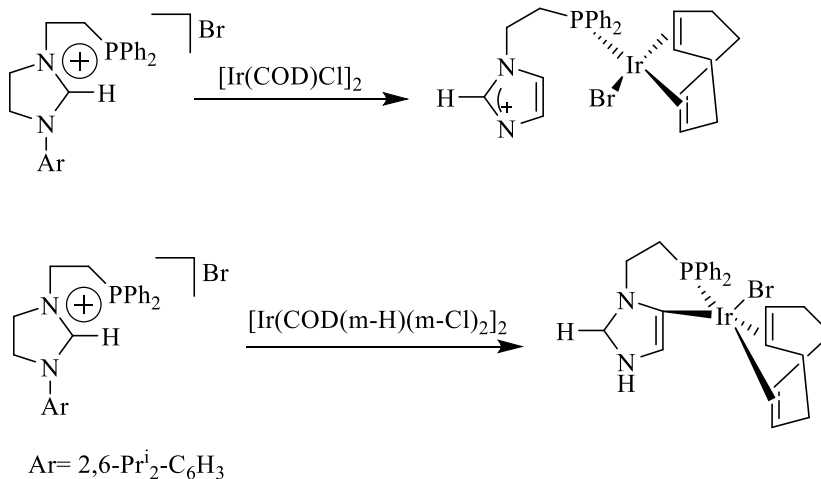
Farklı imidazolyum tuzları (3.6.9) metilen-bağlı analogları (3.6.3) gibi $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ ile etkileşirler[15]. Özdeş reaksiyon koşulları altında oluşan ürünler abnormal NHC kompleksleridir (3.6.10). Hacimli (3.6.9a) nın reaksiyonu aslında yavaştır ve (3.6.10a)'ya tam dönüşümle sonuçlanmaz, eşitlik (3.4). Kristallendirmenin ardından, renkli (3.6.10b-d) bileşikler saptandı, katıların erime noktaları yüksektir ($>200^\circ\text{C}$). Özellikle $\text{R}=\text{Me}$ olduğunda, metilen bağlı analoglarda gözlenen (3.6.11d) bileşiği gözlenmemektedir, sadece abnormal NHC gözlenir.



Eğer C4 ve C5 karbonları kapatılarak abnormal bağlanma engellenirse normalde abnormal bağlı komplekslerin oluştuğu koşullarda C2 bağlı kompleksler oluşmaktadır. $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ 'in benzimidazolyum tuzu (3.6.12) ile aynı koşullar altında gerçekleştirilen tepkimesinde (THF içerisinde 2 saat refluks) (3.6.10) bileşiği oluşmaktadır buda C2-bağlı (3.6.13) kompleksinin oluşumuna yol açar (Eq.(3.5)). (3.6.13) kompleksi üzerine yapılan X-ray saçılma kristalografik çalışmaları bu kompleksin normal bağlandığını açıkça göstermektedir:

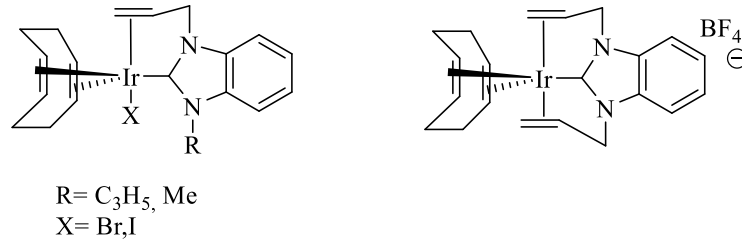


Azot üzerinde fosfin taşıyan kompleksleri daha zor hazırlanır [16]. $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 'nin fosfin ligandlı NHC'ler ile *in situ* tepkimesi (3.6.14)'ü verir, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ile tepkimesi iridyumun fosfin fonksiyonize imidazolyum kompleksini verir (3.6.15), Şema 8.

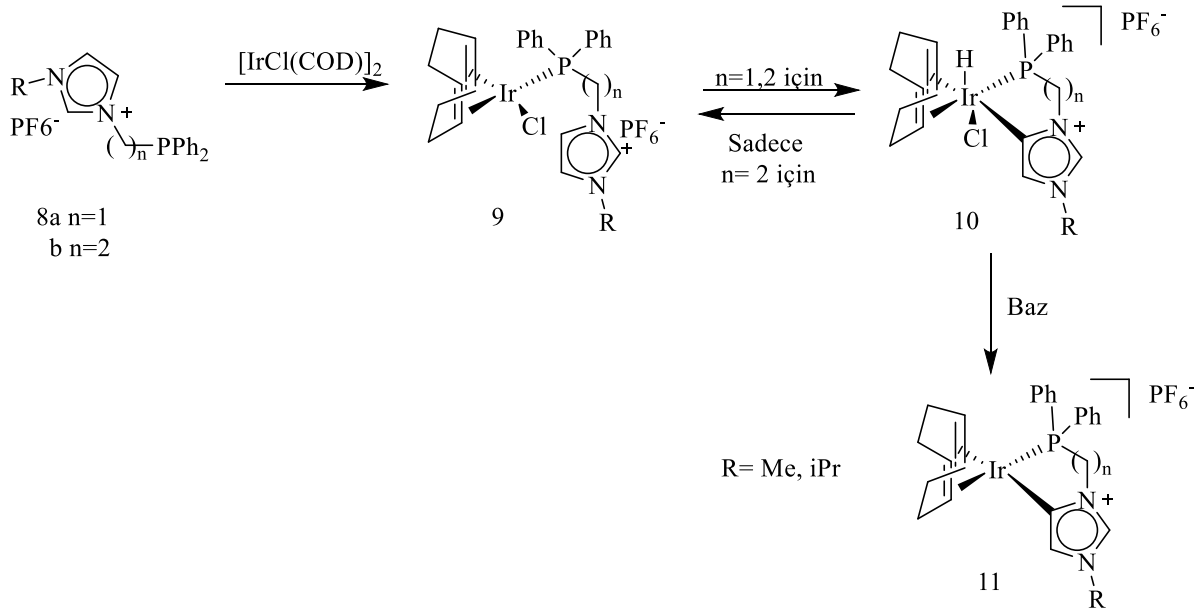


Şema 8. Azot üzerinde fosfin taşıyan NHC Ir komplekslerinin oluşumu

İlginç bir şekilde, ketonların katalitik hidrojen transfer reaksiyonları için, Ir'nin benzimidazolyum NHC kompleksinin mükemmel katalizörler olduğu görülmüştür, Şekil 4 [17]. Burada sadece C2-bağlı karben kompleksinin olduğu gözlenmiştir.

