



Műegyetem 1782

Adduktképzés karbénékkel: szerkezet, előállítás — molekulahangolás

Doktori értekezés

Készítette: Kelemen Zsolt

Témavezető: Dr. Nyulászi László
egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2015

Köszönetnyilvánítás

A dolgozat érdemi része előtt e sorokban szeretnék mindazoknak köszönetet mondani, akik segítettek jelen értekezés megírásához vezető úton. Kiemelkedő szerepet töltött be témavezetőm Nyulászi László, aki megfontolt tanácsaival, türelmével és odafigyelésével segítette munkámat. A csoportjában eltöltött évek alatt nem csak tudományt, de emberséget is tanulhattam tőle.

Szeretném külön megköszönni a TDK dolgozataim témavezetőjének Hollóczki Oldamurnak szakmai tanítását és barátságát.

Köszönet illeti a kutatásban résztvevő partnereket: Hollóczki Oldamurt, Rainer Streubelt és csoportját (Bonni Egyetem), Nagy Józsefet, Péter-Szabó Barbarát, Székely Editet, Barbara Kirchnert és csoportját (Bonni Egyetem). Ezenkívül a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkatársait, akik közül kiemelendő Benkő Zoltán, Krámos Balázs, Könczöl László, Szieberth Dénes és Szűcs Rózsa, akikhez bármikor fordulhattam tanácsért. Terejánszky Péternek és Turczel Gábornak az egyetemi éveink alatt kialakult szoros barátság miatt szintén hálával tartozom.

Köszönettel tartozom a BASF-nek, egyrészt a cégnél eltöltött 3 hónapos gyakorlat során szerzett szakmai tapasztalatokért, másrészt a munkámhoz nélkülözhetetlen ionos folyadékok biztosításáért.

Végül köszönöm páromnak Németh Orsolyának, Szüleimnek, Judit és Dorottya húgomnak, hogy szeretetükkel megteremtették a kutatáshoz szükséges nyugodt és békés hátteret.

Tartalomjegyzék

I. Felhasznált rövidítések jegyzéke	4
II. Bevezetés.....	5
III. Irodalmi áttekintés.....	7
III. 1. Karbének elektronszerkezete, stabilizálhatóságuk	7
III. 2. Ionos folyadékok, mint karbén prekursorok	12
III. 3. Szabad karbének katalizálta reakciók — umpolung katalízis.....	15
III. 4. Karbének egyéb inverz reaktivitást mutató adduktjai.....	19
III. 5. Karbén-szén-dioxid adduktok	23
IV. Célkitűzések.....	25
V. Eredmények ismertetése és azok értékelése.....	26
V. 1. A deoxi-Breslow-intermedier és analóg vegyületeinek stabilitása és reaktivitása	26
V. 2. Lehetséges karbén-aldehid adduktok egymáshoz viszonyított relatív stabilitása és egymásba alakulásuknak lehetősége.....	40
V. 3. Egy organokatalitikus ionos folyadék.....	44
V. 4. aNHC-szén-dioxid addukt keletkezése imidazólium acetát ionos folyadékokban.....	52
VI. Összefoglalás	65
VII. Függelék	66
VIII. Az alkalmazott kvantumkémiai módszerek	72
IX. Kísérletek részletes leírása	74
X. Irodalomjegyzék.....	80

I. Felhasznált rövidítések jegyzéke

Ad: adamantil-csoport

aNHC: abnormális nitrogén heterociklusos karbén

BMIM-Ac: 1-butil-3-metilimidazólium acetát

BSSE: báziskészlet szuperpozíciós hiba

B3LYP, B97-D, ω B97X-D, M06-2X: DFT hibrid-funkcionálok

CAAC: gyűrűs alkil-amino-karbén

DBU: 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-én

DFT: (Density Functional Theory) sűrűségfüggvény elmélet

Dipp: 2,6-diizopropilfenil-csoport

Et: etil-csoport

EMIM-Ac: 1-etil-3-metilimidazólium acetát

Hlg: halogén

HOMO: legmagasabb betöltött molekulapálya

HSQC: heteronukleáris egykvantumú korreláció (Heteronuclear Single Quantum Coherence)

IR spektroszkópia: infravörös spektroszkópia

LUMO: legalacsonyabb betöltött molekulapálya

Mes: mezitil-csoport (2,4,6-trimetilfenil-csoport)

Mes*: szupermezitil-csoport (2,4,6-tritercbutilfenil-csoport)

MEMIM-Ac: 1,3-dimetilimidazólium acetát

Me: metil

MS: tömeg spektroszkópia

NMR: mágneses magrezonancia

NHC: nitrogén heterociklusos karbén

NRT: természetes rezonancia elmélet (Natural Resonance Theory)

PCM: polarizált kontinuum modell (Polarizable Continuum Model)

Tf: triflourmetil-szulfonát-csoport

UPS: ultraibolya fotoelektron spektroszkópia

VRK: vékonyréteg-kromatográfia

II. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a karbének kémiája – köszönhetően különleges elektronszerkezetüknek és széles körű alkalmazásuknak – intenzíven kutatott területté vált.

A karbének, azon belül a stabil szingulett karbének kitűnő nukleofilek a szénen található magános elektronpárnak köszönhetően, ezért elektrofilekkel (protonnal, aldehidekkel, polarizált kettőskötést tartalmazó vegyületekkel, átmeneti fémekkel) könnyen reakcióba lépnek. Ugyanakkor elektronszerkezetük másik jellemzője a magános párra merőlegesen elhelyezkedő üres p karakterű pálya, mely π -akceptor tulajdonságot kölcsönöz a molekulának. A magános pár és a π -akceptor tulajdonságú üres pálya együttes jelenlétének köszönhető, hogy a szingulett karbének bizonyos hasonlóságot mutatnak a közismerten változatos katalitikus hatású átmeneti fémekkel.¹ Így például e vegyületek képesek megváltoztatni egy adott molekula szokásos polarizációs viszonyait (inverz reaktivitás, umpolung) így stabilizálva, vagy éppen aktiválva azt, ezáltal akár katalitikus folyamatokat megvalósítva (umpolung organokatalízis). A különleges elektronszerkezetük következtében nem csak átmeneti fémekkel, hanem p -mező elemeivel (és ezek vegyületeivel) is képesek adduktokat képezni, kis molekulákat (CO ,² H_2 ,³ NH_3 ,³ P_4 ⁴) aktiválni. Doktori munkám során karbének olyan vegyületeivel, illetve olyan reakciókkal foglalkoztam, ahol a karbén hatására megváltozik egy adott molekula reaktivitása. Itt – szerves kémiai jelentősége miatt – kiemelendő az úgynevezett Breslow-intermedier, melynek számos más heteroatomot is tartalmazó analógja is ismert, azonban ezek kötés szerkezetét, stabilitásukat, lehetséges reaktivitásukat mindeztáig csak töredékesen vizsgálták.

Munkám másik fő – és az előzőekkel több szempontból is összefonódó – iránya az olyan reakciók vizsgálata, ahol alternatív karbén forrásként imidazólium acetát ionos folyadékok szerepelnek. Korábbi munkákban az imidazólium alapú ionos folyadékok és a karbének közt az ionos folyadékhoz adott külső bázis teremtett kapcsolatot, ami deprotonálja az imidazólium kationt, így kialakítva karbént. Kutatócsoportunk korábban megmutatta, hogy bázikus anion (például acetát) esetében gázfázisban karbének keletkeznek,⁵ s noha a karbéneket folyadékfázisban mindeztáig nem sikerült kimutatni, jelenlétüket közvetetten bizonyította, hogy megfelelő reakcióban csapdázhatók voltak.^{6,7}

Munkám során ezért megvizsgáltam, hogy az erősen bázisos imidazólium acetát ionos folyadékokban milyen mértékben keletkeznek karbének külső bázis hozzáadása

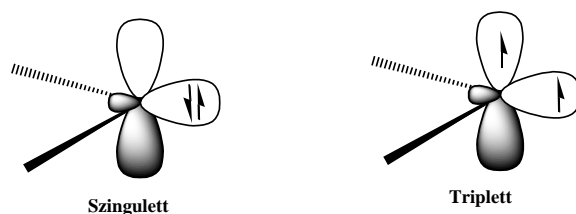
nélkül, így például viselkedhetnek-e organokatalizátorként, egyesítve az ionos folyadékok előnyös tulajdonságait és a karbén reaktivitását. Lehetséges-e, és ha igen hogyan, és milyen mértékben a különböző karbén-adduktok keletkezése, így például az ionos folyadékokban fizikailag amúgy is jól oldódó szén-dioxid megkötése. Tekintettel a szén-dioxid környezeti szerepére, és az ipari alkalmazás lehetőségére, a szén-dioxid adduktok keletkezésének részletesebb megértése kiemelt fontosságú.

III. Irodalmi áttekintés

III. 1. Karbének elektronszerkezete, stabilizálhatóságuk

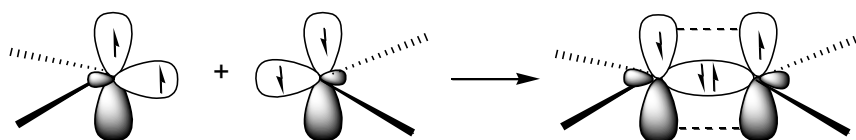
A karbének⁸ két vegyértékű szénatomot tartalmazó hipovalens vegyületek. Különleges szerkezeti sajátágaik mellett, szintézisekben átmenetifém-kompleként⁹ vagy szabad formában¹⁰ mutatott kiváló katalitikus tulajdonságaiknak, továbbá más nem fémes vegyületekkel képzett adduktjaik egyedi szerkezeti sajátóságainak¹¹ köszönhetően váltak napjaink egyik leginkább kutatott vegyületcsaládjává.

A karbének alapállapota lehet szingulett vagy triplett, melyekhez tartozó elektronkonfiguráció sematikusan az **1. ábrán** látható. Maga a metilén (CH_2) triplett állapotú, ehhez képest a szingulett állapot mintegy 9,0 kcal/mollal kevésbé stabil.¹²



1. ábra: A szingulett és a triplett karbének elektronszerkezete

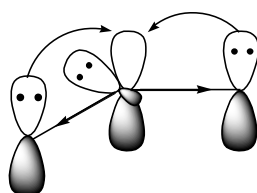
A triplett karbének a két párosítatlan elektronnak köszönhetően kettősgyökként viselkednek, könnyen dimerizálnak (**2. ábra**), ennek megfelelően klasszikus értelemben stabilnak (előállíthatónak és eltarthatónak) mondható karbén létezésének alapvető feltétele a megfelelő helyettesítővel stabilizált szingulett állapot kialakulása.¹³



2. ábra: Triplett karbén dimerizációja

A szingulett állapot stabilizálását a HOMO és a LUMO energiája közti különbség növelésével érhetjük el, tehát a karbénen lévő stabilizáló csoport megválasztása irányulhat a HOMO energiájának csökkentésére σ -elektronszívó vagy π -elektronszívó (úgynevezett

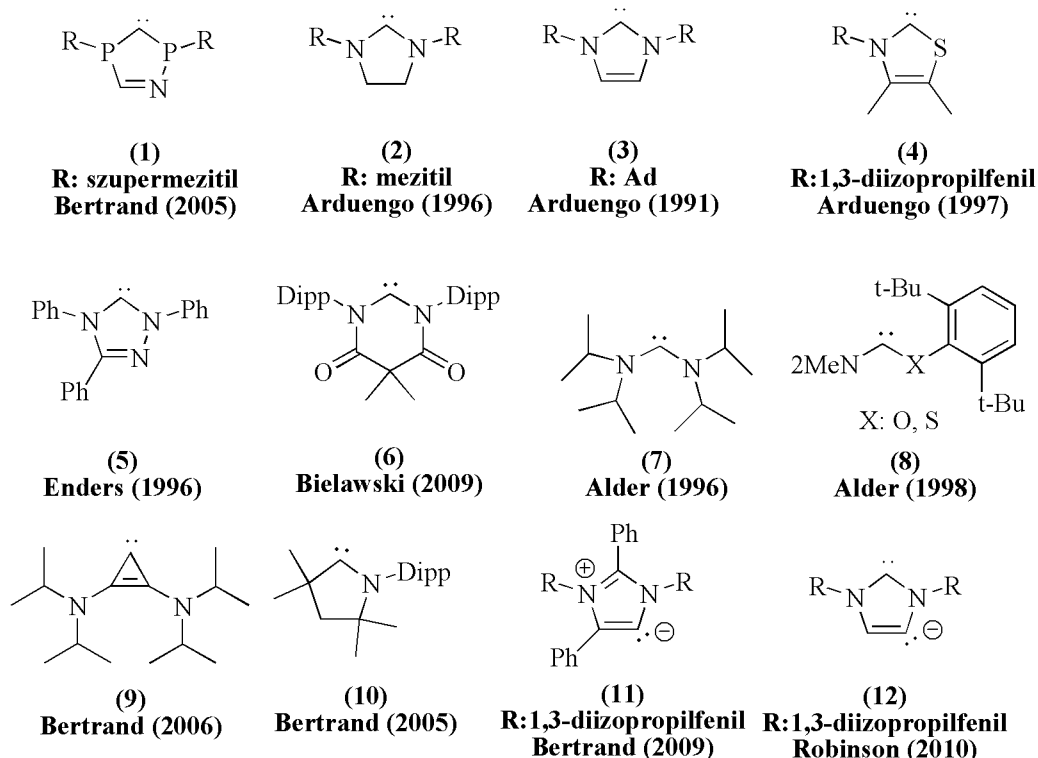
pull) csoportokkal^{14,15} vagy a LUMO energiájának a növelésére π -elektronküldő (úgynevezett *push*) csoportokkal (**3. ábra**).^{8a} További stabilizációt jelent a divalens szén centrum betöltetlen p_z pályájának részvételével aromás rendszer kialakítása. Az eddig előállított karbének esetében a fenti stabilizáló hatások valamelyike vagy kombinációja érvényesül. Köszönhetően számos felhasználhatóságuknak és kiemelkedő stabilitásuknak a legjelentősebbek a két π -elektronküldő csoportot (hidroxil-, tiol-, amino-, foszfinocsoportot) tartalmazó *push-push* karbének (**3. ábra**), ahol további stabilizációt jelent a helyettesítő csoportok σ -elektronszívó hatása is, ami a HOMO energiáját csökkenti, ezáltal még nagyobb különbséget eredményezve a HOMO és LUMO között.¹⁶



3. ábra: *Push-push* karbének stabilizálása

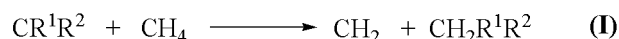
A hatékony π -elektronküldő hatás eléréséhez a *push-push* karbénhez kapcsolódó stabilizáló csoport sík szerkezetű kell legyen, tehát e kölcsönhatás érvényesüléséhez pniktogén elemek esetén a piramisos helyettesítő csoportnak ki kell lapulnia, amely aminocsoport esetén $\sim 5\text{--}7$ kcal/mol,¹⁷ míg a foszfinocsoport esetén ~ 35 kcal/mol^{17,18} energiabefektetést igényel. Mivel az amino- és a foszfinokarbén egyaránt sík molekulák¹⁹ az elektrondonálás stabilizáló hatása a kilapítási energiánál láthatóan nagyobb. A dimerizációt megakadályozandó, a fent említetteket sok esetben nagy térkitöltésű csoportokkal (pl. adamantil, mezitil, szupermezitil) történő helyettesítés egészíti ki. Ez a sztérikus árnyékolás mellett (illetve annak további következményeként) a pniktogén atomot tartalmazó csoport kilapításának energiáját is csökkentheti, amely a stabilitás további növekedésében nyilvánul meg. Többek közt ez a hatás tette lehetővé R: Mes* helyettesítővel²⁰ a difoszfino-karbén (**4. ábra: 1**) előállítását.²¹

A karbének stabilitásának becslésére sokszor – a fentiek alapján nem meglepő módon – a szingulett és triplett állapotok energiájának különbségét vizsgálják.^{8,22} E megközelítés sikerét jelzi, hogy egyszerű Hückel számításokat felhasználva ezen az alapon 1968-ban Gleiter és Hoffman számos később előállított karbén stabilitását megjósolta.²³



4. ábra: Előállított *push-push* karbének

Ugyanakkor a stabilitás mértékét számszerűsíthetjük a **5. ábrán** látható izodezmikus reakcióval (**I**), amely a vizsgált karbén (szingulett) metilénhez viszonyított stabilitását adja meg.²⁴ Ezen reakció energiája a dimerizációs energiával jól korrelált, bizonyítva egyúttal a stabilitás előrejelzésére való felhasználhatóságát.



5. ábra: A karbének stabilitására felírható izodezmikus reakcióegyenlet

Sokáig nem sikerült szabad karbént izolálni,^{*25} azonban számos organokatalitikus reakcióban feltételezték jelenlétüket.²⁶ (A karbének organokatalitikus aktivitását a **III. 3. fejezetben** tárgyalom.)²⁷⁻³⁰ Wanzlicknak vákuum pirolízis során feltehetően sikerült imidazolidin-2-ilidént (**4. ábra: 2**) generálnia. E feltevést csapdázási reakciók termékei támasztották alá, azonban detektálni csak a karbén dimerjét sikerült.³¹ A fentiek alapján egy egyensúlyt tételezett fel a karbén és a dimer közt, a rendszert Erich Kästner regénye által ihletve „Két Lottinak” nevezve. Wanzlick ugyan feltételezte,^{31c} hogy egy aromás

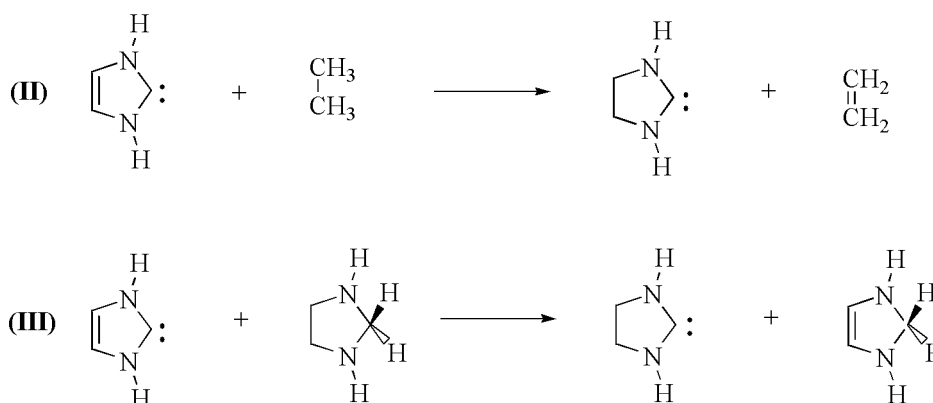
* Karbének kémiája már a XIX. század elejétől foglalkoztatta a kutatókat. Noha többen is²⁵ úgy vélték sikerült a legegyszerűbb karbént a metilént előállítani, helyette azonban dimetil-éter,^{25a} illetve etént^{25b} sikerült előállítani. A tévedés oka a kor analitikai eszközeinek egyszerűségében keresendő.

rendszer kialakítása **2** esetében tovább növelné a karbén stabilitását, (lásd továbbá Gleiter és Hoffman számítási eredményeit²³), az előállított imidazol-2-ilidéket (**4. ábra: 3** R: Ph) Hg-sókkal és izocianátokkal ugyan csapdázta, de izolálásukat nem próbálta meg.³²

A fenti stabilizáló hatások ismeretében nem meglepő, hogy az első izolált *push-push* karbén az 1,3-diadamantylimidazol-2-ilidén volt (**4. ábra: 3** R: Ad),³³ ami a vártnál kiemelkedőbb stabilitást mutatott: átkristályosítással tisztítható, 240 °C-on bomlás nélkül megolvasztható és inert atmoszféra alatt évekig stabil. Az imidazol-2-ilidén *N*-heterociklusos karbén (gyakran Arduengo-karbénnek is nevezik) nem csak a nagy térkitöltésű adamantil-, hanem metilcsoporttal helyettesítve is előállíthatónak bizonyult, mutatva a kiemelkedő stabilitást.³⁴ A 4,5-diklór³⁵ illetve 4,5-dibróm származéka³⁶ később levegőn is stabilnak (azaz oxidációval és hidrolízissel szemben ellenállónak) bizonyult.

A nitrogének stabilizáló hatása mellett, **3** stabilitásában szerepet játszik annak 6π -aromássága is, amit a gyűrűben lévő különböző kötések rendjének kiegyenlítődése,³⁷ illetve a mágneses szuszceptibilitás növekedése is mutat.³⁸ Az aromásság mértékét értelmezhetjük a telített imidazolidin-2-ilidénhez viszonyított stabilizációs növekedésével is, (lásd **6. ábra: II** egyenletben adódó nagyobb stabilizációs energia) melyek nagyságának becslésére különböző izodezmikus reakciókat írhatunk fel (**6. ábra: II** és **III*** egyenlet),^{34,37,38} vagy az izomer stabilizációs energiát használhatjuk.^{38b}

Noha a két nitrogén atomot tartalmazó imidazol-2-ilidén rendelkezik a legnagyobb stabilitással, számos izoelektronos, illetve más heteroatomot (is) tartalmazó származékot is előállítottak, mint például tiazol-2-ilidént³⁹ (**4**), triazol-3-ilidént⁴⁰ (**5**), 4-aza-1,3-difoszfol-2-ilidént (**1**).²¹



6. ábra: Az imidazol-2-ilidén aromásságának becslésére felírt izodezmikus reakciók

* Az eredeti közleményben³⁸ az aromás **3** és a telített **2** karbén hidrogénezési energiájának különbségét vizsgálták, ami tulajdonképpen a **III** izodezmikus egyenlet.

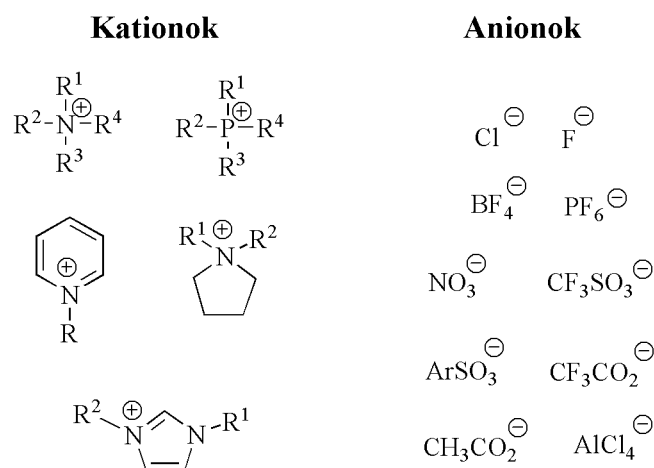
A *push-push* karbének nagy stabilitását az is mutatja, hogy az aromáság nem feltétlenül szükséges az előállíthatósághoz, amit a telített imidazolidin-2-ilidén (**2**) megfelelően helyettesített származékainak,⁴¹ a 6-os gyűrűt tartalmazó **6** karbén,⁴² valamint számos nyílt láncú karbén (például **7**, **8**) szintézise is igazol.⁴³

Számos olyan karbént is sikeresen előállítottak, melyek nem sorolhatóak be a fenti csoportokba. Ezek közül kiemelendő a bisz(diizopropilamino)ciklopropén-3-ilidén (**9**),⁴⁴ mely a kétértékű szénatomhoz kapcsolódó heteroatomok hiánya, továbbá a gyűrűfeszültség ellenére is szintetizálhatónak bizonyult. Érdekeség, hogy e karbénél az utóbbi években szelektív organokatalitikus aktivitást figyeltek meg.⁴⁵ Számításos kémiai módszerek felhasználásával megállapították, hogy a nem várt stabilitás okozója a gyűrűn lévő aminocsoportok π -elektronküldő hatása, mely a karbén centrumot stabilizálja.⁴⁶ Egy másik érdekes családja a karbéneknek az ún. gyűrűs (alkil)(amino)karbének (CAAC) (**10**), melyekben a hipovalens szénatomhoz csupán egy stabilizáló nitrogénatom kapcsolódik.⁴⁷ A nitrogénél kisebb elektronegativitású szén helyettesítő jelenlétének köszönhetően nagyobb bázicitással, illetve erősebb σ -donor tulajdonsággal rendelkeznek, mint a hagyományos NHC-k, ennél fogva jobb komplexképző tulajdonsággal bírnak.^{9b,48} Hasonlóságot mutatnak a CAAC-okkal az úgynevezett abnormális *N*-heterociklusos karbének (aNHC-k) (**11**),⁴⁹ amelyekben a divalens centrum nem az azol gyűrű 2-es, hanem a gyűrű 4-es vagy 5-ös helyzetében található. Miután itt is egy stabilizáló heteroatom kapcsolódik a karbén centrumhoz, ezért e karbének is nagyobb bázicitással, illetve jobb σ -donor tulajdonsággal rendelkeznek. Tekintettel arra, hogy a 2-es és a 4-es (5-ös) szénatomon lévő hidrogének savassága közt 9 nagyságrend különbség van,⁵⁰ ezek a karbének akkor állíthatóak elő szabad formában, ha a 2-es helyzet blokkolva van, máskülönben a mintegy 20 kcal/mollal stabilabb⁵¹ 2-es helyzetű karbéné izomerizálnak át. Ennek megfelelően, noha az abnormális karbén-komplexek száma jelentős,⁴⁹ mindezidáig egyetlen abnormális karbént (**11**) állítottak elő szabad formában.^{49d}

Az imidazol gyűrűt tartalmazó karbének robusztusságát az is mutatja, hogy erős bázis jelenlétében tovább deprotonálhatóak, így anionos dikarbének állíthatóak elő alacsony hőmérsékleten (**4. ábra: 12**), melyek érdekes módon elektrofilekkel szelektíven a 4-es helyzetben reagálnak, így lehetőséget teremtve helyettesített NHC-k előállítására.^{8j,52}

III.2. Ionos folyadékok, mint karbén prekursorok

NHC-k előállítása általában a megfelelő azólium sóból deprotonálással történik,⁸ ezért ezeknek a sóknak a kémiája közvetlenül kötődik a karbének kémiájához is. Számos azólium sónak (hasonlóan egyéb ammónium-, vagy foszfónium sókhoz) alacsony az olvadáspontja, sokuk szobahőmérsékleten is folyadék halmazállapotúak, ezért ionos folyadékoknak⁵³ (7. ábra) is nevezik őket. * Ezen anyagok általában nagy termikus stabilitással rendelkeznek és széles hőmérséklettartományban folyadék halmazállapotúak. Ionos jellegüknél fogva tenziójuk elhanyagolható, ennél fogva nem gyúlékonyak és nem robbanásveszélyesek, ezért számos eljárásban kiváló alternatívái a hagyományos molekuláris oldószereknek.⁵³



7. ábra: Az ionos folyadékokat felépítő leggyakoribb anionok és kationok.

Ennek megfelelően felhasználhatóak például napelemekben vagy akkumulátorokban elektrolitként,⁵⁴ az elválasztástechnikában,⁵⁵ a papírgyártás során a cellulóz tisztításában,⁵⁶ de javaslatot tettek akár az új technológia extrém körülményei közt való alkalmazhatóságra is.⁵⁷ Oldószerként való felhasználásukat *zöld kémiai* megfontolások indokolják,⁵³ hiszen e nem illékony folyadékok használatával a környezet oldószerekkel való terhelése jelentősen csökkenthető, továbbá az anionok és kationok változtatásával az ionos folyadékok tulajdonságai (például viszkozitás, vízdoldhatóság) hangolhatóak.⁵³ Nem meglepő tehát, hogy számos eddig ismert reakciót ionos folyadékokban is megvalósítottak, így például a Heck,⁵⁸ Diels-Alder,⁵⁹ és Friedel-Crafts reakciókat,⁶⁰ valamint különböző katalitikus

* Az ionos folyadékok definíció szerint 100 °C alatti olvadásponttal rendelkező, általában szerves kationból és szerves vagy szervetlen anionból felépülő sók.

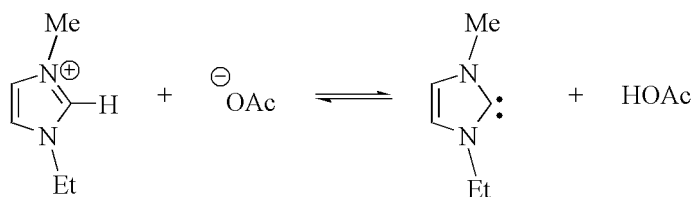
hidrogénezéseket.⁶¹ E reakciók sok esetben a környezetvédelmi szempontok mellett a nagyobb kitermelés, illetve egyéb technológiai előnyök miatt is jóval eredményesebben végezhetőek el, mint a hagyományos oldószerekben.

További potenciális felhasználási lehetősége az ionos folyadékoknak a bennük jelentős oldhatósággal rendelkező szén-dioxid abszorpciója.⁶² További érdekesség, hogy ugyanakkor maguk az ionos folyadékok általában nem elegyednek szuperkritikus szén-dioxiddal.⁶³ A szén-dioxid fizikai oldódása során általában az anion és szén-dioxid között fellépő Lewis sav-bázis kölcsönhatás szerepét szokták kiemelni,⁶⁴ ugyanakkor a kationnak nem tulajdonítanak fontos szerepet.⁶⁵ Ezzel kapcsolatban megjegyzendő, hogy Prof. Barbara Kirchner kutatócsoportjával együttműködve ab initio kvantumkémiai és molekuladinamikai számítások felhasználásával megmutattuk, hogy jelentős kation-szén-dioxid kölcsönhatás lép fel imidazólium alapú ionos folyadékok esetén,⁶⁶ azonban dolgozatomban ezen eredmények ismertetésére terjedelmi okok miatt nem térek ki.

Habár az ionos folyadékok legtöbb esetben csak oldószerként vesznek részt a reakciókban, imidazólium alapú ionos folyadékok esetén külső bázis (Et₃N, DBU, NaOMe) hozzáadásával,⁶⁷ vagy elektrokémiai redukció⁶⁸ után a keletkező imidazol-2-ildén a korbénekre jellemző (organo)katalitikus reakciókban közvetlenül is részt vehet.

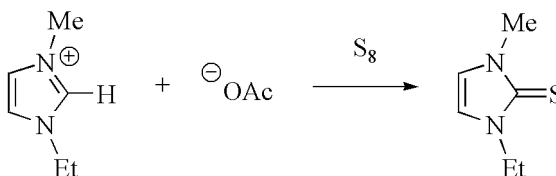
A fentiekből látható, hogy a korbének és az ionos folyadékok kémijája közt a bázikus közeg teremt kapcsolatot, ennél fogva imidazólium sók esetében bázikusabb aniont választva hozzáadott bázis nélkül is korbének keletkezhetnek. Ezzel összhangban a kutatócsoportunkban elvégzett kvantumkémiai számításokkal megjósolták, fotoelektron- és tömegspektroszkópiás vizsgálatokkal az ipari alkalmazások⁵⁶ szempontjából is fontos EMIM-acetát esetén megállapították,⁵ hogy a gázfázisban valóban keletkezhetnek korbének és az ionos folyadékok gőzéire általában jellemző ionpár ionos szerkezete helyett a korbén-sav hidrogénhidas szerkezet a stabil forma (**8. ábra**).⁵

Noha a fentiek szerint sikerült a gázfázisban jelenlévő korbén jelenlétét kimutatni, folyadék EMIM-acetátban korbének jelenlétére mindeztidáig nincs spektroszkópiai bizonyíték,⁶⁹ ami jól magyarázható azzal, hogy a kondenzált fázisban az ionpárok közötti kölcsönhatások miatt az ionos szerkezet stabilizálódik.



8. ábra: Az EMIM-Ac-ban kialakuló egyensúly

Ugyanakkor EMIM-Ac-hoz elemi ként⁶ vagy EMIM-sóhoz palládium-acetátot⁷ adva a karbénnel való reakció termékeként értelmezhető vegyületeket izoláltak (**9. ábra**), közvetetten utalva a karbének folyadékfázisban való jelenlétére. Ezek alapján felmerült a kérdés, hogy az EMIM-Ac-ban feltehetően képződő karbén koncentrációja elegendően nagy-e ahhoz, hogy a NHC-kre jellemző organokatalitikus aktivitást figyelhessünk meg külső bázis hozzáadása nélkül is.

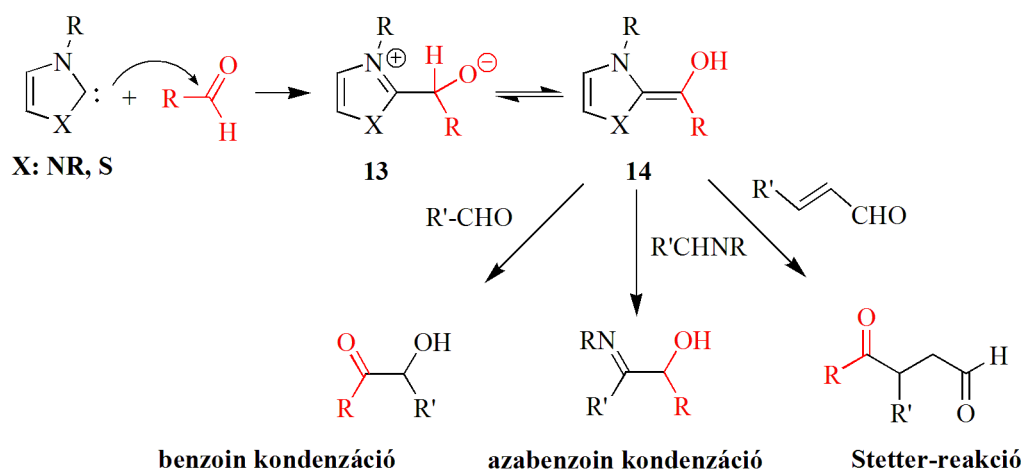


9. ábra: EMIM-Ac reakciója elemi kénnel

III. 3. Szabad karbének katalizálta reakciók — umpolung katalízis

A karbének átmenetifémekkel alkotott komplexei ma már ipari folyamatokban is használt katalizátorok⁹ (például az NHC ligandumot is tartalmazó Grubbs II katalizátor⁷⁰), jelentőségüket jól jellemzi az e vegyületekhez köthető két Nobel-díj (Fisher* – 1973; Schrock, Chauvin, Grubbs – 2005) is. Fontos azonban kiemelni, hogy e reakciókban az NHC-k csupán ligandumok, így közvetlenül nem vesznek részt a reakciókban. A szabad karbének hipovalens szénatomján elhelyezkedő magános pár és az üres pálya az átmenetifémekhez hasonló elektronszerkezetet kölcsönöz e vegyületeknek,¹ így azok önmagukban is képesek ún. organokatalitikus reakciókat katalizálni.¹⁰

A szabad karbének által katalizált reakciók közül az ún. umpolung katalízis a legismertebb, amely során a karbén hatására megváltozik az adott molekula (pontosabban a karbénhez hozzákapcsolódó funkciós csoport) szokásos polarizációja, s ennél fogva reaktivitása is.⁷¹ A legkorábban vizsgált ilyen reakciók a **10. ábrán** láthatóak úgy, mint például a benzoin^{28, 72} (és azabenzoin⁷³) kondenzáció vagy a Stetter-reakció.³⁰



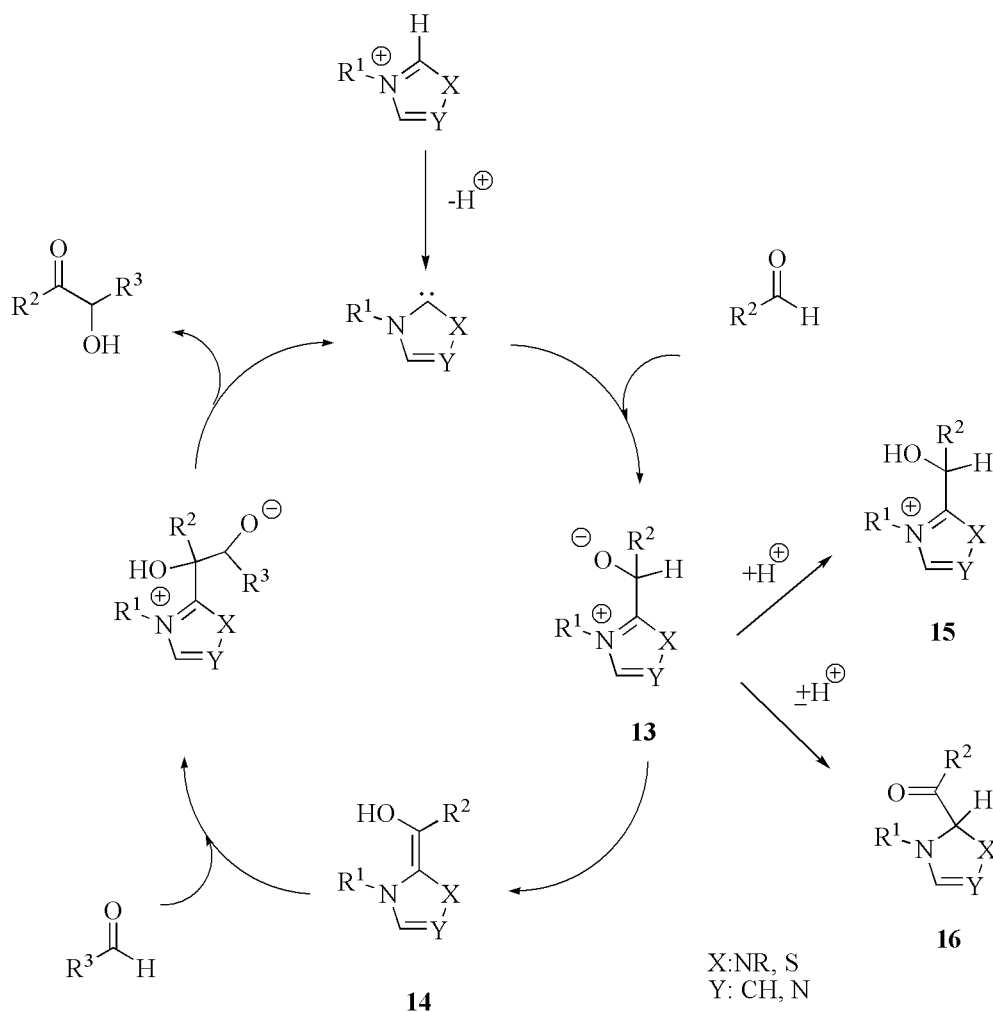
10. ábra: Umpolungon alapuló szabad karbének katalizálta reakciók

A benzoin kondenzáció során két aldehidből α -hidroxiketon állítható elő. Az első ilyen, cianid ionokkal katalizált reakciót már 1832-ben leírták.⁷² A klasszikus benzoin kondenzációval ellentétben a karbénekkel katalizált reakció megvalósítható alifás

* Noha E. O. Fischer (Wilkinsonnal megosztva) a fémorganikus vegyületek területén végzett munkájáért, különös tekintettel a szendvicsvegyületekkel kapcsolatban elért eredményeiért kapta a Nobel-díjat, Nobel-előadását új eredményeiről, a karbén komplexekről tartotta.

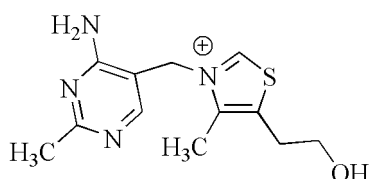
aldehidekkel is, továbbá szükségtelenné válik a mérgező cianid ion használata. A katalízishez általában nem magát a szabad karbént használják, hanem a megfelelő azólium só reakció közegben történő *in situ* deprotonálásával állítják elő a katalizátort, így kiküszöbölve a karbénekkel történő problematikusabb (inert atmoszféra) munkavégzést.⁷

A reakció mechanizmus (**11. ábra**) első lépésben egy kezdeti karbén-aldehid addukt keletkezik (**16**), ami egy proton vándorlás után a Breslow által több mint 50 éve leírt és róla elnevezett Breslow-intermedierré (**14**) alakul át,²⁸ így a kezdetben δ^+ karbonil szénatom δ^- -vá válik, tehát megtörténik az umpolung. Az így kialakuló Breslow-intermediér képes egy másik δ^+ szénatomot tartalmazó funkciós csoporttal reakcióba lépni, ennek következtében a bruttó folyamatban egy δ^+ funkciós csoport összekapcsolható egy másik eredetileg δ^+ egységgel, tehát így a szintetikus kémiában kiemelt fontosságú C-C kapcsolási reakciókat tudunk megvalósítani. E reakciók jelentőségét mi sem mutatja jobban, hogy ipari szinten is alkalmazzák: formaldehidből állítanak elő így glikolaldehidet.⁷⁴



11. ábra: A benzoin kondenzáció mechanizmusa

Fontos kiemelni továbbá, hogy élő szervezetekben is lejátszódnak hasonló reakciók. A B₁-vitamin vagy tiamin (**12. ábra**)⁷⁵ számos enzim aktív centrumában megtalálható. A deprotonálódása után kialakuló karbén cukoregységeket képes összekapcsolni a benzoin kondenzációhoz hasonlóan (pentóz-foszfát ciklus). Érdekes módon a természetben minden ilyen katalitikus hatással bíró enzim működéséhez a tiamin koenzim szükséges, noha az imidazol-2-ilidének e karbénél nagyobb stabilitással rendelkeznek,²⁴ továbbá az imidazol egységet tartalmazó molekulák elterjedtebbek az élő szervezetekben (például hisztidin, hisztamin).



12. ábra: B₁-vitamin szerkezete

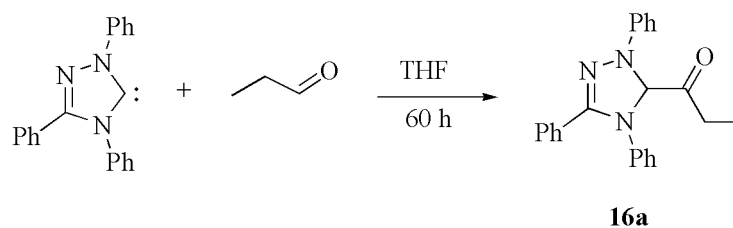
Ennek okaként a tiazólium sók nagyobb savasságát,⁷⁶ továbbá vizes oldatokban való egyensúlyi gyűrűfelynyílását⁷⁷ jelölték meg (aminek hatására csökken a polaritása a molekulának, így a sejtmembránon gyorsabban tud áthaladni).

A karbén katalizálta umpolung reakciók mechanizmusának leírására számos kísérleti és elméleti munka született, melyek többsége a reakció legfontosabb intermedierjének, a Breslow-intermedier²⁸ kimutatására irányultak. Noha Breslow több mint 50 éve javaslatot tett a később róla elnevezett intermediernek a létezésére,²⁸ a mai napig csak az aza-analógot sikerült előállítani,^{78b,c} illetve a telítetlen imidazolidin-2-ilidénnel katalizált reakcióban sikerült kimutatni létezését.^{6,73,78-81}

A benzoin kondenzáció első lépésében kialakuló addukt (**13**) O-protonált formájának (**15**) jelenlétét több kutató csoportnak is sikerült kimutatni különböző karbén katalizátorok esetében (**11. ábra**).⁷⁹ Rogers és munkatársai a karbén forrás jellemzésére EMIM-Ac-hoz benzaldehidet adtak és közölt adatok alapján **15** keletkezését észlelték,⁶ ugyanakor benzoin-kondenzációt nem tapasztaltak.

