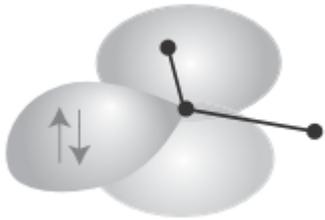
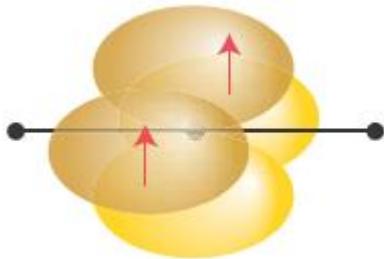


Carbeni



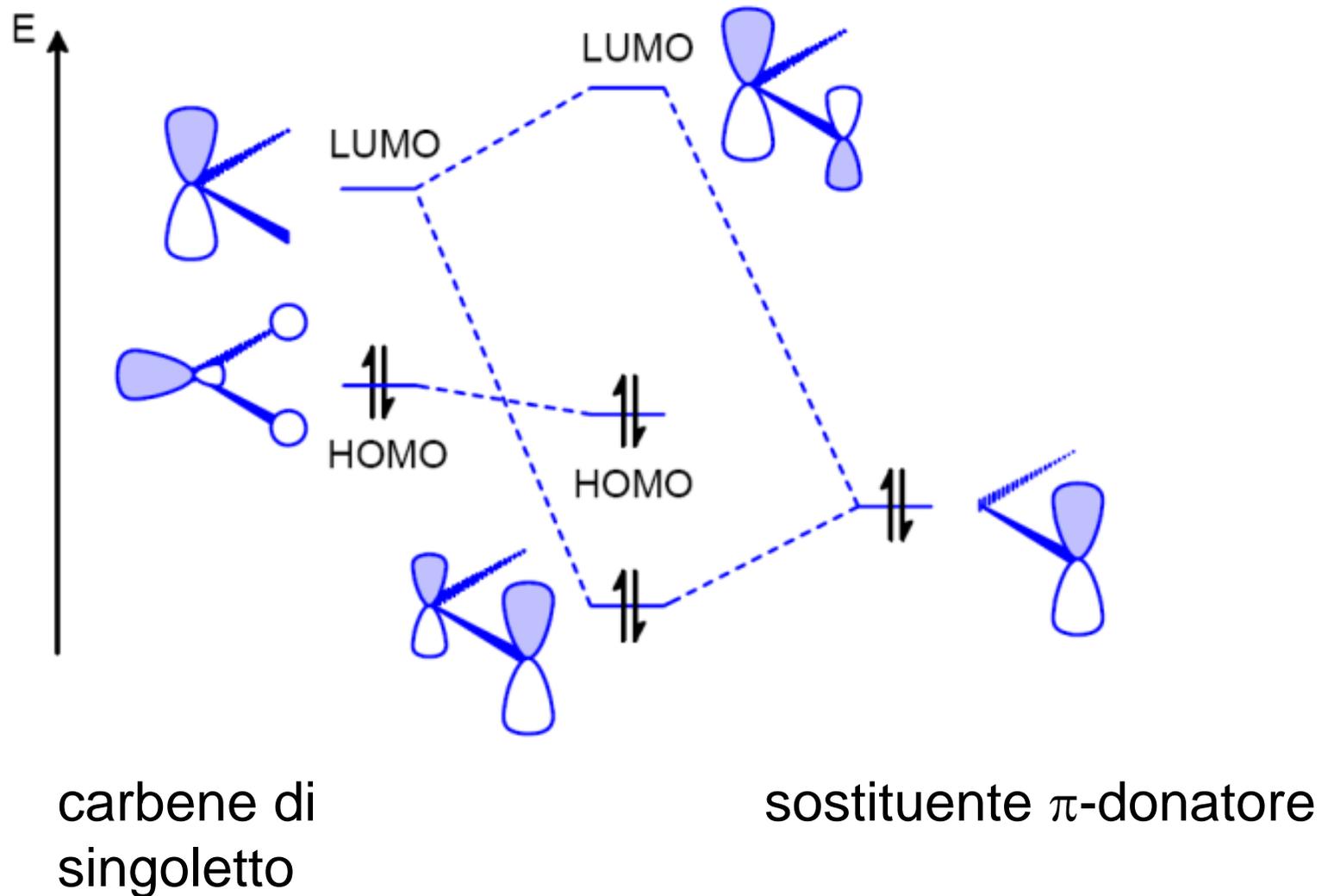
Singoletto (ci si immagina i C ibridizzato sp^2 ; $S = 0$: $2e^-$ accoppiati con spin opposto)