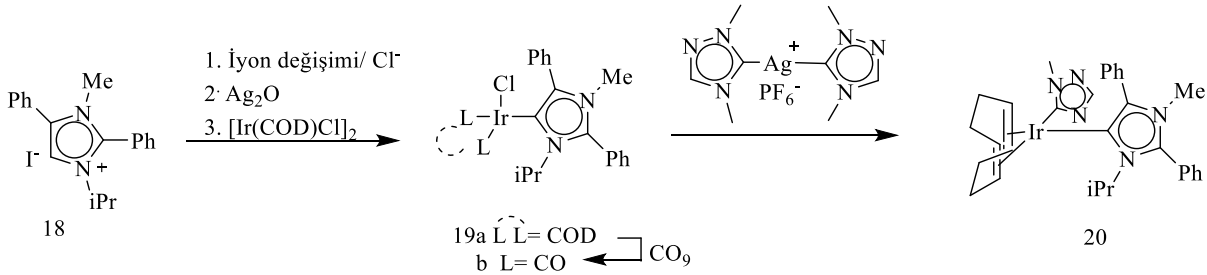


Şekil 4. Benzimidazolyum iridyum hidrür kompleksleri

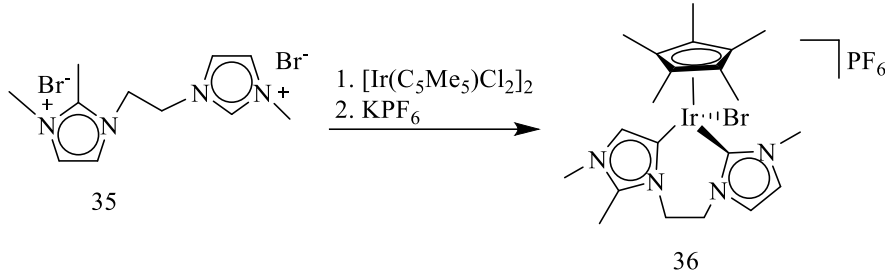


C4-bağlı karben metal kompleksleri karşılık gelen gümüş komplekslerinden transmetalasyonda sentezlenebilmektedir. Öncü NHC kompleksi gümüş oksit (Ag₂O) ve imidazolyum tuzundan sentezlenmektedir [28]. Seçici metalasyon gerçekleştirebilmek için C2 ve C5 pozisyonlarının ikisinde korunması gerekmektedir. Örneğin disübstitüye imidazolyum 18 tuzu Ag₂O varlığında deprotonasyona uğrar [20]. Oluşan gümüş kompleksinin [Ir(cod)Cl]₂ ile transmetalasyonu sonucu Ir⁺ kompleksi 19a oluşur ve ligant değişimiyle (cod yerine CO) kompleks 19b elde edilir (şema 7).

19b transmetalasyon için kullanışlı bir metal öncülüdür. Ag-triazoliden varlığında normal/abnormal biskarben 20 kompleksi oluşur [30]. Kompleks 20'nin çoklu diastereoizomeri vardır.

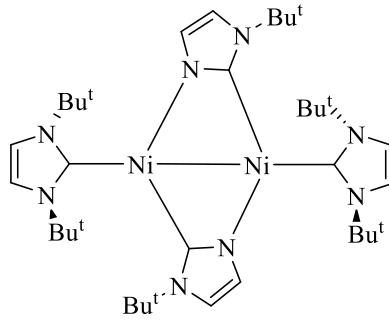


Abnormal/normal dikarben karışımı ligant öncülü 35 kullanılarak Ir kompleksi sentezlenmiştir [33]. NaOAc varlığında kelat 36'nın oluşumu gerçekleşmiştir.



3.6. Nikel

$[\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2]$ 'nin 1,3-bis*tert*-butylimidazol-2-iliden ile THF içerisinde 2-hafta üzerindeki reaksiyonunda koyu mavi kristalli bileşik oluşmuştur (3.7.1), Şekil 5 [18]. Yapı ^1H and ^{13}C NMR spektroskopisi ve X-ray kristalografisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

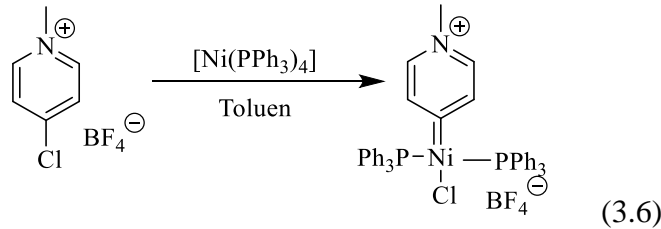


Şekil 5. Nikel kompleksi (3.7.1)'in 25 °C'de gün ışığında oluşumu

Bu sistemin çalışılmasıyla (3.7.1)'in NHC üzerindeki *tert*-bütil gruplarından birinin C-H bağ aktivasyonu ile oluştuğu ve bunu protonun siklooktadien (COD) ligandına göçü ve isobütenin eliminasyonu izler. Tepkime karanlıkta başarısız olur ve 1,5-COD'un 1,3-COD'a izomerize olması gerekir (tahminen tepkime gün ışığında gerçekleşmektedir).

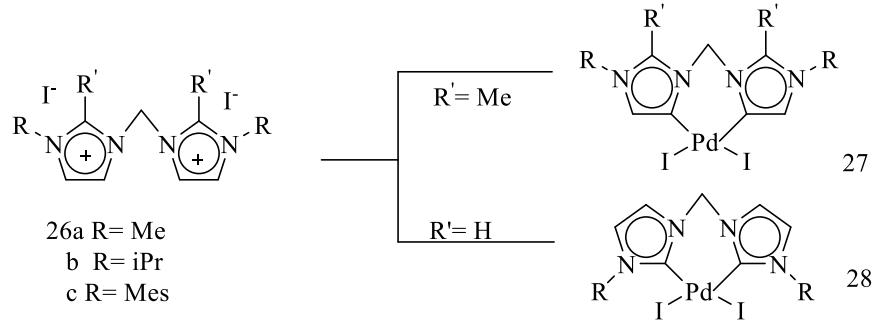
Bu reaksiyon NHC bileşiğinden *N*-alkil bağının ayrılmasından dolayı ilk örnektir.

Son yıllarda, Nikel(0)'a karbenik-tip bağlı bileşimler oluşturmak için *N*-heterosikliklerin yeni bir sınıfı geliştirilmiştir. $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 'ün metillenmiş kloropridin ya da kloroquinolinlerle oksidatif süstitüsüyonu, Eq. (3.6), $\text{Ni}(\text{II})$ 'nin *N*-metil-1,4 dihidropiridiniliden-tipi karben ürünü oluşumuyla sonuçlanır [19]. Eq. (3.6)'daki sonraki bileşik (3.7.2) uzak karben kompleksi olarak belirlenmiş ve teorik çalışmalar metalle güçlü bağlar –temelde elektrotatik nitelikte- oluşturduğunu göstermiştir:

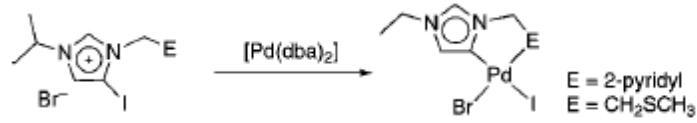


3.7. Paladyum

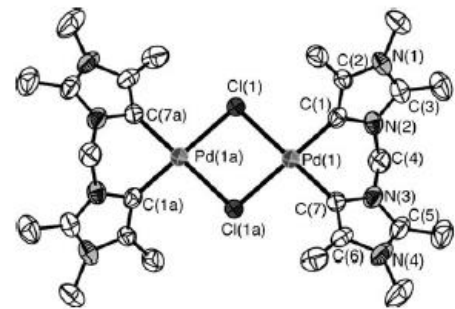
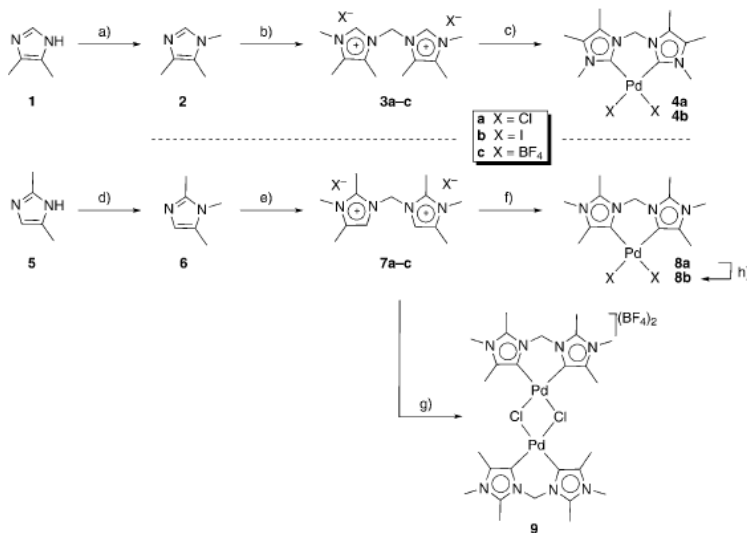
İki (*N,N'*-bis(2,4,6-trimetillfenil)imidazolyium klorür) ve 1 eşdeğer miktar palladyum (II)asetat, 80 °C'de 6 h dioksan içerisinde ısıtılır, tek palladyum-içeren ürün (3.8.2) elde edilir, Eq. (3.7) [20]:



1973'ün başlarında Stone ve ekibi, imidazolyum tuzunun düşük değerlikli metale oksidatif katılımıyla karben kompleksi sentezlenmiştir. Bu yöntem başarılı olmuştur çünkü metalasyon tümüyle ligandın CH asitliğine bağlıdır. Kelat ligant öncülü, regioseçici H-sübstitüsyonu ve iyodoimidazolün *N*-alkilasyonu ile hazırlanmıştır. Sıfır değerlikli Pd(dba)₂'ye oksidatif katılımı ile abnormal karben kompleksi sentezlenmiştir.