Berkessel és munkatársai magát a szabad karbént (triazol-2-ilidén származékot) reagáltatták propionaldehiddel 1:1 arányban THF-ben inert körülmények közt, de a várt Breslow-intermedier helyett, annak oxo tautomerjét (**16a**) izolálták (**13. ábra**).⁸⁰ Megjegyzendő, hogy **4** és **5** karbének esetén ilyen típusú vegyületek jelenlétét sokkal korábban is észlelték.^{31c,81} DFT számítások alapján a vizsgált aldehiddől és triazol-2-

ilidénből kialakuló intermedierek közül valóban a Berkessel által izolált oxo-forma bizonyult (**16a**) a legstabilabbnak.⁸⁰



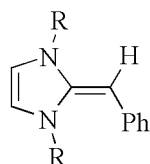
13. ábra: A Berkessel által izolált vegyület

Mindent összevetve a benzoin-kondenzáció nehezen írható le másként, mint az inverz polaritással rendelkező Breslow-intermediereken keresztül, s ennek megfelelően Berkessel az általa észlelt stabil köztiterméket „pihenőállapotnak” (resting state) nevezte.⁸⁰ Látható, hogy a reakcióban tapasztalt intermedierek és adduktok megjelenése nagyban függ az alkalmazott reakció körülményektől. Amíg protikus oldószerben, illetve a karbén katalizátor in situ deprotonálással való előállításánál általában a kezdeti addukt protonált formáját izolálták,⁷⁹ addig a Berkessel által használt erőteljesen bázikus körülmények közt a Breslow-intermedierek oxo-tautomerjét detektálták.⁸⁰ Érdekes, hogy a karbén-aldehid addukt és izomerjeinek egymásba történő átalakulását részletesen ezidáig nem tanulmányozták. Míg proton-gazdag környezetben az átalakulás történhet deprotonálódás/protonálódás segítségével, addig erőteljesen bázikus, proton-szegény közegben (karbén használata, aprotikus oldószer) mindez intramolekuláris, esetleg bimolekuláris mechanizmus szerint valósulhat meg. A fentiek egy, a dolgozat írásának végső fázisában megjelent gázfázisú vizsgálatokat tartalmazó közlemény is alátámasztja.⁸²

A fenti umpolungon alapuló reakciók mellett az utóbbi néhány évben több közlemény⁸³⁻⁸⁸ jelent meg aldehidek karbén katalizált oxidációjával kapcsolatban, melyek közül a legérdekesebbek azok, melyekben oxidálószerként szén-dioxidot használnak fel oxidálószerként,^{87,88} így redukálva azt. Amíg a karbén katalizátor szerepében egyetértés mutatkozik, addig az oxidálószer szerepében komoly viták bontakoztak ki.^{84,85} A probléma megértését tovább bonyolítja, hogy a közleményekben a más kutatócsoportok által közölt eredmények^{87a,88} reprodukálhatatlanságára⁸⁴ vonatkozó megállapításokat tartalmaznak.

III. 4. Karbének egyéb inverz reaktivitást mutató adduktjai

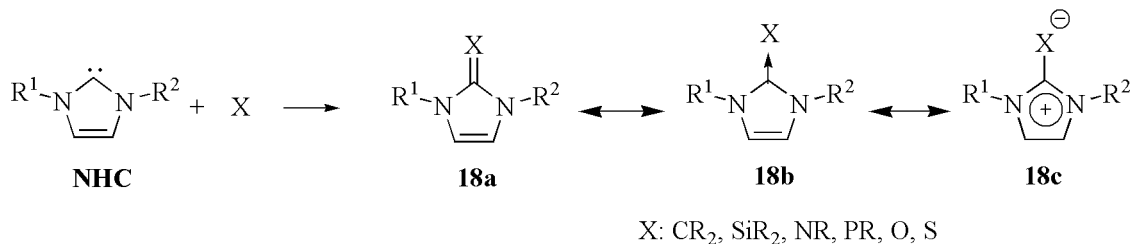
Noha a Breslow-intermedierek messzemenően a legismertebb képviselője az inverz reaktivitást hordozó karbén adduktoknak, számos más hasonló tulajdonságú vegyület is ismert az irodalomból. Amíg a Breslow-intermediert mindezidáig nem sikerült egyértelműen sem előállítani, sem kimutatni,⁷⁸⁻⁸¹ addig a deoxi-Breslow-intermediert (**14. ábra: 17**) detektálták tömegspektrometria segítségével,⁸⁹ továbbá bizonyos származékok könnyen előállítható stabil vegyületek,⁹⁰ illetve közti termékek többek közt Michael-akceptorok umpolung reakcióiban.⁹¹ Korábbi munkánkban megmutattuk, hogy **17** nagyobb stabilitásának oka, hogy amíg a Breslow-intermedierek egy NHC és egy relatív nagy stabilitással rendelkező hidroxil-alkil-karbén adduktja, addig **17** egy NHC és egy kis stabilitású alkilkarbén adduktja, ezáltal a kialakuló kettőskötés nincs annyira destabilizálva mint a Breslow-intermedierek esetében.⁹²



17

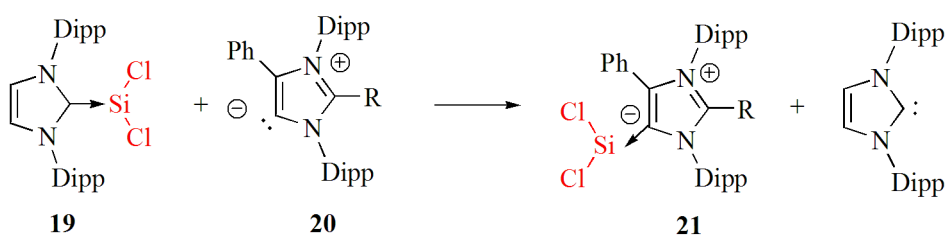
14. ábra: A deoxi-Breslow-intermedierek

17 δ^- szénatomját különböző heteroatomokkal helyettesítve szintén „umpolung vegyületekhez” jutunk (**15. ábra**),⁹³⁻⁹⁷ melyek leírására nem az umpolung, hanem a lényegében azonos inverz polarizáció elnevezést használja az irodalom. További közös jellemzője ezeknek a vegyületeknek, hogy mindegyik értelmezhető úgy is, mint egy NHC és egy másik hipovalens vegyület (karbén, szililén, foszfinidén, stb.) adduktja (**15. ábra**).
93-97



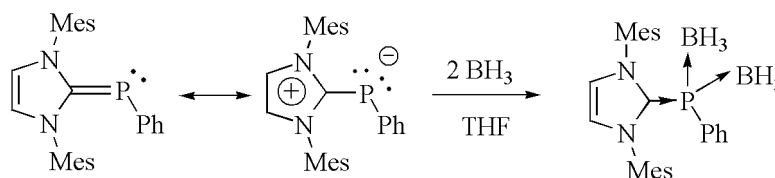
15. ábra: A deoxi-Breslow-intermedierek analógjainak származtatása és szerkezetének leírása (**18a**, **18b**, **18c**)

Amíg a deoxi-Breslow-intermedier leírása legtöbb esetben kettőskötéses vegyületként történik (**15. ábra: 18a** X: CR₂),⁹³ addig a főcsoporton belüli nehezebb szilícium⁹⁴ és germánium⁹⁵ analógok esetében NHC szililén, illetve germilén egyszeres kötést tartalmazó adduktjaként (**18b** X: SiR₂) értelmezik, nem pedig polarizált kettőskötésként. Összhangban ezzel a leírással **19**-et abnormális karbénnel (**20**) reagáltatva egy ligandumcsere reakció során **21** (egy aNHC-szililén addukt) adódik (**16. ábra**). A reakció hajtóereje feltehetően a nitrogénen lévő nagy térkitöltésű 2,6-diizopropilfenilcsoportokban keresendő, aminek következtében a 2-es pozíció sztérikusan zsúfolttá válik, **16. ábra**).



16. ábra: A szilícium analóg reakciója abnormális karbénnel

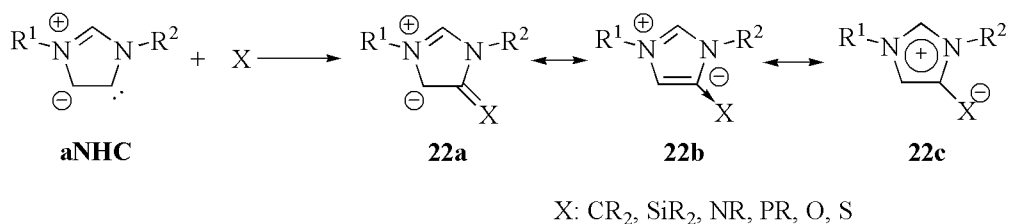
Hasonló átpolarizálódásról számoltak be a pniktogén csoport vegyületei esetében is. Noha **18** (X: NR) leírásakor a kettőskötés jelölést (**18a**) használják, a vegyület a **18c** szerkezetnek megfelelően szuperbázisként viselkedik.⁹⁶ A foszfor analóg **18** (X: PR) esetében többféle leírás is megtalálható az irodalomban.⁹⁷ A kialakuló kettőskötésben az umpolungnak köszönhetően a szénen δ^+ , míg a foszforon δ^- töltés található, ami nem a megszokott töltéseloszlása egy szén-foszfor kettőskötésnek, ezért az ilyen vegyületeket inverz polaritású foszfaalkéneknek is nevezik.⁹⁸ Noha **18** (X: PR) esetén legtöbbször a kettőskötéses (**18a**) szerkezetet használják, a nagy kötéstávolság, továbbá két (!) boránnal való szokatlan reakciója (**17. ábra**) alapján az ilides határszerkezetnek (**18c**) is jelentős súlya kell legyen.^{97a}



17. ábra: **18** (R¹=R²=Mes, X: PPh) reakciója boránnal

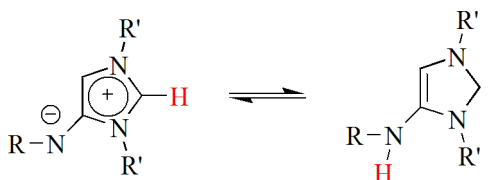
Érdekes még kiemelni, hogy a különböző karbének P-Ph foszfinidénnel képzett vegyületeinek ^{31}P NMR eltolódása korrelációt mutat a karbén ligandum π -akceptor képességével (nagyobb π -akceptor képesség kisterű (downfield) eltolódást eredményez).^{97c, 99}

A szén és a pniktogén csoport mellett kalkogén analógok is léteznek. Noha ezek számos karbénekhez köthető reakcióban szerepelnek (NHC és kalkogének reakciójában **18** X: O, S, Se keletkezik,⁸ ugyanakkor **18** X: S egyúttal NHC prekursor is, fém káliummal történő redukció után NHC-t kapunk).



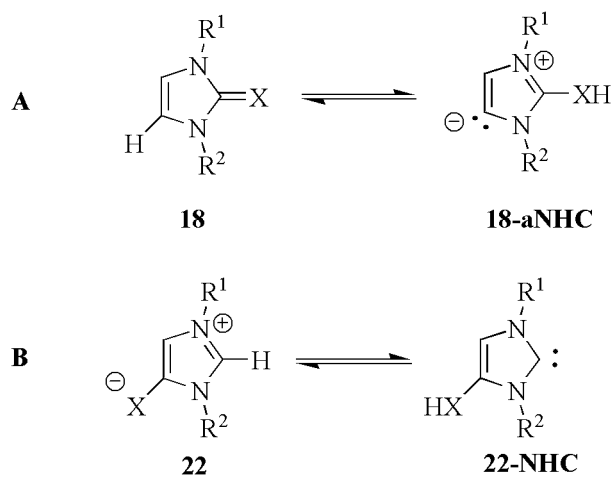
18. ábra: A deoxi-Breslow-intermedier abnormális analógjai

A fentebb említett szilícium vegyületekhez hasonlóan, mind a pniktogén, mind pedig kalkogén helyettesítőkkal is léteznek abnormális analógok (**18. ábra**). Ezeket a vegyületeket, nem írhatjuk le a hagyományos Lewis-szerkezettel, emiatt ezeket mezoionos vegyületeknek vagy betainoknak is nevezik.¹⁰⁰ Érdekes módon **22** X: O vegyülethez erős bázist adva a megfelelő anionos karbén keletkezik,¹⁰¹ ami felveti annak a lehetőségét, hogy megfelelő helyettesítőt használva egy tautomer egyensúly alakulhat ki a karbén és a betain forma közt. A nitrogén analóg esetén (**22** X: NR)¹⁰² kvantumkémiai számítások alapján a R: Ph helyettesítő esetén a két forma közti energia különbség kis értéknek adódott ($\Delta G=5,7$ kcal/mol BP86/def2-SVP számítási szinten),^{102b} továbbá a karbén formát sikerült csapdázni R: *t*Bu helyettesítővel THF-ben. Ezenkívül NMR alapján bizonyították a karbén jelenlétét mutatva, hogy a nitrogén helyettesített rendszer valóban finomhangolható megfelelő szubsztituensek megválasztásával (**19. ábra**).^{102b}



19. ábra: Tautomer egyensúly **22** X: NR esetén

Habár a nitrogén analógot részletesen vizsgálták, foszfor analógot még nem állították elő szabad formában, csupán komplexként.¹⁰³ Így felmerül a kérdés, hogy nitrogén analóghoz hasonló karbén-betain átalakulás¹⁰⁴ megfigyelhető-e foszfor, avagy más analógok esetében, továbbá nem figyelhető-e meg ehhez hasonló tautomer egyensúly **18** és a megfelelő abnormális karbén (**18-aNHC**) közt (**20. ábra**).



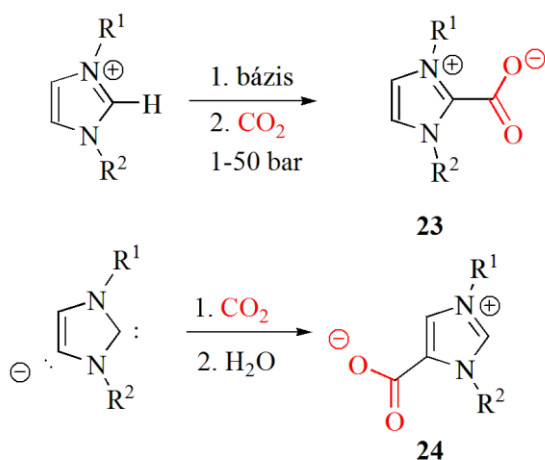
X: SiR₂, CR₂, NR, PR, O, S

R¹, R²: H, Me

20. ábra: Lehetséges tautomer egyensúly **18** és **18-aNHC** közt (A egyensúly), illetve **22** és **22-NHC** (B egyensúly) közt

III. 5. Karbén-szén-dioxid adduktok

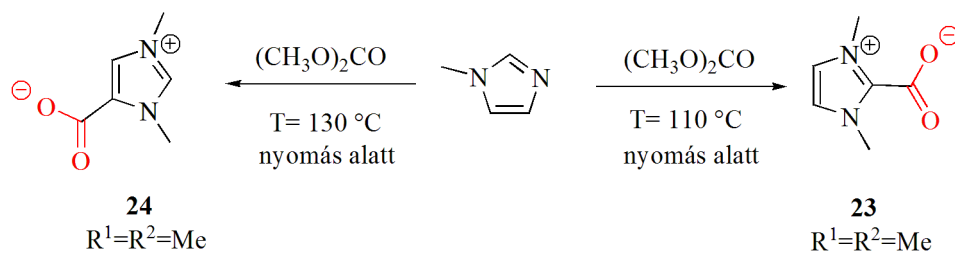
A karbének – mint nukleofilek – azonban nem csak hipovalens vegyületekkel alkotnak adduktokat,⁷⁸⁻¹⁰⁴ hanem számos más vegyülettel is, melyek közül talán a szén-dioxid adduktot (**21. ábra: 23, 24**) vizsgálták legérősebben.¹⁰⁵⁻¹²¹ A megfelelő azólium sót erős bázissal *in situ* deprotonálva, majd az oldaton szén-dioxidot átburékolatva (esetenként 20-50 atmoszféra túlnyomású szén-dioxidot is használnak) keletkezik a szilárd termék.¹⁰⁶ Érdekes módon ugyanezen kísérletet magas hőmérsékleten elvégezve nem csak a várt **23**, hanem 4-es helyzetű addukt **24**^{*107} keletkezik melléktermékként.^{106d}



21. ábra: Különböző szén-dioxid adduktok előállítási lehetősége

23 előállítható a korábban tárgyalt karbén-forrásként viselkedő bázisos EMIM-acetát ionos folyadékból is szén-dioxid bevezetéssel.¹⁰⁸ E reakció külön érdekessége, hogy a szén-dioxid oldhatósága a kemiszorpció miatt az imidazólium alapú ionos folyadékok esetén ismert jó fizikai oldódás⁶²⁻⁶⁶ mellett tovább növekszik. A szén-dioxid oldódását széles hőmérséklet tartományban vizsgálták, azonban ebben az ionos folyadékban még magas hőmérsékleten sem számoltak be **24** keletkezéséről.^{108b} További alternatív előállítási lehetősége a különböző szén-dioxid adduktoknak *N*-metilimidazol dimetilkarbonáttal való reakciója,¹⁰⁹ amely során alacsonyabb hőmérsékleten **23**, míg magasabb hőmérsékleten **24** keletkezik (**22. ábra**).

* **24** egyik analógja egy természetes anyag az ún. norzooanemonine



22. ábra: Metilimidazol reakciója dimetilkarbonáttal különböző hőmérsékleten

Az irodalmi adatok elemzése alapján tehát úgy tűnik, hogy magasabb hőmérsékleten (130 °C körüli) többnyire **24**, míg alacsonyabb hőmérséklet esetén (100 °C körüli) **23** a főtermék (**22. ábra**). Mindezek alapján az lenne várható, hogy **23** termodinamikailag stabilabb. Ez különösen azért is érdekes, mert az abnormális karbének adduktjai általában kisebb stabilitással rendelkeznek,^{49,110} mint az analóg normális karbének adduktok (eltekintve a nagy térkitöltésű R csoportokat tartalmazó karbéneket, ahol a sztérikus zsúfoltság miatt a stabilitásbeli különbség megváltozhat).¹¹¹

Ennek megfelelően kísérletekkel alátámasztották, hogy **23** stabilitása nagyban függ a nitrogénatomon lévő szubsztituensek méretétől.^{109d} Kis helyettesítő csoportok (Me, Et, stb.) esetén a folyamat reverzibilis és enyhe hőközlés hatására disszociáció történik, tehát a kapcsolódás energiája kicsi, míg nagyobb térkitöltésű csoportok esetén a disszociáció csak magasabb hőmérsékleten játszódik le. Noha **24** esetében nem vizsgálták szubsztituens hatást, az irodalmi adatok elemzése alapján úgy tűnik, stabilitása felülmúlja **23**-ét, így például disszociációja csak magasabb hőmérsékleten történik meg.^{109c}

Érdemes megemlíteni, hogy anionos dikarbének is reagálnak szén-dioxiddal, a reakcióban érdekes módon szelektíven csak **24** keletkezik jó kitermeléssel (**21. ábra**)¹¹² és nem keletkezik dikarboxilát.

IV. Célkitűzések

Doktori értekezésem során a **Bevezetőben** felvetetett, az irodalomban eddig nem vizsgált kérdésekre, problémákra kerestem a választ kvantumkémiai számításokkal és kísérleti munkával. Miután napjainkban a számításkémia és a kísérleti kémia egyenrangú, egymást kiegészítő tudományterület, ezért minden esetben megpróbáltam a kvantumkémiai számítások segítségével megjósolt eredményeket kísérletekkel alátámasztani, illetve a kísérleti eredményeket számításokkal vizsgálni, a reakciómechanizmus, a reaktivitás jobb megértése céljából. Kvantum kémiai számítások segítségével meghatároztam a vizsgált reakciók energia, illetve szabadentalpia változását, a vizsgált vegyületek nukleofil/elektrofil karakterét, NICS indexek segítségével azok aromasságát, NRT analízis segítségével pedig a lehetséges rezonancia szerkezeteket és azok súlyát. (Részletesebb leírás a dolgozat **VIII. fejezetében** található.)

A doktori munka középpontjában az NHC, illetve aNHC típusú vegyületek különféle adduktjai állnak. Vizsgálom a célvegyületek elektronszerkezetét egyrészt abból a szempontból, hogy a karbénnel való kölcsönhatás milyen mértékű és mekkora hatással van a különböző főcsoportbeli elemeket tartalmazó adduktok tulajdonságaira. További célom azt megérteni, hogy milyen módon lehet hatással az elektronszerkezet változása a stabilitásra, izomerizációra, illetve a reaktivásra.

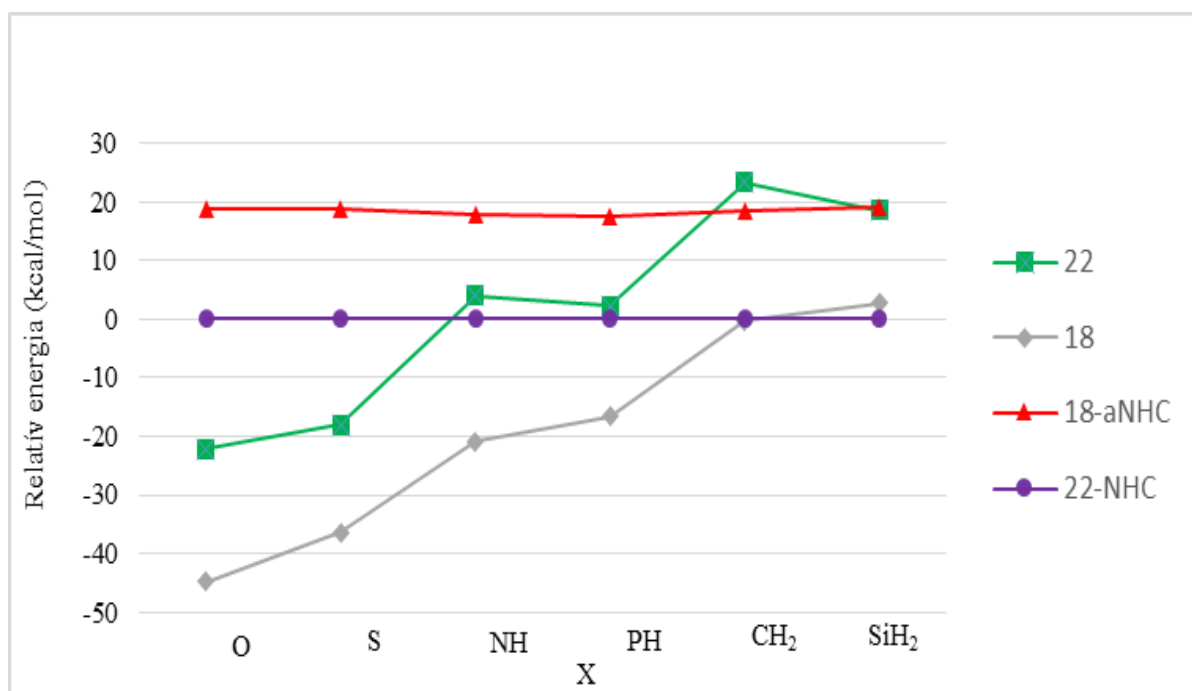
A karbén-adduktok tulajdonságainak megértésén kívül képződésük vizsgálata is a doktori munka részét képezte. Karbén forrásként a könnyen kezelhető imidazólium acetát típusú ionos folyadékok felhasználhatóságának lehetőségét tanulmányoztam. Egyrészt a benzoin kondenzáció kulcsintermedierje, a Breslow-intermedier keletkezésének lehetőségét kívántam vizsgálni az organokatalitikus reakció hatékonyságának tanulmányozásával. További célom annak tanulmányozása, hogy milyen módon befolyásolható, hogyan hangolható az imidazólium acetát típusú ionos folyadékban a széndioxid adduktok létrejötte.

Dolgozatomban igyekeztem élesen elválasztani a saját munkámat az együttműködő partnerek munkájától, ezért egyes szám első személyt használtam a saját munkám leírásánál, többes szám első személyt pedig ott, ahol az effektív laboratóriumi munkát vagy számítást az együttműködő partner végezte el. Ezen kívül lábjegyzetben is jelzem, hogy az adott kísérletet, számítást vagy mérést melyik partner végezte.

V. Eredmények ismertetése és azok értékelése

V. 1. A deoxi-Breslow-intermedier és analóg vegyületeinek stabilitása és reaktivitása^{S1,S2}

A deoxi-Breslow-intermedier analóg vegyületeit (**18**, **22** $R^1=R^2=H$ és $R^1=R^2=Me$ X:CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) és azok H-vándorlással kialakuló tautomerjeit tanulmányozva (**18-aNHC**, **22-NHC** $R^1=R^2=H$ és $R^1=R^2=Me$ X:CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) először azok egymáshoz viszonyított energiáját vizsgáltam különböző módszerekkel (B3LYP/6-311+G**, B3LYP/cc-pvTZ, ω -B97XD/6-311+G** és M06-2X/6-311+G** Függelék: **F1-F2. táblázatok**). Miután a különböző szinteken számolt értékekben nincs jelentős eltérés, továbbá a $R^1=R^2=$ metilcsoportnak sincs jelentős hatása ezért a későbbiekben a $R^1=R^2=H$ -t tartalmazó vegyületek B3LYP/6-311+G** szinten számított eredményeit diszkutálom (**23. ábra**).



23. ábra: **18**, **18-aNHC**, **22**, **22-NHC** izomerek **22-NHC**-ra ($R^1=R^2=Me$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) vonatkoztatott relatív energiái

Látható, hogy a legmélyebb energiájú izomer többnyire a **18** ($R^1=R^2=H$), azonban ennek relatív stabilitása nagymértékben függ a heteroatomtól. A legnagyobb stabilitással

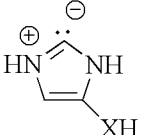
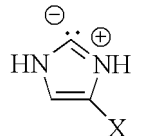
az oxigénnel helyettesített származék rendelkezik, amit a kén, nitrogén és foszfor analógok követnek, ugyanakkor az elektropozitív szilícium esetében pedig már 2,8 kcal/mollal **22-NHC** ($R^1=R^2=H$) stabilabb és a szén származék esetén a két izomer stabilitása csaknem megegyezik. * Érdekes módon a **18** ($R^1=R^2=H$) és **22** ($R^1=R^2=H$) közt az energiakülönbség nagyjából azonosan 20 kcal/mol körülnek adódik, továbbá a második sor elemeire (C, N, O) ez a különbség 2-3 kcal/mollal nagyobb, mint a harmadik sor analóg elemei (Si, P, S) esetén. Hasonló energiakülönbség (17,7-19,1 kcal/mol) tapasztalható a különböző módon helyettesített karbének (**22-NHC**) és abnormális karbének (**18-aNHC**) közt és ez esetben a különbség szórása kisebb, mint **18-22** között, és nem látható különbség a második és a harmadik sorbeli elemek vegyületei közt. Szemmel láthatóan a vizsgált helyettesítő csoportok nem befolyásolják számottevően az NHC-aNHC energiakülönbséget (17,4-19,1 kcal/mol B3LYP/6-311+G** számítási szinten), továbbá az adduktok (**18** illetve **22**) relatív stabilitását az határozza meg döntően, hogy az NHC avagy az aNHC adduktja képződött. Ahhoz, hogy megállapítsam, hogy a karbén alapváznak mekkora szerepe van a fenti megállapításokra, a tiazol-2-ilidént tartalmazó analógok vizsgálatát is elvégeztem (Függelék **F3. táblázat**). Miután jelentős eltérés nem mutatkozik az értékekben megállapítható, hogy a heterociklusos alapváztól nem függ számottevően a különböző izomerek relatív energiája.

Az **23. ábráról** az is egyértelműen megállapítható, hogy **18** ($R^1=R^2=H$) és **18-aNHC** ($R^1=R^2=H$) közt minden vizsgált esetben a **18** ($R^1=R^2=H$) tautomer a stabilabb és az energiakülönbség olyan nagy, hogy vélhetően nem figyelhetünk meg tautomer egyensúlyt, még ha megfelelő helyettesítő csoportokkal ez az energiakülönbség feltehetően csökkenthető is. Ezzel szemben amennyiben **22** ($R^1=R^2=H$) és **22-NHC** ($R^1=R^2=H$) pár relatív energiáját vizsgáljuk, az oxigén- és a kénvegyületek esetében a **22** ($R^1=R^2=H$) betain forma a stabilabb, addig a szén és szilícium esetén az energiasorrend megfordul, ugyanakkor a foszfor és az irodalomból már ismert nitrogén analógok¹⁰² esetében a két tautomer energiája egymáshoz közeli érték.

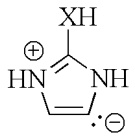
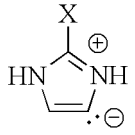
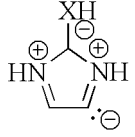
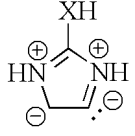
A különböző izomerek stabilitásbeli különbségének jobb megértése céljából NRT analízist végeztem. Először a karbének elektronszerkezetét tárgyalom. A **22-NHC** ($R^1=R^2=H$) karbének esetén két rezonancia szerkezet rendelkezik nagy súllyal (**1. táblázat**), míg a **18-aNHC** ($R^1=R^2=H$) abnormális karbének esetében a kevésbé

* Érdemes megemlíteni, hogy M06-2X/6-311+G** és ω -B97XD/6-311+G** módszerek esetében az X:CH₂ **22-NHC** forma is stabilabb néhány kcal/mollal, mint a megfelelő **18** (Függelék: **F1 táblázat**).

szimmetrikus π -rendszer miatt további két rezonancia szerkezetnek van még jelentősebb részvétele, s ez különösen a harmadik sor elemeit tartalmazó vegyületeknél mutatkozik meg (**2. táblázat**).

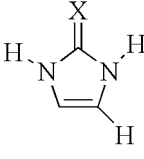
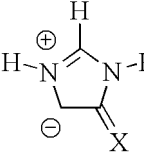
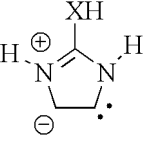
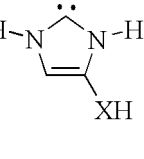
	X					
	O	S	NH	PH	CH ₂	SiH ₂
	37,0	34,8	32,5	33,2	35,9	32,8
	31,3	32,7	35,7	35,3	34,5	35,1

1. táblázat: 22-NHC ($R^1=R^2=H$) legnagyobb súllyal rendelkező rezonancai szerkezetei és azok aránya %-ban

	X					
	O	S	NH	PH	CH ₂	SiH ₂
	33,4	17,5	32,0	17,9	33,0	17,6
	32,4	19,1	30,6	19,0	32,8	19,1
	<6	11,5	<6	10,0	<6	9,7
	<6	9,7	<6	11,6	<6	11,7

2. táblázat: 18-aNHC ($R^1=R^2=H$) legnagyobb súllyal rendelkező rezonancai szerkezetei és azok aránya %-ban

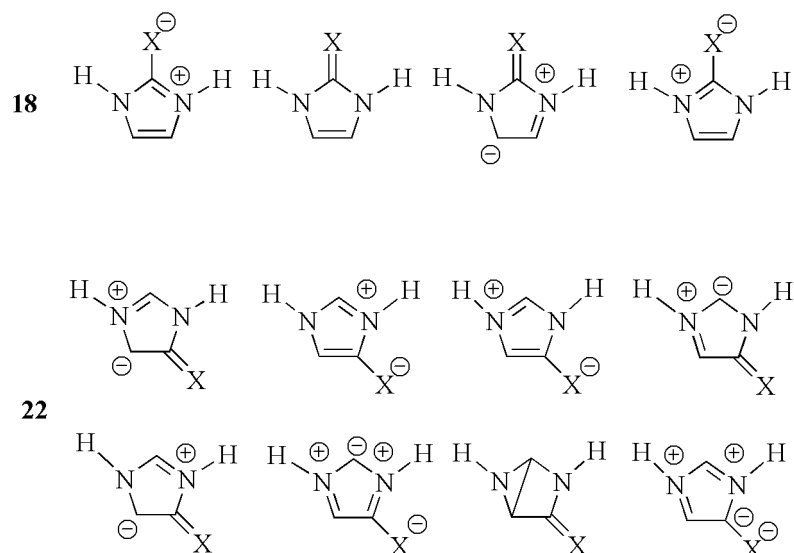
Miután a különböző szerkezetek súlya közel azonos, számottevő delokalizációra következtethetünk, ezért az aromáság mértékének jellemzésére a NICS(0) és NICS(1) értékeket számítottam ki (**3. táblázat**), ami alapján megállapíthatjuk, hogy mind **22-NHC** ($R^1=R^2=H$), mind pedig **18-aNHC** ($R^1=R^2=H$) számottevő aromáságot mutatnak, egyezésben az alpmolekulákra kapott korábbi eredményekkel.^{34, 37-38, 110d, 113}

X								
	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)	NICS(0)	NICS(1)
O	-10,1	-4,9	-11,1	-5,9	-11,9	-8,3	-12,4	-8,6
S	-9,8	-6,0	-10,0	-6,2	-12,6	-10,4	-12,0	-9,6
NH	-8,8	-3,8	-9,0	-4,1	-11,9	-9,4	-12,0	-8,8
PH	-8,6	-4,8	-7,4	-3,9	-12,7	-10,5	-11,4	-8,5
CH ₂	-6,8	-2,5	-5,4	-1,3	-12,4	-9,9	-11,8	-9,4
SiH ₂	-13,5	-7,3	-11,3	-8,1	-10,5	-11,1	-12,2	-10,1

3. táblázat: **18**, **22**, **18-aNHC** és **22-NHC** ($R^1=R^2=H$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) NICS(0) és NICS(1) értékei (ppm)

18 esetében négy rezonanciaszerkezetnek van jelentősebb (5-6% nál nagyobb) súlya, míg **22**-nél 6-7 szerkezet rendelkezik nagyobb súllyal (**24. ábra**, Függelék **F4.** és **F5. táblázatok**), ami ismét azzal hozható kapcsolatba, hogy **22**-t nem lehet leírni hagyományos Lewis-szerkezettel. Mind **18**, mind pedig **22** esetében két fajta határszerkezetet érdemes megkülönböztetni aszerint, hogy az imidazol egység és a heteroatom közti kötést egyes (ilid jellegű) avagy kettős kötéssel írjuk le.

A **4. táblázat** tartalmazza a kettőskötéses, valamint az ilid típusú szerkezetek súlyainak összegét. **18** esetében a második sor elemeire láthatóan a kettőskötést tartalmazó szerkezetek súlya nagyobb, míg a kén és foszfor helyettesített származékok esetében az ilides szerkezetek súlya számottevően növekszik, a szilícium esetén pedig egyértelműen az ilides szerkezetek hozzájárulása a legnagyobb.



24. ábra: **18**-ra és **22** ($R^1=R^2=H$, X: CH_2 , SiH_2 , NH, PH, O, S) jelentősebb (5-6%-nál nagyobb) súllyal rendelkező rezonanciaszerkezetei

Mindez összhangban van azzal a ténnyel, hogy a szilícium a vizsgált elemek között a legkevésbé hajlamos kettőskötést kialakítani vegyületeiben,¹¹⁴ a többi vegyületre jellemző sík térszerkezet helyett transz-hajlott geometriát alakítva ki **18** és **22** esetén egyaránt (Függelék **F1. ábra**).

	kötés az imidazolgyűrű és a heteroatom közt	A legnagyobb súllyal rendelkező rezonancia szerkezetek összege					
		O	S	NH	PH	CH_2	SiH_2
18	kettős kötés	62,8	37,7	67,6	39,9	72,4	15,1
	ilides egyes kötés	22,8	41,4	20,4	36,7	16,8	54,8
22	kettős kötés	43,7	28,2	41,3	24,7	34,9	12,0
	ilides egyes kötés	28,3	30,0	17,5	20,4	11,7	62,2

4. táblázat: **18** és **22** ($R^1=R^2=H$, X: CH_2 , SiH_2 , NH, PH, O, S) legnagyobb súllyal rendelkező rezonanciai szerkezetek súlyának összege (%-ban) aszerint, hogy egyes vagy kettőskötés található az imidazolgyűrű és heteroatom közt

A **22** típusú szerkezetek súlya hasonló trendet mutat, mint **18**-nál azzal a különbséggel, hogy a kettőskötést tartalmazó szerkezetek összege valamelyest csökken,

továbbá, amíg **18** esetén a legnagyobb súllyal rendelkező szerkezeteknek összege 80-90% körüli, addig **22** esetében ez az érték csupán 60-70% körüli.

18 és **22** NICS értékeit vizsgálva megállapítható (**3. táblázat**), hogy kisebb aromással rendelkeznek, mint a megfelelő H-shift karbén analógok és közülük kiemelkedően alacsony az aromássága magának a deoxi-Breslow-intermediereknek,¹¹⁵ amit az imidazol gyűrűben található nitrogénatomok enyhén piramisos karaktere is jelez, ugyanakkor a szilícium analógok mutatják a legnagyobb aromásságot. Mindez jó összhangban van az NRT analízis során az ilides szerkezetek súlyáról tett megállapításokkal.

A különböző C–X kovalens kötésrendek tanulmányozásakor hasonló következtetéseket vonhatunk le (**5. táblázat**), s noha a különböző indexek számértékei eltérnek, a trendek ugyanazok maradnak. Amíg a második sor elemeivel helyettesített származékok esetében az imidazol egység és a heteroatom közt kettős kötéses szerkezet dominál, addig a harmadik sor elemeire az egyszeres kötésű ilides szerkezet súlya nő és a szilícium esetén pedig egyértelmű az ilides szerkezet dominanciája.

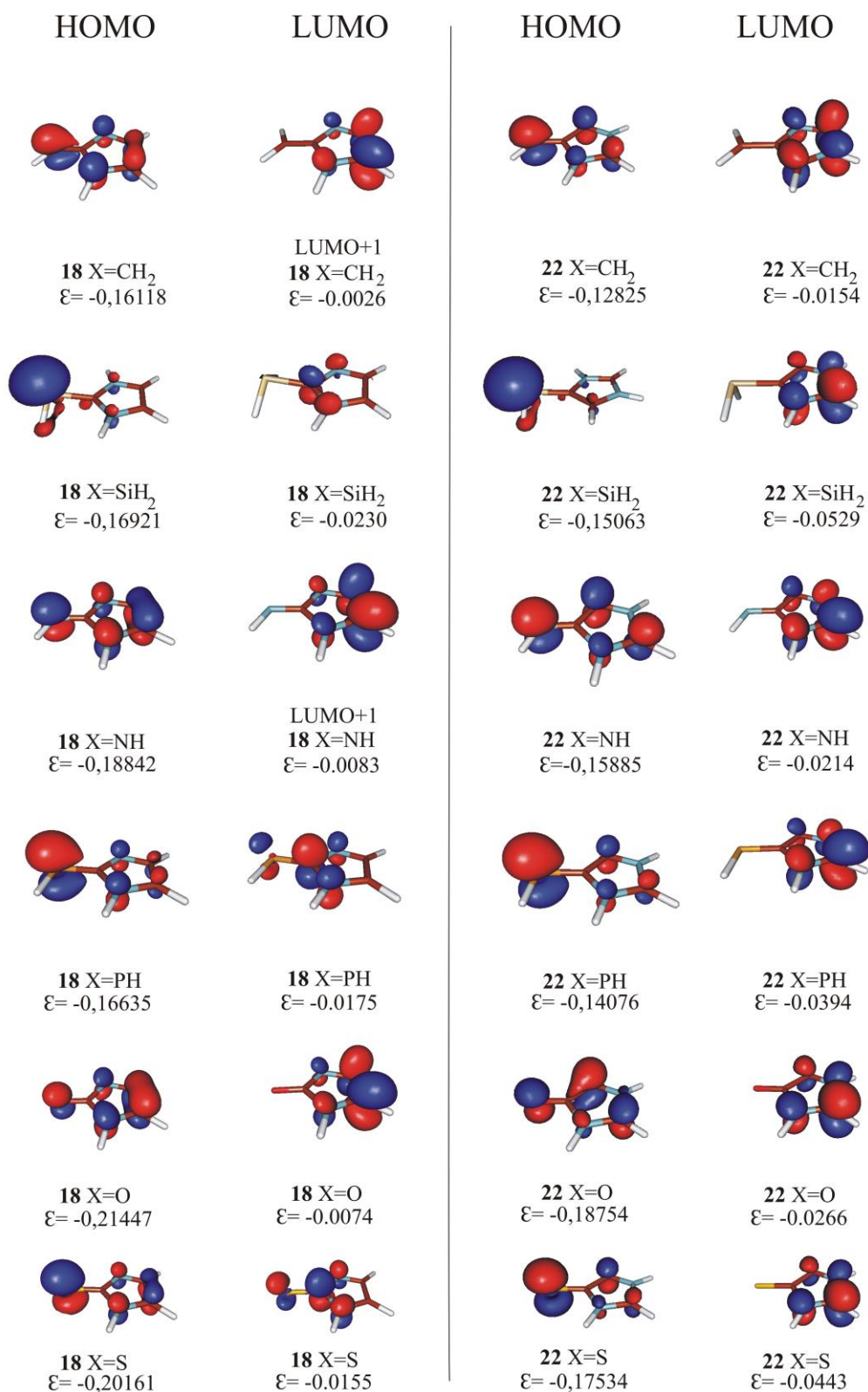
X	18					22				
	kötés- hossz (Å)	NBO	Mayer kötésindex	Wiberg	Gordy	kötés- hossz (Å)	NBO	Mayer kötésindex	Wiberg	Gordy
CH₂	1,352	1,83	1,44	1,67	1,9	1,366	1,49	1,50	1,58	1,8
SiH₂	1,927	1,20	0,73	0,93	0,5	1,954	1,06	0,83	0,82	0,3
NH	1,285	1,85	1,82	1,67	1,9	1,298	1,60	1,86	1,61	1,8
PH	1,785	1,52	1,04	1,39	1,4	1,776	1,34	0,86	1,28	1,4
O	1,218	1,86	1,78	1,62	1,9	1,228	1,61	1,71	1,56	1,9
S	1,672	1,47	1,11	1,50	1,7	1,689	1,37	0,98	1,40	1,6

5. táblázat: **18**-ra és **22**-re ($R^1=R^2=H$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) számított kötéshosszak és különböző kötésrendek

A Kohn-Sham határmolekulapályák vizsgálata során megállapítható (**25. ábra**), hogy a heteroatom hozzájárulása a HOMO-hoz minden esetben jelentős, és ez az állítás harmadik sor elemei (Si, P, S) esetében fokozottan igaz. A deoxi-Breslow-intermedierek (**18** X=CH₂ $R^1=R^2=H$) esetén látható, hogy a heteroatomon lévő lebeny az imidazol-gyűrű

irányába tolódik el, összhangban a fent tárgyalt kettőskötés jelleggel. E tekintetben hasonlóságot mutat a foszfor analóg is (**18** X=PH R¹=R²=H), ami kapcsolatba hozható a C=C és C=P kettőskötés hasonló konjugációs képességével.¹¹⁶

A szilícium analóg HOMO-ja nagymértékben eltér a többi vizsgált molekulától: gyakorlatilag szilícium *s*-karakterű magános elektronpár, megfelelően az *s*- és a *p*-pályák a harmadik sor elemeire jellemző kismértékű keveredésének.¹¹⁷ Ez egyúttal magyarázatot szolgáltat a transz-hajlott szerkezet kialakulására is. A **22** típusú vegyületek LUMO-ja a gyűrű π -pályája, a nitrogén atomok, illetve az 2-es és 5-ös szénatomok hozzájárulásával alakul ki. **18** esetében a második sor elemeinél a LUMO **22**-höz hasonlóan a gyűrű π -rendszere, azonban a harmadik sor elemeinél a LUMO-ban a heteroelem-szén π^* jelleg dominál. (A nehezebb elemek esetén a gyenge π -kötés alacsony energiájú π^* szintekkel jár együtt.)