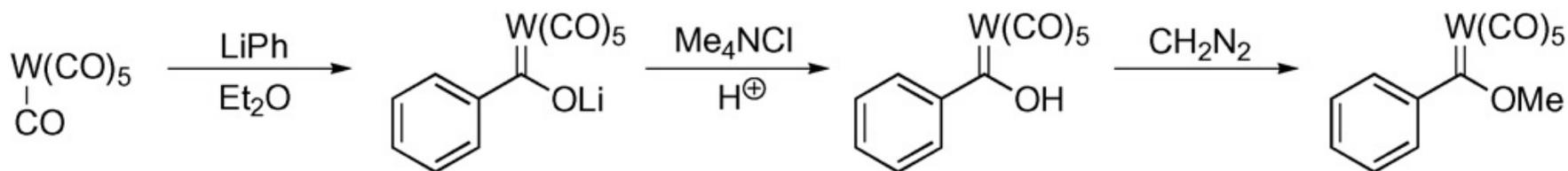
Tripletto (ci si immagina i C ibridizzato sp ; $S = 1$: $2e^-$ spaiati con spin paralleli)

in $:\text{CH}_2$ il carbene singoletto ha energia più elevata

Sostituenti π -donatori stabilizzano lo stato di singoletto

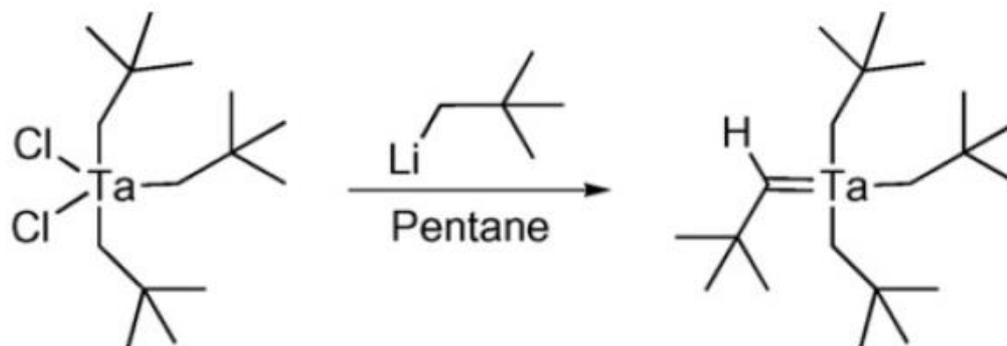


1964: primo complesso metallo-carbene (*Fischer*)