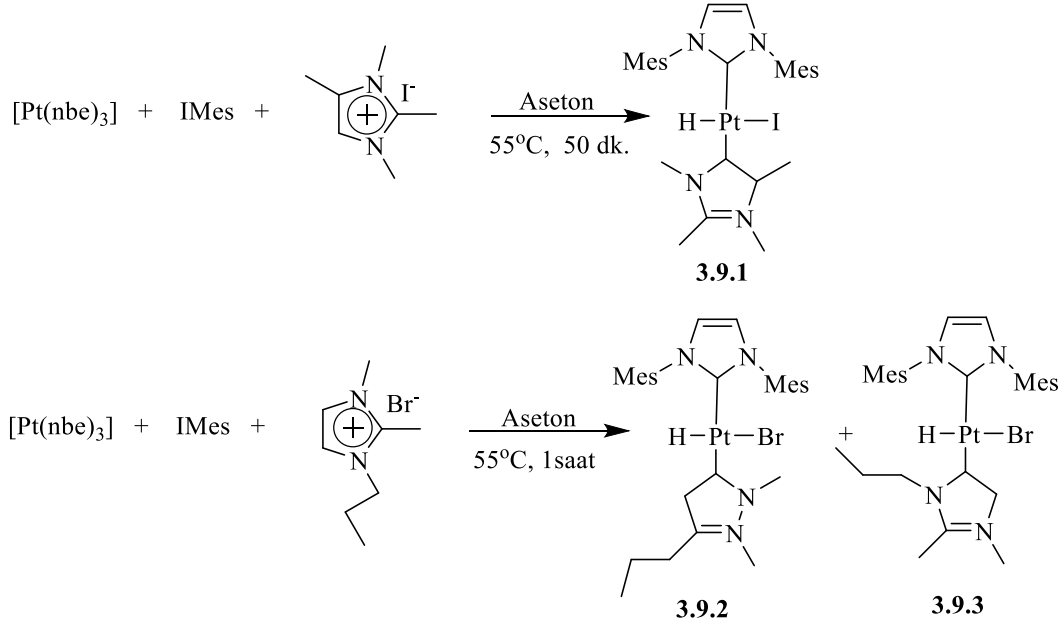


C4 bağlı dikarben kompleksi sentezlemek için 2,4-dimetilimidazol başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla sterik olarak az hacimli olan azot çekirdeği MeI kullanılarak korunmuştur. Açıl grubunun tepkime koşulları altında ayrılması 1,2,5- trimetilimidazol 6'nın iyi verimlerle elde edilmesini sağlamıştır. 1,2,5-trimetilimidazol'ün (6) CH₂Cl₂ ya da CH₂l₂ ile etkileştirilmesi sonucu diimidazolyum tuzu 7a ve 7b oluşur. AgBF₄ kullanılarak anyon değiştirilmesinin ardından halojenürsüz 7c oluşumu gerçekleşir. 7a'nın Pd(OAc)₂ ile DMSO içerisinde etkileştirilmesi abnormal dikarben kompleksi 8a'yı verir (şema 1). 8a'nın iyodür analogu olan 8b kompleksi ise 8b'ye MeCN çözeltisi içerisinde önce AgBF₄ sonra Bu₄NI eklenmesi ile elde edilir. Başka koşullar altında 7b'nin direkt paladyum kompleksi sentezlenememiştir. Yüksek sıcaklıklar, uzun tepkime süreleri, eklenen bazların hiçbiri sonuç vermemiştir. Bunun nedeninin 7'nin diimidazolyum C4-H bağının yeterince aktif olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aksine elektronca zengin öncül [Pd(OAc)₂Cl₂]²⁻ 7a ve Pd(OAc)₂'den sentezlenebilmektedir. İmidazolyum tuzu 7c'den KCl varlığında dimerik paladyum kompleksi 9 sentezlenebilmektedir.



3.8. Platin

(3.9.1-3.9.3) kompleksleri one-pot reaksiyonu ile hazırlanmıştır. [Pt(norbornen)₃], IMes (bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolin-2-iliden) ve istenen C2 korumalı NHC molar oranları 1:1:1.8 olacak şekilde birlikte karıştırılmıştır (Şema 9) [21].



Şema 9. (3.9.1-3.9.3) kompleksleri one-pot reaksiyonu ile hazırlanışı.

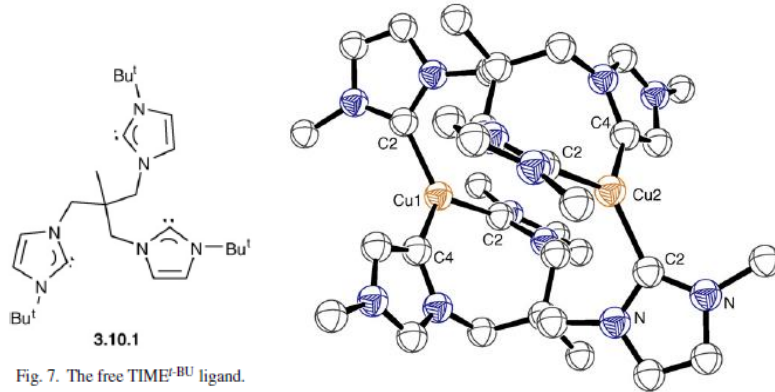
Analizlenen proton NMR spektrumu (3.9.2) ve (3.9.3) izomerlerinin 3:1 oranında oluştuğunu göstermektedir. Buna en çok sterik faktörlerin neden olduğu düşünülmektedir. Reaksiyonun $[Pt(IMes)(norboren)_2]$ kompleksinin oluşumu ile devam ettiği ve imidazolyum tuzunun C4/C5-H bağının oksidatif katılıma uğradığı önerilmiştir.

Abnormal platin kompleksleri C2 konumu süstitüentli Pt komplekslerinden yapılmıştır. C2 konumları alkil ya da aril grupları taşır. C2 konumu bloke edildiğinde bağlanma C4 konumundan gerçekleşir. Örneğin eşit miktarda IMes serbest karbeni ve C2 süstitüentli imidazolyum tuzu $[Pt(IMes)(norboren)_2]$ ile etkileştirildiğinde abnormal Pt hidrür kompleksi oluşur. Başlangıçta bazik IMes'in koordinasyonu ile metal merkezinin elektron yoğunluğu değişir ve C4 bağlanması oksidatif katılmayla gerçekleşir. IMes metale koordine olduğunda gerekli elektron yoğunluğu sağlandığı için diğer bileşik oksidatif olarak katılır. Asimetrik öncüller kullanıldığında aynı tepkimede C4 ve C5 bağlanma izomerlerinin karışımı elde edilir.

3.9. Bakır

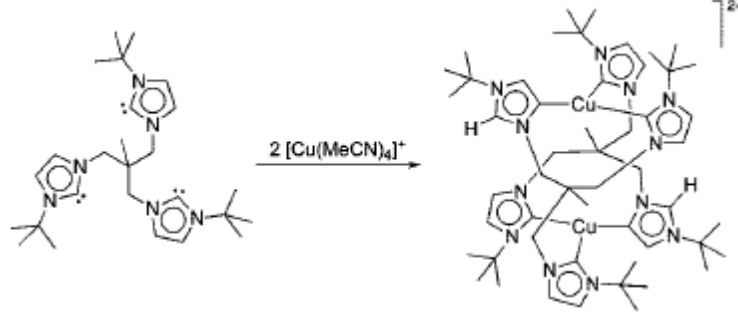
[1,1,1-tris(3-tert-bütimidazol-2-iliden)metil]etan (3.10.1) $[(CH_3CN)_4Cu][PF_6]$ ile asetonitril ile reaksiyonundan beyaz toz halindeki bakır kompleksi (3.10.2) elde edilmiştir (şekil7).