25. ábra: 18 és 22 ($R^1=R^2=H$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) B3LYP/6-311+G** szinten számított Kohn-Sham határmolekulapályái* és a hozzájuk tartozó pályae energiák (ε) atomi egységben

* 18 ($R^1=R^2=H$) X: CH₂ és NH esetében a LUMO N-H σ* pálya

A kötés erősségének a jellemzésére, továbbá a karbén egy esetleges transzfer reagensként való felhasználása szempontjából érdemes megvizsgálni ezeknek a vegyületeknek a megfelelő hipovalens vegyületekre és imidazol-2-ilidénre, illetve imidazol-4-ilidénre történő disszociációjának az energiáját (**6. táblázat**). A disszociációs energia számításakor a keletkező molekulák alapállapotát használtam (ami a szililént kivéve triplétt). **18** ($R^1=R^2=H$) a második sorbeli helyettesítők esetén (4-5 kcal/mollal) nagyobb disszociációs energiával rendelkezik, mint **22** ($R^1=R^2=H$), míg a harmadik sorba tartozó helyettesítő esetén ez az energiasorrend megfordul, továbbá látható, hogy a második sor elemeinél a disszociációs energia 40-50 kcal/mollal nagyobb, mutatva az erősebb adduktképzést.

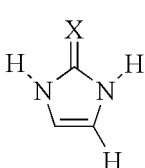
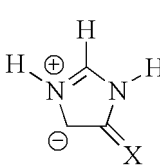
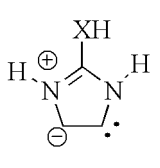
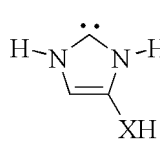
X	ΔE_{dis} (kcal/mol)	
	18	22
CH ₂	103,4	99,1
SiH ₂	49,8	53,3
NH	102,6	97,0
PH	58,9	59,2
O	139,0	135,8
S	87,6	88,5

6. táblázat: **18** és **22** ($R^1=R^2=H$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) imidazol-2-ilidénre illetve imidazol-4-ilidénre és a megfelelő hipovalens vegyületre történő disszociációjának reakció energiája B3LYP/6-311+G** szinten

A fentiek szerint a szilícium és a foszfor vegyületek esetében az alacsonyabb disszociációs energia alapján elképzelhető, hogy megfelelő – a szililént, foszfinidént – stabilizáló helyettesítő csoportok esetén e vegyületek transzfer reakció köztitermékei lehetnek.

Miután a H-shift tautomerek reaktivitása és kémiai tulajdonságai nagymértékben különbözhetnek egymástól, ezért érdemes megvizsgálni e vegyületek várható reaktivitását, aminek jellemzésére nukleofilicitási és elektrofilicitási indexeket számítottam ki (**7. táblázat**). Amíg a **18** és **22** ($R^1=R^2=H$) esetében a nukleofil viselkedésben a parciálisan negatív heteroatomnak lehet jelentős szerepe, addig a karbének esetén várható, hogy a magános elektronpár szerepe lesz meghatározó. Összehasonlítva a **18-aNHC** és **22-NHC**

($R^1=R^2=H$) karbének nukleofil karakterét látható, hogy az abnormális karbének esetén nagyobb ($N=0,0716-0,0828$ a.u.) értékek adódnak, ami jó összhangban van e karbének nagyobb protonaffinitásával és jobb komplexképző tulajdonságával,⁴⁹ ugyanakkor látható, hogy a karbén gyűrűjén lévő helyettesítőtől ezek a paraméterek nem függenek jelentősen. A karbéneknél nagyobb nukleofilicitással rendelkeznek azok H-shift tautomerei **18** és **22** ($R^1=R^2=H$), melyek közül **22** mutat nagyobb nukleofil karaktert.

X								
	ω	N	ω	N	ω	N	ω	N
O	0,0594	0,0546	0,0713	0,0815	0,0862	0,0780	0,0720	0,0466
S	0,0633	0,0674	0,0920	0,0937	0,0984	0,0694	0,0776	0,0408
NH	0,0537	0,0806	0,0591	0,1102	0,0723	0,0817	0,0653	0,0539
PH	0,0567	0,1027	0,0801	0,1283	0,0914	0,0716	0,0738	0,0426
CH ₂	0,0423	0,1079	0,0457	0,1408	0,0626	0,0828	0,0580	0,0509
SiH ₂	0,0631	0,0998	0,1060	0,1184	0,0881	0,0724	0,0669	0,0422

7. táblázat: **18**, **22**, **18-aNHC** és **22-NHC** ($R^1=R^2=H$, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) nukleofilicitása (N) és elektrofilicitása (ω) B3LYP/6-311+G** számítási szinten atomi egységben (a.u.)

A foszfor és kénvegyületek a nitrogén és oxigén analóghoz képest megnövekedett nukleofil karaktert mutatnak, a szilícium azonban – köszönhetően az *s* karakterű HOMO-nak – kisebb nukleofil karakterrel bír, mint a deoxi-Breslow-intermedier. Miután a heteroatom hozzájárulása is nagyobb a harmadik sor elemeinél a HOMO-hoz, ezért várhatóan e vegyületek nukleofil támadása esetében szelektíven a heteroatom fog részt venni a reakcióban. A kén és a foszfor vegyületeinek fontos jellemzője, hogy nem csak a nukleofil, hanem az elektrofil karakter is nagyobb lesz, mint a megfelelő második sorbeli elemek esetén, köszönhetően a nagyobb töltésszétválásnak. E vegyületek LUMO-ján (**25. ábra**) látható, hogy a nukleofil támadás centruma a gyűrű 2-es helyzetű szénatomja lesz.

Feltehetően a **22** és **22-NHC** tautomer közti kis energia különbség a foszfor analóg esetén a helyettesítő csoportokkal finomhangolható, ahogy azt a nitrogén analóg esetében

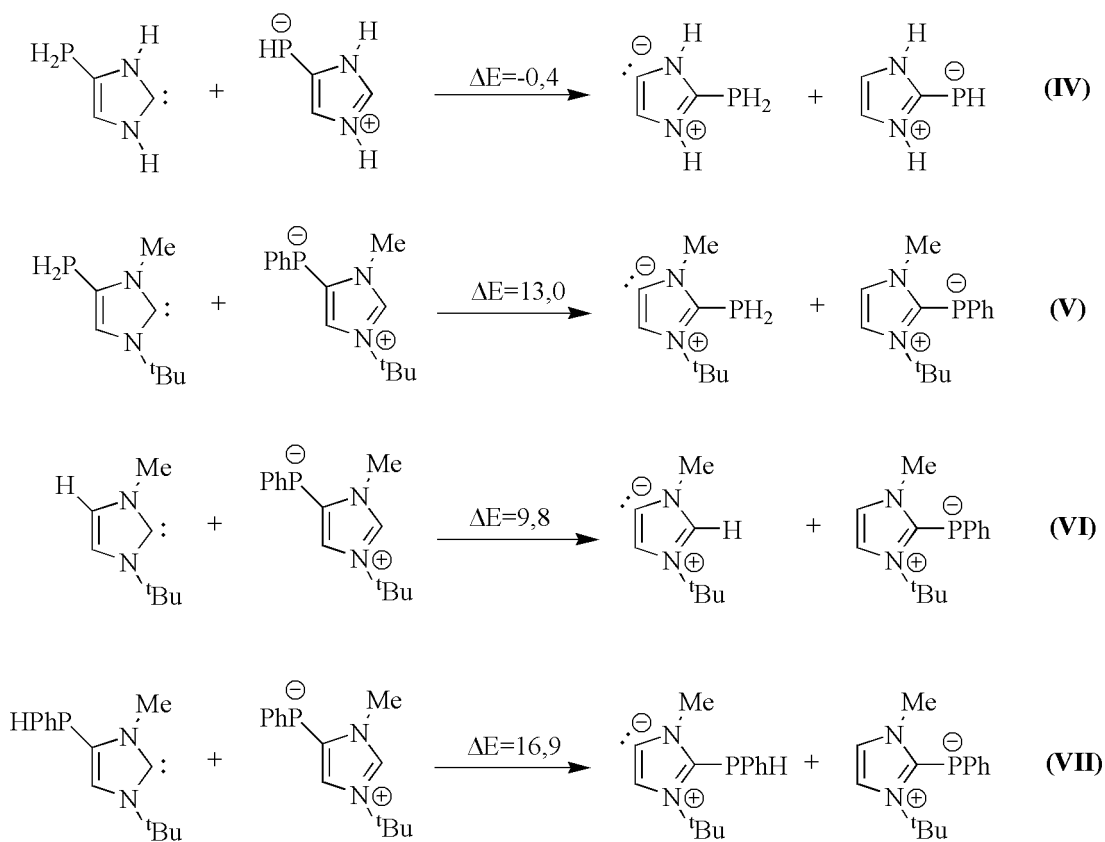
korábban megállapították.¹⁰² Miután nagyméretű csoportok esetében a diszperziós kölcsönhatásoknak is jelentős szerepe lehet ezért szubsztituens vizsgálat esetében ω B97X-D/6-311+G** szinten is végeztem számításokat (**8. táblázat**). Látható, hogy az elektronszívó CF₃-, Cl- és F-csoportok a betain (**22**) forma stabilitását növelik, addig a mind σ - és π -elektronküldő ^tBu-csoport a karbén (**22-NHC**) formát stabilizálja a nitrogén és a foszforanalógok esetében egyaránt.

R	$\Delta E_{22-(22-NHC)} X: N$ (kcal/mol)		$\Delta E_{22-(22-NHC)} X: P$ (kcal/mol)	
	B3LYP/ 6-311+G**	ω -B97XD/ 6-311+G**	B3LYP/ 6-311+G**	ω -B97XD/ 6-311+G**
	H	-3,0	-0,2	1,0
CF ₃	-16,0	-12,7	-10,7	-5,6
^t Bu	-1,9	1,4	4,5	7,7
Ph	-6,2	-2,0	0,1	3,0
Cl	-8,3	-7,5	-2,9	-0,8
F	-6,5	-4,4	2,5	5,1
CH ₃	-1,9	0,0	3,1	5,0
(CH ₃) ₃ Si	-4,9	-1,2	-2,7	0,1

8. táblázat: **22** (R¹=R²=Me) és **22-NHC** (R¹=R²=H, X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) közti energia különbség különböző R helyettesítők esetén

A kutatócsoportunkkal együttműködő Prof. Rainer Streubel (Bonn) csoportjában sikerült a foszforon fenil szubsztituált **22**-t (X=P, R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me) szintetizálni. Az előállított **22** (X=P, R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me) és **18** (X=P, R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me) izomerjének összehasonlítására izodezmikus reakciókat írhatunk fel (**26. ábra**). Látható, hogy amíg az alapmolekulák esetében (X=P, R=R¹=R²=H) **18** és **22** energiakülönbsége megegyezik a normális és az abnormális karbének közti energiakülönbséggel (**26. ábra: IV** izodezmikus reakció közel termoneutrális), addig nagyobb helyettesítők esetében **18** relatív stabilitása jelentősen csökken, köszönhetően a gyűrű 2-es pozíciójában fellépő sztérikus zsúfoltságnak (**26. ábra: V, VI és VII** egyenletek). Az imidazol gyűrű 2-es helyzetében képzett komplexek destabilizálódása az abnormális NHC komplex javára a sztérikus

zsúfoltság növelésével ismert jelenség, ugyanakkor minderre összehasonlító kvantitatív vizsgálatokat korábban nem végeztek.^{49b}



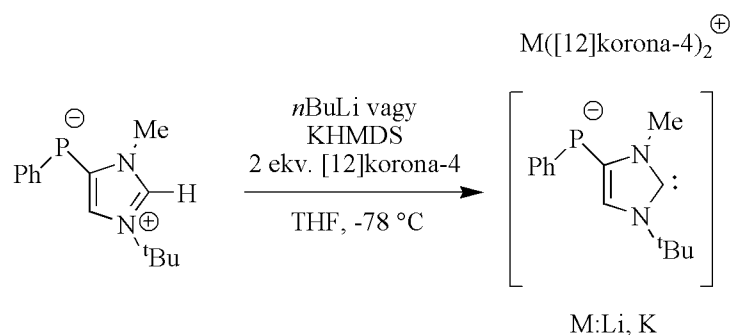
26. ábra: **18** és **22** stabilitásának jellemzésére felírható izodezmikus reakciók és az azokhoz tartozó reakcióenergiák kcal/mol mértékegységben B3LYP/6-311+G** számítási szinten

Amíg az alapmolekula esetében a **22-NHC** forma 2,0 kcal/mollal (B3LYP/6-311+G** számítási szinten Függelék **F1. táblázat**) stabilabb, addig szubsztitunsek hatására (R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me) ez 0,1 kcal/mol-ra csökken (**9. táblázat**). Többek közt ez a kis energiakülönbség is indokolja, hogy más számítási szinteken is megvizsgáljuk a két tautomer relatív energiáját valamint figyelembe vegyük az oldószer hatását is. A különböző szinteken számított energiakülönbségek alapján nem lehet egyértelműen kijelenteni, melyik forma a stabilabb. Figyelembe véve azonban **22** X=P, R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me nagy dipólusmomentumát (9,6 Debye, összehasonlításképpen **22-NHC** X=P, R=Ph, R¹=^tBu, R²=Me dipólusmomentuma 1,1 Debye), feltételezhető, hogy poláris oldószerben oldatfázisban (továbbá szilárd, kristályos fázisban még inkább) ez a forma fog jobban stabilizálódni, amit már a nem különösebben poláris THF oldószert

figyelembe vevő PCM számítások is alátámasztanak (**9. táblázat**). Ezen számítások szerint **22** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) forma rendelkezik 5-6 kcal/mollal nagyobb stabilitással, összhangban azzal, hogy THF oldószerben szobahőmérsékleten ¹H, ¹³C, és ³¹P NMR adatok alapján csupán **22** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) jeleit detektálták.

Számítási szint	$\Delta E_{22-(22-NHC)}$ (kcal/mol)
B3LYP/6-311+G**	0,1
B97-D /6-311+G**	-2,7
ω B97X-D/6-311+G**	1,6
ω B97X-D/aug-cc-pvTZ	0,9
M06-2X/6-311+G**	-0,9
MP2/6-311+G**	-1,6
M06-2X/6-311+G** (PCM, THF)	-6,1
ω B97X-D/6-311+G**/6-311+G** (PCM, THF)	-5,3

9. táblázat: **22** és **22-NHC** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) egymáshoz viszonyított relatív energiái kcal/mol mértékegységben különböző számítási szinteken



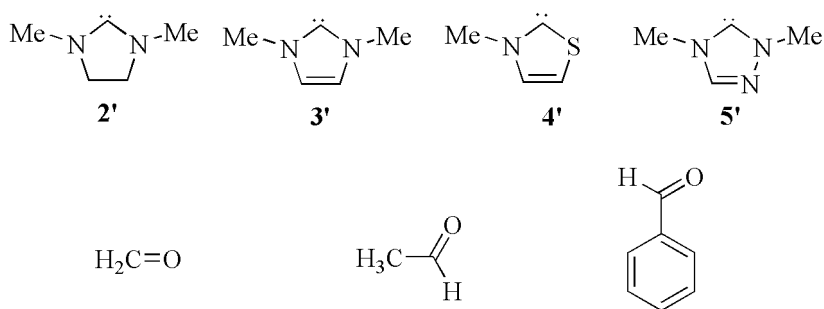
27. ábra: **22-NHC** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) deprotonálása erős bázis jelenlétében a megfelelő anionos NHC-t eredményezve.

Noha **22-NHC** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) formát nem sikerült detektálni, **22-t** (X=P, R=Ph, R¹=*t*Bu, R²=Me) erős bázissal (*n*BuLi, kálium-hexametildiszilazán) és 12-korona-4 jelenlétében deprotonálva a megfelelő anionos karbén (**22-NHC'**) jelenlétét sikerült kimutatni (**27. ábra**). Ez utóbbi vegyület tulajdonképpen egy anionos *N*-heterociklusos dikarbén és a megfelelő foszfinidén adduktjaként értelmezhető. (Megjegyzendő, hogy a

18-ból analóg módon levezethető abnormális anionos karbén 4,0 kcal/mollal kevésbé stabil B3LYP/6-311+G** számítási szinten, összhangban az anionos dikarbének általános reaktivitásával.^{8j, 52)}

V. 2. Lehetséges karbén-aldehid adduktok egymáshoz viszonyított relatív stabilitása és egymásba alakulásuknak lehetősége

Noha a benzoin kondenzáció Breslow-intermediere (14) keresztül végbemenő mechanizmusa széles körben elfogadott,¹⁰ a lehetséges intermedierek kialakulást nem vizsgálták részletesen kvantumkémiai számításokkal. Bár Berkessel és munkatársai megmutatták, hogy az általuk észlelt 16a oxoforma (13. ábra) 8,8 kcal/mollal (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) stabilabb a megfelelő Breslow-intermediernél,⁸⁰ azonban elképzelhető, hogy más karbének, illetve aldehidek esetén esetleg a Breslow-intermedierek adódik stabilabbnak, ezért először összehasonlító vizsgálatokat végeztem a lehetséges izomerek relatív stabilitásának meghatározására.



28. ábra: Vizsgált karbének és aldehidek

Számításaim során modell vegyületeként négy karbént tanulmányoztam: az 1,3-dimetilimidazolidin-2-ilidént (2'), az 1,3-dimetilimidazol-2-ilidént (3'), továbbá 1-metiltiazol-2-ilidént (4') és az 1,3-dimetiltriazol-2-ilidént (5') melyek származékait gyakran használják organokatalizátorként,¹⁰ aldehidek közül pedig a formaldehidet, acetaldehidet és a benzaldehidet (28. ábra).

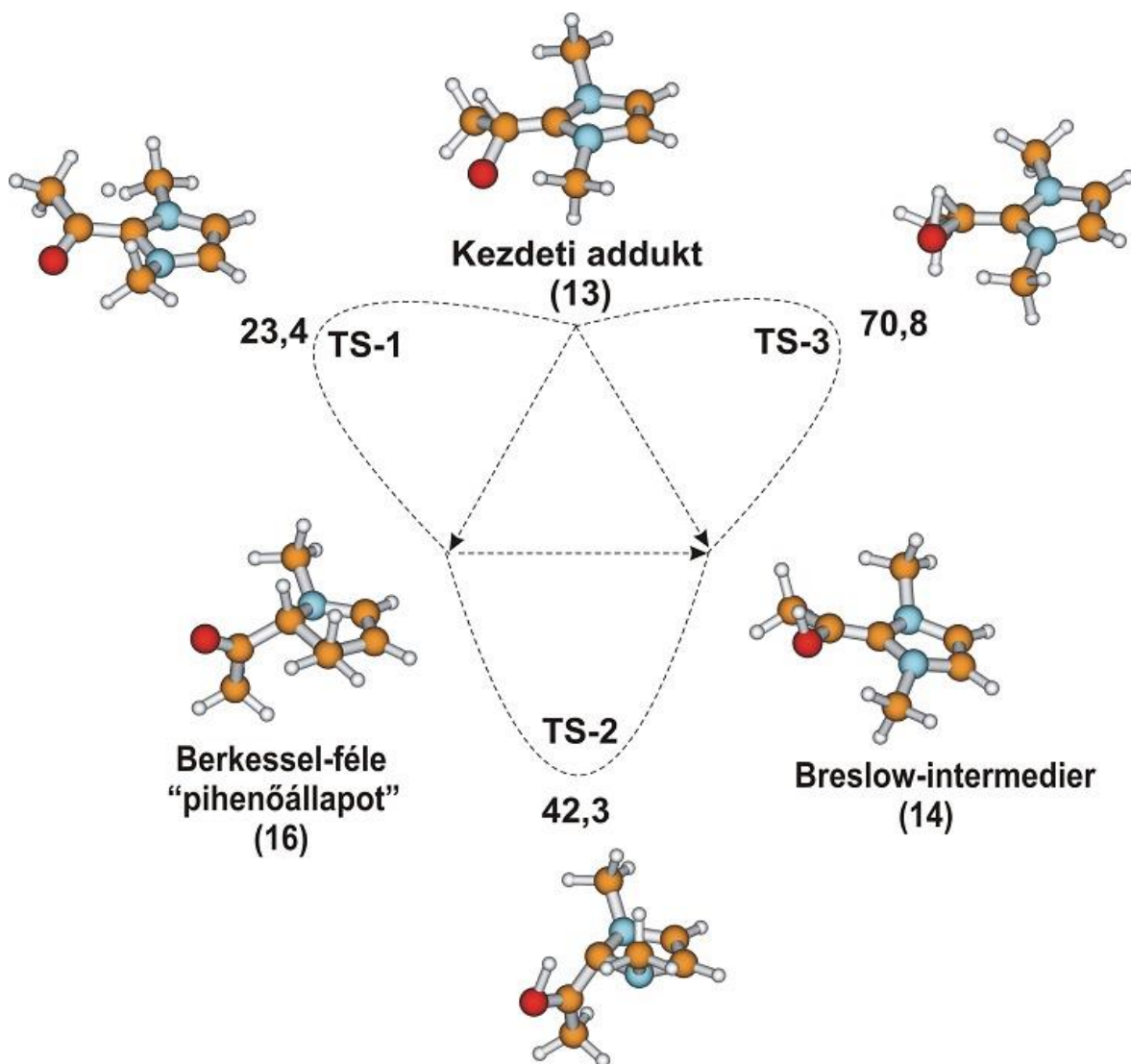
Látható, hogy az általam vizsgált esetekben a 16 oxo-forma bizonyult a legstabilabbnak (10. és F6. táblázat), egyedül a 2' karbén és formaldehid esetén lett a Breslow-intermedierek stabilabb, mintegy 2,6 kcal/mollal (B3LYP/6-311+G** számítási szinten).

	formaldehid				acetaldehid				benzaldehid			
	2'	3'	4'	5'	2'	3'	4'	5'	2'	3'	4'	5'
13	-6,7	-6,0	-3,4	-2,7	1,4	1,3	2,6	4,3	5,1	4,6	4,7	5,9
14	-22,8	-12,2	-23,5	-12,2	-11,8	-0,3	-14,5	-0,8	-11,9	-2,1	-13,5	-1,1
16	-20,2	-13,4	-26,0	-13,6	-20,8	-10,9	-23,1	-11,1	-15,9	-7,0	-18,7	-7,2

10. táblázat: Kialakuló intermedierek és köztitermékek stabilitása (kcal/mol) a különálló karbén és aldehid energiájához viszonyítva B3LYP/6-311+G** szinten

Ugyanakkor a kezdeti addukt (**13**) stabilitása minden esetben a legkisebb. **14** és **16** energiája között a legnagyobb különbségek acetaldehid esetében mutatkoznak (8,6-10,6 kcal/mol), míg formaldehid esetén ez a különbség kisebb (1,2-2,6 kcal/mol). Érdekes módon acetaldehid és benzaldehid esetén **14** és **16** egyaránt kisebb relatív stabilitással rendelkezik (a reaktánsokhoz képest) az imidazol-2-ilidén (**3'**) és triazol-2-ilidén (**5'**) esetében, mint az imidazolidin-2-ilidén (**2'**) vagy a tiazol-2-ilidén (**4'**) esetén.

A fenti számítások összhangban vannak Berkessel azon kijelentésével, hogy az általa észlelt stabil köztiterméket (**16a**) pihenőállapotnak (resting state) nevezte. Meg kell azonban jegyezni, hogy annak ellenére, hogy **16** a legstabilabb és feltehetően ezen intermedierek van jelen a legnagyobb koncentrációban a reakcióelegyben, a fenti intermedierek egy protonátadással könnyen egymásba alakulhatnak, ezáltal egy dinamikus egyensúlyt kialakítva. A protonátmenet többféleképpen mehet végbe pl: monomolekuláris, bimolekuláris mechanizmussal, oldószer közvetítésével (ez esetben vélhetően számottevő reakciógát nélkül). E lehetséges mechanizmusok közül feltehetően a monomolekuláris mechanizmusnak lesz a legnagyobb a gátja, azonban proton-szegény, erősen bázikus környezetben és kis koncentráció esetén ez a legvalószínűbb egymásba alakulási lehetőség.



29. ábra: A lehetséges intermedierek monomolekuláris hidrogénátmenettel történő egymásba alakulása 1,3-dimetilimidazol-2-ilidén és acetaldehid esetén és az egyes átalakulásokhoz tartozó gátak kcal/mol mértékegységben (B3LYP/6-311+G** számítási szinten)

Látható, hogy a három lehetséges hidrogénátmenet közül egyedül a kezdeti adduktból **16**-ba való átalakulás gátjára adódott alacsonyabb érték (**29. ábra, 11. és F7. táblázat**), míg a másik két mechanizmusra igen magas gátakat kaptam.* A **TS-3**-ra, azaz a Breslow intermedierbe vezető monomolekuláris hidrogénátmenet magas gátját tiazol-2-ilidén esetén a dolgozat írásának végső fázisában megjelent közlemény is megállapítja.⁸² Megjegyzendő, hogy nagyobb bázis használatával (aug-cc-pvTZ), továbbá más

* Az esetleges alagúteffektust nem vizsgáltam.

funkcionálok felhasználásával, illetve MP2 szinten is hasonló gátak adódtak (**F7. táblázat**), ezért **11. táblázatban** a különböző karbénekre csak a B3LYP/6-311+G** számítási szinten kapott értékeket tüntettem fel. Érdemes megjegyezni továbbá, hogy ezen reakciógátak nagyságát a karbén minősége nem befolyásolja számottevően. A fentiek alapján olyan kísérleti körülmények között, ahol az oldószerből származó protoncserével nem kell számolni csak maga a kezdeti addukt (**13**) vagy a belőle nem túl nagy gáton keresztül elérhető jelentősen stabilabb **16** keletkezhet. Ez a megállapítás jó összhangban van a Berkessel által előállított **16a** képződésének körülményeivel, hiszen e reakcióban a karbén közvetlenül reagált az aldehiddel, azaz a rendszerben protonforrás nem volt.

NHC	B3LYP/6-311+G**		
	TS-1	TS-2	TS-3
2'	18,4	39,1	70,8
3'	23,4	42,3	71,6
4'	20,9	41,4	70,8
5'	18,0	34,7	67,3

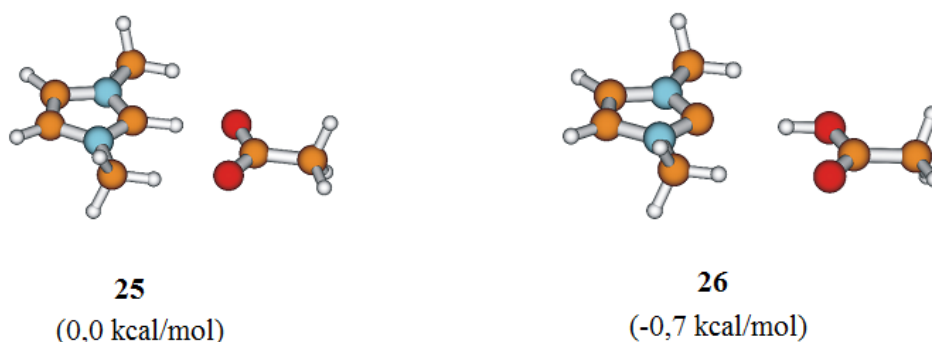
11. táblázat: A lehetséges intermedierek monomolekuláris hidrogénátmenettel való egymásba alakulásának gátja különböző karbénok és acetaldehid esetén kcal/mol mértékegységben

Miután a benzoin kondenzáció nehezen írható le máshogy, mint az inverz reaktivitással rendelkező Breslow-intermedieren keresztül, így megállapítható, hogy protonban szegény közegben, így például gázfázisban,⁸² vagy esetleg nagyon erősen bázikus közegben,⁸⁰ nem figyelhetünk meg organokatalitikus aktivitást, miután csupán a kezdeti addukt és **16** keletkezhet.

V. 3. Egy organokatalitikus ionos folyadék^{S3}

A kutatócsoport korábbi számításai alapján elmondható, hogy az izomerek relatív energiáját az oldallánc hossza nem befolyásolta,⁵ ezért számításaim során a gyakorlati szempontból érdekes EMIM-Ac-t az 1,3-dimetilimidazólium acetáttal (MMIM-Ac) modelleztem.

Kutatócsoportunk korábban részletesen vizsgálta a karbén képződés lehetőségét különböző imidazólium acetát ionos folyadékokban.⁵ Az egy izolált ionpárból álló rendszer (ez a gázfázist szimulálja) esetén a lehetséges két izomer (**25** és **26**) közti energia különbség kis értéknek (1-2 kcal/mol) adódott, a kisebb bázisok esetén **25**, nagyobb bázisok esetén **26** adódott stabilabbnak (**30. ábra**) úgy EMIM-, mint MMIM-Ac esetén is. Mivel MS és UPS vizsgálatok alapján csak **26** jelenlétét sikerült kimutatni, a fentiek arra utalnak, hogy a kisebb bázisok használatával a karbén-addukt stabilitását némileg alábecsüljük.



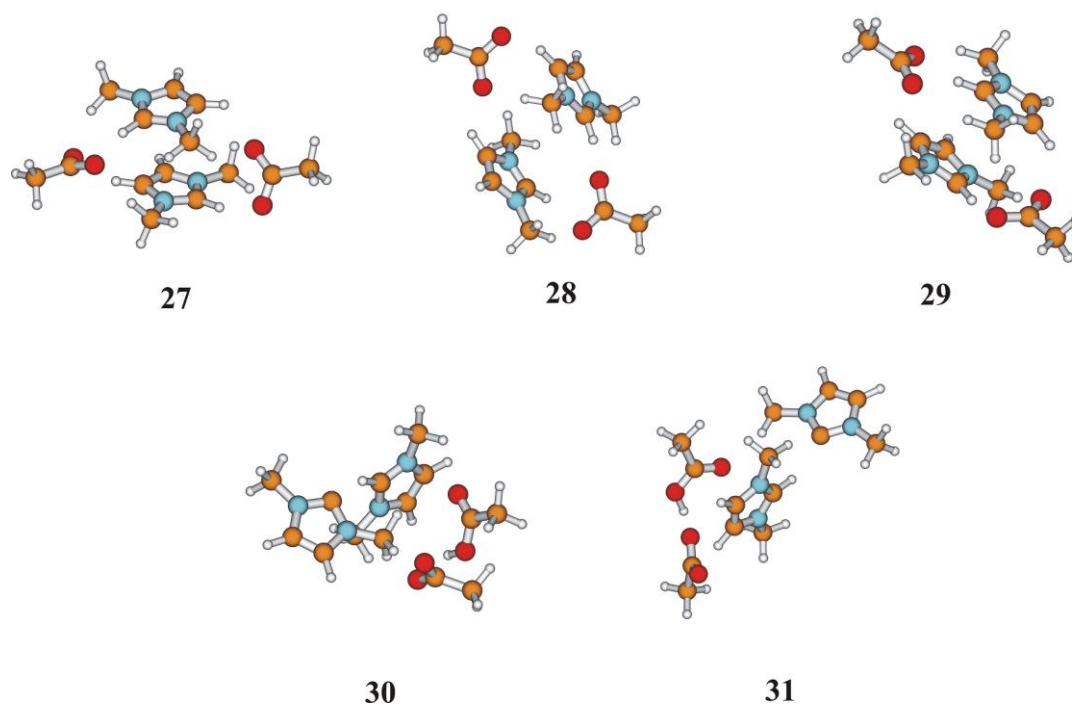
30. ábra: MMIM-Ac **26** karbént tartalmazó izomerjének relatív energiája **25** ionpárból álló izomerjéhez képest ω -B97XD/cc-pvTZ számítási szinten

Folyadékfázisban a környező ionokkal való kölcsönhatás következtében az ionos szerkezet (**25**) várhatóan stabilizálódik a karbént tartalmazó H-hidas szerkezethez (**26**) képest. Ennek felderítésére megvizsgáltam, hogy hogyan befolyásolja egy második ionpár jelenléte a két izomer relatív energiáját (**31. ábra**).

A megtalált szerkezetek közül **27** és **29** adódott a legstabilabbnak, míg a karbént is tartalmazó szerkezetek (**30** és **31**) mintegy 10 kcal/mollal nagyobb energiával rendelkezik (**12. táblázat**). A **12. táblázat** adataiból megállapítható, hogy akárcsak az egy ionpárt tartalmazó rendszerek esetében a karbén stabilitását alábecsüljük kis bázis használata esetén. A diszperziós kölcsönhatásokat is figyelembe vevő ω B97X-D és M06-2X

funkcionálok esetén tovább csökken a karbént tartalmazó szerkezetek (**30** és **31**) relatív stabilitása.

Az ionos szerkezetet stabilizáló kölcsönhatás mértékét a $25+25\rightarrow 28$ reakció energiájával is meg lehet becsülni, melyre az előző energiakülönbséghez hasonló érték 16,7 kcal/mol (B3LYP/6-31+G*) érték adódott (a BSSE figyelembe vétele nélkül). A folyadék pontosabb modellezésére természetesen kettőnél több ionpár figyelembe vételére van szükség, azonban ez az egyszerű modell is mutatja, hogy az ionos közeg nem kedvez a semleges karbén képződésnek. Ennek megfelelően spektroszkópiailag nem sikerült NHC-t kimutatni a folyadékfázisú EMIM-Ac-ban,⁶⁹ továbbá az ab initio molekuladinamikai számításokban sem sikerült egyértelműen karbén jellegű szerkezetet találni.¹¹⁸ Érdeemes kiemelni, hogy a fentebb tárgyalt energiakülönbségek az entrópia hatását nem tartalmazzák, ami nyilvánvalóan kedvez az új részecskék keletkezésének. E feltételezés, illetve a Boltzmann-eloszlás hőmérsékletfüggése alapján a hőmérséklet növelése várhatóan a karbén keletkezését segíti elő.



31. ábra: Az 1,3-dimetilimidazólium acetát két ionpárból álló rendszereinek izomerjei

izomer	B3LYP/6-31+G*	B3LYP/cc-pvTZ	ω -B97XD/6-31+G*	ω -B97XD/ cc-pvTZ	M06-2X/6-31+G*	M06-2X/cc-pvTZ
27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
28	0,5	0,9	4,5	4,4	1,9	1,7
29	-0,5	-0,9	-0,9	1,4	-0,7	-0,7
30	12,9	9,2	17,8	15,3	12,7	10,7
31	14,7	12,0	21,4	17,4	17,9	14,7

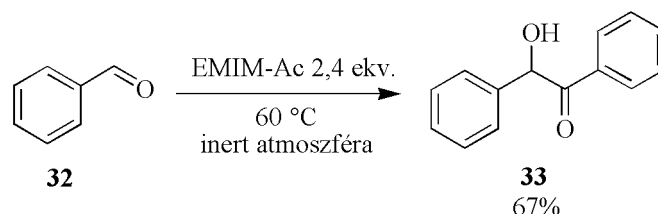
12. táblázat: A dimetilimidazólium acetát két ionpárból álló rendszereinek izomerjeinek **27**-re vonatkoztatott relatív energiái különböző számítási szinteken

A fentiek alapján jogosan merül fel a kérdés, hogy vajon az EMIM-Ac-ban kialakuló karbénkoncentráció elegendően nagy-e ahhoz, hogy NHC organokatalitikus hatást figyelhessünk meg.

Kísérleti munkám során az EMIM-acetát ionos folyadékok organokatalitikus aktivitásának vizsgálatához a karbének egyik legjellemzőbb reakcióját a benzoin kondenzációt választottam. A reakciókhoz minden esetben frissen desztillált benzaldehidet használtam, az ionos folyadékot pedig 4 órán át 60 °C-on melegítettem vákuumban (0,5 mbar). Noha az EMIM-Ac-t desztillálációja lehetséges 0,001 mbar nyomáson és 150-200 °C körüli hőmérsékleten, azonban ezt nagyban nehezíti, hogy a bomlási hőmérséklet 180 °C körüli.¹¹⁹ Miután a szennyezők többsége illékony (szén-dioxid és egyéb oldott gázok, víz, alkil-imidazol származékok) ezért a fentebb vázolt tisztítást választottam. A vákuumban történő kevertetést követően az ionos folyadékot argon alatt tároltam.

A fentiek alapján benzaldehidet csepegtettem a tisztított ionos folyadékhoz (2,4 ekvivalens, az ionos folyadék egyben az oldószer is). Míg az irodalomban található bázissal *in situ* előállított karbén katalizálta reakciók szobahőmérsékleten is végbemennek, addig én nem tapasztaltam reakciót 24 óra elteltével sem, azonban a reakciót 60 °C-on megismételve 4 óra elteltével jó kitermeléssel (67% feldolgozás után) a kívánt terméket kaptam (**32. ábra**).

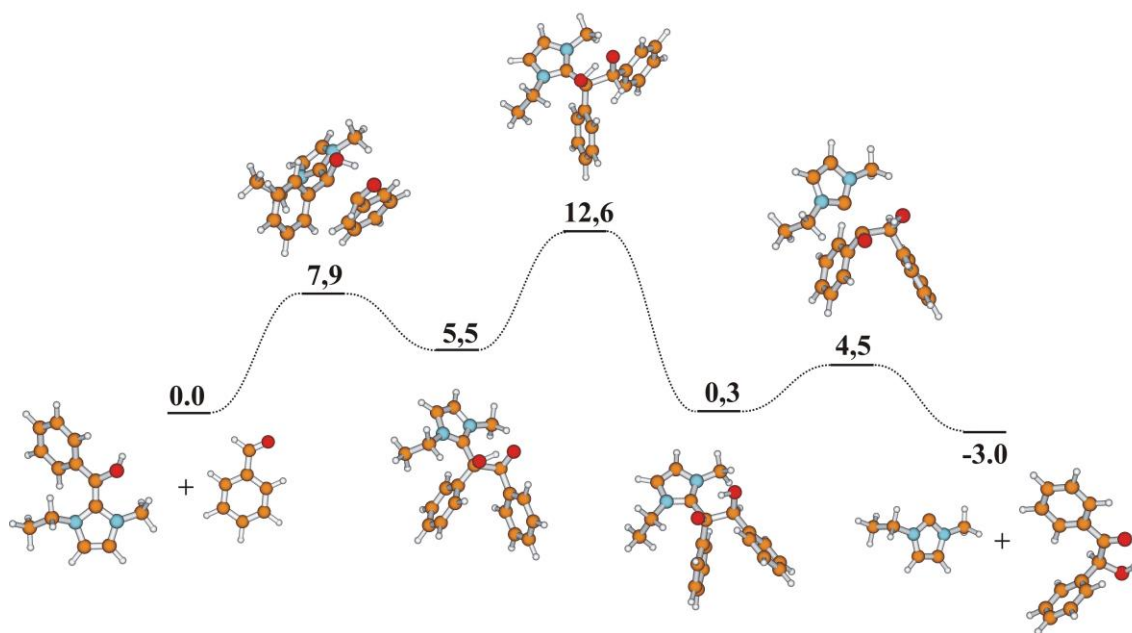
Miután a benzoin kondenzáció egyensúlyi reakció és nem feltétlenül áll be az egyensúly 4 óra elteltével, ezért a fenti kísérletet elvégeztem újra, 6 órás reakcióidővel. Miután a kitermelésben nem történt változás ezért megállapíthatjuk, hogy 4 óra elteltével gyakorlatilag beáll az egyensúly a benzaldehid és a benzoin közt.



32. ábra: EMIM-Ac katalizálta benzoin kondenzáció

A reakció reverzibilitásának ellenőrzésére a fenti körülmények közt benzoint keverttem ionos folyadékban. A reakciót VRK-val követve látható volt a benzaldehid megjelenése, majd 4 óra elteltével a reakció feldolgozása után 31%-os kitermelést (benzaldehyd) sikerült elérni, ami összhangban van a fenti megállapításokkal, miszerint 4 óra elteltével beáll az egyensúly.

A reakció reverzibilitásának megértéséhez a reakció mechanizmusát is vizsgáltam kvantumkémiai számításokkal. Noha a triazol-2-ilidén¹²⁰ esetében már részletesen vizsgálták a reakció mechanizmusát, imidazol-2-ilidén katalizált benzoin kondenzációt mindezidáig nem vizsgáltak. A reakciómechanizmus analóg a Breslow által,²⁸ illetve a korábban triazol-2-ilidénre¹²⁰ javasolt mechanizmussal. Miután a Breslow-intermedier kialakulását az előző fejezetben részletesen tárgyaltam, ezért itt már csak a további reakció lépéseket tüntetem fel (**33. ábra**). A Breslow-intermedierre történő második aldehid addíciója alacsony gáttal végbemenő folyamat (7,9 kcal/mol B3LYP/cc-pvTZ számítási szinten). Az így kialakuló intermedierből 1-4 H-átmenetet követően keletkező addukt tulajdonképpen benzoin NHC adduktja, melyből karbén eliminációval benzoin keletkezik. A folyamat vizsgált részének sebességmeghatározó lépése az 1-4 H-átmenet (12,6 kcal/mol), mely már szobahőmérsékleten is gyors reakcióra enged következtetni. A reakció egyensúlyi jellegét nagyban alátámasztják az alacsony aktiválási gátak, illetve a bruttó reakció (2 benzaldehid \rightarrow benzoin) reakcióenergiája (-5,4 kcal/mol B3LYP/cc-pvTZ számítási szinten), ami gázfázisú szabadentalpiában (25 °C, 101,3 kPa) már pozitív előjelű (9,6 kcal/mol B3LYP/cc-pvTZ számítási szinten) a folyamat entrópia csökkenése miatt.



33. ábra: Benzoin kondenzáció mechanizmusa imidazol-2-ilidén katalizálta reakcióban B3LYP/cc-pvTZ számítási szinten (kcal/mol)

Ellenőrizendő, hogy a bázikus EMIM-Ac ionos folyadékban valóban a karbénnek köszönhetően van organokatalitikus hatása, a kísérletet megismételtem a nem bázikus anion tartalmazó EMIM-metánszulfonát ionos folyadékban is, ahol nem tapasztaltam reakciót, míg a szintén bázikus acetátot tartalmazó BMIM-Ac ionos folyadékban (60 °C hőmérsékleten) az EMIM-Ac-hoz hasonló termeléssel kaptam a kívánt terméket.

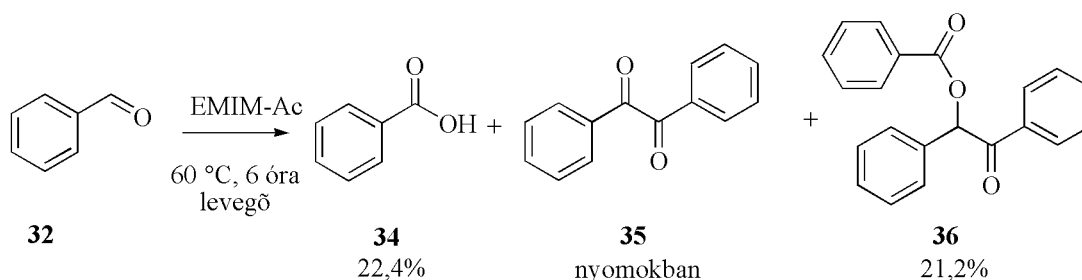
Igazolandó, hogy a reakció valóban katalitikus, 1:10 arányra csökkentettem az ionos folyadék:benzaldehyd arányt és segédoldószerként toluolt használtam. E kísérletek során kiemelt fontosságú volt az inert munkavégzés, továbbá a kiindulási benzaldehyd benzoészav mentessége, hiszen a szennyező bevitelle csökkenti a rendszer bázicitását, ezáltal a karbén koncentrációt. Érdekes módon a kitermelés még nagyobbak adódott (76%), mint az előző kísérletekben.

A számítási eredményekből látható, hogy a környezet nagy polaritása jelentősen stabilizálja az EMIM-Ac ionos formát (25) a karbénnel szemben, hiszen már egy további ionpár jelenlétében is jelentősen eltolódnak a relatív energiaértékek. A közeg polaritásának csökkentésére segédoldószerként először toluolt adtam a rendszerhez, azonban kétfázisú rendszert kaptam és szobahőmérsékleten nem tapasztaltam reakciót, ezzel szemben 60 °C-on hasonló kitermeléssel ment végbe a reakció. Kiindulva abból a feltételezésből, hogy az ionos folyadék és a toluol határfelületen esetlegesen feldúsulna a karbén, megvizsgáltam a

keverés hatásfokának szerepét, azonban ennek – ellentétben a várakozásokkal – nem volt szerepe a kitermelésre. A hozzáadott szerves oldószer hatását tovább vizsgálendő a reakciót elvégeztem az ionos folyadékkal elegyedő diklórmetánban is, azonban ekkor - feltehetően az oldószer alacsony reflux hőmérsékletének (40 °C) következtében - nem tapasztaltam reakciót. A reakciót megismételtem az ionos folyadékkal szintén elegyedő metanollal is, ahol azonban azonos körülmények közt (60 °C, 4 óra reakcióidő) csupán 1% körüli kitermelést sikerült elérni.

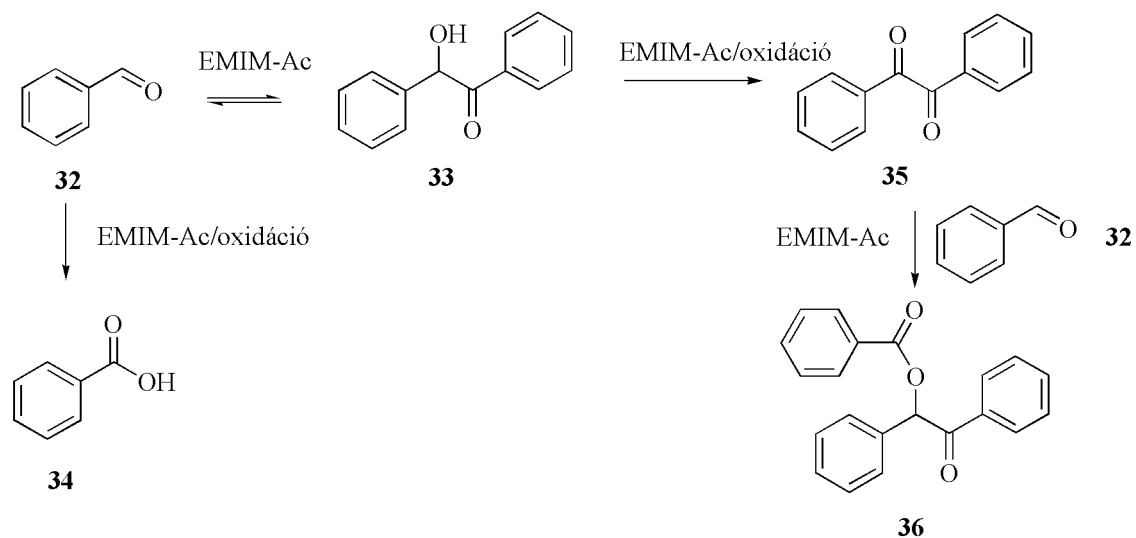
A reakció általános felhasználhatóságát megvizsgálendő más aldehidekkel történő reakciókat is elvégeztem. Amíg 4-brómbenzaldehyd esetén kis mértékben csökkent a kitermelés, addig 4-fluorbenzaldehyd esetén egyáltalán nem sikerült terméket izolálni, ugyanakkor 4-izopropilbenzaldehyd esetén nem történt jelentős változás a kitermelésben az alpmolekulához képest, mutatva, hogy más aldehidekre is kiterjeszhető a reakció.

Esetleges ipari felhasználás érdekében célszerű kerülni a bonyolultabb eljárásokat, mint például a levegőkizárást. Ezért a reakciót megismételtem levegőn, az ionos folyadék előzetes tisztítása nélkül. A reakcióelegy a benzaldehyd belecsepegtetése után azonnal megsárgult mutatva, hogy feltehetően más reakciók is lejátszódnak. A reakció feldolgozása után benzoin helyett egy nyilvánvalóan oxidációs folyamatban benzoésav (**34**), nyomokban a sárga színű benzil (**35**), illetve (2-oxo-1,2-difeniletill)-benzoát (**36**) keletkezett (**34. ábra**).



34. ábra: Benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

Amíg a benzoésavat könnyen származtathatjuk oxidációval a benzaldehydből, a benzilt pedig a benzoinból, addig a 2-oxo-1,2-difeniletill-benzoátot keletkezésének magyarázata bonyolultabb. Mivel az elmúlt években megmutatták, hogy karbének hidroacilezési reakciókat¹²¹ is katalizálnak, melyekben aldehidekből más oxovegyületekkel észterek állíthatók elő, feltételezhető, hogy **36** egy ilyen hidroacilezési reakcióból keletkezett benzaldehydből (**32**) és benzilből (**35**) (**35. ábra**).



35. ábra: A levegőn történő reakció mechanizmusa

E feltételezést támasztja alá, hogy **35**-höz EMIM-Ac jelenlétében egy ekvivalens benzaldehid toluolos oldatát csepegtetve gyors és exoterm reakcióban **36** képződött. A reakció hevessége alapján az észter képződésekor a sárga színű benzil keletkezése lehet a sebességmeghatározó lépés (a sárga szín a reakció kezdetén azonnal megjelenik), ami magyarázza, hogy a benzilből miért csak nyomnyi mennyiséget sikerült izolálni.

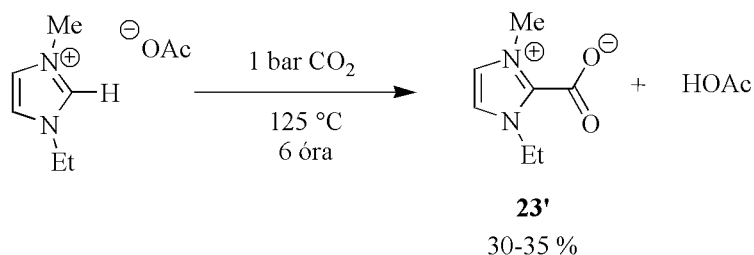
Miután nem sikerült más terméket izolálni a reakcióelegyből így nyilvánvaló, hogy a levegő egyik komponense az oxidálószer. Noha az oxigén, mint oxidálószer elég kézenfekvő, azonban az utóbbi években megjelent több közlemény, melyek aromás aldehidek szén-dioxiddal történő oxidációját írják le karbonsavvá NHC katalizátor jelenlétében.^{87,88} Noha ezen eredményeket többen nem tudták reprodukálni,^{84,85} és így hitelességüket megkérdőjelezték,⁸⁵ a szén-dioxid ionos folyadékokban történő kitűnő oldódásának ismeretében^{62-66,108} a szén-dioxiddal való oxidáció lehetőségét is érdemes volt megvizsgálni. Noha volt, hogy sikerült szén-dioxid atmoszférában is a levegőn lejátszódó reakcióhoz hasonló kitermelést kapni, továbbá – ellentétben a korábbi vizsgálatokkal - a reakció melléktermékét, a szén-monoxidot is sikerült gázfázisban IR-spektroszkópia segítségével egyértelműen detektálni (**F6. ábra**),* súlyos reprodukálhatósági problémák merültek fel. Nem csak az oxidált termékek mennyisége változott széles skálán, hanem számos esetben egyáltalán nem történ oxidáció, csupán a benzoin kondenzáció ment végbe. A kísérleteket Schlenk körülmények közt elvégezve is hasonló eredményeket kaptam. Próbáltam más laboratóriumban, más vegyszerekkel is elvégezni a kísérleteket,

* A gázfázisú IR spektroszkópiás mérést Dr. Pasinszki Tibor segítségével végeztük.

azonban ott is hasonló problémába ütköztem. Összességében tehát csak annyit tudunk állítani, hogy a karbén katalizálta szén-dioxid redukció teljes megértéséig még nem jutottunk el.

V. 4. aNHC-szén-dioxid addukt keletkezése imidazólium acetát ionos folyadékokban^{S4}

Az előző fejezetben láthattuk, hogy az imidazólium acetát ionos folyadékok köszönhetően a jelenlévő karbéneknek, organokatalitikus aktivitással rendelkeznek. E karbének jelenléte a szén-dioxid oldódásában is jelentős szerepet játszik, a jelentős fizikai oldódás mellett a kémiai oldódás során NHC-szén-dioxid adduktok keletkeznek.¹⁰⁸ Mindezidáig imidazólium acetát ionos folyadékok esetében kizárólag a kettes helyzetű szén-dioxid addukt (**23**) keletkezéséről számoltak be, és még magasabb hőmérsékleten (130 °C) sem keletkezett abnormális helyzetű addukt (**24**), ami különösen érdekes, hiszen az irodalmi adatok alapján⁴⁹ egyéb karbénforrások esetén a magasabb hőmérséklet kedvez abnormális adduktok kialakulásának.^{108b} Az irodalmi kísérleteket EMIM-Ac-tal megismételve ugyancsak **23** (R¹=Me, R²=Et továbbiakban **23'**) keletkezését tapasztaltam (**36. ábra**) a szén-dioxid bevezetése után, tehát csupán a magasabb hőmérséklet alkalmazása nem elegendő **24** R¹=Me, R²=Et' és **24** R¹=Et, R²=Me (továbbiakban **24'** és **24''**) keletkezéséhez acetát aniont tartalmazó ionos folyadékok esetén.

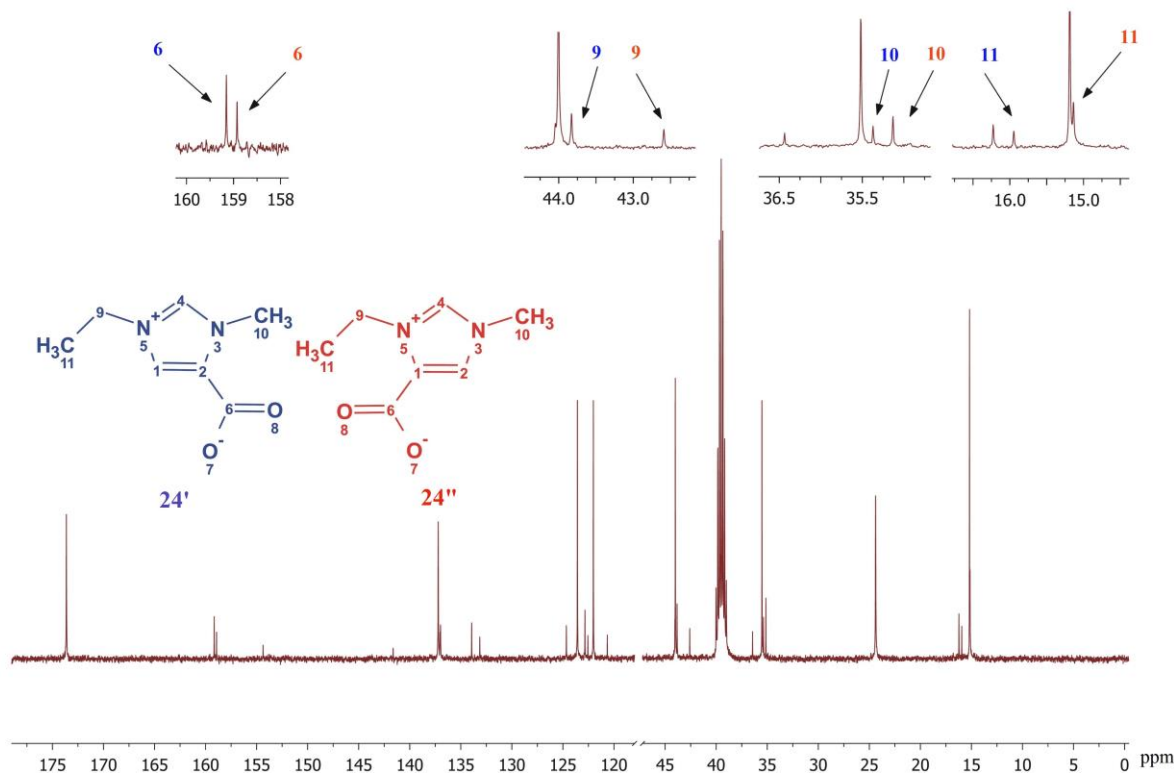


36. ábra: EMIM-Ac reakciója szén-dioxiddal 125 °C-on és légköri nyomáson

Ugyanezen kísérletet magas hőmérsékleten (125 °C-on) és nagy nyomáson (10 MPa),* szuperkritikus szén-dioxidban megismételve a 90 perc elteltével vett minta ¹³C-NMR spektrumában a korábbi kísérletben már előállított addukt (**23'**) és a kiindulási ionos folyadék jelei mellett újabb jelek jelentek meg (**37. ábra**). A 15-45 ppm közötti régióban (amiben az *N*-alkil csoportok találhatóak) megjelenő új jelek csupán néhány ppm eltérést mutatnak a kiindulási EMIM-Ac és **23'** jeleihez képest, mutatva, hogy az új vegyület(ek)ben az alkil láncok környezete nem változott jelentősen. Ugyancsak új jelek

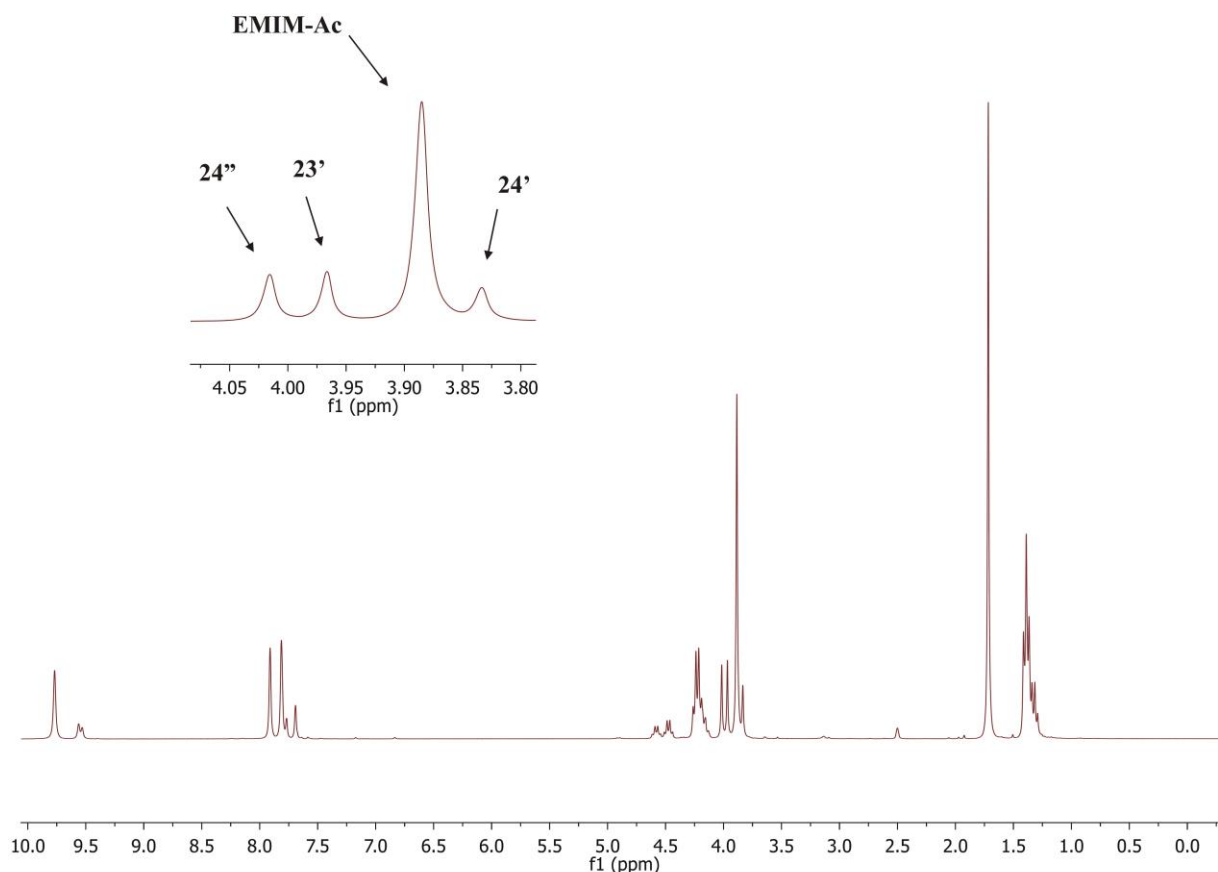
* E kísérleteket Péter-Szabó Barbara végezte Dr. Székely Edit csoportjában. A minta előkészítés és a spektrumok kiértékelése saját munka.

figyelhetőek meg az aromás tartományban, továbbá a 159 ppm-nél található két új jel karboxilcsoport jelenlétére utal.



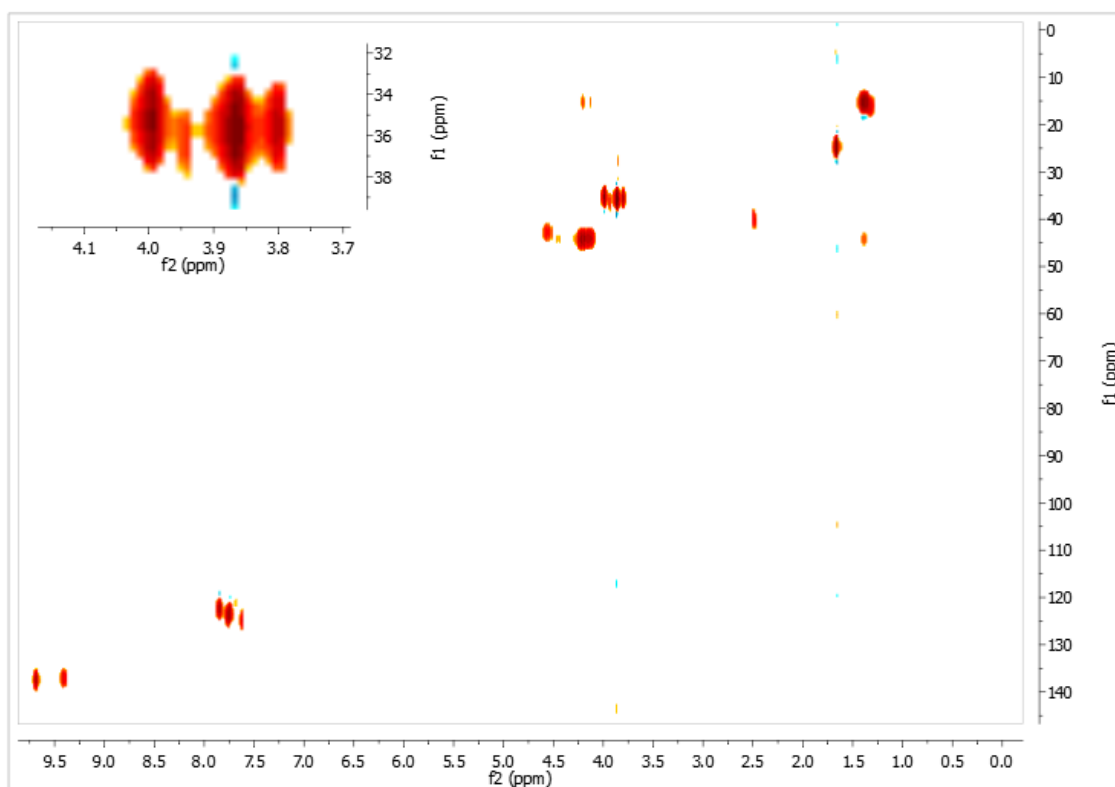
37. ábra: EMIM-Ac és szén-dioxid magas hőmérsékletű (125 °C) és nagy nyomású (10 MPa) reakcióelegyből vett minta ^{13}C spektruma 1,5 óra elteltével

Az új jelek számából (duplázódtak az *N*-alkil jelek, két karboxilcsoport) arra következtethetünk, hogy két új anyag keletkezett. A mintából felvett ^1H -NMR spektrum (**38. ábra**) szintén alátámasztja a fentieket, miszerint két új vegyület jelent meg, melyek *N*-alkil láncai nagy hasonlóságot mutatnak, amiből szintén arra következtethetünk, hogy az imidazólium gyűrűn történt változás. A mintáról készített 2 dimenziós HSQC spektrum (**39. ábra**) alátámasztja a fentieket. Noha a 4,2 ppm környékén, valamint az 1,3 ppm-nél található multiplettek összeolvadnak (ezek az *N*-etilcsoport jelei), azonban jól kivehető a 3,8-4,0 ppm közti négy darab jól elkülönülő szingulett jel (*N*-metil jelek). A felvett spektrumok, valamint az irodalmi adatokkal¹⁰⁶ való összehasonlítás alapján egyértelműen megállapítható, hogy a 4-es (**24'**) és 5-ös (**24''**) helyzetű szén-dioxid addukt keletkezett. A kísérletet BMIM-Ac-tal megismételve, ugyancsak 4-es és 5-ös helyzetű adduktok **24** R¹=Me, R²=Bu és **24** R¹=Bu, R²=Me keletkezését tapasztaltuk.



38. ábra: EMIM-Ac és szén-dioxid magas hőmérsékletű (125 °C) és nagy nyomású (10 MPa) reakcióelegyből vett minta ¹H spektruma 1,5 óra elteltével

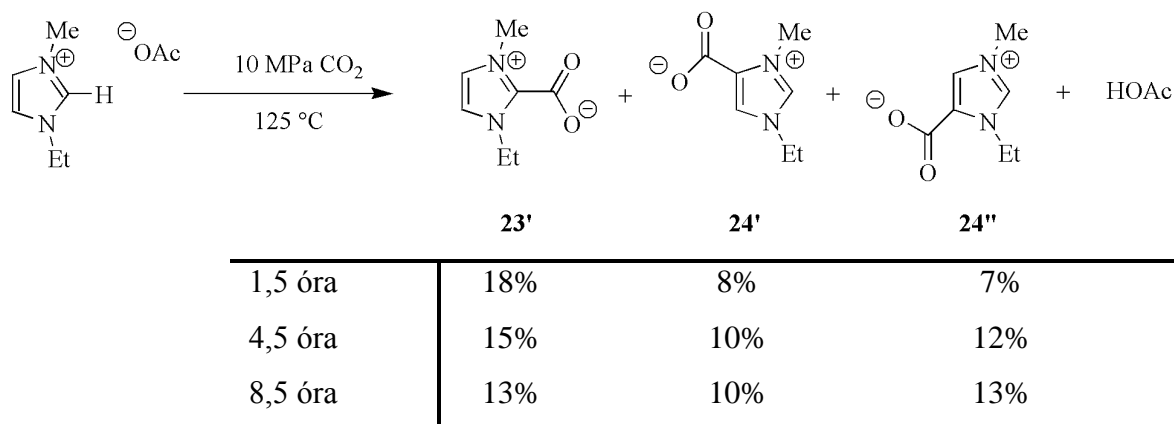
A reakció időbeli lefutásának, továbbá a hőmérséklet és a nyomás hatásának vizsgálatához mindenképpen szükséges nem csak a keletkező adduktok jelenlétét bizonyítani, hanem azok mennyiségi meghatározása is elengedhetetlen. A különböző kromatográfiai módszerek, különösen normálfázisú HPLC feltehetően alkalmas lett volna, de a módszer kifejlesztése során a kalibráláshoz mindenképpen szükséges lett volna tiszta anyagokra. Miután a különböző szén-dioxid adduktok nagymértékű hasonlóságot mutatnak (különösen **24'** és **24''**), ezért elválasztásuk nehézkes preparatív méretben. A könnyű mintaelőkészítés és a gyors mérés miatt, végül ¹H-NMR integrálok alapján történő mennyiségi meghatározása mellett döntöttem. Ehhez a meghatározandó vegyületek *N*-metil jeleinek az imidazólium ion *N*-metil jelének integrált intenzitásához viszonyított százalékos arányát használtam (**38. ábra**), miután ezek egymástól jól elváló szingulett jelek, továbbá nem kell tartani az esetleges hidrogén-deutérium cserétől sem. Noha a meghatározás pontossága várhatóan elmarad egy kromatográfiai módszertől, azonban a trendek megállapítására, a hőmérséklet és a nyomás hatásának meghatározására feltehetően jól alkalmazható.



39. ábra EMIM-Ac és CO₂ reakcióelegyből készített 2 dimenziós HSQC spektruma (125 °C és 10 MPa nyomás)

A hőmérséklet szerepének vizsgálata során 4 különböző hőmérsékleten hajtottunk végre reakciókat: 40, 60, 80 és 125 °C-on. Amíg magas hőmérsékleten (125 °C) **24'** és **24''** keletkezése gyors (**40. ábra**) és már 1,5 óra elteltével jelentősebb mennyiségű szén-dioxid addukt keletkezett (**23'**: 18%, **24'**: 8%, **24''**: 7%) addig 40 °C-on 6 nap elteltével is csak **23'** (31%) NMR jelei jelentek meg (**13. táblázat**).

Megjegyzendő továbbá, hogy a 125 °C-on elvégzett kísérlet során ahogy **24'** és **24''** mennyisége folyamatosan nő, addig az első 1,5 óra alatt 18%-os arányban képződött **23'** mennyisége folyamatosan csökken.



40. ábra: EMIM-Ac és szén-dioxid reakciója során keletkező termékek időbeli változása 125 °C-on és 10 MPa nyomáson

Ezeknek a tapasztalatoknak és az irodalmi adatok ismeretében feltételezhetjük az abnormális adduktok nagyobb termodinamikai stabilitását, amit az is alátámaszt, hogy két hónapon át szobahőfokon tárolt minták már csak a kiindulási anyagot és a **24'** és **24''** tartalmazták (a hűtőben 5 °C-on tárolt minták nem mutattak változást).

nap	40 °C			60 °C			80 °C		
	23'	24'	24''	23'	24'	24''	23'	24'	24''
1	33%	0%	0%	22%	<1%	<1%	29%	1%	1%
2	30%	0%	0%	34%	<1%	<1%	31%	2%	3%
3	-*	-*	-*	32%	<1%	<1%	29%	3%	3%
4	-*	-*	-*	32%	<1%	<1%	25%	3%	4%
5	33%	0%	0%	-	-	-	-	-	-
6	26%	0%	0%	-	-	-	-	-	-
7	31%	0%	0%	-	-	-	-	-	-

* 3. és 4. napon nem történt mintavétel 40 °C-on

13. táblázat: EMIM-Ac-t és szén-dioxid 10,0 MPa nyomáson történő reakciója során keletkező termékek (**23'**, **24'** és **24''**) aránya különböző hőmérsékleten

A három izomeren elvégzett kvantumkémia számítások azonban a fenti feltételezéssel ellentétes eredményeket szolgáltatnak (**14. táblázat**). A különböző szinten számított relatív energiák alapján **23'** mintegy 10 kcal/mollal nagyobb stabilitással

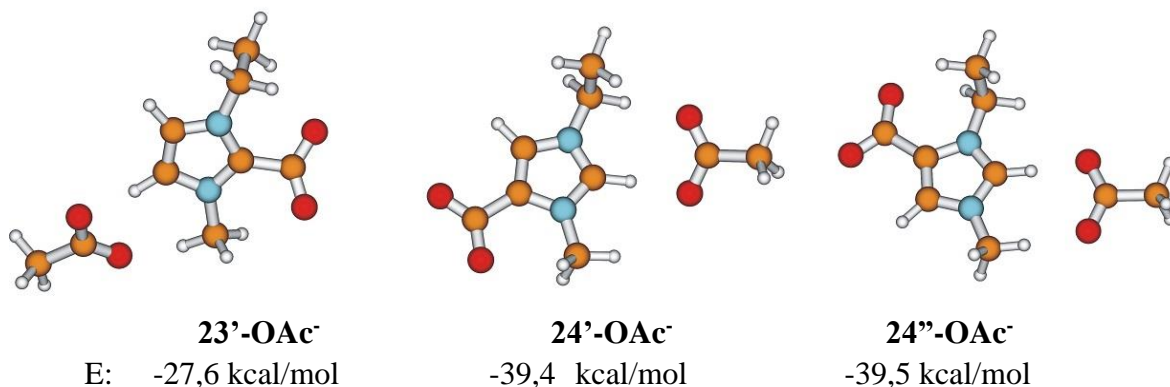
rendelkezik az abnormális adduktnál, továbbá az entrópia hozzájárulás is hasonló a három vegyületre, tehát a különbség szabadentalpiában is 10 kcal/mol körüli, és így gyakorlatilag hőmérsékletfüggést sem mutat. A fenti vegyületekre CAS(8,10)/6-311G** számítást is végeztem, ellenőrizendő, hogy a rendszer leírható-e egy determináns segítségével. A HF determináns 96%-os súlya igazolja, hogy a konvencionális kötésekkel nem leírható betain szerkezet jól kezelhető egydetermináns módszerrel. Miután **24'** és **24''** számított dipólusmomentuma (**24'**: 13,3 Debye **24''**: 12,8 Debye) nagyobb, mint **23'**-é (8,7 Debye), ezért feltehető, hogy a poláris oldószer hatására **23'** és **24'** (**24''**) energiakülönbsége csökkenni fog. A folyadék hatásának implicit figyelembevételére a PCM oldószer modellt alkalmaztam. Mivel az ionos folyadékok oldószerparaméterei nem ismertek, egyéb poláris oldószer hatását modelleztem, azt megállapítandó, hogy milyen irányú hatás várható. Noha a stabilitási sorrend nem fordult meg, az energiakülönbség jelentősen (2,0-3,9 kcal/mol **16. táblázat**) lecsökkent.

módszer	ΔE			ΔG		
	23'	24'	24''	23'	24'	24''
B3LYP/6-311+G**	0,0	10,0	9,6	0,0	9,4	9,1
M06-2X/6-311+G**	0,0	11,7	11,0	0,0	10,7	10,5
B97-D/6-311+G**	0,0	11,0	10,2	0,0	10,2	9,6
B97-D/aug-cc-pvTZ	0,0	10,7	10,0	0,0	10,1	9,3
PCM/B97-D/6-311+G** (diklórmetán)	0,0	3,1	3,1	-	-	-
PCM/B97-D/6-311+G** (acetonitril)	0,0	2,0	2,1	-	-	-
PCM/B97-D/6-311+G** (víz)	0,0	3,8	3,9	-	-	-

14. táblázat: A képződő szén-dioxid adduktok **23'**-ra vonatkoztatott relatív stabilitása különböző számítási szinten

Figyelembe véve, hogy a nagyobb polaritással rendelkező adduktok jelentős kölcsönhatást alakíthatnak ki a kiindulási ionos folyadék ionjaival, amit a PCM modell nem vesz figyelembe, ezért a **41. ábrán** látható szerkezetek energia viszonyát is

megvizsgáltam, ahol az acetát ion hidrogénhíddal kapcsolódik az imidazólium gyűrű hidrogén atomjaihoz.



41. ábra: A különböző szén-dioxid adduktok (**23'**, **24'** és **24''**) kötődése acetát ionhoz és a B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten számított kötődési energiák (E)

Az acetát kötődési energiája az abnormális szén-dioxid adduktokhoz mintegy 12 kcal/mollal nagyobb a kölcsönhatás mértéke (**41. ábra**), ami az imidazol gyűrű 2-es helyzetű hidrogénjének nagyobb savasságával hozható kapcsolatba.

Ennek megfelelően az így optimált szerkezetek energetikai viszonyai is megváltoznak az eredetihez képest, az abnormális adduktok rendelkeznek nagyobb stabilitással, minden számított elméleti szinten (**15. táblázat**). Ezek alapján látható, hogy a bázikus acetát ionnak jelentős szerepe van az abnormális adduktok stabilizációjában, és az oldószer-polaritás PCM modellel becsült hatása, továbbá az acetát ionokkal való közvetlen hidrogénhidas kölcsönhatás egyaránt az abnormális szén-dioxid adduktot stabilizálja.

Noha ez az egyszerű modell jó összhangban van a kísérleti eredményekkel, azonban nem feltétlenül írja le jól a különböző adduktok és az oldószer egésze közötti kölcsönhatást. Ennek megfelelően molekuladinamikai számításokat végeztünk,^{*} melyek alátámasztották a fentiek helyességét, miszerint az acetát ionok és az imidazol gyűrű hidrogén atomjai közt az ionos folyadékot alkotó kationok jelenlétében is jelentős kölcsönhatás figyelhető meg, ami az abnormális adduktok esetében nagyobb, köszönhetően az imidazol gyűrű 2-es helyzetű hidrogénjének nagyobb savasságának.

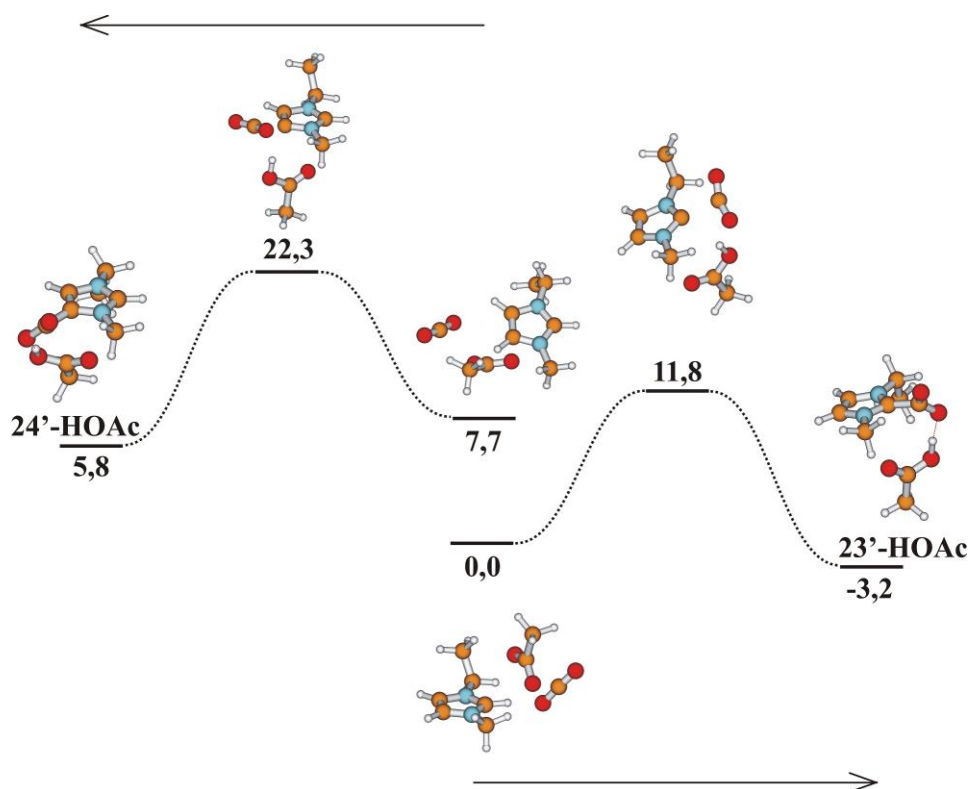
^{*} A molekuladinamikai számításokat Dr. Hollóczki Oldamur végezte Prof. Barbara Kirchner kutatócsoportjában.

módszer	ΔE		
	23'-OAc	24'-OAc	24''-OAc
B3LYP/6-311+G**	0,0	-2,3	-2,7
M06-2X/6-311+G**	0,0	-1,9	-2,1
B97-D/6-311+G**	0,0	-1,1	-1,8
B97-D/aug-cc-pvTZ	0,0	-1,1	-1,8
PCM/B97-D/6-311+G**(diklórmetán)	0,0	-1,1	-1,2
PCM/B97-D/6-311+G**(water)	0,0	-1,0	-1,0

15. táblázat: A különböző szén-dioxid adduktok **23'**-ra vonatkoztatott relatív energiája egy acetát ion jelenlétében (**23'-OAc**, **24'-OAc** és **24''-OAc**)

A reakció jobb értelmezéséhez nem elég csak a termékek stabilitásának az ismerete, hanem a reakció mechanizmusának felderítése is fontos. (A reakció mechanizmusok során egyik esetben sem tárgyalom az **24''** keletkezését, miután teljesen analóg **24'** keletkezésével. **24''** számított adatai a Függelékben (**F2-F5. ábrák**) találhatóak. Az ábrákon energia értékeket tüntettem fel minden esetben, aminek okát a **VIII. Alkalmazott kvantumkémiai módszerek** fejezetben tárgyalom.)

Az első tárgyalt lehetséges mechanizmus tulajdonképpen egy aromás elektrofil szubsztitúció az imidazol gyűrűn: szén-dioxid és a proton cseréje (**42. ábra**, **F2. ábra**). A kiindulási EMIM-Ac ionpárok közül az acetát az imidazólium gyűrű 2-es helyzetű H-atomjához kötődik a legerősebben.⁵ Ehhez képest az acetát ionnak a gyűrű 4-es (5-ös) helyzetű hidrogénjéhez való kötődése mintegy 11,3 kcal/mol (B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten) destabilizációt jelent, érdekes módon a szén-dioxid jelenléte (**42.ábra**) valamelyest csökkenti a különbséget (7,7 kcal/mol B97-D/aug-cc-pvTZ).



42. ábra: 23' és 24' keletkezésének energiaprofilja B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten egy acetát ion jelenlétében

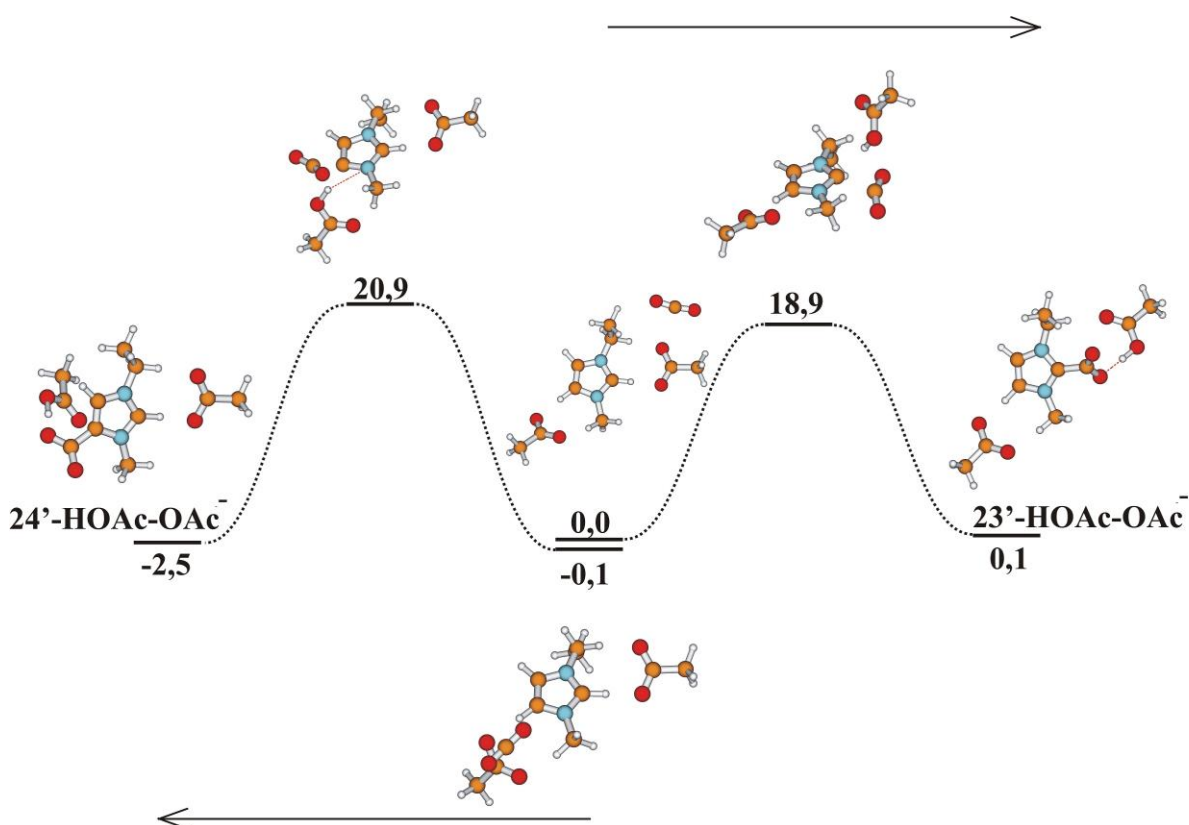
A reakció gátjára mind a két esetben hasonló értéket kaptam (11,8 és 14,6 kcal/mol), azonban miután a 24' kiindulási állapota magasabb energiaszinten található ezért a 24' addukthoz vezető gát összességében jóval magasabb lesz, ami jó összhangban van a kísérleti megállapítással, hogy 24' és 24'' csak magasabb hőmérsékleten keletkezik.

Miután a 23' 24' és 24'' egymáshoz viszonyított relatív stabilitásában nagy szerepe volt egy acetát ion jelenlétének ezért a **42. ábrán** (Függelék **F2. ábra**) tárgyalt mechanizmust megvizsgáltam egy további acetát ion jelenlétében is (**43. ábra**, Függelék **F3. ábra**).^{*} Látható, hogy a két kiindulási addukt közti különbség – a fentebb tárgyaltaknak megfelelően – jelentősen lecsökken, ugyanakkor mind 23' mind pedig 24' keletkezése 20 kcal/mol körüli gáttal mehet végbe ezen mechanizmus szerint.

A reakcióban keletkező ecetsav nyilvánvalóan csökkenti a rendszer bázicitását. Figyelembe véve az adduktok relatív stabilitásánál történt megállapításokat, miszerint a bázikus acetát stabilizálja az abnormális adduktokat, ezért 24' és 24'' keletkezése szempontjából fontos, hogy a rendszer bázikussága ne csökkenjen. A nagynyomású

^{*} Természetesen szabad acetát ion a rendszerben nem található.