(3.10.2)'nin ORTEP yapısı incelendiğinde, Şekil'de neden NHC gruplarından birinin C4 yoluyla koordine olduğu açıkça anlaşılabilir. Eğer tert-bütül grubu C2 yoluyla koordine olsaydı diğer NHC halkalarının sınırına geçebilirdi. Tert-bütül grubu aynı zamanda $[(TIME^{t-Bu})Cu](PF_6)$ oluşumunu önlemektedir. Bütün NHC grupları C4 yoluyla bağlansaydı bakır merkezi etrafında kelat ligandlar sığdırmak zor olurdu.



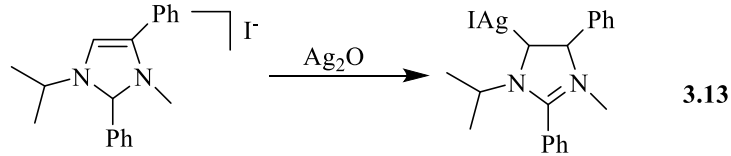
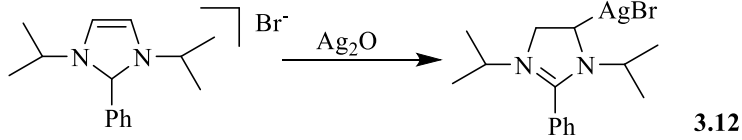
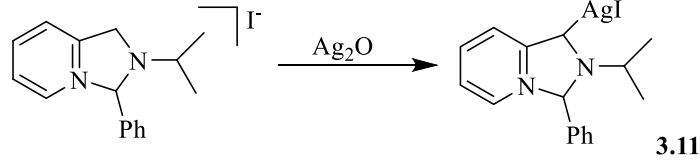
Serbest karbenlerin metal tuzlarıyla kompleksleşmesi normal NHC komplekslerini verir. Fakat bu yöntemle abnormal karbenler çok fazla elde edilir. Bu metotda çoğu zaman C4 metalasyonu beklenmedik bir sonuçtur.

Bakır kompleksi bu ligantla etkileştiğinde C4 bağlanması görülmüştür. Oluşan bimetalik bakır komplekslerinde tripodal karben ligandı iki tane C2 bağlı bir tane C4 bağlı karben birimi içerir. C2 karbeni 189 ppm’de gelirken C4 karbeni 169 ppm’de gelir.



3.10. Gümüş

İmidazolyum tuzları gümüş oksit ile diklorometan içerisinde etkileştirildiğinde abnormal bağlı (3.11.1–3.11.3) karbenleri elde edilmiştir [14]. Yapılar ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



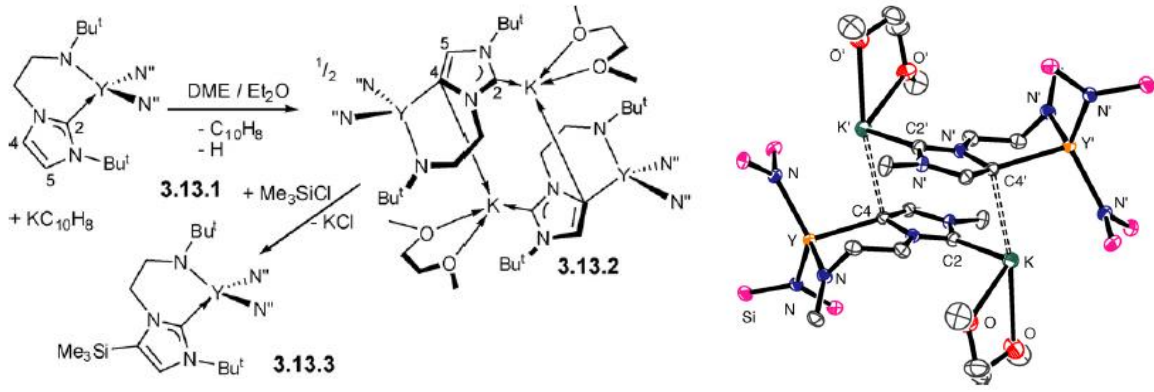
Gümüş-NHC transmetalasyon amacıyla kullanılır. Bileşik (3.11.1) abnormal bağlı Ir(I) kompleksi ((3.6.1) kompleksi) oluşturmada taransmetalasyon öncülü olarak kullanılabilir ancak Rh(I) kompleksine dönüştürmede kullanılamaz [14]. (3.11.2) ve (3.11.3) komplekslerinin ikisinde hızlıca bozunmaktadır, ve [Ir(COD)Cl]₂’nin eklenmesiyle sadece (3.11.3) için transmetalasyon ürünü elde edilebilmektedir [14(b)].

3.11. Altın

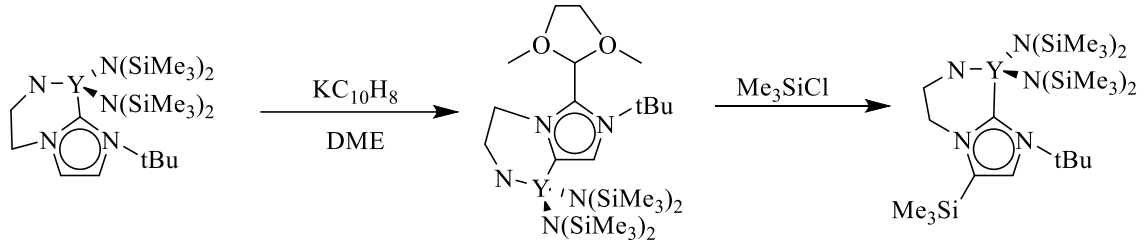
Altının iki koordineli lineer kompleksler oluşturduğu gözlenmiştir. Bugüne kadar az sayıda altın NHC kompleksi yapısal olarak aydınlatılmıştır ve bunların tümü normal bağlıdır. Gümüş karben komplekslerinden transmetalasyonla altın NHC kompleksleri sentezlemek basit olabilir ancak muhtemelen abnormal bağlı karbenler alanına bir katkısı olmadığı söylenebilir.

3.12. Yitriyum

NHC’lerin lantanit kimyası şema’da gösterilen (3.13.1) bileşiği gibi σ-bağlı kompleksleri kararlı kılabilmek için N-alkil fonksiyonize amido ve alkoksit sübtitüentleri kullanılarak çalışılmıştır [23]. Trivalent f-element katronları son zamanlarda piroller gibi 6π-hetero halkalarla sübtitüye edildiğinde zengin küçük molekül aktivasyonu gösterirler ve aromatik çözgenler sıradışı f-blok komplekslerinin düşük oksidasyon durumunu kararlı kılmak için kullanılırlar [24].



C2 metali Y(III) potasyum naftalenür ile etkileştirildiğinde C4 bağlı yitrium kompleksi oluşur. İki konumuna potasyum iyonu bağlanır. Burada yitrium transmetalasyona uğruyormuş gibi görünür. Bu kompleks dimerleşebilir. İki bir transmetalasyon Me_3SiCl ilave edildiğinde yitrium C2 konumuna geçerken yeni C4-Si bağı oluşur. Bu bileşikler farklı metal merkezleri içerdiklerinden katalitik olarak farklı özellikler gösterirler.



IV. ABNORMAL BAĞLANMAYA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Aşağıda ele alınan faktörler temelde abnormal bağlanmanın meydana geldiği sistemlerden en çok çalışılan olan NHC Ir(III) iridyum hidrür komplekslerinin oluşumu ile ilgilidir. Abnormal bağlanmanın diğer örnekleri genelde sterik faktörlere ve sentezde kullanılan engelleyici gruplara bağlıdır.