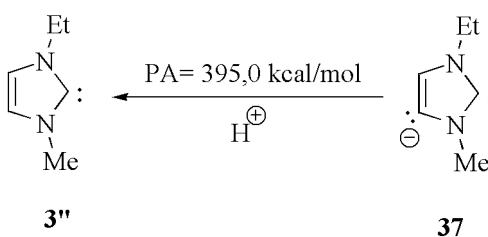
(szuperkritikus) szén-dioxidnak többek közt itt van szerepe, a keletkező ecetsav, mint semleges molekula a szuperkritikus fázisban feldúsul, gázkromatográfiás mérésünk alapján $0,15 \text{ mol/dm}^3$ ecetsavkoncentráció figyelhető meg. Figyelembe véve a reaktor térfogatát (40 cm^3) és a bemért ionos folyadékot (100 mmol) megállapítható, hogy körülbelül 60 mmol ecetsav extrahálódott ki az ionos folyadékból, folyamatos szinten tartva ezzel az ionos folyadékos fázis bázikusságát. A bázikusság szerepének fontosságát nagyban alátámasztja az, hogy a kísérletet, légköri nyomáson K_2CO_3 bázis jelenlétében elvégezve szintén tapasztaltam **24'** és **24''** keletkezését.



43. ábra: **23'** és **24'** keletkezésének energiaprofilja B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten egy acetát és egy ecetsav jelenlétében

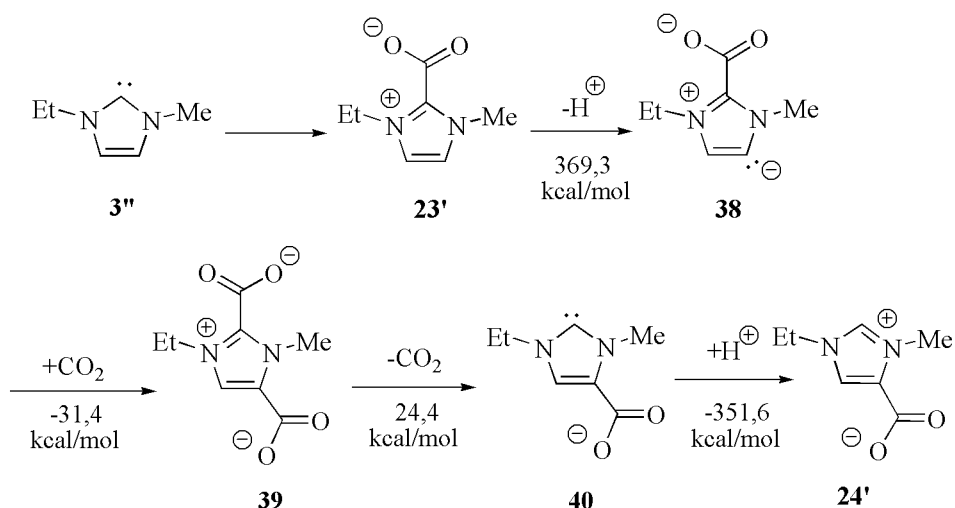
A közeg nagy bázikussága felveti a lehetőségét más alternatív mechanizmusoknak is, mint például annak, hogy az imidazólium acetátban jelenlévő karbének nem deprotonálhatóak-e tovább az imidazol gyűrű 4-es, 5-ös pozíciójában, így anionos dikarbének képződhetnek (**44. ábra**), amelyek ismert módon⁵² szelektíven reagálnának szén-dioxiddal kialakítva **24'**-t és **24''**-t. Az anionos dikarbén esetleges keletkezése mellett szól, hogy NHC esetében a 4-es és 5-ös helyzetű hidrogén deutériumra való cserélődését is

megfigyelték.¹²² Kvantumkémiai számításaim szerint azonban **37** protonaffinitása 395,0 kcal/mol (B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten **44. ábra**), ami mintegy 40 kcal/mollal nagyobb, mint az acetát ion protonaffinitása, így az anionos dikarbén (**37**) keresztül vezető reakcióút nem valószínű. **23'** protonaffinitása azonban csupán 369,3 kcal/mol-nak (B97-D/aug-cc-pvTZ) adódott, ami már összehasonlítható az acetát ion azonos szinten számított protonaffinitásával. Érdeemes megemlíteni továbbá, hogy a karbénekhez hasonlóan a **23** addukt esetén is megfigyelték a 4-es, 5-ös hidrogén deutériumra történő cseréjét,^{109c} azaz **38** kialakulása elképzelhető.



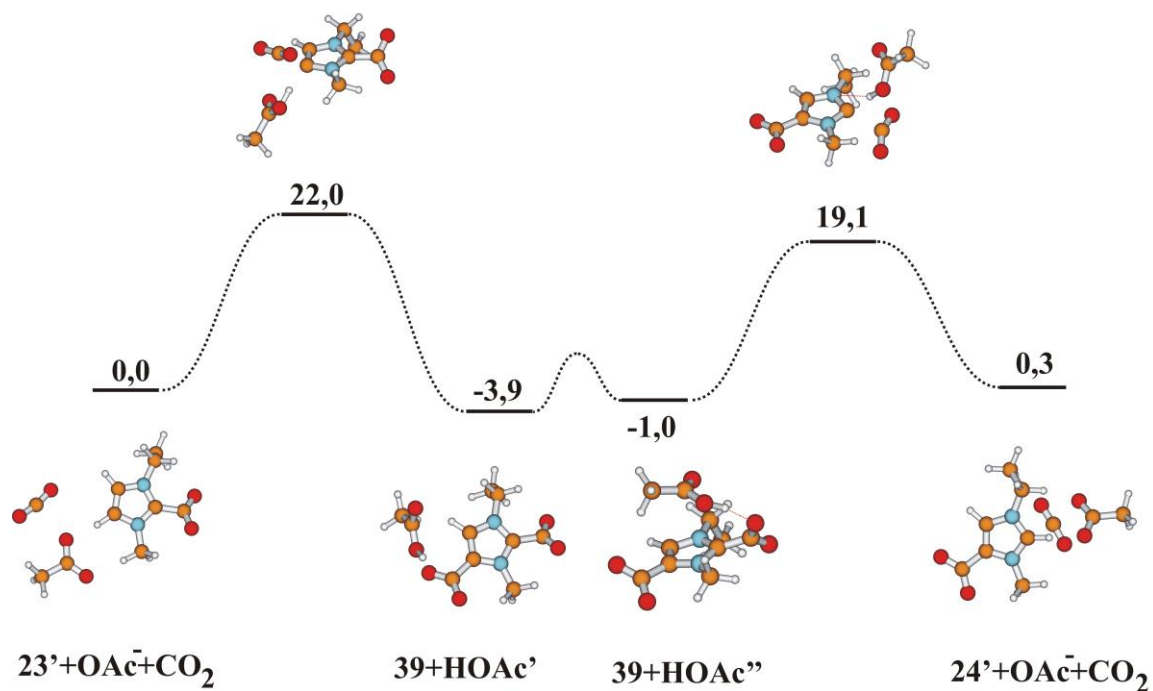
44. ábra: **37** anionos dikarbén protonaffinitása B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten

A deprotonálódást követően **38** szén-dioxiddal **39** dikarboxilátot adja (**45. ábra** és függelék: **F4. ábra**), a reakció gát nélkül megy végbe (átmeneti állapotot nem sikerült találni, scan számítás során a szén-dioxid közelítésével folyamatosan, 31,4 kcal/mollal csökken a rendszer energiája). A következő lépésben **39** dikarboxilát leadja a 2-es pozícióban lévő szén-dioxidot, ami szintén egy gát nélkül végbemenő folyamat, azonban a szén-dioxid kötési energiája 7 kcal/mollal kisebb, mint **38** → **39** esetében (24,4 kcal/mol), ami tökéletes összhangban van Ashfeld és munkatársai által (1,3-diizopropilimidazol származékra) számított stabilitásbeli különbséggel.⁹² Érdeemes megfigyelni, hogy **39** nagy stabilizációt mutat, a reakció hajtóereje a szén-dioxid veszteséget követő protonfelvétel.



45. ábra: **24'** keletkezése **39** anionos dikarboxiláton keresztül (energiaértékek B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten)

A negyedik tárgyalt mechanizmus (**46. ábra** és Függelék: **F5. ábra**) tulajdonképpen az előző két mechanizmus kombinációja. Az előzetesen már keletkezett **23'** 4-es (5-ös) helyzetű H-atomjához koordinálódik a szén-dioxid és az ecetsav, majd megtörténik a szén-dioxid molekula és a proton cseréje, aminek gátja 22,0 kcal/mol (B97-D/aug-cc-pvTZ), miközben **39+HOAc'** szerkezet jön létre. Ezt követően az ecetsav vándorlásával kialakul **39+HOAc''** állapot. Erre a lépésre nem kerestem átmeneti állapotot, miután feltehetően alacsony gáttal végbemenő folyamat, továbbá a reakció szempontjából nem feltétlenül szükséges ugyanezen ecetsavnak a 2-es pozícióba kerülnie, a reakcióelegy másik ecetsav molekulája is megfelelő, továbbá elég lehet a proton vándorlása is egy közelben lévő acetát ionra. A 2-es helyzetű szén-dioxid távozása hasonló gáttal megy végbe (19,1 kcal/mol B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten), majd kialakul **24'**. Érdeemes megfigyelni, hogy ecetsav jelenlétében az anionos dikarboxilát nem mutat már akkora stabilizációt, továbbá mind a 2-es, mind pedig a 4-es (5-ös) helyzetű szén-dioxid vesztes gyakorlatilag ugyanakkora gáttal megy végbe.



46. ábra: $24'$ keletkezésének lehetősége $23'$ -ből 39 anionos dikarboxiláton keresztül B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten

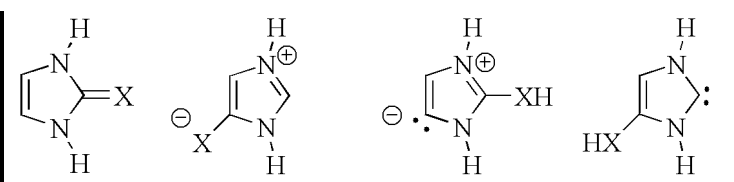
Mindent összevetve látható, hogy a bázikus közeg és a magasabb hőmérséklet elengedhetetlen feltétel $24'$ és $24''$ keletkezéséhez. Az eleve jelentősen bázisos EMIM-Ac bázikusságának folyamatos szinten tartását jelen esetben a szuperkritikus szén-dioxid biztosítja, ecetsavat extrahálva ki a rendszerből. $24'$ és $24''$ keletkezésének kis sebessége arra enged következtetni, hogy feltehetően az anionos dikarboxiláton keresztül történik a reakció.

VI. Összefoglalás

Doktori értekezésemben leírt eredményeket az alábbi tézispontokban foglalhatók össze:

1. A hetero deoxi-Breslow-intermedierek esetében megállapítottam, hogy amíg a második sor elemei esetén (C, N, O) az imidazol gyűrű és a heteroatom közti kötés inkább kettős kötés jellegű, addig a Si, P, S esetén az ilides szerkezet dominál.^{S1}
2. Megállapítottam, hogy az abnormális hetero deoxi-Breslow-intermedierek közül nem csak a nitrogén, hanem foszfor helyettesítő esetén is lehetséges tautomer egyensúly, ami szubsztituensekkel finomhangolható.^{S1, S2}
3. Megállapítottam, hogy protonszegény környezetben a kezdeti karbén-aldehid adduktból a Breslow-intermedierek azért nem tud kialakulni, mert a monomolekuláris átalakulás kinetikailag gátolt, helyette annak oxoformája alakul ki.
4. Imidazólium acetát ionos folyadékok esetében kísérletileg igazoltam, hogy az NHC-aktivitás lehetővé teszi a nyilvánvalóan Breslow-intermedierek keresztül lejátszódó reakciókat, ezáltal a fenti ionos folyadékok NHC-organokatalitikus aktivitással bírnak (benzoin-kondenzáció, hidroacilezés).^{S3}
5. NMR mérésekkel igazoltam, hogy imidazólium acetát ionos folyadékokban nagy nyomás és magas hőmérséklet együttes alkalmazásával nem csak 2-es helyzetű szén-dioxid addukt, hanem 4-es és 5-ös helyzetű addukt is keletkezik. A kísérleti eredmények értelmezésére több alternatív reakció mechanizmusra is javaslatot tettem.^{S4}

VII. Függelék

X					
	18	22	18-aNHC	22-NHC	
CH ₂	B3LYP/6-311+G**	-0,3	23,3	18,4	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	-1,1	22,3	18,5	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	1,2	26,9	19,5	0,0
	M06-2X/6-311+G**	1,7	27,6	19,5	0,0
NH	B3LYP/6-311+G**	-21,0	0,9	17,7	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	-21,7	0,1	17,8	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	-19,8	3,9	18,5	0,0
	M06-2X/6-311+G**	-18,8	5,1	18,5	0,0
O	B3LYP/6-311+G**	-44,7	-22,1	18,9	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	-44,9	-22,4	18,7	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	-46,6	-22,0	17,3	0,0
	M06-2X/6-311+G**	-41,5	-16,8	19,6	0,0
SiH ₂	B3LYP/6-311+G**	2,8	18,6	19,1	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	1,6	17,4	19,0	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	4,2	20,6	20,7	0,0
	M06-2X/6-311+G**	4,2	20,5	20,6	0,0
PH	B3LYP/6-311+G**	-16,6	2,0	17,4	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	-17,1	1,5	17,3	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	-15,4	4,4	19,0	0,0
	M06-2X/6-311+G**	-15,2	4,5	19,0	0,0
S	B3LYP/6-311+G**	-36,4	-18,0	18,9	0,0
	B3LYP/cc-pvTZ	-36,2	-17,9	18,8	0,0
	ω-B97XD/6-311+G**	-35,5	-16,0	20,3	0,0
	M06-2X/6-311+G**	-35,0	-15,6	20,4	0,0

F1. táblázat: **18, 22, 18-aNHC, 22-NHC** ($R^1=R^2=H$) relatív energiái különböző számítási szinteken

X				
CH ₂	-1,9	19,8	18,4	0,0
SiH ₂	0,6	14,9	19,8	0,0
NH	-22,3	-3,0	16,0	0,0
PH	-17,1	1,0	19,3	0,0
O	-45,6	-24,7	17,6	0,0
S	-38,2	-21	18,5	0,0

F2. táblázat: 18, 22, 18-aNHC, 22-NHC (R¹=R²=Me) relatív energiái B3LYP/6-311+G** számítási szinteken

	X					
	CH ₂	SiH ₂	NH	PH	O	S
18'	-8,1	4,1	-22,7	-18,4	-45,4	-37,2
22'	16,3	20,5	0,6	1,3	-23,6	-17,9
22-aNHC'	16,2	16,7	14,5	17,6	16,1	16,6
18-NHC'	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

F3. táblázat: Tiazol analógra számított relatív energiák B3LYP/6-311+G** szinten

	X					
	O	S	NH	PH	CH ₂	SiH ₂
	50,4	34,0	55,1	39,8	60,6	15,1
	7,3	4,4	12,5	6,4	11,8	3,1
	12,5	18,5	16,1	21,6	8,4	27,4
	10,3	15,4	4,3	15,1	8,4	27,4

F4. táblázat: 18 (R¹=R²=H) legnagyobb súllyal rendelkező rezonancia szerkezetei és azok aránya %-ban

	X					
	O	S	N	P	C	Si
	27,7	21,5	26,0	15,3	18,2	<6
	15,1	14,0	9,1	11,7	6,5	30,6
	13,2	16,0	8,4	8,7	6,0	30,6
	7,6	<6	9,7	9,4	15,0	<6
	8,4	6,7	5,4	<6	<6	<6
	<6	5,6	7,4	4,1	7,1	<6
	6,0	<6	<6	7,5	<6	<6
	<6	<6	<6	6,2	8,7	<6

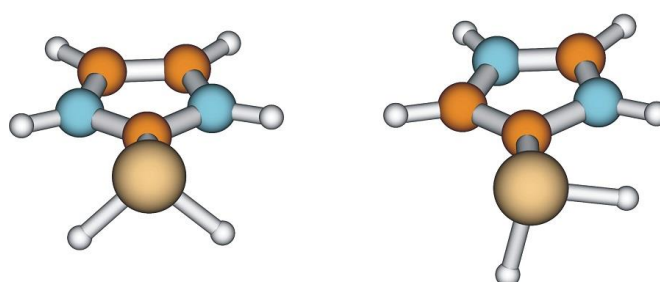
F5. táblázat: 22 ($R^1=R^2=H$) legnagyobb súllyal rendelkező rezonancia szerkezetei és azok aránya %-ban

	B3LYP/ 6-311+G**	B3LYP/ aug-cc-pvTZ	M06-2X/ 6-311+G**	MP2/ 6-311+G**
13	-6,0 (-1,8)	-6,5 (-3,8)	-9,5 (-3,6)	-9,0 (-6,0)
14	-12,2 (-23,5)	-12,9 (-24,3)	-17,6 (-29,7)	-13,7 (-25,4)
16	-13,4 (-25,9)	-12,6 (-24,8)	-18,6 (-31,5)	-19,5 (-31,1)

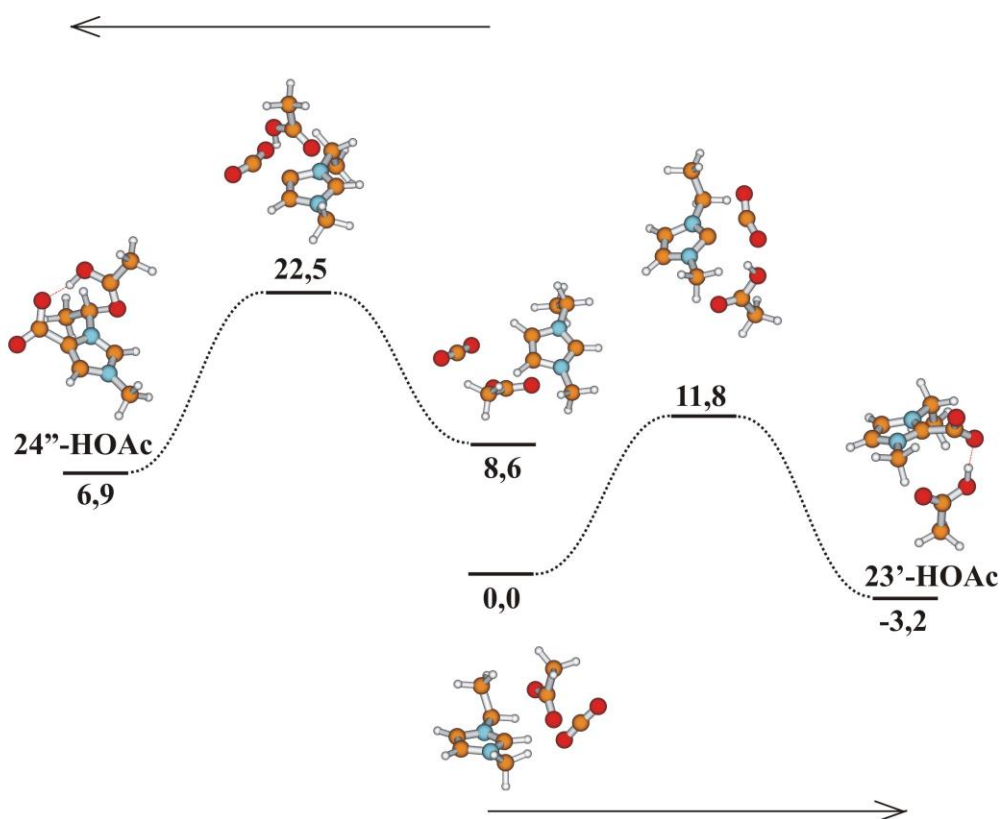
F6. táblázat: Kialakuló intermedierek és köztitermékek stabilitása a különálló karbén és aldehid energiájához viszonyítva imidazol-2-ilidén (**3'**) (zárójelben tiazol-2-ilidén (**4'**)) és formaldehid esetén különböző számítási szinteken

módszer	TS-1	TS-2	TS-3
B3LYP/6-311+G**	23,4	42,3	70,8
B3LYP/aug-cc-pvTZ	23,5	42,4	70,7
M06-2X/6-311+G**	23,3	44,2	71,9
MP2/6-311+G**//B3LYP/6-311+G**	26,1	43,8	71,9

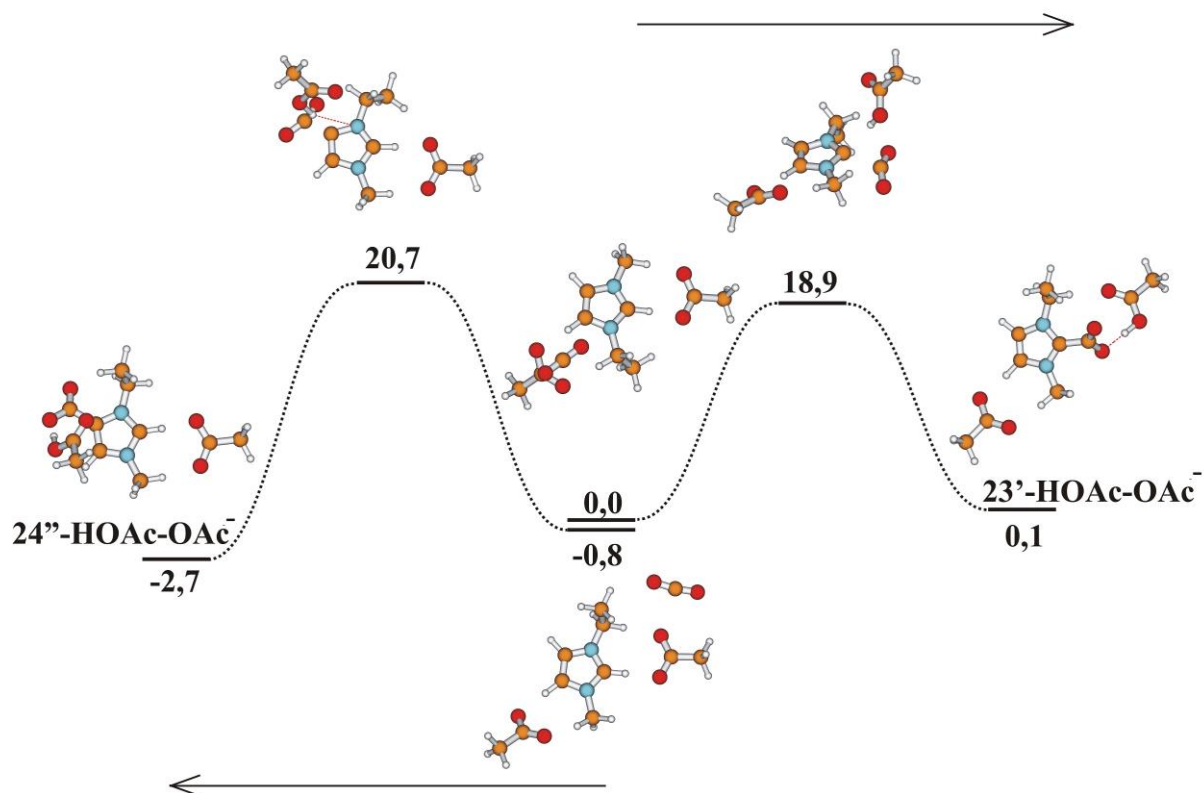
F7. táblázat: A lehetséges intermedierek monomolekuláris hidrogénátmenettel való egymásba alakulásának gátja az imidazol-2-ilidén és acetaldehid esetén kcal/mol mértékegységben



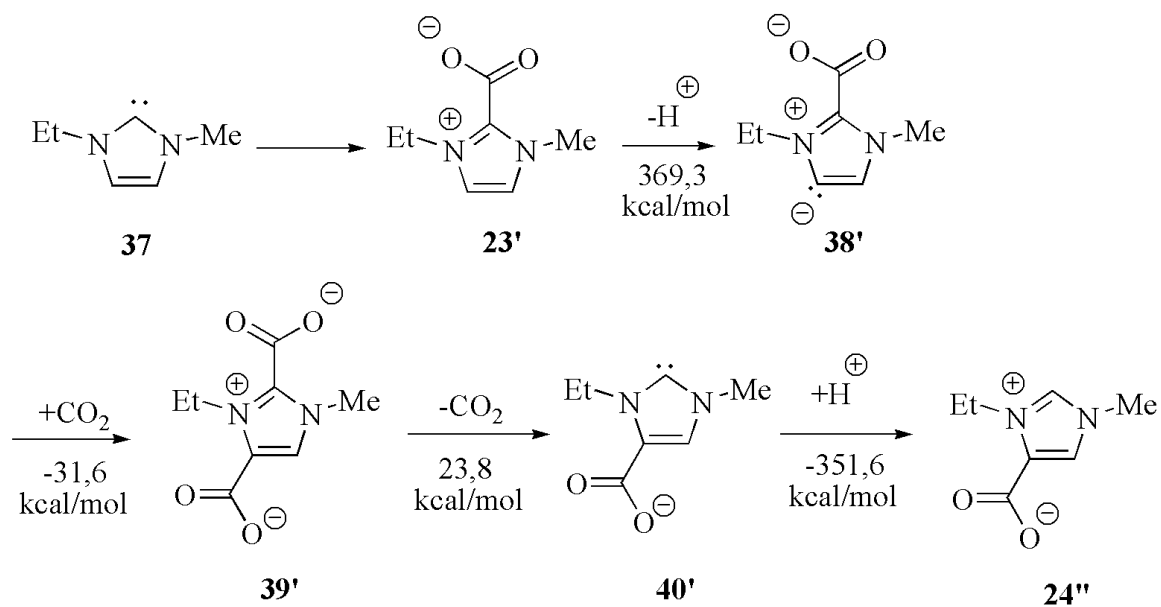
F1. ábra: 18 és 22 ($R^1=R^2=H$, $X=SiH_2$) transz-hajlott szerkezete



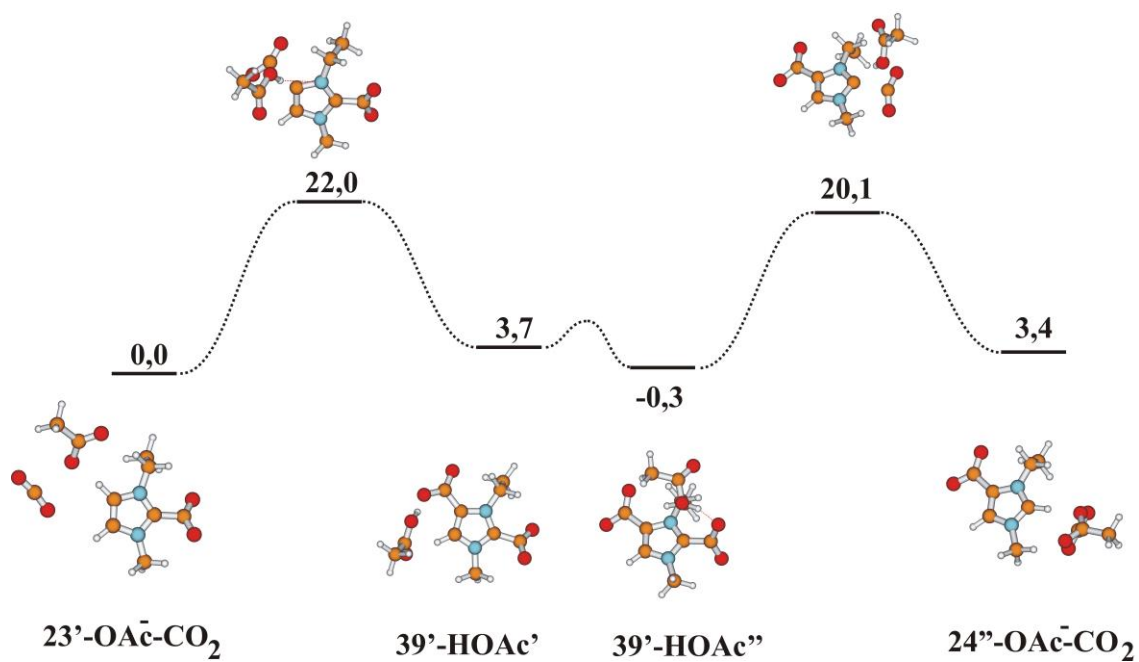
F2. ábra: 23' és 24'' keletkezésének energiaprofilja B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten egy acetát ion jelenlétében



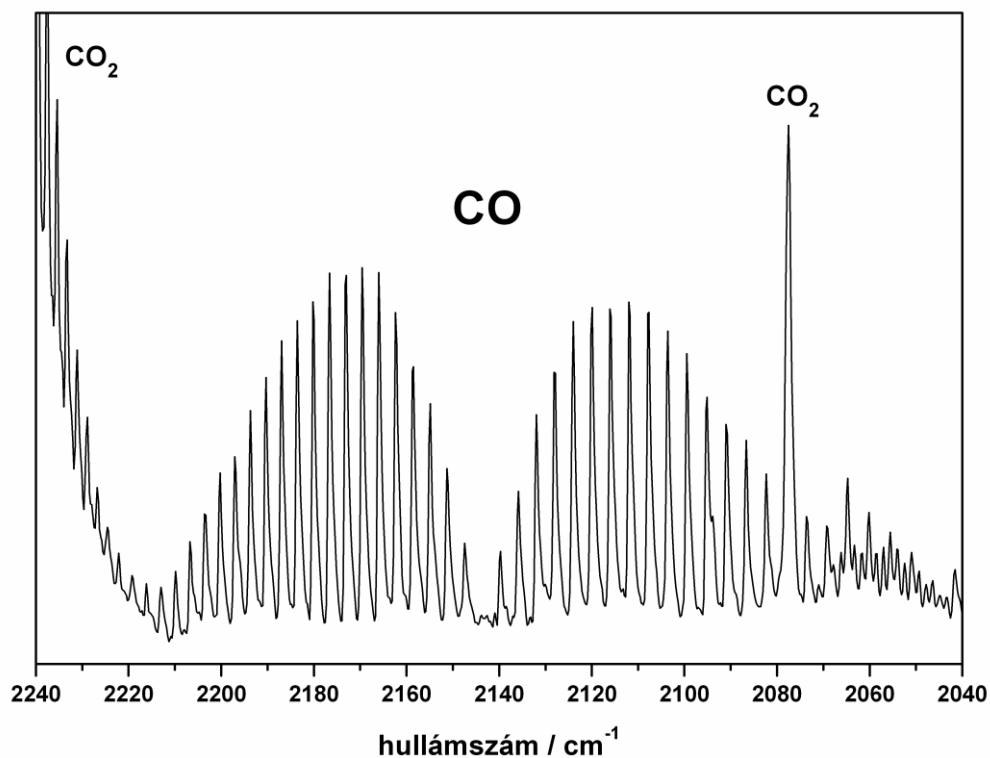
F3. ábra: 23' és 24'' keletkezésének energiaprofilja B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten egy acetát és egy ecetsav jelenlétében



F4. ábra: 24'' keletkezése 39' anionos dikarboxiláton keresztül



F5. ábra: $24''$ keletkezésének lehetősége $23'$ -ből $39'$ anionos dikarboxiláton keresztül
 B97-D/aug-cc-pvTZ számítási szinten



F6. ábra: A keletkező CO detektált IR jelei

VIII. Az alkalmazott kvantumkémiai módszerek

Legtöbb számításom sűrűségfunkcionál elméleten alapuló (DFT) B3LYP számítási szinten végeztem el. A B3LYP funkcionált előszeretettel használják, miután sok rendszerre elfogadható eredményt ad, ám egyik nagy hibája, hogy a diszperziós kölcsönhatásokat pontatlanul írja le, ezért a nagyobb helyettesítőket tartalmazó rendszerek esetén az utóbbi években kifejlesztett diszperziós kölcsönhatásokat is figyelembe vevő M05-2X, M06-2X, B97-D és ω B97X-D DFT funkcionálokkal is végeztem számításokat, illetve kisebb rendszerekre hullámfüggvényen alapuló és az elektronkorreláció egy részét is figyelembe vevő MP2 számítások is történtek. A számítások elfogadhatóságát jelzi, hogy a különböző szinteken kapott eredmények hasonlóan adódnak. A különleges kötésrendszerek esetén (pl. aNHC) ellenőrizendő, hogy a vizsgált rendszer leírható-e egy determináns segítségével, ezért CAS számításokat is végeztem, s ezek minden esetben azt mutatták, hogy az egy determinánssal történő leírás megfelelő. A fenti módszerekhez a rendszer méretétől függően, 6-31+G*, 6-311+G**, cc-pvTZ, aug-cc-pvTZ bázisokat használtam. A szerkezetek optimálása során minden esetben ellenőriztem a második derivált mátrix sajátértékeit, hogy a kapott stacionárius pont jellegét megállapítsam.

Kötések erősségének jellemzésére használhatunk különböző kötés indexeket, melyek közül dolgozatomban a Mayer-,¹²³ Wiberg-,¹²⁴ Gordy-,¹²⁵ NBO-¹²⁶ indexeket használtam. Ugyancsak az adott vegyület kötés szerkezetének jellemzésére alkalmazható a természetes rezonancia elmélet (NRT)¹²⁶, amely segítségével megállapíthatjuk a lehetséges rezonancia szerkezeteket és a hozzá tartozó súlyt.

A deoxi-Breslow-intermedier analógok aromáságának jellemzésére a magtól független kémiai eltolódást (NICS-t)¹²⁷ számítottam ki. Ezzel a módszerrel a (negatív) mágneses árnyékolás mértékét számíthatjuk ki a gyűrű középpontjában (NICS(0)) vagy a gyűrű középpontjától meghatározott távolságra (pl. 1 Å távolságra, NICS(1)).¹²⁸ Amennyiben ez az érték negatív, akkor a vizsgált rendszer aromás, ha pozitív akkor antiaromás.

Ugyancsak a deoxi-Breslow-intermedier analógok reaktivitásának jellemzésére használtam elektrofilicitási (ω)¹²⁹ és nukleofilicitási (N) indexeket.¹³⁰ Elektrofilicitási indexet a **22. ábrán** látható **VIII** egyenlet alapján kaphatjuk, ahol μ a kémiai potenciált, η pedig a kémiai keménységet (chemical hardness) jelöli. A kémiai potenciált közelíthetjük az adott molekula HOMO és LUMO energiájának átlagával (**IX** egyenlet), a kémiai

keményiséget pedig a két határmolekula pálya energiájának különbségének a felével (**X** egyenlet).¹³¹ A nukleofilicitási index az adott molekula HOMO energiája, amely egy referencia molekula a tetraklóretén (TCE) HOMO energiájára vonatkoztatott érték (**XI** egyenlet).

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{VIII})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \approx \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (\text{IX})$$

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \approx \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (\text{X})$$

$$N = \varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{HOMO(TCE)} \quad (\text{XI})$$

22. ábra: Dolgozatban használt DFT indexek és azok származtatása

A különböző szén-dioxid adduktok keletkezésének mechanizmusa során az energiaprofiloknál energia értékeket tüntettem fel. Az entrópia szerepe (a TxS járuléka a szabadentalpiához) döntően molekulaszám változással járó reakciók során jelentős. Az energiaprofilokon szereplő szerkezetek mindegyike együtt lett optimálva, aminek köszönhetően molekulaszám változással nem kell számolni. Természetesen az entrópia szerepe így sem teljesen elhanyagolható, azonban az általunk alkalmazott számításokkal gázfázisú rendszerre vonatkozó entrópiát lehetne megkapni statisztikus termodinamika alkalmazásával, és ez az oldatfázisú/folyadékfázisú rendszerekre szintén nem tekinthető pontos közelítésnek (pl. egy a gázfázisú entrópia járulék 50%-val számoló korrekció alkalmazására).¹³²

Minden számítást Gaussian 09 programcsomaggal végeztem.¹³³ A molekulák és molekulapályák megjelenítését MOLDEN 4.0 programmal végeztem.¹³⁴

IX. Kísérletek részletes leírása

IX. 1. Általánosságok:

A *minőségi vékonyréteg-kromatográfias* vizsgálatokhoz DC Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) típusú lapokat használtam, amelyeket UV fénnel, jóddal vagy (NH₄)₆Mo₇O₂₄ és Ce(SO₄)₂ vizes kénsavas oldatával hívtam elő.

Az *oszlopkromatográfias elválasztásokat* úgy végeztem, hogy 1 g elválasztandó anyaghoz 20-30 g adszorbenst használtam (Silica gel 60 (35-70 µm) Merck). Az eluáló elegyeket zárójelben tüntettem fel.

Az ¹H-NMR és a ¹³C-NMR *spektrumok* Bruker DRX 300, ill. 500 készüléken készültek CDCl₃ és DMSO-*d*⁶ oldószerben.

IX. 2. Felhasznált anyagok:

EMIM-Ac-t, EMIM-metánszulfonátot és BMIM-Ac-t a BASF biztosította. A benzaldehyd, a 4-brómbenzaldehyd, a 4-fluorbenzaldehyd, a 4-izopropilbenzaldehyd és a benzoin az Aldrich cégtől származik, míg a toluol, hexán, etil-acetát, diklórmétán pedig a Romil, illetve a Merck cégtől. Az bepárlásokat vákuumbepárló segítségével végeztem el 5-10 mbar-on és 40-60 °C -on.

IX. 3. Az ionos folyadék és az oldószerek tisztítása:

EMIM-Ac-t és BMIM-Ac-t 60 °C -on 0,5 mbaron 4 órán át keverttem.

Toluol nátriumról, a diklórmétán foszforpentoxidról, metanol magnézium forgácsról desztilláltam. A benzaldehyd, 4-fluor-benzaldehyd, 4-izopropilbenzaldehyd vákuum alatt desztilláltam és 5 °C-on, argon alatt tároltam.

IX. 4. Kísérletek

IX. 4. 1. Benzaldehyd reakciója ionos folyadék jelenlétében inert atmoszférában

Benzaldehyd (3 mL, 3,135 g, 29,5 mmol), EMIM-Ac (2,054 g, 12 mmol) és oldószer (20 mL) keverékét 60 °C-ra melegítettem és 6 órán át keverttem argon atmoszférában. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav

oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3x20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfia (hexán:etil-acetát 4:1) segítségével tisztítottam. Az eredmények az **F8. táblázatban** láthatóak.

Kísérlet	Ionos folyadék	Oldószer	benzoin		
			g	mmol	%
1	EMIM-Ac 2,8 ekv.	toluol	1,96	9,2	62,6
2	EMIM-Ac 2,8 ekv.	diklórometán	Nyomokban		
3	EMIM-Ac 2,8 ekv.	-	2,11	9,9	67,4
4	BMIM-Ac 2,8 ekv.	toluol	1,80	8,5	57,5
5	BMIM-Ac 2,8 ekv.	diklórometán	Nyomokban		
6	BMIM-Ac 2,8 ekv.	-	2,07	9,8	66,1
7	EMIM-Ac 0,1 ekv.	toluol	2,82	13,3	75,9

F8. táblázat: Kitermelések: benzaldehid reakciója ionos folyadék jelenlétében inert atmoszférában

IX. 4. 2. Benzaldehid reakciója katalitikus mennyiségű EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

Előzetesen a benzaldehidet nátrium-karbonáttal és vízmentes magnézium-szulfáttal kevertetem argon alatt egy órán át, majd szűrtem, azonnal desztilláltam és felhasználtam. Az így tisztított benzaldehidet (3,71 g, 35,0 mmol), EMIM-Ac-t (0,60 g, 3,5 mmol) és 20 ml toluolt 60 °C-on 6 órán át kevertetem. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam a bepárolt anyaghoz. Ezután 3x20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfias (hexán:etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a termékeket (**F8. táblázat**).

IX. 4. 3. Benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

Benzaldehyd (3 mL, 3,135 g, 29,5 mmol), EMIM-Ac (2,054 g, 12 mmol) és oldószer (20 mL) keverékét 60 °C-ra melegítettem és 6 órát kevertettem levegőn. Ezután az oldószeret vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO₄-tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfiás (hexán:etil-acetát 4:1) tisztítása során, benzilt, benzoosavat és (2-oxo-1,2-difeniletill)-benzoátot kaptam (**F9. táblázat**). A reakció nyomon követése során VRK alapján a reakció elegyben jelen volt benzoin, de a reakció végére elfogyott. A reakció elején benzoint és benzilt sikerült csak detektálni VRK segítségével.

Kísérlet	Atmoszféra	Oldószer	Termék			
				g	mmol	%
8	levegő	toluol	33	Nyomokban		
			36	0,36	1,1	17,3
			34	0,46	3,8	19,1
9	levegő	diklórometán	-	-		
10	levegő	-	33	Nyomokban		
			36	0,44	1,40	21,2
			34	0,54	4,40	22,4
11	szén-dioxid	toluol	33	Nyomokban		
			36	0,09	0,28	24,4
			34	0,08	0,66	18,7

F9. táblázat: Kitermelések benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében levegőn

IX. 4. 4. Benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében szén-dioxid atmoszférában

Benzaldehyd (0,37 g, 3,5 mmol), EMIM-Ac (0,60 g, 3,5 mmol) és 10 ml toluol keverékét 60 °C-ra melegítettem és 4 órát kevertettem szén-dioxid atmoszférában. Ezután az oldószeret vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam a bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist

vízmentes MgSO_4 -tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfiás (hexán:etil-acetát 4:1) tisztítása során, benzilt, benzoésavat és (2-oxo-1,2-difeniletíl)-benzoátot kaptam (**F9. táblázat**). Fontos kiemelni, hogy e kísérletet sok esetben nem sikerült reprodukálni, továbbá a termékek mennyisége is sokszor változott.

IX. 4. 5. Benzaldehyd reakciója benzillel EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

Benzaldehydet (0,37 g, 3,5 mmol), benzilt (0,74 g, 3,5 mmol) és EMIM-Ac-t (0,60 g, 3,5 mmol) 20 mL toluolban kevertetem egy óráig át. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam a bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO_4 -tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfiás (hexán:etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a terméket (0,96 g, 86,7%).

IX. 4. 6. 4-es helyzetű szubsztituált benzaldehyd reakciója EMIM-Ac jelenlétében inert atmoszférában

4-brómbenzaldehydet (0,65 g, 3,5 mmol), vagy 4-fluórbenzaldehydet, vagy 4-izopropilbenzaldehyd (0,52 g, 3,5 mmol) és EMIM-Ac-t (0,6 g, 3,5 mmol) és 10 ml toluolt kevertetem 60 °C-on 6 óráig át. Ezután az oldószert vákuum bepárló segítségével eltávolítottam és 20 mL 0,1 M-os sósav oldatot adtam bepárolt anyaghoz. Ezután 3×20 mL etil-acetáttal extraháltam. A szerves fázist vízmentes MgSO_4 -tal szárítottam és vákuum bepárló segítségével bepároltam. A nyers termék oszlopkromatográfiás (hexán–etil-acetát 4:1) tisztítása után kaptam a 4,4'-diszubsztituált termékeket (4,4'-dibrómbenzoin, 0,35 g 54% és 4,4'-diizopropilbenzoin, 0,36 g, 69,4%) amelyeket NMR eltolódások, illetve GC-MS alapján azonosítottam .