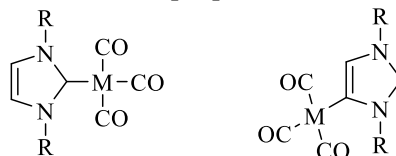
4.1. Sterik Faktörler

Fe, Cu, Ir ve Pd'un abnormal NHC komplekslerinde metal merkezindeki sterik zorlanmayı azalttığı için abnormal karben oluşumu gerçekleşir. NHC üzerindeki *N*-fonksiyonel gruplarının boyutu ve bağ uzunluğu değiştirilerek abnormal bağlanmanın gerçekleşmesi önlenebilir [15].

Tersiyer fosfinler ve NHC'lerle onların benzer hacim ve σ -donör özelliklerine göre çeşitli analogları yapılmıştır. Molekül modelleme çalışmaları oldukça hacimli P^tBu_3 fosfin ligandının IPr (*N,N'*-bis(2,6-diiso-propilfenil)imidazolyum) ile çok yakın olduğunu göstermiştir. PPh₃, ICy (*N,N'*-bis(siklo-heksil)imidazolyum) bileşiğine göre daha iyidir. Koni açısı daha az simetrik olmasına rağmen I^tBu (*N,N'*-bis(*tert*-butil)imidazolyum) ve IAd (*N,N'*-bis(adamantil)imidazolyum) P^tBu_3 'den daha fazla hacimlidir [29]. Ayarlanabilir yapılar sayesinde NHC-metal komplekslerinin katalizde kullanımı daha kolay hale gelmiştir.

4.2. Elektronik Etkiler

Hem abnormal hemde normal karbenlerin CO ligandı içeren metallerle kompleks oluşturması onların elektron verici güçlerinin incelenmesine olanak sağlamıştır. IR spektroskopisi ile $\nu(\text{CO})$ gerilme frekanslarındaki farklılıklar karşılaştırıldığında abnormal bağlı NHC'lerin normal (C2-bağlı) NHC'lere göre daha elektron sağlayıcı olduğu görülmektedir [14].



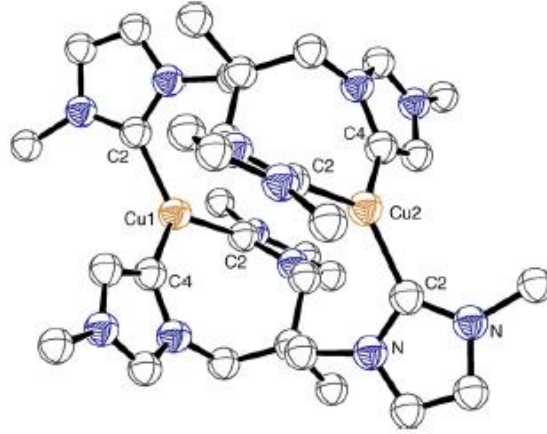
NHC komplekslerinin abnormal karben bağlanması tanımlanırken NMR spektrumlarında farklılıklar gözlenir [15]. ^1H NMR spektrumunda iki heterosiklik proton arasında büyük farklılıklar vardır (abnormal karbenlerde C2 ve C5 için >3 ppm, normal NHC'lerde C4 ve C5 için <1 ppm'dir) ve ^{13}C spektrumunda da büyük farklılıklar ($\delta \sim 149$ ppm abnormal karbende, normal durumlarda $\delta \sim 170$ ppm'dir) olduğu görülmektedir.

4.3. Termodinamik Hususlar

Sıkça yapılan fonksiyonel termodinamik hesaplamalarına göre serbest abnormal karbenin enerjisinin 84 kJ mol^{-1} serbest normal C2 karbenin enerjisinden daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir [15]. İridyum hidrürlerin verilen abnormal karben kompleks oluşumları incelendiğinde reaksiyonun kinetik yapıda olduğu gözlenmiştir. Sistemin C2'den C4(5)'e dönüşümü sağlanana kadar termodinamiklik saptanamamıştır.

4.4. Kinetik Faktörler

Normal (3.6.5) ve abnormal kompleks (3.6.4) (Şekil 8b) oluşumlarının kuantum ve moleküler model hesaplamaları başlıca iki izomerin izoenerjik olduğunu göstermiştir [17]. (3.6.5)'deki C5 C-H bağı ve (3.6.4)'deki C2 C-H bağında anyon hidrojen bağlıdır. Abnormal izomer (3.6.4)'e iyon çiftinin katkısı olmadan enerjisi 42 kJ mol^{-1} (3.6.5) iyonlu sistemden daha fazladır (4.5). Buda bizi abnormal karben komplekslerinin karşı iyon etkili direkt metalasyon ürünü olduğu sonucuna ulaştırır.



Normal ve abnormal bağlı komplekslerinin çok farklı NMR spektroskopisi (hem ^1H hemde ^{13}C) izomerlerin yapısının belirlenmesine olanak sağlar. Eğer nötral koşullar altında izomerin dönüşümü sağlanamazsa anyon değişiminden sonra $\text{HBF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kullanılarak Normal (3.6.5) (3.6.4)'e ($\text{R} = \text{tBu}, \text{tPr}$) dönüştürülebilir.

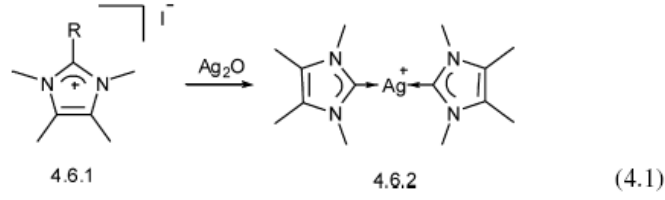
4.5. Anyonun Seçimi

$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$ 'den NHC-Ir kompleksinin oluşumunda kullanılan NHC tuzunun karşıyonu reaksiyonda ürün oluşum oranına etki eder [30]. Diğer abnormal bağlanmanın meydana geldiği sistemler incelendiğinde bunun genelde rastlanan bir durum olup olmadığını söylemek mümkün değildir.

Kinetik kontrol altında gerçekleşen (3.6.4 ve 3.6.5) reaksiyonları ve ürün oranları sentez boyunca ortamda olan iyonlara göre saptanır, Tablo 2. sonraki iyon değişimlerinin hiçbirinin herhangi bir etkiye neden olmadığı görülmüştür. Anyonda değişim eğilimi, anyonun C2 hidrojeni ile çok benzediği durumlarda, NHC tuzlarında abnormal bağlanmanın üstünlüğünü göstermektedir.

4.6. Engelleyici Gruplar

Transmetalasyon için abnormal bağlı NHC gümüş komplekslerinin kullanımı Pd, Au, Rh, Ir, ve Cu gibi metallerin abnormal bağlı komplekslerinin oluşum şansını büyük ölçüde artırmaktadır. Crabtree ve aekibinin yaptığı çalışmalar, tPr ya da Ph gibi hacimli grupların C2 pozisyonunu engellemesi, C-R grubundan gümüşün ayrılmasını önlemek için gerekli olduğunu göstermiştir (bu gümüşü C4/C5 yoluyla bağlanmaya zorlar) Eq. (4.1) ve Tablo 2 [31]:



Tablo 2. Denklem (4.1)'deki C2 korumalı NHCs üzerindeki bloklanmış grubun ayrımı

4.6.1'deki R Grubu	4.6.2'nin Verimi
Me	>90%
PhCH ₂	>90%
Et	<50%
Pr ⁱ	Reaksiyon yok
Ph	Reaksiyon yok

Redoks prosesi yoluyla R grubunun ayrılması reaksiyon kabının duvarında gümüş aynası oluşumuyla gösterilir (2H-imidazolyum tuzunun normal metalasyonunda gözlenmemiştir). (4.6.2)'nin oluşumu için tam mekanizmanın saptanması, kompleks oluşumu için 1 eşdeğer gram ve oksidasyon için 4 eşdeğer gram gümüş gerektirmektedir. C2 pozisyonundaki C-R bağının koparma yeteneği gümüş için eşsiz değildir. C2 deki C-R bağının ayrılmasına dair ilk datalar 2-metil imidazolyum tuzlu Rh(I) [14b] ve 2-substitüveli imidazolyum tuzlu Pd(0) [32,33]'e aittir.