IX. 4. 7. Benzaldehyd reakciója során keletkező CO IR spektroszkópiával való kimutatása előzetesen szén-dioxiddal telített EMIM-Ac jelenlétében

2 ml ionos folyadékot 24 órát kevertettünk szén-dioxid atmoszférában, majd ehhez 2 ml benzaldehyd toluolos oldatát (10 ml) adtuk, a reakcióelegyet 70 °C-ra melegítettük. A

reakcióban keletkező gázokat az IR gázcellába vezettük. A melegítés során először a széndioxid jelét sikerült detektálni, majd 20 perc elteltével megjelentek CO sávjai is (F6. ábra).

IX. 5. A termékek analitikai jellemzői:

IX. 5. 1. Organokatalitikus vizsgálat során keletkező termékek

Benzoin: Op.: 136 °C; IR (KBr): ν 3380, 1680, 1595, 1578, 1491, 1449, 1389, 1338, 1307, 1263, 1206, 1179, 1092, 1068, 1028, 1004, 978, 929, 856, 832, 755 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.5 (br s, 1H, OH), 5.97 (s, 1H, CH), 7.29–7.56 (m, 8H, ArH), 7.91–7.94 (m, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 76.44, 127.99, 128.79, 128.90, 129.34, 129.36, 133.72, 134.11, 139.22, 199.16 ppm; MS: m/z 107, 105, 79, 77, 51.

Benzil: Op.: 95 °C; IR (KBr): ν 3064, 1659, 1593, 1579, 1450, 1325, 1315, 1211, 1174, 998, 876, 795 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.49–7.55 (m, 4H, ArH), 7.64–7.70 (m, 2H, ArH), 7.97–8.00 (m, 4H, ArH) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 129.23, 130.12, 133.22, 135.09, 194,78 ppm; MS: m/z 105, 77, 51.

(2-oxo-1,2-difeniletil)-benzoát: Op.: 125°C; IR (KBr): ν 3069, 1713, 1696, 1598, 1582, 1500, 1450, 1355, 1340, 1314, 1280, 1245, 1177, 1120, 1098, 1071, 957, 762 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 7.13 (s, 1H, CH), 7,31–7,53 (m, 7H, ArH), 7,53–7,79 (m, 4H, ArH), 7.92–8.09 (m, 2H, ArH), 8.09–8.30 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 78.12, 128.59, 128.85, 129.03, 129.32, 129.50, 129.58, 130.17, 133.55, 133.68, 133.94, 134.90, 166.21, 193.88 ppm

Benzoészav: Op.: 122 °C; IR (KBr): ν 3072–2562 br, 1685, 1602, 1583, 1454, 1424, 1326, 1292, 1180, 1128, 1073, 1027, 934, 811 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 7.47–7.53 (m, 2H, ArH), 7.61–7.66 (m, 1H, ArH), 8.13–8.17 (m, 2H, ArH), 11.37 (br, 1H, OH) ppm; ^{13}C NMR δ 128.71, 129.55, 130.44, 134.04, 172.64 ppm; MS: m/z 122, 105, 77, 51

4,4'-Dibrómbenzoin: Op.: 94 °C; IR (KBr): ν 3445, 3403, 1688, 1674, 1584, 1486, 1400, 1250, 1207, 1175, 1086, 1070, 1010, 974, 806 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 4.4 (br s, 1H, OH), 5.86 (s, 1H, CH), 7.18–7.20 (m, 2H, ArH), 7.45–7.48 (m, 2H, ArH), 7.55–7.58 (m, 2H,

ArH), 7.73–7.76 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 75.76, 123.19, 129.57, 129.76, 130.68, 132.17, 132.42, 132.63, 137.85, 197.84 ppm; MS: m/z 187, 185, 183, 159, 157, 155, 77, 76, 50, 51

4,4'-Diizopropilbenzoin: Op.: 100 °C; IR (KBr): ν 3422, 2960, 1676, 1606, 1569, 1510, 1462, 1417, 1387, 1257, 1224, 1181, 1088, 1054, 978, 830 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 1.20–1.26 (m, 12H, 4 \times CH₃), 2.80–3.02 (m, 2H, 2 \times CH), 5.93 (s, 1H, CH), 7.10–7.31 (m, 6H, ArH), 7.88–7.91 (m, 2H, ArH) ppm; ^{13}C NMR δ 23.68, 23.72, 24.02, 24.03, 34.00, 34.48, 75.99, 127.01, 127.42, 127.90, 129.70, 131.53, 136.88, 149.40, 155.73, 198.66 ppm; MS: m/z 149, 147, 133, 119, 107, 105, 91, 79, 77, 43, 41.

IX. 5. 2. Szén-dioxid adduktok NMR adatai

EMIM kation

^{13}C NMR (DMSO- d^6): δ = 15,17, 35,52, 44,00, 122,02, 123,58, 137,21

^1H NMR (DMSO- d^6): δ = 1,44 (t, 3H), 3,88 (s, 3H), 4,22 (q, 2H), 7,79 (s), 7,89 (s), 9,47 (s)

23'

^{13}C NMR (DMSO- d^6): δ = 15,95, 36,44, 44,05, 120,65, 122,55, 141,63, 154,36

^1H NMR (DMSO- d^6): δ = 1,32 (t, 3 H), 3,96 (s, 3H), 4,48 (q, 2H), 7,66 (1H), 7,74 (1H)

24'

^{13}C NMR (DMSO- d^6): δ = 15,14, 35,13, 42,59, 124,66, 133,94, 136,99, 158,92

^1H NMR (DMSO- d^6): δ = 3,83 (s, N-Me), 9,53 (s)

24''

^{13}C NMR (DMSO- d^6): δ = 16,23, 35,37, 43,83, 122,84, 133,14, 137,03, 159,15

^1H NMR (DMSO- d^6): δ = 4,01 (s, N-Me), 9,56 (s)

IX. 5. 3. EMIM-Ac reakciója szén-dioxiddal légköri nyomáson 0,2 ekv. K₂CO₃ jelenlétében

K₂CO₃-t (0.2 ekv. 20 mmol) és EMIM-Ac-t (100 mmol) kevertetem légköri nyomáson szén-dioxid atmoszférában 120 °C-on. 4 óra elteltével ^1H NMR mérés történt: **23'** 13%, **24'** 11%, **24''** 10%

X. Irodalomjegyzék

- ¹ D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399.
- ² V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488-3491.
- ³ G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- ⁴ J. D. Masuda W. W. Schoeller, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052-7055.
- ⁵ O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi L. Nyulászi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004.
- ⁶ H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222.
- ⁷ (a) M. Yoshizawa-Fujita, K. Johansson, P. Newmann, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2755. (b) C.-M. Jin, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Organometallics* **2005**, *24*, 3020.
- ⁸ (a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92. (b) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767. (c) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857. (d) G. Bertrand, *React. Intermed. Chem.* **2004**, 329-373. (e) A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209. (f) J. Vignolle, X. Cattoen, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. (g) M. Melaimi, M. Soleilhavoup G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849. (h) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313. (i) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496. (j) J. B. Waters, J. M. Goicoechea, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 80-94.
- ⁹ (a) K. H. Dötz (Ed.), *Metal Carbenes in Organic Synthesis* **2004**, *13*, Springer. (b) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O’Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262. (c) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451. (d) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- ¹⁰ (a) D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541. (b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655. (c) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2988-3000. (d) J. L Moore, T. Rovis, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 219.

¹¹ (a) W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2, 237–260. (b) N. Kuhn, A. Alsheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829–857. (c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216.

¹² kísérleti meghatározás: (a) A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5251. (b) P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1327. (c) P. R. Bunker, P. Jensen, W. P. Kraemer, R. Beardsworth, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 3721. számításhoz: (d) Y. Yamaguchi, D. Sherrill, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7911. (e) J. Song, *J. Theor. Comput. Chem.* **2004**, 6, 905–914. (f) L. V. Slipchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 4696.

¹³ Noha a triplett karbén nem stabilak, nagyméretű csoportokkal – amik egyrészt növelik a karbén szén körüli kötőszöveget, másrészt szterikus árnyékolás révén – stabilizálhatóak rövid ideig, így spektroszkópiailag vizsgálhatóak: a) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 315. b) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2117. c) K. Hirai, T. Inoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3275.

¹⁴ (a) B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 980. (b) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463. (c) W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10115–10120. (d) W. W. Schoeller, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 435. (e) W. W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2, 369.

¹⁵ *Pull-pull* karbén esetében a karbén magános pár és a helyettesítők üres pályái közti kölcsönhatás stabilizálja a rendszert: H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 877.

¹⁶ M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2185.

¹⁷ R. E. Weston, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2645.

¹⁸ P. Schwerdtfeger, L. Laakkonen, P. Pyykko, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6807.

¹⁹ (a) R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5251.

²⁰ L. Nyulászi *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229.

²¹ D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700–1703.

²² C. W. Bauschleier Jr., S. R. Langhoff, P. R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 87, 387.

²³ R. Gleithner, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5457.

- ²⁴ L. Nyulászi, T. Veszprémi, A. Forró, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3127-3129.
- ²⁵ (a) J. B. Dumas, E. Peligot, *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 5. (b) A. M. Butlerov, *Ann.* **1861**, *120*, 356. (c) E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *8*, 2377. (d) H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 501.
- ²⁶ W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- ²⁷ T. Ugai, S. Tanaka, S. J. Dokawa, *Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, *63*, 269-300.
- ²⁸ R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- ²⁹ P. Haake, L. P. Bausher, W. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1113-1119.
- ³⁰ H. Stetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 639.
- ³¹ (a) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494. (b) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1960**, *94*, 2389-2393. (c) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75.
- ³² H. W. Wanzlick, H. J. Schonherr, *Lieb. Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176.
- ³³ A. J. Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- ³⁴ C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- ³⁵ A. J. Arduengo III., F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. J. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- ³⁶ M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1296-1303.
- ³⁷ M. J. Cheng, C. H. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 477.
- ³⁸ (a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023. (b) O. Hollóczki, L. Nyulászi, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 13.
- ³⁹ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365.
- ⁴⁰ D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- ⁴¹ (a) J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027. (b) M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057-2060.
- ⁴² (a) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039-16041. (b) G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2012**, *31*, 3373-3378.
- ⁴³ (a) R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, G. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121. (b) R. W. Alder, M. E. Blake, *Chem. Commun.* **1997**, 1513. (c) N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* **2003**, *301*, 1223. (d) R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526.
- ⁴⁴ V. Lavallo, Y. Canac, C. Praesang, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722.

- ⁴⁵ M. M. D. Wilde, M. Gravel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12651.
- ⁴⁶ B. Pintér, T. Veszprémi, *Organometallics* **2008**, *27*, 5571.
- ⁴⁷ V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 4705.
- ⁴⁸ D. R. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics* **2008**, *27*, 563.
- ⁴⁹ (a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609. (b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478. (c) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275. (d) E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556-557.
- ⁵⁰ A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, *51*, 1205.
- ⁵¹ (a) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461. (b) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299-16311.
- ⁵² J. Wang, M. Abraham, P. Wei, HF. Schaefer, P. Schleyer, G. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *20*, 14370.
- ⁵³ (a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576. (b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. (c) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis 2. Edition*, Wiley-VHC Verlag, Weinheim **2007**. (d) Z. Finta, Z. Baán, I. Hermeecz, *Kémia újabb eredményei*, Akadémiai kiadó, Budapest **2007**, 98.
- ⁵⁴ D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165.
- ⁵⁵ X. Han, D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079.
- ⁵⁶ R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974.
- ⁵⁷ E. F. Borra, O. Seddiki, R. R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, *Nature* **2007**, *447*, 979.
- ⁵⁸ A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, *7*, 997-1000.
- ⁵⁹ T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793-796.
- ⁶⁰ Z. C. Liu, X. H. Meng, R. Zhang, C. M. Xu, *Pet. Sci. Tech.* **2009**, *2*, 226-237.
- ⁶¹ A. Berger, R. F. Souza, M. R. Delgado, J. Dupont, *Tetrahedron Asymm.* **2001**, *13*, 1825-1828.

- ⁶² (a) F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 322-353. (b) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1208-1216. (c) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459-3464.
- ⁶³ L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28-29.
- ⁶⁴ B. L. Bhargava, S. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 242-246.
- ⁶⁵ Az imidazólium kation oldalláncával történő kölcsönhatás: (a) D. Almantariotis, S. Stevanovic, O. Fandino, A. S. Pensado, A. A. H. Padua, J.-Y. Coxam, M. F. Costa Gomes, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7728-7738. Az imidazólium gyűrű H-atomjai és a szén-dioxid közötti hidrogén-hidas kölcsönhatások: (b) I. Skarmoutsos, D. Dellis, R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4921-4933. (c) S. B. C. Lehmann, M. Roatsch, M. Schçppke, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7473-7486.
- ⁶⁶ O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark, B. Kirchner, *Chem. Phys. Chem.* **2013**, *14*, 315-320.
- ⁶⁷ (a) L.-W. Xu, Y. Gao, J.-J. Yin, L. Li, C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5317. (b) C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2019.
- ⁶⁸ (a) B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2004**, *17*, 1972-1973. (b) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, A. Inesi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4121. (c) M. Orsini, I. Chiarotto, M. N. Elinson, G. Sotgiu, A. Inesi, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1013. (d) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, G. Sotgiu, A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1355.
- ⁶⁹ M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 108-114.
- ⁷⁰ R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Germany **2003**.
- ⁷¹ D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 239.
- ⁷² F. Wöhler, J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249.
- ⁷³ G. Q. Li, L. X. Dai, S. L. You, *Chem. Commun.* **2007**, 852.
- ⁷⁴ J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61-83.
- ⁷⁵ L. Stryer, *Biochemistry 4th ed.*, Freedman and Company, New York **1995**.
- ⁷⁶ T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Tóth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.
- ⁷⁷ (a) J. M. Duclos, P. Haake, *Biochemistry* **1974**, *13*, 5358. (b) J. A. Zoltewicz, G. J. Uray, *Org. Chem.* **1980**, *45*, 2104.
- ⁷⁸ (a) Mindezideáig csupán a telített imidazolidin-2-ilidén Breslow-intermedierjét mutatták ki: A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, J. H. Teles,

- Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12537-12541., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370-12374.
- (b) D. A. DiRocco, K. M. Oberg, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6143-6145. (c) D. A. DiRocco, T. Rovis, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6006-6008., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5904-5906. (d) B. Maji, M. Horn, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6231-6235. (e) B. Maji, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10408-10412. (f) H. Mayr, S. Lakhdar, B. Maji, A. R. Ofial, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1458-1478. (g) C. J. Collett, R. S. Massey, O. R. Maguire, A. S. Batsanov, A. C. O'Donoghue, A. D. Smith, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1514-1522.
- ⁷⁹ (a) R. Breslow, R. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 699-702. (b) Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7714-7722. (c) M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124-5131. (d) W. Schrader, P. P. Handayani, C. Burstein, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2007**, 716-718.
- ⁸⁰ A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Effers, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120-7124.
- ⁸¹ G. H. Alt, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2858.
- ⁸² Y. Tian, Y. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6831-6838.
- ⁸³ (a) J. H. Park, S. V. Bhilare, S. W. Youn, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2228. (b) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322.
- ⁸⁴ P.-C. Chiang, J. W. Bode, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2422-2425.
- ⁸⁵ M. Yoshida, Y. Katagiri, W.-B. Zhu, K. Shishido, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4062-4066.
- ⁸⁶ B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai, X. Liu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3016-3023.
- ⁸⁷ (a) V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu, R. S. Menon, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2653. (b) X. Wang, Y. N. Lim, C. Lee, M. Ji, E. J. Kangb, H. Y. Jang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24922-24926.
- ⁸⁸ L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914.
- ⁸⁹ S. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, *14*, 3722-3725.
- ⁸⁹ (a) C. Knappke, J. M. Neudörflal, A. J. von Wangelin, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1695-1705. (b) N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 631.
- ⁹¹ (a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472-1473. (b) A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurcz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8562-8565. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412-8415.
- ⁹² O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6014-6022.

- ⁹³ N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1136-1137.
- ⁹⁴ (a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686. (b) A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354-357.
- ⁹⁵ (a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541. (b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Dalton Trans.* **2000**, 3094. (c) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119. (d) A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.
- ⁹⁶ R. A. Kunetskiy, S. M. Polyakova, J. Vavrik, I. Cisarova, J. Saame, E. Roos Nerut, I. Koppel, I. A. Koppel, A. Kutta, I. Leito, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3621.
- ⁹⁷ (a) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981-982. (b) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778-4780. (c) O. Back, M. Henry-Ellinger, D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939-2943. (d) A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545-1555.
- ⁹⁸ (a) E. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5111-5114. (b) E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843-2855. (c) A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 229-241. (d) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425-2441.
- ⁹⁹ A ³¹P NMR-hez hasonlóan ⁷⁷Se NMR is használható a ligandumok jellemzésére: K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *E. J. Inorg. Chem.* **2015**, *14*, 2416-2425.
- ¹⁰⁰ (a) A. M. Simas, J. Miller, P. A. Filho, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 869-872. (b) A. Schmidt, S. Wiechmann, T. Freese, *ARKIVOC* **2013**, 424-469.
- ¹⁰¹ (a) X. L. Tao, M. Le, Y. G. Wang, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 399-408. (b) L. I. Kruse, C. Kaiser, W. E. DeWolf, J. A. Finkelstein, J. S. Frazee, E. L. Hilbert, S. T. Ross, K. E. Flaim, J. L. Sawyer, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 781-789.
- ¹⁰² (a) A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3055-3057. (b) A. Danopoulos, K. Y. Monakhov, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 450-455. (c) A triazol analóg szintén ismert: C. Farber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer, U. Siemeling, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 227-229.

- ¹⁰³ T. W. Graham, K. A. Udachina, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **2006**, 2699-2701.
- ¹⁰⁴ M. Liu, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem Comm.* **2015**, 51, 477-479.
- ¹⁰⁵ (a) P. Haake, J. Mantecon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5230-5234. (b) P. Haake, L. P. Bausher, J. P. McNeal, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7045-7049.
- ¹⁰⁶ (a) A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5356-5365. (b) H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112-113. (c) I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2141-2145. (d) I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 6453-6456.
- ¹⁰⁷ (a) A. J. Weinheimer, E. K. Metzner, M. L. Mole, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3135-3136. (b) T. Jahn, G. M. Kçnig, A. D. Wright, G. Wçrheide, J. Reitner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3883-3884. (c) S. Tsukamoto, H. Kato, H. Hirota, N. Fusetani, *Tetrahedron* **1994**, 50, 13583-13592.
- ¹⁰⁸ (a) G. Gurau, H. Rodriguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, R. D. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11421-11424. (b) M. B. Shiflett, B. A. Elliott, S. R. Lustig, S. Sabesan, M. S. Kelkar, A. Yokozeki, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, 13, 1806-1817. (c) M. Besnard, M. I. Cabaco, F. V. Chavez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, J. Mascetti, Y. Danten, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 4890-4901. (d) M. I. Cabaco, M. Besnard, Y. Danten, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1605-1620. (e) M. Besnard, M. I. Cabaco, F. V. Chávez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, Y. Danten, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1245-1247. (f) M. Fevre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6776-6784. (g) S. D. Hojniak, A. L. Khan, O. Hollóczki, B. Kirchner, I. F. J. Vankelecom, W. Dehaen, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 15131-15140.
- ¹⁰⁹ (a) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28-29. (b) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12834-12846. (c) A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych, F. J. Ramirez, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 287-295. (d) B. V. R. Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7935-7942.
- ¹¹⁰ (a) G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 602-604. (b) A. K. Phukan, A. K. Guha, S. Sarmah, R. D. Dewhurst, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11032-11039. (c) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1555-1567. (d) A. K. Guha, S. Sarmah, A. K. Phukan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7374-7383.

- ¹¹¹ B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. F. Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338-13341.
- ¹¹² M. Vogt, C. Wu, A. G. Oliver, C. J. Meyer, W. F. Schneider, B. L. Ashfeld, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11527–11529.
- ¹¹³ A. K. Guha, S. Sarmah, A. K. Phukan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7374-7383.
- ¹¹⁴ P. v. R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105-2109.
- ¹¹⁵ (a) G. Frison, A. Sevin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1692-1697. (b) O. Hollóczki, L. Nyulászi, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2634-2640.
- ¹¹⁶ L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011-4015.
- ¹¹⁷ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272-295.
- ¹¹⁸ (a) O. Hollóczki, D. Firaha, J. Friedrich, M. Brehm, R. Cybik, M. Wild, A. Stark, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5898-5907. (b) M. Thomas, M. Brehm, O. Hollóczki, B. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1622-1629.
- ¹¹⁹ F. Wendler, L. N. Todi, F. Meister, *Thermochim. Acta* **2012**, *528*, 76-84.
- ¹²⁰ (a) Y. He, Y. Xue, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1408. (b) B. Goldfuss, M. Schumacher, *J. Mol. Model.* **2006**, *12*, 591. (c) T. Dudding, K. N. Houk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5770.
- ¹²¹ A. Chan, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4558.
- ¹²² M. K. Denk, J. M. Rodezno, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 737-740.
- ¹²³ I. Mayer, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 204-221.
- ¹²⁴ K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- ¹²⁵ W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 305.
- ¹²⁶ (a) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 610-627. (b) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 628-646.
- ¹²⁷ (a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317. (b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.
- ¹²⁸ P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
- ¹²⁹ P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793-1874.
- ¹³⁰ L. R. Domingo, E. Chamorro, P. J. Perez, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4615-4624.
- ¹³¹ (a) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512. (b) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York **1989**.

¹³² J. K.C. Lau, D. V. Deubel, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 103.

¹³³ Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2010**.

¹³⁴ G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.

Az értekezés tárgyát képező közlemények:

S1 Z. Kelemen, R. Streubel, L. Nyulászi, Zwitterionic Carbene adducts and their Carbene Isomers, *RSC Adv.* **2015**, 5, 41795-41802.

IF: 3,708 I: 0

S2 P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulászi, D. Gates, R. Streubel, Synthesis of an Imidazolium Phosphanide Zwitterion and Its Conversion into Anionic Imidazol-2-ylidene Derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10080-10083.

IF: 11,336 I: 10

S3 Z. Kelemen, O. Hollóczki, J. Nagy, L. Nyulászi, An organocatalytic ionic liquid, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5362-5364.

IF: 3,696 I: 34

S4 Z. Kelemen, B. Péter-Szabó, E. Székely, O. Hollóczki, D. Firaha, B. Kirchner, J. Nagy, L. Nyulászi, An Abnormal N-Heterocyclic Carbene-Carbon Dioxide Adduct from Imidazolium Acetate Ionic Liquids: The Importance of Basicity, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13002-13008.

IF: 5,696 I: 5

A szerző egyéb közleményei:

S5 O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, On the Organocatalytic Activity of N-Heterocyclic Carbenes: Role of Sulfur in Thiamine, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6014-6022.

IF: 4,638 I: 25

S6 O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark, B. Kirchner, Significant cation effects in carbon dioxide-ionic liquid systems, *Chem. Phys. Chem.* **2013**, 14, 315-320.

IF: 3,36 I: 29

S7 Z. Kelemen, O. Hollóczki, J. Oláh, L. Nyulászi, Oxazol-2-ylidenes. A new class of stable carbenes?, *RSC Adv.* **2013**, 3, 7970-7978.

IF: 3,708 I: 8

S8 M. Thomas, M. Brehm, O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, T. Pasinszki, B. Kirchner, Simulating the vibrational spectra of ionic liquid systems: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate and its mixtures, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 24510.

IF: 3,017 I: 4

Az értekezés tárgyát képező közlemények



click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 41795

Zwitterionic carbene adducts and their carbene isomers†‡

Z. Kelemen,^a R. Streubel^b and L. Nyulászi^{*a}

N-heterocyclic carbenes (NHC) and abnormal NHCs (aNHC) form the stable adducts, **1** and **2**, with X (CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S). This series of compounds has been investigated computationally, together with their H-shifted isomers, **3** and **4**, which are substituted aNHC and NHC, respectively. The relative stability of the (substituted) abnormal carbenes (**3**) with respect to **4** does not depend on the type of substituent. The stability of the betaine forms, **1** and **2** (with respect to **4**), is related to the electronegativity of the heteroatom in X, however the second and third row heteroatoms exert different effects on stabilization. NRT analysis revealed that for **1** and **2**, the double bonded contributions are higher for the second than for the third row elements, which, however, have larger ionic contributions, in agreement with their large p_z orbital contribution in the π-type HOMO. The Si compounds exhibit trans-bent structures in their formal double bond with large s-orbital contribution, and are consequently highly ylidic. In the case of nitrogen and phosphorus compounds, the energies of the two H-shifted forms (**2** and **4**) are close to each other, giving rise to a possible tautomeric equilibrium, which can be fine-tuned by proper substituents. While for the NHCs (**3**) and aNHCs (**4**), significant NICS aromaticity was obtained, the zwitterionic compounds (**1** and **2**), in particular those with second row substituents having a high double bond character, exhibit a reduced aromaticity.

Received 16th February 2015
Accepted 22nd April 2015

DOI: 10.1039/c5ra07039b

www.rsc.org/advances

Introduction

Recently, several N-heterocyclic carbene (NHC)¹ based ylidic, and abnormal NHC (aNHC)² based mesoionic compounds³ (dipolar compounds, which cannot be represented by a single Lewis-structure) were synthesized.^{4–13} All of them can be considered as adducts between an NHC (or aNHC) and a subvalent compound (carbene, silylene, nitrene and phosphinidene) (Fig. 1). Among the carbene adducts, the named Breslow-intermediate¹⁴ (Fig. 1: **1** X: CROH), an Umpolung catalyst,¹⁵ which can be considered as an NHC-hydroxycarbene adduct, is of specific importance.¹⁶ Despite the necessity to involve **1** X: CPhOH in the benzoin condensation, a synthetically valuable C–C bond formation reaction¹⁷ was suggested more than 50 years ago, only the saturated analogue, but not the parent compound itself was reported.⁴ The lack of synthetic success can be explained by the relatively high stability of the hydroxycarbenes (Ph–C(:)–OH), destabilizing the double bond¹⁸ of **1**, which is linking the two carbene units of the adduct. In

accordance, compounds that can be considered as NHC adducts of the unstable (alkyl or aryl) carbene, are known as deoxy-Breslow intermediates (**1** X: CR₂).

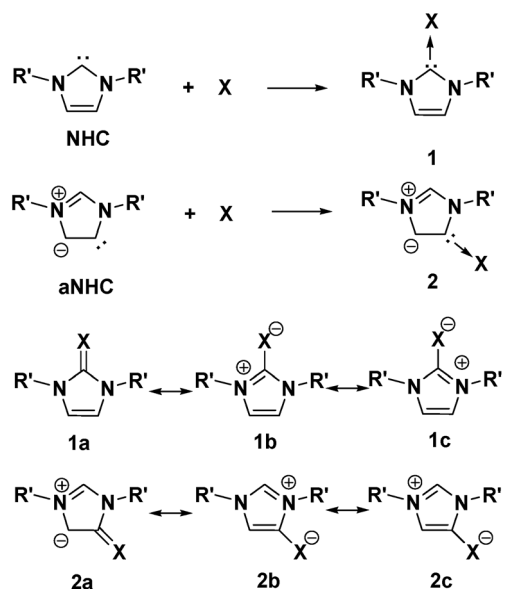


Fig. 1 **1** and **2** as possible NHC and aNHC adducts and their resonance structures.

^aDepartment of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest University of Technology and Economics, Szt Gellért tér 4 H-1111, Budapest, Hungary. E-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

^bInstitut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, 53121 Bonn, Germany

† Dedicated to Prof. Manfred Scheer on the occasion of his 60th birthday.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5ra07039b

This type of compound has indeed higher stability, and was detectable by ESI-MS;¹⁹ furthermore, compounds with these structural motifs are synthesizable.⁵ Interestingly, the deoxy-Breslow intermediate (**1** X: CR₂) plays an important role in the Umpolung of the β -position of Michael acceptors.²⁰

Apparently, the substitution of the negatively polarized carbon by heteroelements also allows for Umpolung; however, these compounds are termed as inversely polarized,²¹ and the series **1** (X: CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S) was investigated computationally.²² Among the electropositive heteroatoms, the silicon compound **1** X: SiR₂ has been described as a silylene adduct (Fig. 1 **1b** and **1c** X: SiR₂) and not as a polarized double bond (**1a** X: SiR₂);⁶ for the phosphorus compound **1** (X: PR),⁷ the term inverse polarization was used.²¹ Most notably, as a chemical consequence of the polarity inversion, complexation by two (!) borane units at phosphorus has been reported.^{7a} Among the electronegative heteroatoms, **1** (X: NR),⁸ in accordance with the electron excess at the exocyclic nitrogen, was described as a superbase,^{8c} and oxygen⁹ and sulfur¹⁰ compounds are also known.

Compound **2**, the isomer of **1**, can be described as an aNHC¹³ adduct of the subvalent species, and compounds of this type are also known. For example, the NHC-silylene adduct **1** X: SiR₂ was easily converted to the aNHC-silylene adduct (**2** X: SiR₂) in a ligand-substitution reaction,^{6b} and the oxygen analogue **2** X: O, when treated with a strong base gives the corresponding anionic carbene.^{10,11} The formation of the anionic carbene indicates that for a proper understanding of the two isomeric systems (**1** and **2**), their possible tautomeric forms (**3** and **4** – Fig. 2) should also be considered. Indeed, for the nitrogen analogue, the interesting zwitterion-carbene tautomeric equilibrium (system B in Fig. 2) was studied.¹² DFT calculations showed that the energy difference between the two tautomeric forms is small ($\Delta G = 5.7$ kcal mol⁻¹ at the BP86/def2-SVP level of theory)^{12c} and the carbene form could be trapped as a transition-metal complex.^{12b,c} Moreover, in the case of X: N^{-t}Bu, the carbene form was detected by NMR spectroscopy (Fig. 2 system B, X: NR), showing that by variation of the substituents, the relative stability of the structures can be tuned.^{12a} Recently, we reported the phosphorus analogue **2a** (X: P-Ph) and showed that the B3LYP/6-311+G** energy difference between the zwitterionic form (**2a**, X: P-Ph) and the corresponding H-shift tautomer carbene is only 0.9 kcal mol⁻¹, indicating again the possibility of tautomerization.¹³ Furthermore, zwitterion (also called mesomeric betaine), carbene interconversions were reported recently.²³

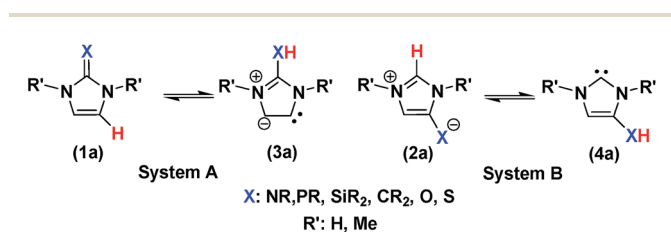


Fig. 2 The investigated tautomeric systems.

The aim of the present study is a comprehensive computational investigation of the electronic structure of the hetero analogues of the deoxy Breslow-intermediate **1** with their “abnormal” isomers **2**, including stability, electronic structure, aromaticity, and reactivity indices. For a more complete understanding, carbenes **3** and **4**, which are involved in the tautomeric equilibria with the zwitterionic forms **1** and **2** (systems A and B in Fig. 2), will also be considered.

Methods

All calculations have been carried out with the Gaussian 09 program package.²⁴ Full geometry optimization was performed for all the molecules at the B3LYP/6-311+G**, B3LYP/cc-pVTZ, ω -B97XD/6-311+G**, and M06-2X/6-311+G** levels, and for the optimized structures, the Hessian was calculated to check that a real minimum was obtained. For smaller systems, MP2/6-311+G** calculations were also carried out. For a better understanding of the electronic structure, we calculated NICS as an aromaticity measure²⁵ and carried out NRT studies.²⁶ In order to gain a deeper insight into the factors determining the reactivity of the investigated compounds, conceptual DFT indices,²⁷ originating from the ground state electron density of the molecules were also calculated, to estimate their electrophilic and nucleophilic characters.

Results and discussion

Firstly, the thermodynamic stability has been evaluated for species **1**–**4** with a R': Me and R': H substituent at the B3LYP/6-311+G** level (and R': H substituent at the B3LYP/cc-pVTZ, ω B97XD/6-311+G** and M06-2X/6-311+G** data are compiled in Tables S1–S4 in the ESI†—all giving similar results). The energy difference between the normal (**4**) and the abnormal carbenes (**3**) is between 16.0 and 19.8 kcal mol⁻¹ (Fig. 3) at the B3LYP/6-311+G** level of theory throughout the investigated series. These values are close to the 16.3 kcal mol⁻¹ energy difference between the parent NHC and the aNHC,^{13,28} indicating that the substituent effect on the five-membered ring is not position-sensitive. It can be noted that this behavior depends on the substituent; moreover, the energy difference

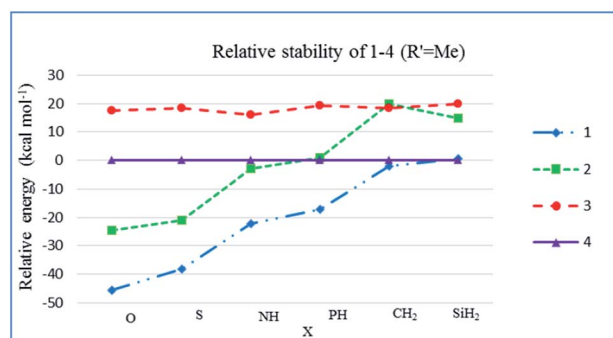


Fig. 3 Relative stability of **1**–**4** (R': Me) at B3LYP/6-311+G** level. The substituted NHC **4** was set as reference energy.

between the NHC and the aNHC adducts of CO₂ amounts to only 10 kcal mol⁻¹.²⁸ The relative stability of the zwitterionic forms **1** and **2** (with respect to **4**), however, depends strongly on the type of the heteroatom (Fig. 3). Clearly, the zwitterions are stabilized by the electronegative heteroatoms, apparently preferring the occupation of the negatively charged position (for the calculated atomic charges see Tables S5–S7 of the ESI†) of the zwitterionic structure. Compound **2** (the aNHC adduct—Fig. 1) is less stable than **1** (the NHC adduct—Fig. 1) by about 20 kcal mol⁻¹: moreover, this value is close to the energy difference between the parent aNHC and NHC. Considering the zwitterionic structures as carbene (NHC or aNHC) adducts with the hetero-carbene analogue X (Fig. 1), this behavior shows that the stability of the carbene unit is linearly related to the stability of the “double” bond formed. Likewise, we have previously shown an excellent linear correlation between the stabilization of carbenes and the stability of their (double bonded) dimers.¹⁸ It can be noted that the energy difference between the two zwitterionic isomers (**1** and **2**) is slightly higher (19–22 kcal mol⁻¹) in the case of the second row elements (C, N, O) than for the third row elements (14–18 kcal mol⁻¹). Altogether, the most stable of the four isomers is the **1** zwitterionic form, although its energetic preference decreases from the most electronegative oxygen in the order O > S > N > P > C > Si (Fig. 3), and for the most electropositive Si compound, **4** is slightly more stable than **1** (4 R': H is also more stable than **1** for X: CH₂ at ω-B97XD/6-311+G** and M06-2X/6-311+G**—see Tables S3 and S4†). In order to see whether or how the relative stabilities of the four isomeric structures depend on the choice of the NHC, the relative stabilities of the analogous thiazol-adducts were also calculated, exhibiting a similar relative stability pattern (Table S8 in the ESI†) to **1–4**.

From Fig. 3, it can be clearly seen that the energy difference between zwitterion (**1**) and its H-shifted possible tautomer aNHC (**3**) is quite large for all the heteroatoms (19.2–63.2 kcal mol⁻¹ at B3LYP/6-311+G**). Thus, in the tautomeric system **A** (Fig. 2), only **1** can be observed even if we consider that substituents might exert some energetic effect. For the tautomeric system **B** (Fig. 2), the situation is more complex. While the NHC form (**4**) is more stable than the zwitterionic **2** in the case of Si and C, for heteroatoms O and S, the stability ordering is reversed, in accordance with the generally known lower stability of the enol form. For the N and P analogues, the energies of the two H-shifted forms are close to each other (in agreement with the earlier reports¹²), giving rise to a possible tautomeric equilibrium.

For a better understanding of the energy difference between **1** and **4**, we decided to investigate the electronic structure of these compounds in more detail. Firstly, natural resonance theory analysis (NRT) was applied for **1–4** (R': H) to estimate the weight²⁹ of the possible resonance structures, including the ylidic contributions (using R': H, the number of low weight resonance structures is reduced, while the main conclusions remain unaltered). While for **4**, the two leading resonance structures²⁹ have a large weight (32.5–37.0%, Table S9 in the ESI†), for the abnormal carbenes **3**, more resonance structures contribute (Table S10 in the ESI†) due to the lower local

Table 1 The sum of the weight of the single and the double bond containing B3LYP/6-311+G** resonance structures of **1** and **2**. For the summation, the most important leading resonance structures²⁹ were used, see in ESI

Bond between the imidazolium ring and the heteroatom	Sum of the weight of the leading resonance structures as %					
	O	S	N	P	C	Si
1 Double bonded	62.8	37.7	67.6	39.9	72.4	15.1
Single bonded ylidic	22.8	41.4	20.4	36.7	16.8	54.8
2 Double bonded	43.7	28.2	41.3	24.7	34.9	12.0
Single bonded ylidic	28.3	30.0	17.5	20.4	11.7	62.2

symmetry of the π-system. The similar contribution of the resonance structures indicates a rather even electron distribution.

In the case of **1**, the weight of the double-bond-containing structures is large for the second row elements, *i.e.* C, N, O: 62.8–72.4% (Table 1), and is reduced for S and P (37.7 and 39.9%); moreover, the silicon compound exhibits a much lower (15.1%) value (the leading structures with their weight are given in Tables S11 and S12 in the ESI†). The investigation of the different covalent bond orders (Mayer,³⁰ Wiberg,³¹ Gordy³² and natural bond order²⁶—Table S13 in the ESI†) allows for a similar conclusion. Although the numerical values differ, the preference for double bond formation by the lighter elements can clearly be seen. Moreover, these data are in accordance with the results of Frison and Sevin,²² who analysed the back-bonding from X towards the NHC unit using Charge-Decomposition Analysis (CDA), obtaining by far the smallest value for the back bonding in the case of the Si compound.

It can be noted that the “double bond energy” estimations for the C=X bonds gave similar tendencies. For the second row elements C, N and O, 70 to 93 kcal mol⁻¹ values were reported,³³ while the third row P and S-containing compounds exhibit somewhat reduced values (49 and 55 kcal mol⁻¹, respectively), and the C=Si double bond has by far the lowest (36 kcal mol⁻¹) double bond energy.³³ To describe the bonding situation in **1**, the zwitterionic structures, with the negative charge at the heteroatom X, have a significant weight, which increases together with the electronegativity within the series containing second row elements. For the sulfur–phosphorus–silicon series, the contribution of these resonance structures is significantly larger, in accordance with their lower double bond character.

The case of the silicon compound is specific within this series. Due to the reduced isovalent hybridization of the third row elements,³⁴ the formation of the classical double-bonded structure (but not the ylide formation with an s-type lone pair) is hindered, as can also be seen from the *trans*-bent geometry of **1** X: SiH₂ (for a discussion of the *trans*-bent structures in the case of Si=Si and related bonds, see the works of Trinquier).³⁵ In this respect, **2** X: Si is also non-planar, while all other molecules among the series of the zwitterionic series (**1** and **2**) have C_s symmetry.

The shape of the HOMO in the case of **1** (Fig. 4) and **2** (Fig. S1 in the ESI†) sheds further light on the different behaviors of the

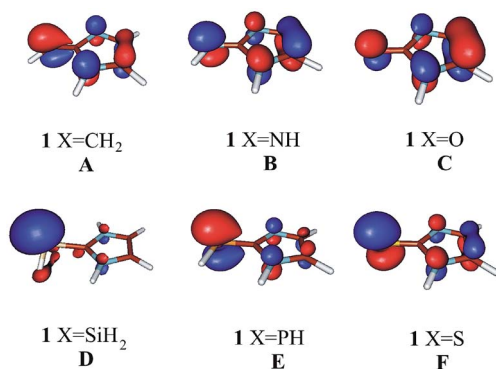


Fig. 4 HOMO of **1** (R' : H) with different X heteroatoms.

second and third row elements. The contribution of the heteroatom to the HOMO is significantly smaller for the second row elements (A–C) than for their third row counterparts (D–F). Furthermore, as discussed above in the case of Si (D), the interaction with the ring π -orbital is nearly negligible, in accordance with the significant “s” character of the Si orbital. A further noteworthy feature is that in the case of the carbon and the phosphorus compounds, the orbital at the heteroatom is significantly polarized toward the π -system of the ring, while for the other compounds, this effect is much smaller. In this respect, it can also be noted that the conjugative ability of the P=C double bonds was shown to be similar to that of the C=C bonds³⁶ as an apparent consequence of the nearly matching ionization energies of the corresponding p orbitals of CH₃ (ref. 37) and PH₂,³⁸ as is discussed subsequently.³⁹ The HOMOs in the series of **2** (Fig. S1 in the ESI[†]) show similar behavior to the HOMOs in **1**.

Altogether, for the second row heteroatoms, the leading resonance structures²⁹ contribute by more than 80% to the total; for the third row heteroatoms, their contribution is between 70% and 80%. In the case of the mesoionic **2**, the trends are similar, although the contribution from the double bonded structures and also the sum of the weight for the leading resonance structures²⁹ is 10–20% less than in the case of **1** (Table 1).

Clearly, to describe the “non-conventional” bonding by “conventional” resonance structures, more structures should be considered.

The structures with dominant exocyclic double bond contributions should exhibit a small cyclic delocalization. Thus, we decided to investigate the aromaticity in the imidazole rings, considering the NICS(0)^{25a} and NICS(1)^{25b} aromaticity measures for **1**, **2**, **3**, and **4** (Table 2). The NICS values of the carbene forms (**3** and **4**) indicate significant aromatic character,⁴⁰ in accordance with the balanced weight of the different resonance structures, as was noted above. It can also be concluded that the effect of the substituents on the π -system is minor. It can especially be noted that the aromaticity of aNHCs is similar to that of NHCs,⁴¹ showing that despite the “strange mesoionic” bonding, the delocalization in the π -system itself is only slightly affected by the position of the dicoordinated carbon.