Çoğu metal için abnormal karben oluşumu C2'nin engellenmesine bağlı değildir, C2 pozisyonuna benzer gibi engelleyici grupların süstitüsüyonu istenilen komplekslerin oluşumunu başarılı kılar.

4.7. Bazın Seçimi

NHC-palladyum komplekslerinin yapı çalışmaları, imidazolyum tuzu üzerindeki metalasyon konumunun bazın varlığından güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir [20]. Bu NHC-metal katalizörlerinin *in situ* oluşumunu da kapsamaktadır. Sistemin bazik/asidik yapısı, abnormal ya da normal kompleks formunda olup olmayacağını ve dolayısıyla reaksiyonun katalitik aktivitesini belirlemektedir (abnormal bağlular normallere göre daha farklı katalitik aktiviteler göstermektedir, yukarıya bakınız).

V. YAYGIN ABNORMAL KARBENLERİN ANALİZLERİ

d Bloğunun ikinci yarısındaki abnormal NHC komplekslerinin bolluğuna bağlı olarak yaklaşık bir ölçüm alınarak yapılan veritabanı şekil'de görülmektedir. Abnormal bağlı karben kimyasında en yaygın kompleks iridyum kompleksleridir. Çok sayıda rutenyum ve paladyum kompleksleri bildirilmiş olmasına rağmen yapısal olarak karakterize edilmiş karben komplekslerinin çoğu rodyum ve paladyum kompleksidir. Bu metal karben araürünlerinden türetilen homojen katalizörlerinin çoğunun gerçekte C2 bağlı olup olmadığı hala belirsizliğini korumaktadır.

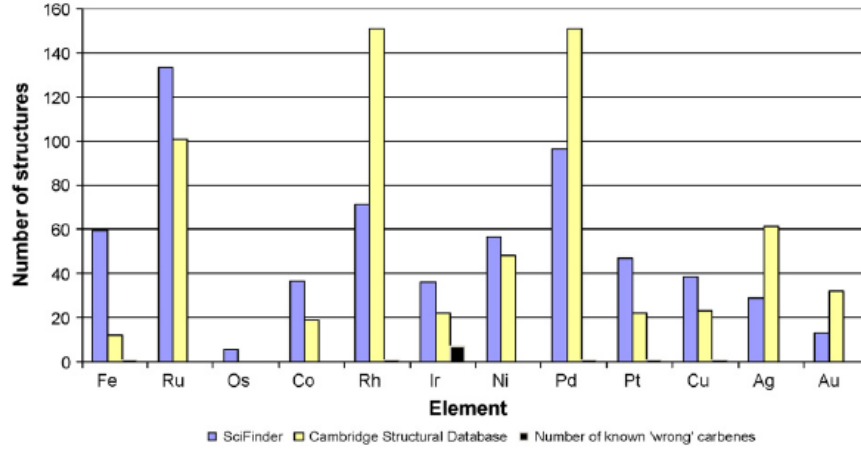
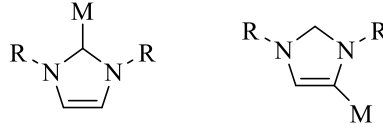


Fig. 10. Results of structural search. The number of structurally characterised NHC complexes that exhibit normal binding for the elements Fe–Au.

Yukarıdaki tablo yıllara göre sentezlenen abnormal ve normal karben sayılarını göstermektedir.

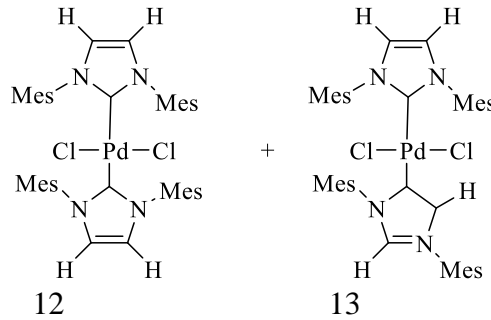
Aramalar için kullanılan genel yapı şekil’de gösterilmiştir. Chambridge veritabanı tarandığında 642 normal 4 abnormal karben olduğu görülmüştür. 2005’ kadar bu sayı 4000’e yükselmiştir.



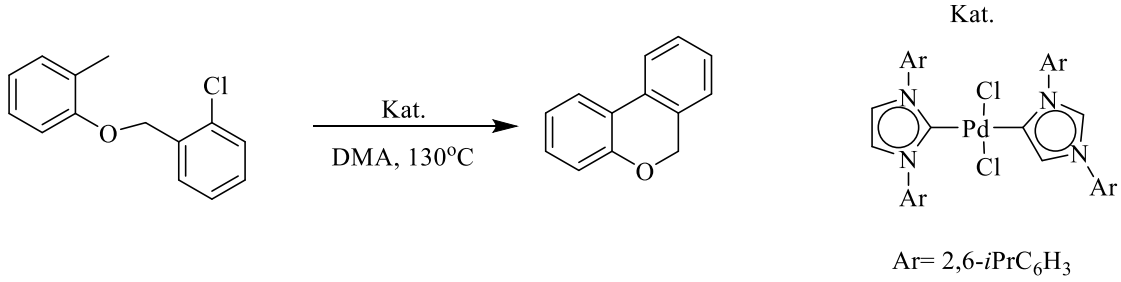
VI. KATALITİK UYGULAMALARI

6.1. Karbon-Karbon Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

Paladyum karben kompleksleri çeşitli C-C bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Örneğin, C4 bağlı 13 kompleksi aril bromürlerin Heck olefinasyonunda etkili katalizördür [24]. Aksine normal analogu olan 12 kompleksi aynı tepkimede aynı koşullarda aktif değildir. 12 ve 13 kompleksi imidazolyum tuz öncülü ve $[Pd(OAc)_2]$ ’in, Cs_2CO_3 varlığında in situ olarak etkileştirilerek sentezlenmiştir. Aril klorürlerin aril boronik asitlerle Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda kompleks 13 ve 12 benzer aktiviteler göstermiştir.



Kompleks 13’deki mesitil yerine diisopropil bağlanarak kompleks 14 sentezlenmiş aril klorürlerin moleküler arası arilasyonunda kullanılmıştır.



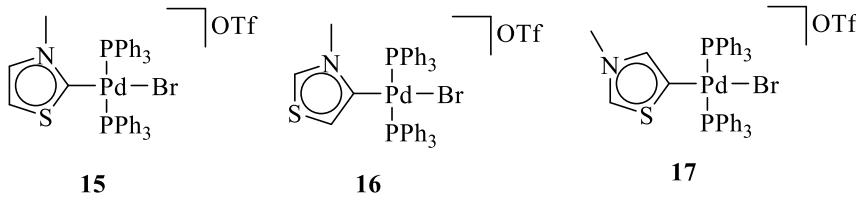
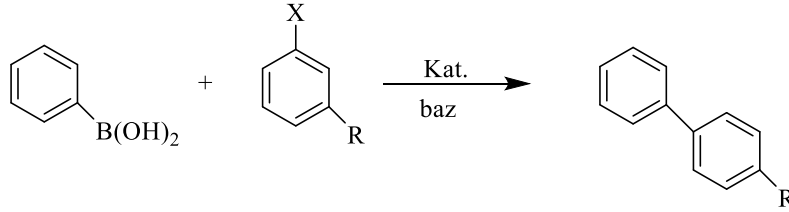
14

Bu reaksiyonda abnormal kompleks, klasik NHC-palladyum katalizöründen ya da imidazolyum tuzu ve [Pd(OAc)₂] karışımından daha az aktiftir. Mekanistik çalışmalar aktif katalizörün paladyum siyahı ve imidazolyum tuzundan oluşabileceğini göstermiştir.