However, the aromaticity of the zwitterionic forms (**1** and **2**) is in most cases (except for the NICS(0) value for **1** X: SiH₂ – see below) significantly smaller than that of their carbene isomers, as was noted before in the case of **1** type compounds (although our ordering within the series differs somewhat from that reported before).²² The aromaticity is especially low in the case of the deoxy-Breslow intermediate **1** X: CH₂,^{4f,k,33,42} which is in agreement with the significant exocyclic double bond character discussed above. The reduced aromaticity is also indicated by the slightly pyramidal nitrogens in the imidazolium ring. As expected, the silicon analogue, **1** X: SiH₂, which exhibits the largest contributions from the ylidic resonance structures in the NRT analysis, exhibits the largest aromaticity in agreement with the earlier results.²² It can be noted that the NICS(1) values are in each case larger for the third row elements than for their second row counterparts. This increased aromaticity indicates increased stabilization, and this is in accordance with the relative energies shown in Fig. 3, wherein the third row elements always exhibit larger relative stabilities than their diagonally-related second row counterparts (N–S and C–P) with similar electronegativity. While the NICS values do not differ significantly between the **1** and **2** series, it is noteworthy that for **2** (X: O, S and NH), significantly larger NICS values than ours were reported, although no unit was given.⁴³ Moreover, in the aNHC adduct **2** series, the most aromatic silyl compound is even more aromatic, while the least

Table 2 NICS(0), NICS(1) in ppm, electrophilicity (ω in au) and nucleophilicity (N in au) of the investigated compounds **1**–**4**

X	Structure 1				Structure 2				Structure 3				Structure 4			
	NICS(0)	NICS(1)	ω	N	NICS(0)	NICS(1)	ω	N	NICS(0)	NICS(1)	ω	N	NICS(0)	NICS(1)	ω	N
O	−10.1	−4.9	0.0594	0.0546	−11.1	−5.9	0.0713	0.0815	−11.9	−8.3	0.0862	0.0780	−12.4	−8.6	0.0720	0.0466
S	−9.8	−6.0	0.0633	0.0674	−10.0	−6.2	0.0920	0.0937	−12.6	−10.4	0.0984	0.0694	−12.0	−9.6	0.0776	0.0408
NH	−8.8	−3.8	0.0537	0.0806	−9.0	−4.1	0.0591	0.1102	−11.9	−9.4	0.0723	0.0817	−12.0	−8.8	0.0653	0.0539
PH	−8.6	−4.8	0.0567	0.1027	−7.4	−3.9	0.0801	0.1283	−12.7	−10.5	0.0914	0.0716	−11.4	−8.5	0.0738	0.0426
CH ₂	−6.8	−2.5	0.0423	0.1079	−5.4	−1.3	0.0457	0.1408	−12.4	−9.9	0.0626	0.0828	−11.8	−9.4	0.0580	0.0509
SiH ₂	−13.5	−7.3	0.0631	0.0998	−11.3	−8.1	0.1060	0.1184	−10.5	−11.1	0.0881	0.0724	−12.2	−10.1	0.0669	0.0422

Table 3 The dissociation energy of **1** and **2** in kcal mol⁻¹ at the B3LYP/6-311+G** level of theory. X: SiH₂ has been considered singlet; for the other substituents, triplet ground state was considered

X	ΔE_{dis}	
	1 ^a	2
CH ₂	103.4	99.1
SiH ₂	49.8	53.3
NH	102.6	97.0
PH	58.9	59.2
O	139.0	135.8
S	87.6	88.5

^a The data agree well with those obtained by Frison and Sevin.²²

aromatic carbon compound is even less aromatic than their analogues in the **1** series.

It is worth investigating the dissociation energy (ΔE_{dis}) of **1** and **2** compared to NHC + X, and aNHC + X, respectively (Table 3), in order to see whether or not these zwitterionic compounds might be considered as viable transfer agents for the hypovalent X unit.

In the dissociation, we considered the X subvalent fragments in their ground state, which is triplet with the exception of silylene, thus the present data do not give a full account for the dissociation process itself, but rather provide an indication of how feasible the dissociation is. The ΔE_{dis} values for the second row elements are between 97.0 and 139.0 kcal mol⁻¹ and for **1**, this value is somewhat (by 4–5 kcal mol⁻¹) higher than for **2**, indicating the formation of a stable adduct. The stability is also large in the case of the sulfur compound (87.6 and 88.5 kcal mol⁻¹), while for Si and P, the ΔE_{dis} values are between 49.8 and 59.2 kcal mol⁻¹. Considering the entropy contribution, the dissociation is even more favoured in terms of the Gibbs free energy. Thus, it might be possible that stabilized silylenes and phosphinidenes can be transferred, once formed as NHC (or aNHC) adducts, making these zwitterionic compounds highly interesting synthetic intermediates.

Since the chemical behavior of the H-shifted tautomers could be changed dramatically after the H-shift, it is worth investigating their expected reactivity. While in the case of **3** and **4**, the divalent carbon centre, which is characterized by an

empty 2p orbital and an in-plane lone pair-like orbital, determines the reactivity of the molecule, in the case of **1** and **2**, the partially negative heteroatom should play an important role. Among the two carbenes, **3** type compounds (aNHCs) exhibit an even stronger nucleophilic character ($N = 0.0694$ – 0.0828 a.u.) than **4** type compounds ($N = 0.0408$ – 0.0539 a.u.), which was in full agreement with their increased basicity and also with the stability of their complexes.^{2,22,40f,42,44} The heteroatom substituent has only little effect on the nucleophilicity of the carbene.⁴⁵ The nucleophilicity of the zwitterionic **1** and **2** is larger than that of the carbenes **3** and **4**. Comparing **1** and **2**, the nucleophilic character of the **2**-type compounds is higher. Nevertheless, since the HOMO is more localized at the heteroatom in the case of third row X, it is expected that these compounds will react with electrophiles with the highest selectivity at the heteroatom.

Since the energy difference between the zwitterionic and the carbene form is small in the case of P¹³ and N,¹² and the substituents on the phosphorus or on the imidazolium ring have some apparent effect on the relative stability of these compounds, we examined the effects of substituents at P and N. We considered substituents with different electronic and steric properties (methyl, *tert*-butyl, trifluoromethyl, fluoro, chloro and phenyl—Table 4). While the strong electron-withdrawing CF₃ group significantly decreases the stability of carbene, the electron donating methyl and *tert*-butyl group increases the stability of carbene, in good agreement with earlier observations that **4** (X: N-^tBu) was indeed observed spectroscopically.¹² This substituent is likely to stabilize the carbene form **4** for the phosphorus derivative, although our calculations predict a slight preference of the carbene **4** in the case of the phenyl substituents, wherein experimentally only **2** was observed.¹³

Conclusions

The computational investigation of the isomeric molecules, **1**–**4**, with different heteroelements at the exocyclic positions, reveals systematic changes in their electronic structure and consequently in their relative stability, finally giving rise to interesting tautomeric equilibria in the **2a**–**4a** systems with heteroelements phosphorus and nitrogen, expanding the possible reactivity of these compounds. The relative stability of the **1**–**2** and **3**–**4** pairs is determined by the stability difference

Table 4 The substituent effect on the relative stability of the carbene form in kcal mol⁻¹ in system B. Negative values indicate that the carbene form **4** is more stable than **2**

R	ΔE X: N (kcal mol ⁻¹)		ΔE X: P (kcal mol ⁻¹)	
	B3LYP/6-311+G**	ω -B97XD/6-311+G**	B3LYP/6-311+G**	ω -B97XD/6-311+G**
H	3.0	0.2	-1.0	-3.4
CF ₃	16.0	12.7	10.7	5.6
^t Bu	1.9	-1.4	-4.5	-7.7
Ph	6.2	2.0	-0.1	-3.0
Cl	8.3	7.5	2.9	0.8
F	6.5	4.4	-2.5	-5.1
CH ₃	1.9	0.0	-3.1	-5.0
(CH ₃) ₃ Si	4.9	1.2	2.7	-0.1

between the NHC and the aNHC, and this *ca.* 20 kcal mol⁻¹ contribution is nearly unchanged throughout the investigated series. The relative stability of the carbene adduct zwitterions, **1** and **2**, is also related to the electronegativity of the heteroelement; however, the second and third period elements behave differently. Sulfur, phosphorus and especially silicon-containing systems exhibit significantly lower double bond character and consequently increased charge separation than their second period counterparts. It can be noted that the delocalization within the rings is similar for the NHCs (**3**) and aNHCs (**4**), both exhibiting similar NICS values, which are only slightly affected by the substituent on the ring.

Acknowledgements

Financial support from OTKA K 105417 as well as COST CM 1302 is gratefully acknowledged.

Notes and references

- (a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39–92; (b) D. Enders, O. Niemeier and A. Henseler, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5606–5655; (c) F. E. Hahn and M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122–3172; (d) A. J. Arduengo III and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3209; (e) J. Vignolle, X. Cattoen and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3333; (f) M. Melaimi, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810–8849; (g) T. Droge and F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6940–6952; (h) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup and G. Bertrand, *Organometallics*, 2011, **30**, 5304–5313; (i) J. B. Waters and J. M. Goicoechea, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **293–294**, 80–94; (j) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler and F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485–496.
- (a) P. L. Arnold and S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 596–609; (b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer and M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3445–3478; (c) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. Faller and R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 2274–2275; (d) E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking and G. Bertrand, *Science*, 2009, **326**, 556–557.
- (a) A. M. Simas, J. Miller and P. A. Filho, *Can. J. Chem.*, 1998, **76**, 869–872; (b) A. Schmidt, S. Wiechmann and T. Freese, *ARKIVOC*, 2013, 424–469.
- To our best knowledge, there has been no unambiguous identification of the Breslow intermediate itself, although several analogue and derivative was synthesized and characterized: (a) R. Breslow and R. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 699–702; (b) Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng and F. Jordan, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 7714; (c) J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer and G. Raabe, *Helv. Chim. Acta*, 1996, **79**, 61–83; (d) M. J. White and F. J. Leeper, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 5124–5131; (e) W. Schrader, P. P. Handayani, C. Burstein and F. Glorius, *Chem. Commun.*, 2007, 716–718; (f) H. Rodriguez, G. Gurau, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3222; (g) The synthesized saturated analogue: A. Berkessel, S. Elfert, V. R. Yatham, J.-M. PNeudörfl, N. E. Schlörer and J. H. Teles, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 12537–12541; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12370–12374; (h) D. A. DiRocco, K. M. Oberg and T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6143–6145; (i) D. A. DiRocco and T. Rovis, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 6006–6008; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 5904–5906; (j) B. Maji, M. Horn and H. Mayr, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6231–6235; (k) B. Maji and H. Mayr, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10408–10412; (l) H. Mayr, S. Lakhdar, B. Maji and A. R. Ofial, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 1458–1478; (m) C. J. Collett, R. S. Massey, O. R. Maguire, A. S. Batsanov, A. C. O'Donoghue and A. D. Smith, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1514–1522.
- (a) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Blaserb and R. Boese, *Chem. Commun.*, 1993, 1136; (b) A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall and T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12742; (c) C. Knappke, J. M. PNeudörfl and A. J. von Wangelin, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 1695–1705; (d) N. Kuhn, M. Göhner and M. Steimann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2002, **57**, 631.
- (a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn and D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5683–5686; (b) A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu and B. Dittrich, *Organometallics*, 2013, **32**, 354–357; (c) W. M. Boesveld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert and P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.*, 1999, 755–756.
- (a) W. J. Marshall and B. Riegel, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2151; (b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias and J. C. Calabrese, *Chem. Lett.*, 1997, 143; (c) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley and R. Pyati, *Chem. Commun.*, 1997, 981–982; (d) G. Frison and A. Sevin, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 643–644; (e) G. Frison and A. Sevin, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 10998; (f) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer and G. H. Robinson, *Organometallics*, 2010, **29**, 4778–4780; (g) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 2939–2943; (h) A. M. Tondreau, Z. Benkó, J. R. Harmer and H. Grützmacher, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1545–2155.
- (a) M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jonesa and J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 523; (b) N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläserb and R. Boese, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 1995, **50**, 1779; (c) R. A. Kunetskiy, S. M. Polyakova, J. Vavrik, I. Cisarova, J. Saame, E. Roos Nerut, I. Koppel, I. A. Koppel, A. Kutta, I. Leito and I. M. Lyapkalo, *Chem.–Eur. J.*, 2012, **18**, 3621–3630.
- (a) Y. A. Rozin, E. P. Darienko and Z. V. Pushkareva, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1971, **4**, 510; (b) C. Glidewell, H. D. Holden and D. C. Liles, *J. Mol. Struct.*, 1980, **66**, 325;

- (c) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. E. Teles, J. Melder, K. Ebel and S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1021.
- 10 (a) G. Ansell, D. M. Forkey and D. W. Moore, *Chem. Commun.*, 1970, 56; (b) G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 841; (c) X. L. Tao, M. Le and Y. G. Wang, *Synth. Commun.*, 2007, **37**, 399–408.
- 11 L. I. Kruse, C. Kaiser, W. E. DeWolf, J. A. Finkelstein, J. S. Frazee, E. L. Hilbert, S. T. Ross, K. E. Flaim and J. L. Sawyer, *J. Med. Chem.*, 1990, **33**, 781–789.
- 12 (a) A. A. Danopoulos and P. Braunstein, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3055–3057; (b) A. Danopoulos, K. Y. Monakhov and P. Braunstein, *Chem.–Eur. J.*, 2013, **19**, 450–455; (c) A triazole analogue is also known: C. Farber, M. Leibold, C. Bruhn, M. Maurer and U. Siemeling, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 227–229; (d) A. Andreas Danopoulos, P. Braunstein, E. Rezabalc and G. Frison, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3049.
- 13 P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulászi, D. P. Gates and R. Streubel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 10080–10083.
- 14 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3719–3726.
- 15 X. Bugaut and F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3511–3522.
- 16 O. Hollóczki, Z. Kelemen and L. Nyulászi, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 6014–6022.
- 17 (a) D. Enders and T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 534–541; (b) D. Enders, O. Niemeier and A. Henseler, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5606–5655; (c) N. Marion, S. Diez-González and S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 2988–3000.
- 18 L. Nyulászi, T. Veszprémi and A. Forró, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3127–3129.
- 19 S. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi and M. Suzuki, *Org. Lett.*, 2011, **14**, 3722–3725.
- 20 (a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell and G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1472–1473; (b) A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz and F. Glorius, *Angew. Chem.*, 2011, **123**, 8562–8565; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8412–8415.
- 21 (a) E. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller and T. Busch, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 5111–5114; (b) E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz and M. Regitz, *Chem. Ber.*, 1991, **124**, 2843–2855; (c) A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin and Y. T. Struchkov, *Heteroat. Chem.*, 1991, **2**, 229–241; (d) L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 2425–2441.
- 22 G. Frison and A. Sevin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, 1692–1697.
- 23 M. Liu, M. Nieger and A. Schmidt, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 477–479.
- 24 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- 25 (a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld and N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6317–6318; (b) P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin and O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12669–12670; (c) H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta and P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 863–866; (d) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta and P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3842–3888.
- 26 (a) E. D. Glendening and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 610–627; (b) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop and F. Weinhold, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 628–646.
- 27 P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–1874.
- 28 (a) Z. Kelemen, B. Péter-Szabó, E. Székely, O. Hollóczki, D. Firaha, B. Kirchner, O. Hollóczki, J. Nagy and L. Nyulászi, *Chem.–Eur. J.*, 2014, **20**, 13002–13008; (b) D. G. Gusev, *Organometallics*, 2009, **28**, 6458–6461; (c) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16299–16311.
- 29 Since NRT analysis give a large number of resonance structures even for R': H (for 2 type compounds more than 100), and most of them have a small weight (below 0,5%), only the leading structures (with at least 3–5% weight) were used to determine the sum of the single and double bond containing systems. Accordingly, the sum of the leading structures do not add up to 100%.
- 30 I. Mayer, *J. Comput. Chem.*, 2007, **28**, 204–221.
- 31 K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 1083.
- 32 W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 305.
- 33 P. v. R. Schleyer and D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2105–2109.
- 34 W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1984, **23**, 272–295.
- 35 G. Trinquier and J. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5304–5315.
- 36 L. Nyulászi, T. Veszprémi and J. Réffy, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4011–4015.
- 37 J. A. Blush, P. Chen, R. T. Wiedmann and M. G. White, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 3557.

- 38 J. Berkowitz, L. A. Curtiss, S. T. Gibson, J. P. Greene, G. L. Hillhouse and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 375.
- 39 Z. Benkó and L. Nyulászi, *Top. Heterocycl. Chem.*, 2009, **19**, 27–83.
- 40 Former studies about the aromatic stabilization of carbenes: (a) O. Hollóczki and L. Nyulászi, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 4794–4799; (b) C. Boehme and G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2039–2046; (c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig and H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2023–2038; (d) M.-J. Cheng and C.-H. Hu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **349**, 477–482; (e) S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874–883; (f) A. K. Guha, S. Sarmah and A. K. Phukan, *Dalton Trans.*, 2010, 7374–7383; (g) S. Gronert, J. R. Keeffe and R. A. More O'Ferrall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3381–3389; (h) S. Gronert, J. R. Keeffe and R. A. More O'Ferrall, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11817–11818.
- 41 R. Tonner, G. Heydenrych and G. Frenking, *Chem.–Asian J.*, 2007, **2**, 1555–1567.
- 42 O. Hollóczki and L. Nyulászi, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 2634–2640.
- 43 Y. I. Nein and Y. Y. Morzherin, *Russ. Chem. Bull.*, 2012, **61**, 1111–1116.
- 44 H. V. Huynh and G. Frison, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 8485–8495.
- 45 (a) A. K. Phukan, A. Kanti Guha, S. Sarmah and R. D. Dewhurst, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11032–11039; (b) Z. Kelemen, O. Hollóczki, J. Oláh and L. Nyulászi, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 7970–7978.

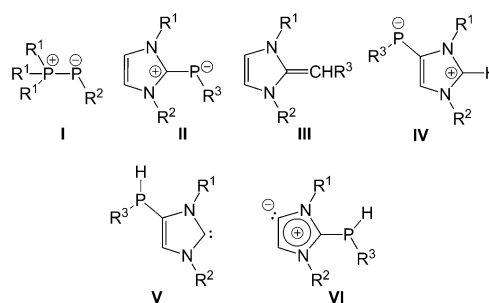
Abnormal N-Heterocyclic Carbenes

Synthesis of an Imidazolium Phosphanide Zwitterion and Its Conversion into Anionic Imidazol-2-ylidene Derivatives**

Paresh K. Majhi, Gregor Schnakenburg, Zolt Kelemen, Laszlo Nyulaszi,* Derek P. Gates, and Rainer Streubel*

Dedicated to Professor Anthony J. Arduengo III

The development of isolable phosphorus species with low coordination numbers continues to play a central role in main group chemistry because of their inherently high reactivity, which presents unique synthetic challenges, and their potential application as molecular synthons. The first report on a zwitterionic compound having a low-coordinate phosphanide and a phosphonium center in a common bonding environment,^[1] that is phosphoranylidene phosphanes (**I**),^[2] appeared as early as 1961. Despite the clear relationship to Wittig ylides^[3] and other mixed-valence compounds,^[4] it took three decades before end-on metal complexes of **I** had been used as phosphinidene transfer reagents in phospho-Wittig reactions.^[5] More recently, it was shown that imidazolium units,^[6] derived from N-heterocyclic carbenes (NHCs),^[7] can formally replace the phosphonium unit in **I** to create **II**, which has been considered as an NHC–phosphinidene adduct.^[8] This formal substitution might also be regarded as the beginning of a new stabilization strategy that led to a series of interesting NHC adducts of P,^[9] Si,^[10] and B,^[11] as well as other low-coordinate main group element species.^[12] Interestingly, **II** represents the phosphorus analogue of the “deoxy-Breslow intermediate” (**III**),^[13–15] which is a key structure in Umpolung reactions, for example, in C–C bond formation,^[16] and, hence, might also be inspiring with respect to **II**. In light of the recently explored concept of “abnormal N-heterocyclic carbenes” (aNHCs),^[17,18] the zwitterionic compound **IV** can be considered a highly interesting target, which also holds true for the tautomeric forms of **V** and **VI** (Scheme 1).



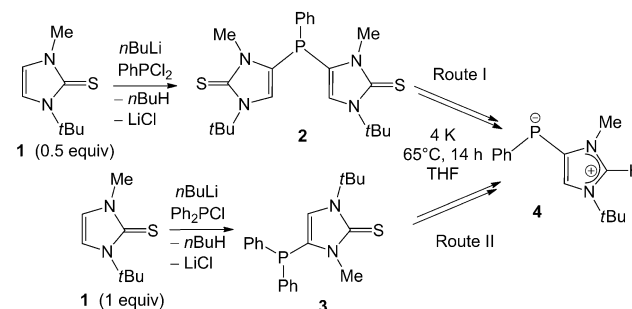
Scheme 1. Zwitterionic phosphorus species **I–IV** as well as tautomers **V** and **VI** (R^1, R^2, R^3 = organic substituent).

Recently, the first derivatives of **V** were reported^[19] and these can also serve as bridging ligands for transition metals,^[20] they had previously been demonstrated for the first time for η^5, η^1 -NHCs ligands derived from annulated cyclopentadienido imidazolium salts.^[21]

Herein, the syntheses of a novel zwitterionic species of type **IV**, its conversion into anionic imidazol-2-ylidenes, and ab initio studies on the stability and electronic structure of various isomers of **II–VI** are reported.

Following the new method for P-functionalization of the imidazole-2-thione backbone,^[22] the imidazol-2-thion-4-yl-substituted phenyl phosphanes **2** and **3** were synthesized from **1** and treated with a fourfold excess of potassium (Scheme 2). Surprisingly, neither a free NHC derivative (by thione reduction) nor a normal phosphanide derivative (by reductive P,C bond cleavage) was obtained in either reaction (routes I and II), instead the novel zwitterionic compound **4** was formed.

In the case of the second route (**3**→**4**), a resonance at $\delta = -9.4$ ppm was detected in the $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR spectrum of the reaction solution. This signal is assigned to $\text{K}[\text{PPh}_2]$,^[23] but no



Scheme 2. Synthesis of zwitterionic imidazolium phosphanide **4**.

[*] P. K. Majhi, Dr. G. Schnakenburg, Prof. Dr. R. Streubel
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Strasse 1, 53121 Bonn (Germany)
E-mail: r.streubel@uni-bonn.de
Homepage: <http://anorganik.chemie.uni-bonn.de/akstreubel>

Z. Kelemen, Prof. Dr. L. Nyulaszi
Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Budapest University of Technology and Economics
Szt Gellért tér 4, H-1111 Budapest (Hungary)
Prof. Dr. D. P. Gates
Department of Chemistry, The University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, British Columbia, V6T1Z1 (Canada)

[**] Financial support by the SFB 813 “Chemistry at Spin Centers”, DAAD PPP Canada program (P.K.M.), OTKA K 105417 and TAMOP-422B10-1-2010-0009 (L.N.), and NSERC of Canada (D.G.) is gratefully acknowledged.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201304431>.

further information on the reaction course(s) was obtained. Compound **4**, obtained by crystallization, showed a resonance at $\delta = -73.6$ ppm (t, $^3J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz) in the ^{31}P NMR spectrum as well as other diagnostic NMR spectroscopic resonances: C2 ($\delta = 140.8$ ppm), C4 ($\delta = 138.9$ ppm; d, $^1J_{\text{PC}} = 61.4$ Hz), and C2-H ($\delta = 7.02$ ppm). The X-ray structure confirmed the molecular constitution of the zwitterion **4** (Figure 1), which contains both an imidazolium and a dicoordinate phosphanide center.

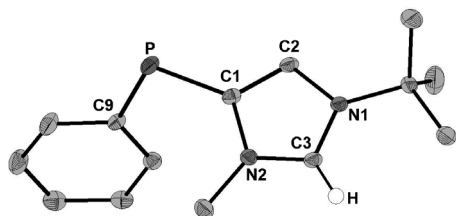
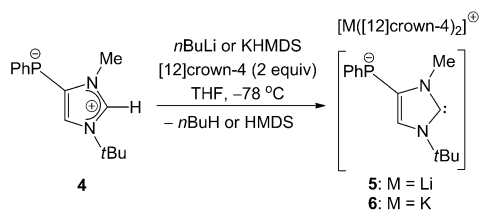


Figure 1. Molecular structure of compound **4** in the solid state. Hydrogen atoms (except C2-H) have been omitted for clarity (50% probability level). Selected atom distances [Å] and bond angles [°] for compound **4**: C1-N2 1.412(19), C2-N1 1.386(19), P-C1 1.8068(16), P-C9 1.8107(16), C1-C2 1.359(2), C3-N1 1.330(2), C3-N2 1.329(2); N2-C3-N1 108.92(14), N2-C1-C2 104.04(12), C9-P-C1 101.07(7).

The P–C bond lengths (P–C1 1.8068(16) Å and P–C^{Ph} 1.8107(16) Å) are similar to the P–C bond lengths of **II** ($R^1, R^2 = \text{Mes}, R^3 = \text{Ph}$; with 1.763 Å and 1.839 Å, respectively).^[8b] The slight difference is likely to be attributable to the different rotational position of the phenyl substituents at the phosphorus atom (see discussion in the Supporting Information). Although the plane of the phenyl ring (containing the C9 atom) is perpendicular to the imidazolium ring in **4**, the *ipso* carbon atom of the phenyl ring in **II** ($R^1, R^2 = \text{Mes}, R^3 = \text{Ph}$) is coplanar to the imidazolium ring.^[8b] The N1–C3–N2 bond angle of 108.92(14)° is in the typical range of the P-functionalized imidazolium salt reported earlier.^[19c,d] The N2–C1–C2 bond angle of 104.04(12)° is larger than that reported for a crystalline aNHC (101.03(17)°).^[18]

There is growing interest in the structural diversity of NHCs, in general, and anionic NHC derivatives,^[12e,24] in particular. Therefore, **4** was deprotonated using *n*BuLi or potassium hexamethyldisilazide (KHMDs) in the presence of two equivalents of [12]crown-4 (Scheme 3); the obtained products **5** and **6** displayed signals at $\delta = -66.1$ ppm (t, $^3J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz; **5**) and $\delta = -65.7$ ppm (t, $^3J_{\text{PH}} = 5.1$ Hz; **6**) in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. The identification of signals at $\delta = 212.8$ ppm ($^{3+4}J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz; **5**) and 212.5 (brs; **6**) in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum is consistent with the presence of the



Scheme 3. Synthesis of P-anionic NHC derivatives **5** and **6**.

C2 nuclei of the anionic NHC derivatives **5** and **6**; signals at $\delta = 140.3$ ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 66.5$ Hz; **5**) and $\delta = 140.4$ ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 66.6$ Hz; **6**) were assigned to the C4 nuclei. It is evident from the solution $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra that the nature of the cation does not influence the chemical shift significantly of the carbene carbon or the phosphanido centers, thus indicating the existence of **5** and **6** in solution as separated ion pairs.^[25]

The X-ray structure of the potassium salt (Figure 2) shows that **6** exists as a monomer in the solid state, with the potassium atom bound to the carbene carbon atom as well as

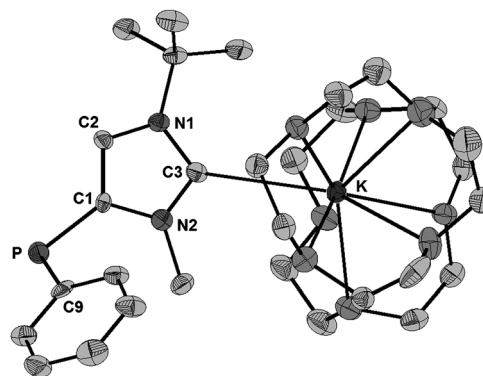
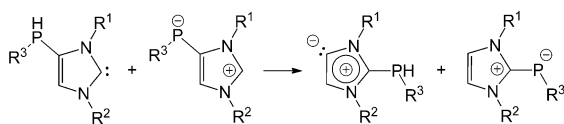


Figure 2. Molecular structure of compound **6** in the solid state. Hydrogen atoms have been omitted for clarity (50% probability level). Selected atom distances [Å] and bond angles [°] for compound **6**: C1-N2 1.431(8), C2-N1 1.389(8), P-C1 1.823(6), P-C9 1.800(6), C1-C2 1.369(8), C3-N1 1.385(8), C3-N2 1.354(8); N2-C3-N1 102.1(5), N2-C1-C2 103.4(5), C9-P-C1 103.3(3).

to two [12]crown-4 molecules. Despite being monomeric, the C3–K distance of 3.066(6) Å falls in the typical range of K–C^{carbene} interactions found in the literature for polymeric potassium–imidazol-2-ylidene complexes.^[26] The P–C1 bond of 1.823(6) Å is slightly longer than the P–C9 bond (1.800(6) Å), which is different from the situation in **4**. The most apparent change in the geometry of the imidazole ring was seen from the N1–C3–N2 bond angle of 102.1(5)° versus 108.92(14)° (in **4**), thus confirming the formation of an imidazol-2-ylidene.^[8b] The N1–C3–N2 bond angle of 102.1(5)° and the N2–C1–C2 bond angle of 103.4(5)° are larger than was reported for an anionic N-heterocyclic dicarbene (NHDC; 100.5(2)° and 99.8(2)°, respectively).^[12f]

Computations (for details see the Supporting Information) reveal that several close-lying rotational minima exist for **4** and the rotational barriers are small. The same holds true for other ylidic compounds, such as **II**, the deoxy-Breslow intermediate **III**,^[27,28] and methylene-phosphorane $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$.^[29] Further calculations (at different levels of theory, see the Supporting Information) on the isomeric structures revealed that **II** is the most stable structure for the parent system ($R^1, R^2, R^3 = \text{H}$), while **V** and **IV** are less stable by 16.6 and 18.6 kcal mol⁻¹, respectively, and **VI** is even more destabilized (34.8 kcal mol⁻¹ less stable than **II**; Scheme 4).

The isodesmic reaction is nearly thermoneutral for the parent system ($R^1, R^2, R^3 = \text{H}$), thus indicating that the energy difference between structures of types and **II** and **IV** is equal



Scheme 4. Isodesmic reaction to compare the stability of inversely polarized ylides with the corresponding NHCs.

to the energy difference between the isomeric NHC and the aNHC derivative. These findings also indicate that the strength of the P–C bond is similar in the two inversely polarized ylidic compounds **II** and **IV**. With $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = t\text{Bu}$, $R^3 = \text{Ph}$, the stability ordering of **IV** and **V** is reversed, and **IV** is more stable than **V** by 0.9 kcal mol⁻¹. In agreement with this stability ordering, no structure of type **V** was detected in the reaction mixture. Also, as a consequence of the apparently easy H shift,^[30] compound **4** can easily react in its tautomeric form **V**, which might result in an interesting and complex reactivity. Substituents on the phenyl group with a +M effect stabilize **V** (see Table S2 in the Supporting Information). With the more bulky substituents on the nitrogen atom, the molecules at the right hand side of the isodesmic reaction are destabilized (see Figure S1 in the Supporting Information), most likely because of the effect of the steric encumbrance between the neighboring substituents.^[31] To investigate the extent of the delocalization within the imidazolium ring the NICS(1),^[32] Bird,^[33] and BDSHRT^[34] aromaticity measures were compared for **II**, **IV**, **V**, and **VI**. This study showed that the inversely polarized ylidic (zwitterionic, charge separated) compounds **II** and **IV** exhibit similar aromaticity, which is somewhat reduced with respect to the carbenes **V** and **VI** (Table 1).^[15]

Table 1: Aromaticity of the investigated compounds (R^1 , $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$).

	II	IV	V	VI
NICS(1)	-6.7	-4.3 ^[a]	-5.7	-8.3
Bird Index	59	52	67	74
BDSHRT	46	43	48	45

[a] Data from Ref. [28].

Accordingly, zwitterionic **4** (analogous to the type **II** isomeric structures) belongs to the inversely polarized zwitterionic P=C compounds, despite the fact that its bonding structure cannot be described by conventional single and double bonds. Its ylidic nature is reflected by the 9.6 Debye dipole moment and an extremely low ionization energy (IE): the adiabatic IE (the electron being removed from a lone pair type orbital on the phosphorus atom—see the Supporting Information) has been calculated to amount to 5.1 eV for **4**,^[35] which is even lower by 0.3 eV than the IE of its “classical” isomer **II** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = t\text{Bu}$, $R^3 = \text{PPh}$) and 1.2 eV lower than $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}=\text{CH}_2$.

A facile synthetic approach has enabled access to the first example of a novel zwitterionic species that can formally be described as an adduct of an abnormal NHC and a phosphinidene. This was converted into corresponding first anionic P-

functional imidazol-2-ylidenes, which might also be regarded as a phosphinidene adduct of an anionic N-heterocyclic dicarbene (NHDC). This will hopefully enable future systematic studies on P derivatization, in particular, as well as a wealth of coordination chemistry and adduct formation, in general.

Received: May 22, 2013

Published online: August 8, 2013

Keywords: abnormal NHCs · anionic imidazol-2-ylidenes · N-heterocyclic carbenes · phosphanides · zwitterions

- [1] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388–2389.
- [2] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 515–518; b) S. Shah, G. P. A. Yap, J. D. Protasiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1585–1586; c) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324–325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315–316; d) G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54–66; e) J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4539–4549.
- [3] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [4] For a review on mixed-valence compounds, see a) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374; b) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3402; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; d) J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 28–35.
- [5] a) P. Le Floch, F. Mathey, *Synlett* **1990**, 171–172; b) P. Le Floch, A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2407–2410; c) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 793–798.
- [6] For a recent review on imidazolium salts, see a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.
- [7] For the most recent reviews on NHCs, see a) S. D. Gonzalez, *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*: Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK **2011**; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; c) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; d) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [8] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, 143–144; b) A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158; c) A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 981–982; d) for an NHC adduct of PH, see Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, Jr., P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780; e) for the use of (typical) carbene–phosphinidene adducts as an indicator of the π -accepting properties of carbenes, see O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3011–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [9] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971; b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [10] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.

- [11] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [12] Some selected examples: a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; c) O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donna-dieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263; d) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435; e) for an anionic dicarbene, see Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372; f) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; g) A. P. Singh, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, N. S. Sidhu, B. Ditttrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 354–357; h) A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5041–5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4941–4944.
- [13] A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8562–8565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412–8415.
- [14] C. E. I. Knappke, A. J. Arduengo III, H. Jiao, J. M. Neudörfel, A. J. von Wangelin, *Synthesis* **2011**, 3784–3795.
- [15] B. Maji, M. Horn, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6335–6339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6231–6235.
- [16] a) C. Fischer, S. W. Smith, D. A. Powell, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1472–1473; b) S.-i. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722–3725; c) J. H. Gong, Y. J. Im, K. Y. Lee, J. N. Kin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1247–1251.
- [17] a) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609; b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [18] Recently, a free abnormal carbene was isolated: E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [19] a) J. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10028–10031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844–9847; b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264–7265; c) P. K. Majhi, S. Sauerbrey, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10408–10416; d) J. Ruiz, A. F. Mesa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485–4488.
- [20] a) J. Bates, D. P. Gates, *Organometallics* **2012**, *31*, 4529–4536; b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1099–1103.
- [21] a) A. J. Arduengo III, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6847–6850; b) A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7406–7410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7240–7244.
- [22] a) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, G. Schnakenburg, T. G. Moga, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368–5376; b) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, S. Schwieger, A. J. Arduengo III, R. Streubel, *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 513–519.
- [23] F. Dornhaus, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777–1785.
- [24] a) V. César, N. Lukan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287; b) L. Benhamou, V. Cesar, H. Gornitzka, N. Lukan, G. Lavigne, *Chem. Commun.* **2009**, 4720–4722; c) S. Kronig, E. Theuergarten, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3294–3298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3240–3244.
- [25] It has been observed that different alkali-metal complexes of imidazol-2-ylidenes exhibit different C_{carbene} resonances in the ^{13}C NMR spectra, see R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [26] For selected imidazol-2-ylidene–potassium interactions, see a) P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2005**, 1743–1745; b) S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337–1340; c) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485–1491; d) M. S. Hill, G. K. Köhn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5234–5241; e) R. A. Musgrave, R. S. P. Turbervill, M. Irwin, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10990–10993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10832–10835.
- [27] R. Benassia, C. Bertarinia, E. Kleinpeterb, F. Taddei, *J. Mol. Struct.* **2000**, *498*, 217–225.
- [28] O. Hollóczki, L. Nyulászi, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2634–2640.
- [29] L. Nyulászi, T. Veszprémi, J. Réffy, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10142–10146.
- [30] Note that the two compounds can be interconverted by a proton shift. While the monomolecular path is of high energy, a bimolecular double proton transfer or a protonation/deprotonation sequence should have a low barrier.
- [31] It was shown that the repulsive interaction between three neighboring bulky substituents results in significant destabilization: L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2597–2602.
- [32] P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669–12670.
- [33] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414.
- [34] L. Nyulászi, P. Várnai, P. T. Veszprémi, *J. Mol. Struct.* **1995**, *358*, 55–61.
- [35] For the IE of **V** ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = t\text{Bu}$, $R^3 = \text{PPh}$), 7.2 eV was calculated at the same level of theory.

An organocatalytic ionic liquid†

Zsolt Kelemen,^a Oldamur Hollóczy,^{a,b} József Nagy^c and László Nyulászi^{*a,b}

Received 22nd April 2011, Accepted 26th May 2011

DOI: 10.1039/c1ob05639e

The carbene concentration in 1-ethyl-3-methylimidazolium-acetate ionic liquid is sufficiently high to act as a catalyst in benzoin condensation, hydroacylation and also in oxidation of an alcohol by using CO₂ and air. This observation reveals the potential of ionic liquid organocatalysts, uniting the beneficial properties of these two families of compounds.

Ionic liquids¹ (ILs) exhibit an outstanding variety of advantageous properties, such as high stability, non-flammability, low volatility and unique solution features.^{10–12} They have successfully been used as solvents for many catalytic reactions,^{13,14} either organometallic or purely organic (organocatalytic). Some of these syntheses could not be performed in any of the classic molecular solvents.^{15–17}

Although in most of these reactions the IL is merely the solvent, there are a few reports² showing that imidazolium based ionic liquids can be used as precatalysts for N-heterocyclic carbene (NHC) catalyzed³ reactions, whereby the catalyst can be obtained by deprotonation. However, while triazolium and thiazolium salts can be deprotonated relatively easily⁴ (note also the biological activity⁵ of vitamin B1), the most robust IL cations, imidazolium derivatives, need strong deprotonating agents (e.g. DBU^{2b} or NaOMe with ultrasonic activation^{2c}). In recent studies⁶ electrolytic reduction of the imidazolium salt to the carbene has been reported,^{6a} and the carbene produced this way has been shown to act as a catalyst in various reactions,⁶ including the benzoin condensation.^{3a–d,5,7}

In our previous study⁸ we have shown that with basic anions (e.g. acetate) imidazolium salts can be deprotonated in the gaseous phase resulting in carbenes (Fig. 1). In the bulk of the liquid phase, however, the interaction with the surrounding charged particles stabilizes the ionic form.⁸ Nevertheless, the carbene could be trapped by palladium(II) acetate from imidazolium-based ILs^{2c–d} including the acetate,^{9a} or by elemental chalcogens^{9a} from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-Ac) forming imidazole-2-chalcogenones.^{9a} Surprisingly, EMIM-Ac in a 1:1

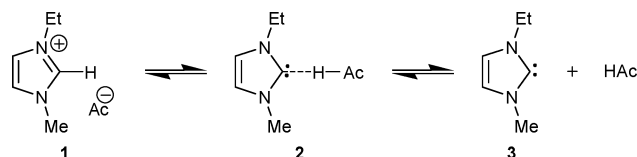


Fig. 1 Formation of carbenes from EMIM-acetate.

mixture with benzaldehyde was shown^{9a} to form a carbene–benzaldehyde adduct,⁹ in contrast with the previous experiments with added base, or electrochemically generated carbenes, where the organocatalyzed benzoin-condensation was observed. Our present investigations reveal that EMIM-Ac is an organocatalyst in the benzoin condensation and also in other processes.

After the dissolved gases and volatile impurities were removed from EMIM-Ac (80 °C, 0.4 mbar, 1 h), benzaldehyde was added to the IL in excess (2.4 equiv.) and the reaction mixture was stirred under argon at 60 °C for six hours.¹⁰ Although no attempts were made to optimize the reaction, benzoin **4** (Fig. 2) could be isolated in good yields (67%) after workup. 4-Bromobenzaldehyde and 4-isopropylbenzaldehyde gave the corresponding benzoin derivatives in similar yields in identical processes. While the same procedure resulted in similar yields with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (isolated yield 66%), no product formation was observed with ILs containing non-basic anions, such as 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate.

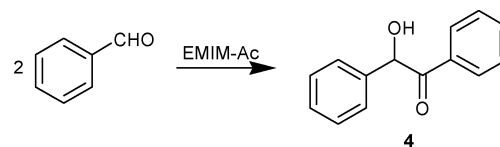


Fig. 2 Benzoin condensation in degassed EMIM-Ac.

To investigate the possible solvent effects, we used toluene and dichloromethane. Toluene formed a biphasic system with EMIM-Ac resulting in a similar yield as obtained for the neat IL (63% at 60 °C, six hours). In contrast, in dichloromethane, which mixes well with EMIM-Ac, no product formation could be observed by NMR, even after refluxing (at 40 °C) for 24 h.

The reaction was also performed in the presence of air. For these experiments the IL was used as it was obtained from BASF, without the removal of the dissolved air and water. After addition of benzaldehyde at room temperature the solution instantly showed the characteristic yellow colour of benzil **5**. After stirring the reaction mixture for six hours at 60 °C and separating

^aBudapest University of Technology and Economics, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Szent Gellért tér 4, Budapest H-1111, Hungary. E-mail: nyulaszi@mail.bme.hu; Tel: +36 1 463 3281

^bMaterials Structure and Modeling Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest University of Technology and Economics, Szt. Gellért tér 4, Budapest H-1111, Hungary

^cBudapest University of Technology and Economics, Department of Organic Chemistry and Technology, Szent Gellért tér 4, Budapest H-1111, Hungary

† Electronic supplementary information (ESI) available: Results of DFT calculations, and experimental details with NMR data. See DOI: 10.1039/c1ob05639e

the products, benzil **5** (traces), 2-oxo-1,2-diphenylethyl benzoate **6** (21%: observed also in the benzoin condensation catalysed by NHCs generated *via* electrochemical reduction^{6c}) and benzoic acid **7** (22%) could be isolated, together with the residual benzaldehyde (Fig. 3).

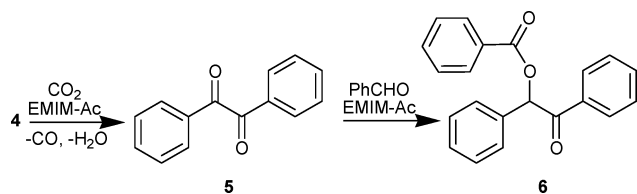


Fig. 3 Oxidation of benzoin by air (CO₂), and the subsequent hydroacylation, catalyzed by EMIM-Ac.

Considering that all products obtained in this reaction (**5,6** and **7**) are oxidized, and no reduced organic product could be observed,¹¹ it is reasonable to assume that (one component of) air has served as an oxidizing agent. **4** is known to be stable under air, and it shows no sign of oxidation even by melting at 137 °C, or by heating in conventional organic solvents. Carbon dioxide¹² was, however, reported recently to oxidize aromatic aldehydes^{13a,b} to the corresponding acids by *NHC catalysis*,¹³ although it is debated, whether it is the oxidant in the reaction.^{13c-e} Repeating the reaction of the degassed EMIM-Ac sample under a CO₂ atmosphere, the same products were obtained as in the presence of air, showing the crucial role of CO₂ in the oxidation process, resulting in benzoic acid¹³ and apparently also in **5**. To our best knowledge, this is the first NHC-catalyzed oxidation of an alcohol (benzoin) to an aldehyde. Since the facile NHC catalyzed formation of **6** by hydroacylation from **5** and benzaldehyde is also known,¹⁴ the formation of all the products (including the small concentration of intermediate **5**) is understandable. The instantaneous formation of **6** could indeed be observed from a mixture of benzaldehyde, benzil (**5**), and EMIM-Ac at room temperature and under an inert atmosphere in an apparently highly exothermic reaction, with good yields (87%).

To further investigate the formation of **6**, benzoin (**4**) was dissolved at room temperature in EMIM-Ac (in the presence of air). Interestingly, not only the fast oxidation to **5** (shown also by the yellow discoloration) could be observed, but also the formation of **6** (40%), and **7** (27%). This finding indicates that benzoin was not only oxidized, but also decomposed to benzaldehyde—apparently in a reverse benzoin condensation. To understand the reversibility of this reaction, DFT calculations (see the ESI†) were performed. The mechanism was considered analogous to that proposed by Breslow for thiazole-2-ylidenes,⁵ and investigated computationally for triazole-3-ylidenes.¹⁵ The energies of the starting materials, intermediates and product are indeed similar, while the corresponding barriers are quite low. This is in agreement with the description of the condensation process as an equilibrium, and can also explain the lack of catalytic activity with somewhat different ratio^{9a} of the reactants.

Since the basicity of the IL controls the carbene concentration, the catalytic activity is very susceptible to acidic contamination. Nevertheless, after the careful removal of the benzoic acid from the substrate, benzoin could be isolated in good yield (76%) even at an EMIM-Ac : benzaldehyde molar ratio of 1 : 10. However, due to

the aforementioned facile formation of benzoic acid in the presence of CO₂ and air, the IL shows very low catalytic activity after recycling, which necessitates air contact. Addition of triethylamine has, however, reactivated the catalytic process showing that the non-desirable effect is indeed attributable to the presence of the acid formed.

As a summary of the results described above, imidazolium acetates are effective catalysts for benzoin condensation, and also show catalytic activity in NHC catalyzed hydroacylation. Moreover, oxidation reactions were also activated by the EMIM-Ac used, and further investigation of this observation together with other EMIM-Ac catalyzed processes is in progress in our laboratory. Accordingly, imidazolium acetates uniting the beneficial properties of ILs and organocatalysts are of high potential in such processes, provided that no acid formation takes place.

Acknowledgements

We want to thank BASF SE and New Hungary Development Plan (Project ID: TAMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) for the financial support. Thanks are due to Dr József Balla and Dr Áron Szöllösi for measuring the GC-MS and NMR spectra, respectively.

Notes and references

- (a) T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071; (b) P. Wasserscheid and T. Welton *Ionic Liquids in Synthesis* 2nd edn, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007; (c) R. D. Rogers, K. R. Seddon and S. Volkov. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002; (d) S-g. Lee, *Chem. Commun.*, 2006, 1049; (e) D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth and M. Forsyth, *Chem. Commun.*, 2006, 1905; (f) H. Ohno and K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1122; (g) X. Han and D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1079; (h) H. Weingärtner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 654; (i) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459; (j) V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615; (k) T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206; (l) B. Clare, A. Sirwardana and D. R. MacFarlane, *Top. Curr. Chem.*, 2010, **290/2010**, 1; (m) M. Pucheault and M. Vaultier, *Top. Curr. Chem.*, 2010, **290/2010**, 83; (n) J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, DOI: 10.1021/cr1003248; (o) Y. Zhang and G. J. Y. Chan, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 408–417; (p) M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Lukasik and R. Bogel-Lukasik, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 397–417; (q) F. Jutz, J.-M. Andanson and A. Baiker, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, DOI: 10.1021/cr100194q; (r) E. Maginn, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3478–3479; (s) N. D. Harper, K. D. Nizio, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, K. N. Robertson, L. J. Murphy, M. B. Johnson, C. C. Pye and J. A. C. Clyburne, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, DOI: 10.1021/ie101734h.
- (a) S. S. Sohn, E. L. Rosen and J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14370; (b) L.-W. Xu, Y. Gao, J.-J. Yin, L. Li and C.-G. Xia, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 5317; (c) M. Yoshizawa-Fujita, K. Johansson, P. Newmann, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 2755; (d) C.-M. Jin, B. Twamley and J. M. Shreeve, *Organometallics*, 2005, **24**, 3020; (e) C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li and S. Dai, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2019; (f) S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng and Y.-H. Chu, *Molecules*, 2009, **14**, 3780; (g) J. Estager, J.-M. Leveque, R. Turgis and M. Draye, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 755; (h) J. Dupont and J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5296.
- (a) D. Enders and T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 534; (b) D. Enders, O. Niemeier and A. Henseler, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5606; (c) N. Marion, S. Diez-González and S. P. Nolan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 2988; (d) J. L. Moore and T. Rovis, *Top. Curr. Chem.*, 2009, **291/2009**, 77; (e) A special issue of *Coord. Chem. Rev.* was devoted to NHC complexes. R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 595; (f) N. D. Clement, L. Routaboul, A. Grotevendt, R. Jackstell and M. Beller, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 7408; (g) F. E. Hahn and M. C. Jahnke,

- Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3122; (h) S. Diez-Gonzalez, N. Marion and S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612.
- 4 (a) J. H. Davis and K. J. Forrester Jr., *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 1621; (b) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas and K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4366.
- 5 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3719.
- 6 (a) B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda and J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.*, 2004, **40**, 1972–1973; (b) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini and A. Inesi, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4121; (c) M. Orsini, I. Chiarotto, M. N. Elinson, G. Sotgiu and A. Inesi, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 1013; (d) M. Feroci, I. Chiarotto, M. Orsini, G. Sotgiu and A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 1355.
- 7 T. Ugai, S. Tanaka and S. Dokawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 1943, **63**, 296.
- 8 O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi and L. Nyulászi, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 3004.
- 9 (a) H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3222; (b) the carbene–benzaldehyde adduct was also found as a side product in other catalytic processes performed in ILs, see: V. K. Aggarwal, I. Emme and A. Merreu, *Chem. Commun.*, 2002, 1612.
- 10 The same products were also observed at room temperature although they formed at a much lower rate. Since the formation of the carbene catalyst involves the dissociation of the H-bonded **2** (Fig. 1), at elevated temperatures not only the rate constant, but also the concentration of the free carbene catalyst is increasing.
- 11 It should be noted that Orsini *et al.* (ref. 6c) have observed 2,2-dihydroimidazole, but they did not report benzyl formation in the benzoin condensation catalyzed by electrochemically reduced NHC. Since they did not investigate the role of the possibly contaminating CO₂ oxidizing agent, the exploration of this aspect under the electrochemical conditions is of importance.
- 12 EMIM-Ac is known to be an outstanding solvent for CO₂ among ionic liquids (M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk and A. Yokozeki, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 25–31).
- 13 (a) L. Gu and Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 914; (b) V. Nair, V. Varghese, R. R. Paul, A. Jose, C. R. Sinu and R. S. Menon, *Org. Lett.*, 2010, **12**, 2653; (c) P.-C. Chiang and J. W. Bode, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2422; (d) B. Maji, S. Vedachalan, X. Ge, S. Cai and X.-W. Liu, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 3016; (e) J. H. Park, S. V. Bhilare and S. W. Youn, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2228; (f) S. N. Riduan, Y. Zhang and J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3322.
- 14 A. Chan and K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4558.
- 15 (a) Y. He and Y. Xue, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 1408; (b) B. Goldfuss and M. Schumacher, *J. Mol. Model.*, 2006, **12**, 591; (c) T. Dudding and K. N. Houk, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2004, **101**, 5770.

Adduct Formation

An Abnormal N-Heterocyclic Carbene–Carbon Dioxide Adduct from Imidazolium Acetate Ionic Liquids: The Importance of Basicity

Zsolt Kelemen,^[a] Barbara Péter-Szabó,^[b] Edit Székely,^{*,[b]} Oldamur Hollóczki,^{*,[c]} Dzmitry S. Firaha,^[c] Barbara Kirchner,^[c] József Nagy,^[d] and László Nyulászi^{*,[a]}

Abstract: In the reaction of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [C₂C₁Im][OAc] ionic liquid with carbon dioxide at 125 °C and 10 MPa, not only the known N-heterocyclic carbene (NHC)–CO₂ adduct **I**, but also isomeric aNHC–CO₂ adducts **II** and **III** were obtained. The abnormal NHC–CO₂ adducts are stabilized by the presence of the polarizing basic acetate anion, according to static DFT calculations and ab initio molecular dynamics studies. A further possible reaction

pathway is facilitated by the high basicity of the system, deprotonating the initially formed NHC–CO₂ adduct **I**, which can then be converted in the presence of the excess of CO₂ to the more stable 2-deprotonated anionic abnormal NHC–CO₂ adduct via the anionic imidazolium-2,4-dicarboxylate according to DFT calculations on model compounds. This suggests a generalizable pathway to abnormal NHC complex formation.

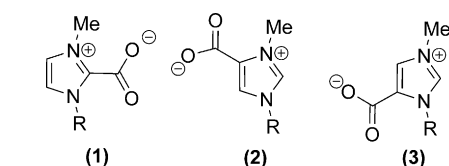
Introduction

Imidazolium acetate ionic liquids (for example, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate; [C₂C₁Im][OAc]) have unique properties, suggesting applicability for example in cellulose^[1] and chitin processing^[2] or carbon dioxide absorption.^[3] A key feature of this type of ionic liquids is the high basicity of the acetate anion, which is comparable to that of the N-heterocyclic carbene (NHC) derived from the imidazolium salt by the removal of the proton at the 2-position.

Accordingly, an outstanding nucleophilic acetate reactivity was observed,^[4] and the presence of the NHC was concluded experimentally from gas-phase MS and UPS experiments,^[5]

from trapping reactions,^[6] and also from organocatalytic activity.^[7] Among the trapping reactions, the formation of imidazolium-2-carboxylate **1**^[6a] is of specific importance, having an apparent role in the excellent CO₂ absorption of imidazolium acetate ionic liquids, a property^[8] that can be utilized in CO₂ sequestration.^[3] Apart from imidazolium-2-carboxylate (**1**), imidazolium-4- (**2**), and imidazolium-5-carboxylates (**3**), which are CO₂ adducts of abnormal carbenes (carbene carbon at the 4- or 5-position; aNHCs),^[9] are also known (Scheme 1); species **2** with R=Me is a natural product, norzooanemonine.^[10] These compounds were obtained by several synthetic pathways.^[11] A common motif in these reactions, starting either from imidazole^[11c] or from an imidazolium salt,^[11d] is that at higher temperatures (above 120 °C), the formation of **2** and **3** was reported, suggesting that they are thermodynamically preferred over **1**.

This is, however, unexpected, because aNHCs are known to be less stable than NHCs,^[9h,12] and likewise their adducts^[9h,12d-f,13] are of lower stability, provided that the N-substituents at the imidazolium ring are small.^[12c] According to these results, it is reasonable to speculate that at higher temperatures, imidazolium acetate-based ionic liquids also form adducts like **2** or **3**. Interestingly, however, in a variable-tem-



Scheme 1. Imidazolium carboxylates.

[a] Z. Kelemen, Prof. Dr. L. Nyulászi

Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Budapest University of Technology and Economics
Szt. Gellért tér 4. Budapest, 1111 (Hungary)
E-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

[b] B. Péter-Szabó, Dr. E. Székely

Department of Chemical and Environmental Process Engineering
Budapest University of Technology and Economics
Budafokei út 8. Budapest, 1111 (Hungary)
E-mail: sz-edit@mail.bme.hu

[c] Dr. O. Hollóczki, D. S. Firaha, Prof. Dr. B. Kirchner

Mulliken Center for Theoretical Chemistry
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn, Beringstrasse 4, 53115 Bonn (Germany)
E-mail: holloczki@gmail.com

[d] Dr. J. Nagy

Department of Organic Chemistry and Technology
Budapest University of Technology and Economics
Szt. Gellért tér 4. Budapest, 1111 (Hungary)

Supporting information for this article is available on the WWW under
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201402912>.

perature study (up to 150 °C) of the $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]-\text{CO}_2$ mixture, neither **2** nor **3** was reported at atmospheric pressure,^[7b] although by using an anionic dicarbene as starting material at -78°C , the exclusive formation of the aNHC adduct was observed.^[119] As the solubility and thus the availability of the CO_2 is also highly dependent on the pressure,^[6a] apart from the apparent temperature effects the pressure can also be a key to trigger unusual carbene reactivity of imidazolium acetate ionic liquids. Thus, in the light of these contradicting results we decided to investigate the $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]-\text{CO}_2$ mixtures in the 20–130 °C temperature range, at pressures up to 10 MPa, to see if and how the formation of the abnormal adducts is possible from such ionic liquids. Considering the aforementioned wide variety of applications of these solvents, the knowledge acquired herein will be of high relevance, providing essential information for the corresponding organocatalytic, or technical chemical uses, and will also contribute to the better understanding of the highly important and potent supercritical CO_2 -IL solvent mixtures.^[3,14]

Results and Discussion

First, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ was reacted with CO_2 at 130 °C and 0.1 MPa, analogously to Besnard and co-workers.^[8b,15] An NMR spectroscopic investigation of the reaction mixture did not reveal any other product than **I** (**1** with $\text{R}=\text{Et}$), in agreement with the previous results.^[8b] Similarly, the reaction in an autoclave at 10 MPa pressure and 40 °C resulted again in **I** only.

Upon carrying out the reaction at 10 MPa and 125 °C, after 1.5 hour treatment, additional lines were observed in the NMR spectrum (Figure 1) along with from those of the starting material and the well-known 2-adduct (**I**). In the alkyl region (15–45 ppm) of the ^{13}C NMR spectra, the position of the new peaks is close to those of the $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]$ cation and the 2-adduct (**I**), showing that the environment of the alkyl chains has only slightly changed in the new product(s).

New peaks also appear in the 120–165 ppm region. While some of them are close to those of the imidazolium ring carbon atoms, the new peaks at 163 ppm indicate the presence of $-\text{COO}^-$ groups in the new products. New signals also appear in the 3.5–4.5 ppm (alkyl) region of the ^1H NMR spectra (Supporting Information, Figures S1, S2), again in the close proximity of the original peaks. Further new signals appear near 7.6 and 9.4 ppm in the area of the aromatic protons. All of the new peaks can be clearly identified as aNHC- CO_2 ad-

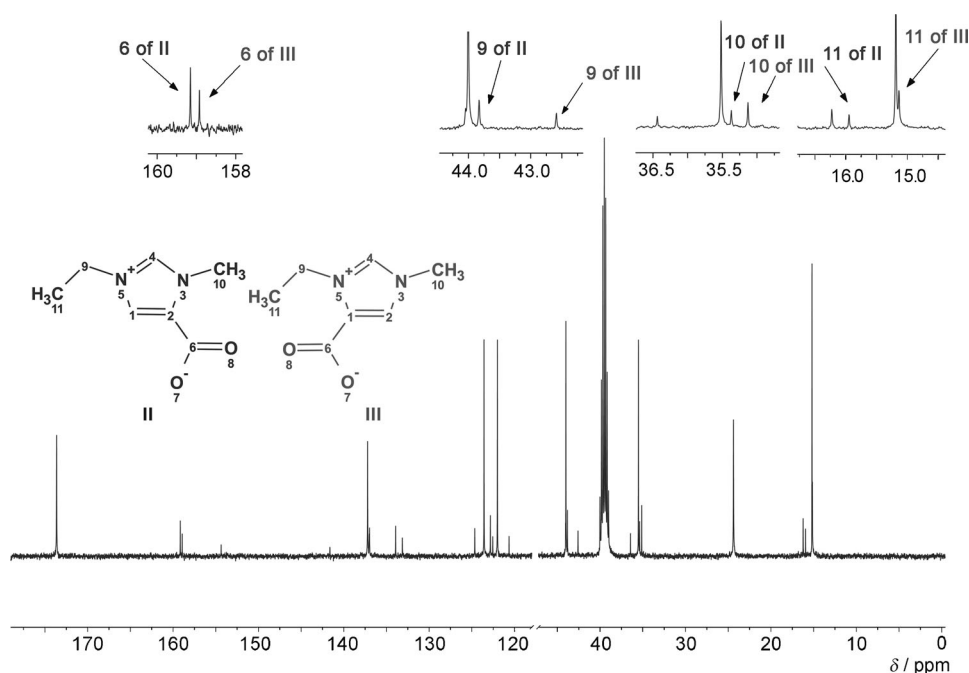


Figure 1. ^{13}C spectra of the reaction mixture after 1.5 h at 125 °C and 10 MPa. The numbering at the peaks refers to the atom numbering presented on the chemical formulas of **II** and **III**.

ducts: **II** (**2** with $\text{R}=\text{Et}$) and **III** (**3** with $\text{R}=\text{Et}$), based on the earlier reported spectra^[7] of **2** and **3**, and the 2D NMR spectra (for HSQC, see the Supporting Information, Figures S3, S4). The yields (by NMR spectroscopy) of the products are given in Table 1. Using $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ instead of $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ under identical conditions (125 °C, 10 MPa CO_2 , 9 h) resulted in similar products (**1**, **2**, and **3** each with $\text{R}^1=\text{Bu}$). However, neither NHC- CO_2 nor aNHC- CO_2 adduct formation was observed under the same conditions with $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ having a non-basic anion.

To further investigate the formation of **II** and **III**, the reaction was also performed at different temperatures and pressures in an autoclave. To determine the ratio of different CO_2 adducts the ^1H NMR relative intensities were used, utilizing the well-separated singlet N-methyl peaks. Although at 125 °C the formation of the different adducts is fast, (sampling after 1.5 h: **I**: 18%, **II**: 8%, **III**: 7%) at 40 °C, only **I** was observed after 7 days (31%). Increasing the temperature to 60 °C, tiny peaks (< 1%) of **II** and **III** appear in the ^1H NMR after 24 h, and the concentration of the abnormal adducts **II** and **III** remains small (ca. 1%) even at 80 °C. Interestingly, at 80 °C the concentration of **I** reaches a maximum at the second day (Table 2), while the

Table 1. Yield of the different CO_2 adducts at 125 °C and 10 MPa.^[a]

Time [h]	I	II	III
1.5	18	8	7
4.5	15	10	12
8.5	13	10	13

[a] Yield [%] from NMR spectroscopy.

Table 2. Effect of temperature and reaction time on the formation of adducts I–III.^[a]

Day	40 °C			60 °C			80 °C		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	33	0	0	22	<1	<1	29	1	1
2	30	0	0	34	<1	<1	31	2	3
3	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]	32	<1	<1	29	3	3
4	– ^[b]	– ^[b]	– ^[b]	32	<1	<1	25	3	4
5	33	0	0	–	–	–	–	–	–
6	26	0	0	–	–	–	–	–	–
7	31	0	0	–	–	–	–	–	–

[a] Yield [%] from NMR spectroscopy. [b] At 40 °C, no samples were taken on days 3 and 4.

signal intensity of II and III increases continuously, compensating roughly for the intensity loss of I.

A similar observation can be made at the significantly faster 125 °C run (Table 1). The ¹H NMR spectrum of the reaction mixture from the 125 °C experiment showed that during a two month storage at ambient temperature, the amount of I has decreased significantly (that of II and III remained virtually unchanged), while in the sample stored at 5 °C this was not observed. It would be tempting to explain these observations by the increased thermodynamical stability of II or III over I. However, previous computational results (adducts with small aNHCs are thermodynamically less-stable than their isomers derived from the corresponding NHCs)^[13] suggest that this point requires further investigation.

Our B97-D/aug-cc-pvTZ calculations on the isomeric structures revealed that II and III are less stable than I in the gas phase by 10.7 and 10.0 kcal mol⁻¹, respectively. Calculations at other levels, including CAS(8,10)/6-311G** (to check the appropriateness of the single reference description) provided comparable values (Supporting Information, Table S1). While this is somewhat less than the difference between the aNHC and NHC (16.6 and 16.3 kcal mol⁻¹,^[13] for comparable results at other levels, see the Supporting Information, Table S2), but the formation of I is still clearly favored. The entropy contribution is also similar for both structures (Supporting Information, Tables S1 and S2). As the calculated dipole moment of II (13.3 D) and of III (12.8 D) are larger than that of I (8.7 D), we considered the solvent effect by using the PCM approximation,^[16] which indeed reduced somewhat the energy difference depending on the dielectric permittivity (Supporting Information, Table S1). Considering explicit interactions with the possible solvent ions (for optimized structures and interaction energies, see the Supporting Information, Figure S3 and Table S3) reveals that the acetate ion interacting at the imidazolium hydrogen atoms via a proton bridge exhibit the largest binding energy (39.4 kcal mol⁻¹ in case of III). Owing to this stabilization, if coordinated by a single acetate ion (at the 2-position of the ring), II and III are more stable than I (coordinated at the 4-position) by 1.1 and 1.8 kcal mol⁻¹, respectively. Modeling solvation effects on the acetate adducts of carboxylates I–III by using the PCM model with different dielectric permittivities

(Supporting Information, Table S3) resulted in changes of less than 1 kcal mol⁻¹.

To further refine the model, we considered the presence of an additional imidazolium acetate ion pair. Optimization of clusters built from 1 or 2 with R=Me and acetic acid and one further [C₁C₁Im][OAc] ion pair revealed that the relative stability of the two clusters remains similar to that of the normal and abnormal adducts (for the optimized clusters and their relative energies, see the Supporting Information, Figures S4, S5). In these clusters, however, the acetic acid which is necessarily produced during the NHC–CO₂ adduct formation is confined to remain in the vicinity of the adduct, while it was shown by ab initio dynamics calculations^[17] that in case of metal–NHC complex formation from [C₂C₁Im][OAc] it remains well-separated from the otherwise relatively free and available^[18] NHC, which is due to the strong interaction with the bulk acetate ions.^[6a]

The simple model systems described above, containing an adduct and a single acetate anion, does not necessarily account for accurately the adduct–solvent interactions within the bulk of the liquid, where many ions are surrounding the solute. Furthermore, continuum solvation models such as PCM are not accounting for the specific hydrogen bonding interactions between the solvent and the adduct, and therefore they may provide erroneous data.^[19] Accordingly, ab initio molecular dynamics simulations were performed on two periodic simulation boxes, containing either I or II, one acetic acid, and 35 ion pairs of [C₂C₁Im][OAc] (Supporting Information, Figures S6, S7), describing directly the liquid phase. Inspecting the solvation of the two different kinds of adducts in the ionic liquid, the differences in solvation modes and thus the possible thermodynamic driving force for the formation of II can be identified. Establishing the radial pair distribution functions between the corresponding atoms in the simulations (for graphs, see the Supporting Information, Figures S8–S10), we found that the oxygen atoms of the nearby acetate anions are significantly closer to the position 2 hydrogen of II (1.918 Å), than that at position 4 hydrogen of I (2.016 Å). Considering that the strength of the hydrogen bond is regularly clearly indicated by the O–H distances, it is reasonable to rationalize this observation as II (in accordance with the DFT calculations above) is gaining extra stabilization compared to I by retaining the most acidic hydrogen of the imidazolium ring, which allows a stronger stabilizing interaction with the solvent. It is also worth mentioning that the cationic ring hydrogen atom–carboxylate oxygen atom radial pair distribution functions show a significantly higher peak in case of the abnormal adduct II than in case of I, which may also contribute to the stabilization of II.

Apart from the relative stability of the CO₂ adduct reaction products (I–III), the mechanism of their formation is also of importance. In a recent study,^[20] we suggested the carbene formation to be (at least partly) induced by the presence of the CO₂ molecule, as this small neutral species creates defects in the ion network of the ionic liquids, which disrupts those ion–ion interactions that destabilize the carbene–acetic acid pair with respect to the imidazolium acetate. Accordingly, a slight increase in carbene formation has been observed by ab initio

molecular dynamics simulations in a liquid model by the insertion of the CO₂ molecule.^[20] As an extreme case of this effect, it is interesting to consider a mechanism in which the abstraction of H⁺ and the addition of CO₂ occurs spontaneously, thus, the solute gas molecule actively induces the proton transfer. While an ab initio dynamics study of this process is not feasible owing to the large model system and long simulation required, we have investigated the barrier of the reaction between carbon dioxide and a single [C₂C₁Im][OAc] ion pair with the acetate at the normal and abnormal positions as shown in Figure 2.

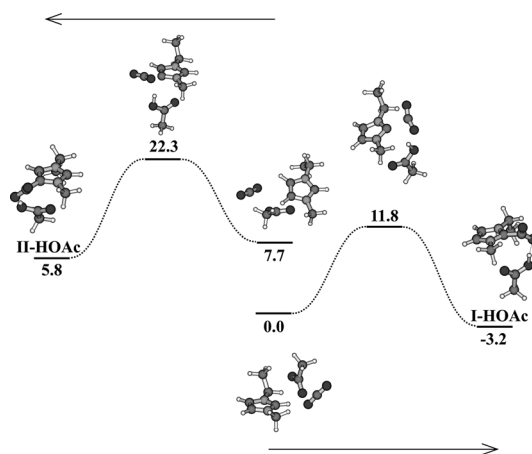


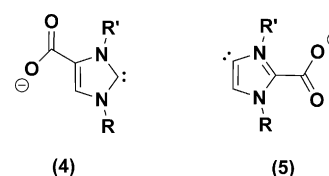
Figure 2. Formation of I and II from the [C₂C₁Im][OAc] ion pair and CO₂.

In the [C₂C₁Im][OAc] ion pair the most preferred site of the acetate ion is at the 2-position of the imidazolium ion, the structure with the acetate ion bound at the 4- (or 5)-position is by 11.3 kcal mol⁻¹ higher in energy. The presence of a single CO₂ molecule reduces this difference to 7.7 kcal mol⁻¹ (Figure 2). The barriers with respect to their corresponding starting structures are nearly the same (11.8 kcal mol⁻¹ leading to I and 14.6 when leading to II) in both processes, which means that altogether the formation of the abnormal adduct requires significantly higher activation energy. In agreement, ab initio molecular dynamics simulations on the present ionic liquid showed much lower mobility for the 4- and 5-position hydrogen atoms compared to the 2-position (for the corresponding graphs, see the Supporting Information, Figure S11).^[21] These findings are in accordance with the observations that I forms at room temperature,^[6a,8] whereas II (and III) can be obtained at higher temperatures only, although the absolute values of the reaction barrier cannot directly be related to the liquid phase reaction owing to the simplification of the model. Finally, replacement of the acetic acid in the IL by acetate because of the strong acetate–acetic acid interactions^[6a,17,18] results in structures discussed above with the energetically preferred acetate adduct of II (and III).

The stability data discussed above indicate that the highly basic acetate counteranion, which attracts a proton away from the imidazolium ring, has a crucial impact on the stabilization

of the abnormal CO₂ adduct. The effect of the CO₂ pressure on the formation of the aNHC adducts II and III is in accordance with the importance of the above basicity considerations. At high pressure, CO₂ forms a supercritical phase, which extracts acetic acid from the IL phase, reducing the proton concentration. Indeed, an 0.15 mol/dm³ acetic acid concentration was observed in the scCO₂ phase from the reaction mixture by a GC analysis. Considering the volume of the scCO₂ phase (ca. 40 mL), 60 mmol acetic acid was extracted from the IL (ca. 100 mmol), reducing significantly its proton content. The importance of basicity was also shown in a separate experiment, when with a K₂CO₃ additive 0.2 equiv to [C₂C₁Im][OAc] the CO₂ adducts II and III were already obtained at atmospheric CO₂ pressure (at 125 °C). It is also noteworthy in this respect that Tommasi and Sorrentino reported carboxylation of 1,3-dialkylimidazolium chlorides with Na₂CO₃/5 MPa CO₂ through a Kolbe–Schmitt type reaction in anhydrous DMF, resulting in 1 up to 110 °C but also with formation of some 2 and 3 at 135 °C.^[11d]

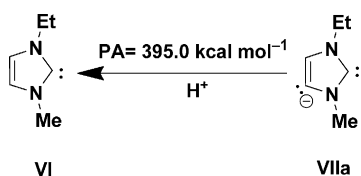
At an even higher basicity of the environment, full deprotonation of the CO₂ adducts 1–3 might take place, yielding anionic compounds 4 and 5 (Scheme 2). Recent DFT calcula-



Scheme 2. CO₂ adducts of the anionic dicarbenes.

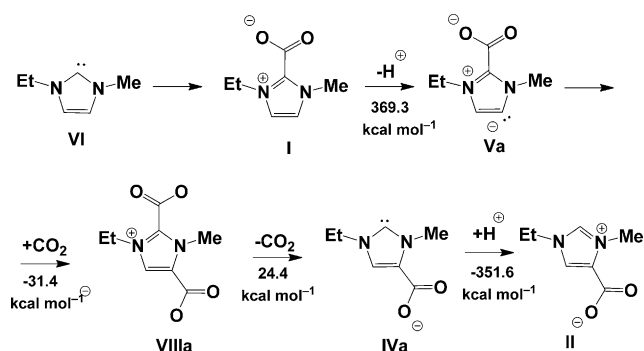
tions showed that the anionic aNHC–CO₂ adduct 4 (R=R′=iPr) was more stable by 10 kcal mol⁻¹ than the isomeric anionic NHC–CO₂ adduct 5 (R=R′=iPr).^[11h] This computational result served as explanation for the selective formation of the Li salt of 4 (R=R′=iPr) from the Li salt of the corresponding anionic dicarbene in a reaction with CO₂.^[11h] Likewise, IVa (4, R=Et, R′=Me) and IVb (4, R=Me, R′=Et) are more stable than Va (5, R=Et, R′=Me) by 6.9 and 7.0 kcal mol⁻¹, respectively (note that the more bulky iPr substituents at the 1- and 3-positions disfavor the formation of the normal CO₂ adduct).^[22] Reacting with other electrophiles, the (Li salt of the) anionic dicarbene also exhibited similar regioselectivity, the substituents preferring the abnormal position.^[23] As NHC formation has indirectly been observed in [C₂C₁Im][OAc] owing to the presence of the basic acetate anion,^[5,6] as was discussed above, it would be tempting to consider that the basicity of the ionic liquid is also sufficient for further deprotonation of the NHC to the anionic dicarbene (at least at high temperature), which should then preferably react at the abnormal position with CO₂, as discussed above.

Further support to this surmise might come from the experimental observation of Denk and Rodezno,^[24] who observed a deuterium exchange on the 4- and 5-positions on an imidazole-2-ylidene. To investigate this possibility, we computed the deprotonation energy of NHC VI resulting in the anionic



Scheme 3. Proton affinity of the anionic dicarbene VIIa.

dicarbene VIIa (Scheme 3). However, the deprotonation energy of the NHC is by about 45 kcal mol⁻¹ higher than that of acetic acid (355.3 kcal mol⁻¹ at the same level of theory), and therefore it is unlikely that the anionic dicarbene itself is involved in the reaction. However, the deprotonation energy of I, which is formed readily from [C₂C₁Im][OAc] and high-pressure carbon dioxide,^[6a,8] is only 369.3 kcal mol⁻¹ at the 4-position (Scheme 4). As this value is much closer to that of the proton



Scheme 4. Formation of II from the CO₂ adduct I via the anionic dicarboxylate VIIIa.

affinity of the acetate ion, the formation of Va is reasonable. It is noteworthy that Schmidt and co-workers observed a facile room temperature H/D exchange in 1 (R' = Me).^[11f] The CO₂ adduct of Va is the anionic dicarboxylate VIIIa. This compound forms in a barrierless reaction (no transition structure was obtained and a monotonous stabilization was obtained by a scan), with a binding energy of 31.4 kcal mol⁻¹. The preferred (barrierless) decomposition of VIIIa yields IVa, releasing carbon dioxide from the 2-position (binding energy 24.4 kcal mol⁻¹), in accordance with the relative stabilities of IVa and Va, as was discussed above. II is obtainable then from IVa after protonation (the analogous reaction at the 5-position leading finally to III has similar energetics; Supporting Information, Figure S12). It is noteworthy that for the explanation of a 2,4-shift of electrophiles under highly basic conditions (in the presence of potassium hexamethyldisilazide) an analogous mechanism has been suggested.^[9h] While the above results would indicate the stability of the anionic dicarboxylate VIIIa (and VIIIb), such species was not observed by Vogt et al.^[11h] when they reacted (the Li salt of the) anionic dicarbene with CO₂. Apparently, the interaction energy of CO₂ with the (anionic) carbene is less than with Li⁺, which indicates that for a better understanding of the reaction, the presence of the counterion should also be considered.

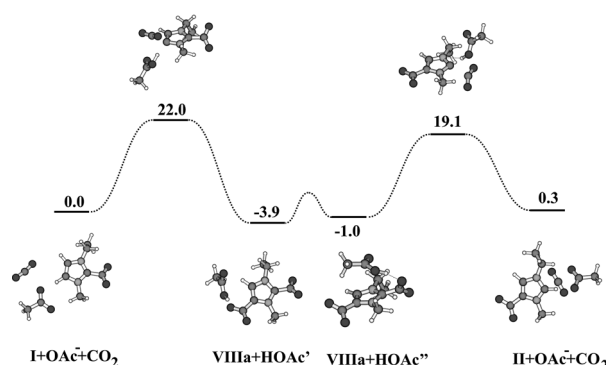


Figure 3. Formation of II from I via VIIIa.

Calculations on the [C₂C₁Im][OAc] ion pair + 2CO₂ system indeed show a somewhat different picture (Figure 3). The aNHC and NHC adducts of CO₂ are about the same energy in the presence of an acetate ion and a further CO₂ molecule, in agreement with our observation that all adducts (I–III) could be found in the reaction mixture after a prolonged reaction time. Interestingly, the anionic dicarboxylate in the presence of the acetic acid formed is not stabilized anymore with respect to the acetate complexes. This differs from the behavior of the naked anionic system, where the dicarboxylate anion exhibited the largest stability. Furthermore, the barriers of the dicarboxylate decomposition reactions are similar in both directions, and the barrier of the entire reaction compares favourably with that of the single CO₂ addition to the ion pair (Figure 2), leading to the abnormal carbene adduct II. As the [C₂C₁Im][OAc] ion pair was used in both model systems, it is reasonable to consider that the similarity of the calculated barriers prevails in the real IL environment as well. It is likely that our observation on the slow conversion of the initially formed I to II and III (at 125 °C and 10 MPa CO₂ pressure) proceeds via the dicarboxylate pathway, which is certainly further favored by the large CO₂ concentration.

Conclusion

Using both high pressure (10 MPa) CO₂ and high temperature (125 °C) in [C₂C₁Im][OAc], not only the known NHC–CO₂ adduct I, but also the aNHC–CO₂ adducts II and III can be detected. A crucial point in the stabilization of the aNHC adduct is the high basicity of the acetate ion containing system, which is further corroborated either by the extraction of the acetic acid by-product into the scCO₂ phase at high CO₂ pressure or by K₂CO₃ additive at low CO₂ pressure. Static DFT calculations in model systems together with AIMD studies indeed show significant stabilizing interactions which are attributable to the basicity of the system.

The present results are generalizable for the formation of aNHC adducts, showing that such products can be obtained from imidazolium ions even without sterically shielded 2-position and anionic dicarbenes provided that sufficiently basic circumstances are applied. Further exploration of this chemistry will be reported in due course.

Experimental Section and Methods

In the reactions under pressure, freshly distilled carbon dioxide was used (>99.9%). During the investigation of the effect of the temperature between 40–80 °C, a tempered autoclave, designed for reactions in supercritical carbon dioxide,^[25] was used. The IL (ca. 15 mL) was filled in a glassware with a stirbar and it was placed into the reactor. The reaction mixture was stirred continuously. During the sampling, a 2–4 mL liquid sample was collected from the lower section of the reactor while the pressure and temperature in the reactor was kept constant. Owing to the Joule–Thomson effect during the instant pressure drop to atmospheric pressure from 10 MPa in the valve, the samples cooled rapidly (“freezing” the reaction mixture). Precipitation of solids in the cold sample was often observed. In these cases the mixture was homogenized before the NMR sample was prepared. The experiments at 125 °C were carried out in a variable-volume view cell of New Ways of Analytics GmbH, known also as Pickel’s cell. The IL (ca. 30 mL) was transferred in the cell, which was then pressurized with CO₂ followed by heating to 125 °C. The mixture was continuously stirred by a magnetically coupled immersed stirrer. Besides effective temperature control the pressure of the reaction mixture was kept constant by decreasing the volume of the cell with the movable piston while circa 0.5–1 mL samples were collected.

All of the static calculations were carried out with the Gaussian 09 program package^[26] using the B3LYP, B97D, or M06-2X DFT functionals with the conjunction of 6-31+G*, 6-311+G**, aug-cc-pVTZ basis sets. Full geometry optimization were performed and harmonic vibrational frequencies were calculated at the same level to establish the nature of the stationary points obtained, as characterized by none or a single negative eigenvalue of the Hessian for minima and transition structures, respectively.

Ab initio molecular dynamics on the simulation boxes (for the detailed parameters and a snapshot of each boxes, see the Supporting Information) with periodic boundary conditions simulations were carried out by using the CP2K program package,^[27] with the BLYP-D3 functional (containing Grimme’s dispersion correction D3),^[28] and the MOLOPT-DZVP-SR-GTH type basis set with GTH pseudopotentials. The simulations were carried out with a time-step of 0.5 fs in an NVT ensemble, where the Nose–Hoover thermostats were set to 350 K.

Acknowledgements

Financial support from OTKA K 105417 and COST CM1206 EXIL as well as a scholarship for O.H. from the Alexander von Humboldt Foundation is gratefully acknowledged. E.S. is grateful for a Bolyai fellowship.

Keywords: basicity • density functional calculations • ionic liquids • N-heterocyclic carbenes • supercritical CO₂

- [1] a) N. Sun, X. Jiang, M. L. Maxim, A. Metlen, R. D. Rogers, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 65–73; b) H. Wang, G. Gurau, R. D. Rogers, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1519–1537.
 [2] P. S. Barber, C. S. Griggs, G. Gurau, Z. Liu, S. Li, Z. Li, X. Lu, S. Zhang, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12576–12579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12350–12353.
 [3] a) X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6668–6681; b) F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 322–353; c) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459–3464; d) D. M. D. ‘Alessandro, B. Smit, J. R.

- Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082; e) M. Vogt, J. E. Bennett, Y. Huang, C. Wu, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, B. L. Ashfeld, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11134–11138.
 [4] a) B. Zhao, L. Greiner, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2973–2975; b) M. Isabel Cabaço, M. Besnard, F. Vaca Chávez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, J. Mascettic, Y. Danten, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11083–11085.
 [5] O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massonne, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi, L. Nyulászi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.
 [6] a) G. Gurau, H. Rodriguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12230–12232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024–12026; b) H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222; c) M. Isabel Cabaço, M. Besnard, F. Vaca Chávez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, J. Mascettic and Y. Danten, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11083–11085; d) It should be noted that the addition of Pd(OAc)₂ to non-basic imidazolium salts resulted in a NHC-Pd complex: M. Yoshizawa-Fujita, K. Johansson, P. Newmann, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2755–2758; e) C. M. Jin, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Organometallics* **2005**, *24*, 3020–3024.
 [7] a) Z. Kelemen, O. Hollóczki, J. Nagy, L. Nyulászi, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5362–5364. Note that organocatalytic activity was shown in case of EMIM-hydrogencarbonate (basic anion) as well: b) M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776–6784.
 [8] a) M. B. Shiflett, B. A. Elliott, S. R. Lustig, S. Sabesan, M. S. Kelkar, A. Yokozeki, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1806–1817; b) M. Besnard, M. Isabel Cabaço, F. V. Chavez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, J. Mascetti, Y. Danten, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4890–4901; c) M. Isabel Cabaço, M. Besnard, Y. Danten, J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1605–1620; d) M. Besnard, M. I. Cabaco, F. V. Chávez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, Y. Danten, *Chem. Br. Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1245–1247; e) M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776–6784; f) O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark, B. Kirchner, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 315–320; g) S. D. Hojniak, A. L. Khan, O. Hollóczki, B. Kirchner, I. F. J. Vankelecom, W. Dehaen, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 15131–15140.
 [9] a) E. Aldeco-Perez, A. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559; b) D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264–7265; c) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869–4872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762; d) J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 2617–2627; e) G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8269–8272; f) M. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478; g) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601–3610; h) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609; i) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.
 [10] a) J. Weinheimer, E. K. Metzner, M. L. Mole, Jr., *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3135–3136; b) T. Jahn, G. M. König, A. D. Wright, G. Wörheide, J. Reitner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3883–3884; c) S. Tsukamoto, H. Kato, H. Hirota, N. Fusetani, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13583–13592.
 [11] a) P. Haake, J. Mantecon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5230–5234; b) P. Haake, L. P. Bauscher, J. P. McNeal, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7045–7049; c) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29; d) I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6453–6456; e) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834–12846; f) A. Schmidt, A. Beutler, M. Albrecht, B. Snovydyovych, F. J. Ramirez, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 287–295; g) I. Tommasi, F. Sorrentino, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2141–2145; h) M. Vogt, C. Wu, A. G. Oliver, C. J. Meyer, W. F. Schneider, B. L. Ashfeld, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11527–11529.
 [12] a) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724; b) A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1205–1210; c) B. M. Day, T. Pugh, D. Hendriks, C. Fonseca Guerra, D. J. Evans, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338–13341; d) G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602–604; e) A. K. Phukan, A. K. Guha, S. Sarmah, R. D. Dewhurst, *J. Org.*

- Chem.* **2013**, *78*, 11032–11039; f) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567; g) A. K. Guha, S. Sarmah, A. K. Phukan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7374–7383.
- [13] a) P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulaszi, D. P. Gates, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10264–10267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080–10083; b) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461; c) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chiavese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299–16311.
- [14] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28–29.
- [15] In Ref. [8b], the measurement was carried out at 150 °C, but our sample has shown some decomposition at that temperature.
- [16] It should be noted that the PCM models have some weakness; furthermore, as finding a suitable relative permittivity (ϵ) of the ionic liquid–CO₂ system is a great challenge, only the effect of the ϵ value was considered.
- [17] O. Hollóczki, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 835–846.
- [18] M. Thomas, M. Brehm, O. Hollóczki, B. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1622–1629.
- [19] P. Terleczy, L. Nyulászi, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1096–1104.
- [20] O. Hollóczki, D. S. Firaha, J. Friedrich, M. Brehm, R. Cybik, M. Wild, A. Stark, B. Kirchner, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5898–5907.
- [21] M. Brehm, H. Weber, A. S. Pensado, A. Stark, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5030–5044.
- [22] B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935–7942.
- [23] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372.
- [24] M. K. Denk, J. M. Rodezno, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 737–740.
- [25] Detailed description of the equipment can be found in: M. Utczás, E. Szekely, G. Tasnadi, E. Monek, L. Vida, E. Forro, F. Fulop, B. Simandi, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *55*, 1019–1022.
- [26] Gaussian09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Menucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [27] CP2k, A General Program to Perform Molecular Dynamics Simulations; CP2k developers group under the terms of the GNU General Public License; see <http://www.cp2k.org/>, **2011**.
- [28] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

 Received: April 2, 2014

Published online on August 18, 2014