Triazoliden ligandı içeren 15-17 kompleksleri fenil boronik asit ve bromasetofenon kullanılarak Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonunda denenmiştir (X=Br, R=COCH₃). Reaksiyon 70°C'da gerçekleştirilmiş ve aktivitelerinin aşağıdaki sırada azaldığı görülmüştür:

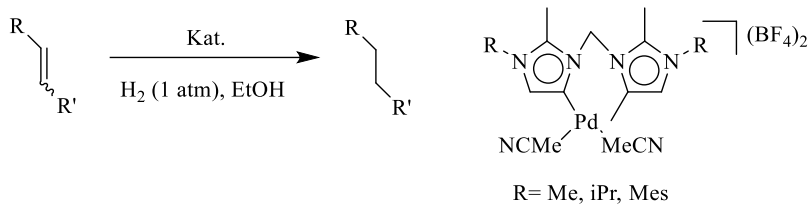
C2-bağlı kompleks 15 > C4-bağlı kompleks 16 > C5-bağlı kompleks 17

Abnormal bağlı olanların düşük aktiviteli olmalarının sebebi orto-pozisyonlarında sterik engelli grupların bulunuyor olmasıdır.



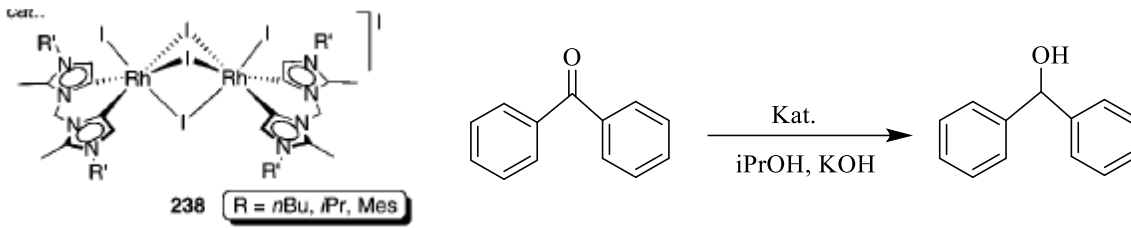
6.2. Hidrojenasyon ve H idrosililasyon Tepkimeleri

Katyonik Pd(dikarben) kompleksi 18 direkt hidrojenasyonda kullanılmıştır [35]. Bu kompleksin aktivitesi C2 bağlı türevine göre çok daha fazladır. Metal merkezindeki elektron yoğunluğu fazla olduğundan dolayı katalitik proses boyunca H₂'nin oksidatif katılımı kolaylaşır ve katalitik aktiflik artar.

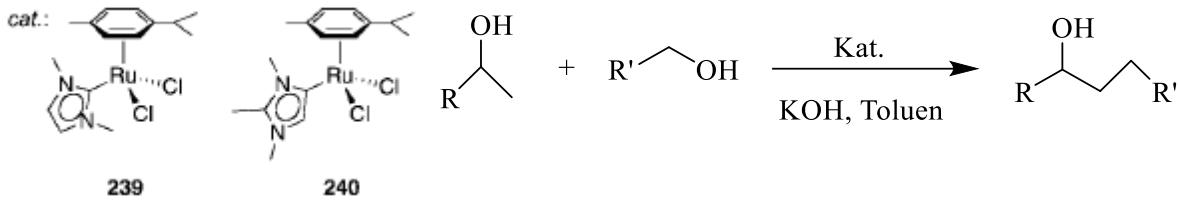


18

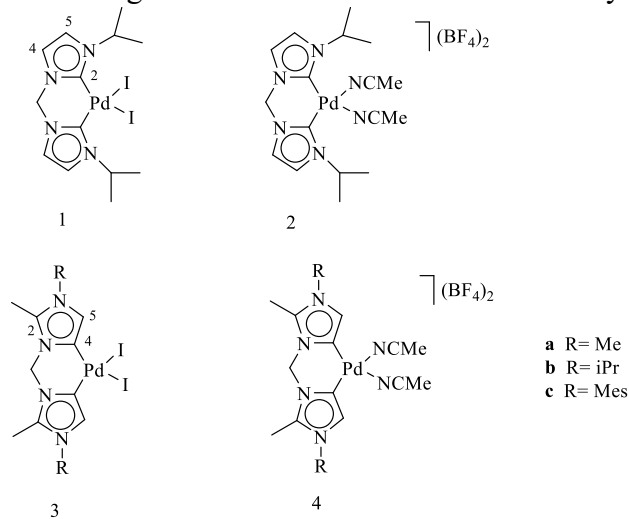
Son yıllarda yapılan çalışmalarda Rh kompleksi 238, hidrojen kaynağı olarak *i*-PrOH'ın kullanıldığı ketonların transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmış iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanında karşılık gelen C2-bağlı Rh kompleksi neredeyse hiç aktif değildir. Bunun sebebi yine metal merkezindeki elektron yoğunluğundaki farklılıkla açıklanabilir. Güçlü vericiliğin rodyum-alkoksit bağı zayıflattığını ve bunun β-hidrojen eliminasyonunu ve ürün ayrılmasını kolaylaştırdığı tahmin edilmektedir.



Peris ve ekibi normal ve abnormal karbenlerin sekonder alkollerin β -alkilasyonundaki aktivitelerini karşılaştırmışlardır [34]. Bu çalışmada abnormal karben 239 < normal karben 240'dan daha az aktif olduğu gözlenmiştir.

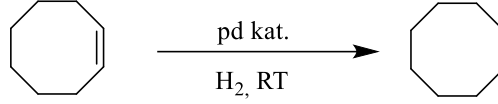


Bir başka çalışmada normal C2 pozisyonu [10] yerine imidazolidenin C4 ya da C5 pozisyonunda NHC tipi ligantların bağlandığı dikarben paladyum kompleksleri sentezlenmiş; olefinlerin hidrojenasyonunda katalizör öncülü olarak kullanılmıştır [11]. C4 bağlı NHC'ler karşılık gelen normallerine göre daha güçlü donör odullarından dolayı abnormal bağlanma katalitik aktivitelerinden dolayı çok önemlidir.



Şekil 5. C2-bağlı dikarben 1 ve 2 kompleksleri ve abnormal C4 bağlı 3 ve 4 homologları.

Tablo 3. Siklookten hidrojenasyonunda 4b ve 2'nin katalitik aktivitesi



Deney No	Çözgen	t(h)	Kat. yüklemesi (mol%) ^b	Dönüşüm(%) ^c	
				Kat.2	Kat. 4b
1	MeOH	8	1	24	78(100)
2	EtOH	4.5	1	19	100
3	THF	8	1	9	50 (100)
4	CH ₂ Cl ₂	8	1	0	30 (100)
5	toluen	8	1	0	0 (34)
6	DMF	24	1	n.d.	0
7	EtOH	2.5	3	n.d.	100

[a] Şartlar: Siklookten (2 mmol), EtOH (6 ml), H₂ (101325 Pa), 30 °C,

[b] Siklooktene bağlı, [c] GC ile belirlendi, n.d. belirlenemedi

ile ilgili sorularınız için allsciencesacademybooks@gmail.com mail adresini kullanabilirsiniz.

VII. SONUÇLAR

NHC'ler üzerinde yapılan çalışmaların sayısı her yıl hızla artmaktadır. Bu çalışmada bugüne kadar karakterize edilen NHC-metal komplekslerinin yaklaşık %2'sinin abnormal bağlı olduğu görülmüştür. Bu faktörler göz önüne alındığında, daha asimetrik, daha iyi katalizör özelliği gösteren, belki ilginç manyetik veya elektronik özellikleri ile abnormal bağlı farklı heterobimetallik kompleks örneklerin keşfedilmesi umulmaktadır. Bugüne kadar hedeflenen abnormal bağlı NHC komplekslerinin sentezi engelleyici gruplar kullanılarak metal hidrür reaktiflerinden transmetalasyon yoluyla sentezlenmiştir.

Şu anda en çok iridyum hidrürlerden abnormal bağlı iridyum komplekslerinin sentezi yaygındır. Çok sayıda metal hidrür vardır; diğer metallerin hidrür kompleksleri uzantısı bu abnormal kimya için oldukça ilginç olabilir.

Abnormal bağlanmanın diğer örneklerinin çoğunun sterik faktörler sonucu oluştuğu gözlenmektedir. Bu alternatif bağlanma modeli NHC ligandının çok yönlülüğünü artırdığından beri, esas olan abnormal bağlanmanın neden meydana geldiğini anlamaktır.

NMR spektroskopisi, NHC ligandının bağlanma modunu karakterize etmek için anahtar araçtır. Paramanyetik metallere sahip NHC komplekslerinin yapısını belirlemek, NMR spektrumunu kuvvetle kaydırıldığından ve özellikle 3d ve 4f metalleri için baseline'ı genişlettiğinden daha çok zaman alır. NHC'lerin halka döterasyon kimyası, ²H NMR spektroskopisinin ¹H NMR spektrumu yerine abnormal bağlanma metodlarının incelenmesinde kullanılmasına izin verebilir [36].

Metal karben kompleksine bazın eklendiği durumlarda NHC'lerin *in situ* oluşturulduğu katalizörler ya da kompleksler için NHC'lerin C2-atom yoluyla bağlandığını düşünmek akıllıca olabilir. Aynı zamanda potasyum ve sodyum bazlarının N'den C2'ye *N*-hidrokarbil sübstituentlerinden birinin göçüne aracılık etmesinin metal-imidazol araürünü yerine metal karbenin oluştuğu, *N*-bağıyla sonuçlanacağı bu bağlamda belirtilmelidir [26, 36].

Belirli bir NHC ya da metalin hangi bağlanma modunun olası olduğunu belirlemek için bazı sistematik çalışmalar gerekmektedir. Şu anda etkili katalizörler olan kompleksleri abnormal bağlanma gerçekleştirmeye zorlamak, abnormal bağlı yeni NHC katalizör sistemleri geliştirmenin önünü açacaktır.

NHC metal komplekslerinin çalışılması sentetik organik kimyada birçok potansiyel önemli uygulamaları ile gelişmekte olan bir disiplindir. *N*-heterosiklik karbenlerin kullanımının çoğu avantajları, fosfinler olan üstünlükleri her ay bildirilmektedir. NHC'lerin abnormal bağlanma kimyasının ileride daha

iyi anlaşılabilir, tahmin edilebilir olacağı ve yeni homojen katalizörlerin yapımında yararlanılabileceği de düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] F.E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1348; W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1290; D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100 (2000) 39; E. Peris, R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2239.
- [2] W.A. Herrmann, C. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* 557 (1998) 93; T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Ace. Chem. Res.* 34 (2001) 18; D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* 23 (2004) 3640.
- [3] C. Kocher, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 532 (1997) 261.
- [4] D. Patel, S.T. Liddle, S.A. Mungur, M. Rodden, A.J. Blake, P.L. Arnold, *Chem. Commun.* (2006) 1124; H. Aihara, T. Mateuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* (2003) 2204; T. Jensen, L. Breyfogle, M. Hillmyer, W. Tolman, *Chem. Commun.* (2004) 2504; P.L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* (2005) 1743.
- [5] M. Viciano, E. Mas-Marz'a, M. Poyatos, M. Sana'u, R.H. Crabtree, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 444; A.J. Arduengo, M. Tamm, S.J. McLain, J.C. Calabrese, F. Davidson, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7927; I.J.B. Lin, C.S. Vasam, *Comments Inorg. Chem.* 25 (2004) 75; M. Lappert, P. Pye, G. McLaughlin, *Dalton Trans.* (1977) 1271; B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1974) 1827; T.M. Trnka, J.P. Morgan, M.S. Sanford, T.E. Wilhelm, M. Scholl, T.L. Choi, S. Ding, M.W. Day, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2546; S. Csihony, D.A. Culkun, A.C. Sentman, A.P. Dove, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9079.
- [6] A.J. Arduengo III, F. Davidson, H.V.R. Dias, J.R. Goerlich, D. Khasnis, W.J. Marshall, T.K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 742.
- [7] M.K. Denk, J.M. Rodezno, S. Gupta, A.J. Lough, *J. Organomet. Chem.* 617 (2001) 242.
- [8] W.A. Herrmann, P.W. Roesky, M. Elison, G. Artus, K. Ofele, *Organometallics* 14 (1995) 1085.
- [9] A.A. Danopoulos, N. Tsoureas, J.A. Wright, M.E. Light, *Organometallics* 23 (2004) 166.
- [10] M. Poyatos, J.A. Mate, E. Falomir, R.H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics* 22 (2003) 1110.
- [11] F. Muller, G. van Koten, K. Vrieze, B. Krijnen, C.H. Stamb, *Chem. Commun.* (1986) 150.
- [12] R. Castarlenas, M.A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* 24 (2005) 4343.
- [13] H.V. Huynh, C. Holtgrewe, T. Pape, L.L. Koh, E. Hahn, *Organometallics* 25 (2006) 245.
- [14] M. Alcarazo, S.J. Roseblade, A.R. Cowley, R. Fernandez, J.M. Brown, J.M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3290; A.R. Chianese, A. Kovacevic, B.M. Zeglis, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Organometallics* 23 (2004) 2461.
- [15] Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10473.
- [16] N. Stylianides, A.A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 5948.
- [17] F.E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L.A. Oro, *Organometallics* 24 (2005) 2203.
- [18] S. Caddick, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, A.K. de, K. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5824.
- [19] S.K. Schneider, G.R. Julius, C. Loschen, H.G. Raubenheimer, G. Frenking, W.A. Herrmann, *Dalton Trans.* (2006) 1226.
- [20] H. Lebel, M.K. Janes, A.B. Charette, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5046.
- [21] D. Bacciu, K.J. Cavell, I.A. Fallis, L. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5282.
- [22] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Organometallics* 22 (2003) 3016; X.L. Hu, Y.J. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* 22 (2003) 612.
- [23] P.L. Arnold, S.A. Mungur, A.J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5981; S.T. Liddle, P.L. Arnold, *Organometallics* 24 (2005) 2597.
- [24] P.L. Arnold, F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7630; M.N. Bochkarev, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2089; P.L. Diaconescu, P.L. Arnold, T.A. Baker, D.J. Mindiola, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6108; W.J. Evans, *J. Organomet. Chem.* 652 (2002) 61; S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5298; Z.M. Hou, Y.G. Zhang, O. Tardif, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9216.
- [25] P.L. Arnold, S.T. Liddle, *Organometallics* 25 (2006) 1485.
- [26] P.L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* (2005) 1743.
- [27] S. Amtdt, A. Trifonov, T.P. Spaniol, J. Okuda, M. Kitamura, T. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* 647 (2002) 158; G. Rabe, C.D. Berube, G.P.A. Yap, K.C. Lam, T.E. Concolino, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1446; B.-J. Deelman, M. Booiij, A. Meetsma, J.H. Teuben, H. Kooijman, A.L. Spek, *Organometallics* 14 (1995) 2306.
- [28] A.G. Avent, F.G.N. Cloke, B.R. Elvidge, P.B. Hitchcock, *Dalton Trans.* (2004) 1083; S. Amtdt, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5075; P.G. Hayes, G.C. Welch, D.J.H. Emslie, C.L. Noack, W.E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* 22 (2003) 1577; P.W. Roesky, C.L. Stein, T.J. Marks, *Organometallics* 16 (1997) 4705.
- [29] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 5407.
- [30] A. Kovacevic, S. Grundemann, J.R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R.H. Crabtree, *Chem. Commun.* 21 (2002) 2580.
- [31] A.R. Chianese, B.M. Zeglis, R.H. Crabtree, *Chem. Commun.* (2004) 2176.
- [32] K.J. Cavell, D.S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 671.
- [33] F. McLachlan, C.J. Mathews, P.J. Smith, T. Welton, *Organometallics* 22 (2003) 5350.

- [34] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 389.
- [35] C.E. Laplaza, C.C. Cummins, *Science* 268 (1995) 861.
- [36] H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* (2003) 2204.