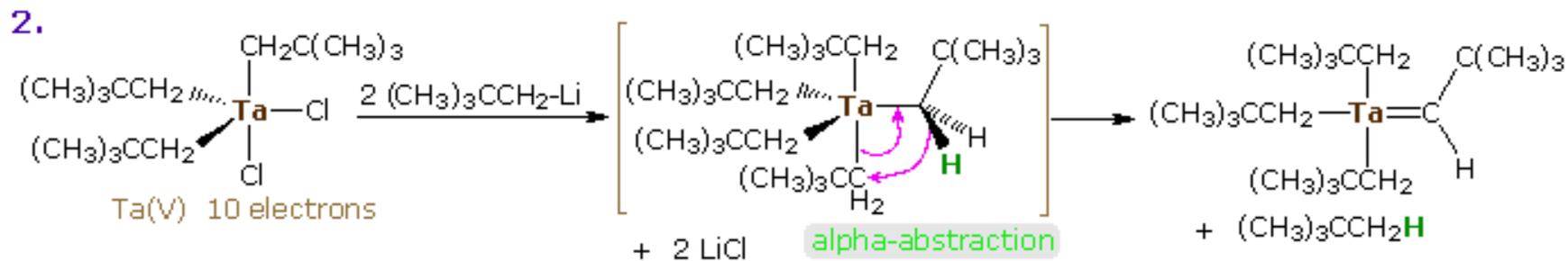


metossifenilmetilene tungsteno(0) pentacarbonile

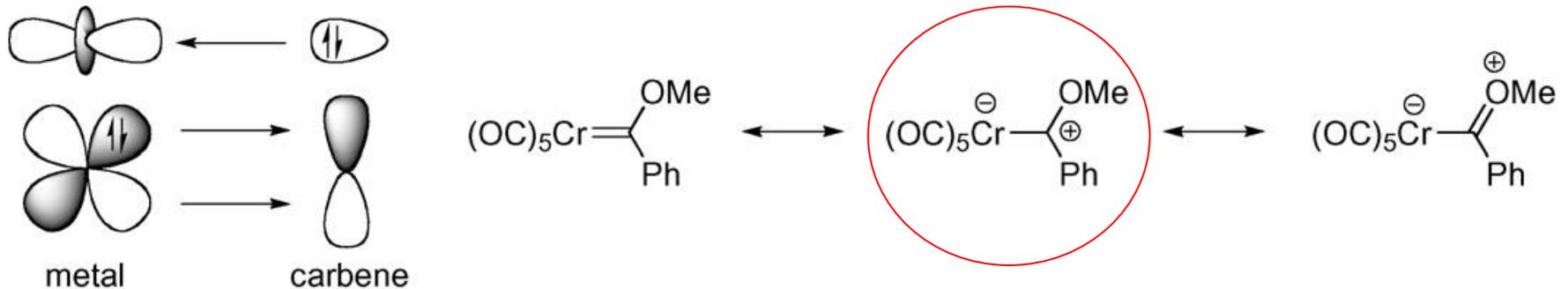
1974: primo complesso metallo-alchilidene (Schrock)



α -hydrogen abstraction

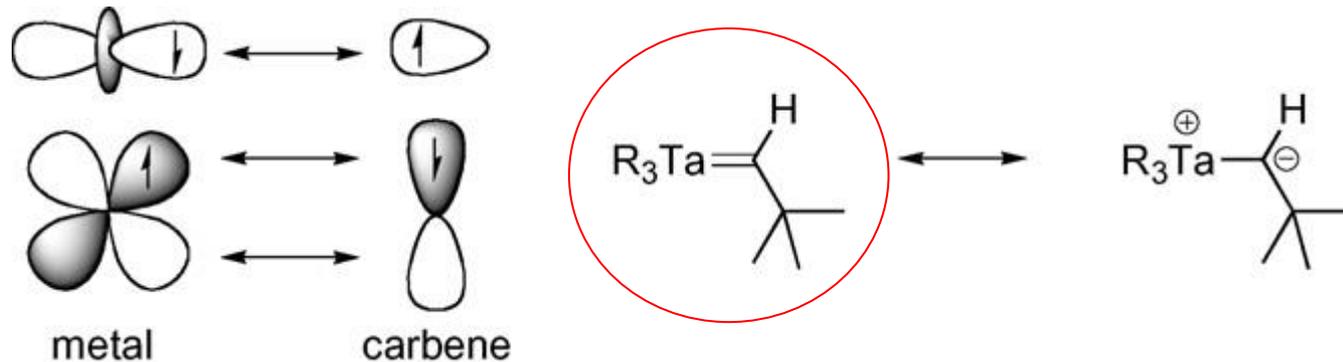


Carbeni di Fischer



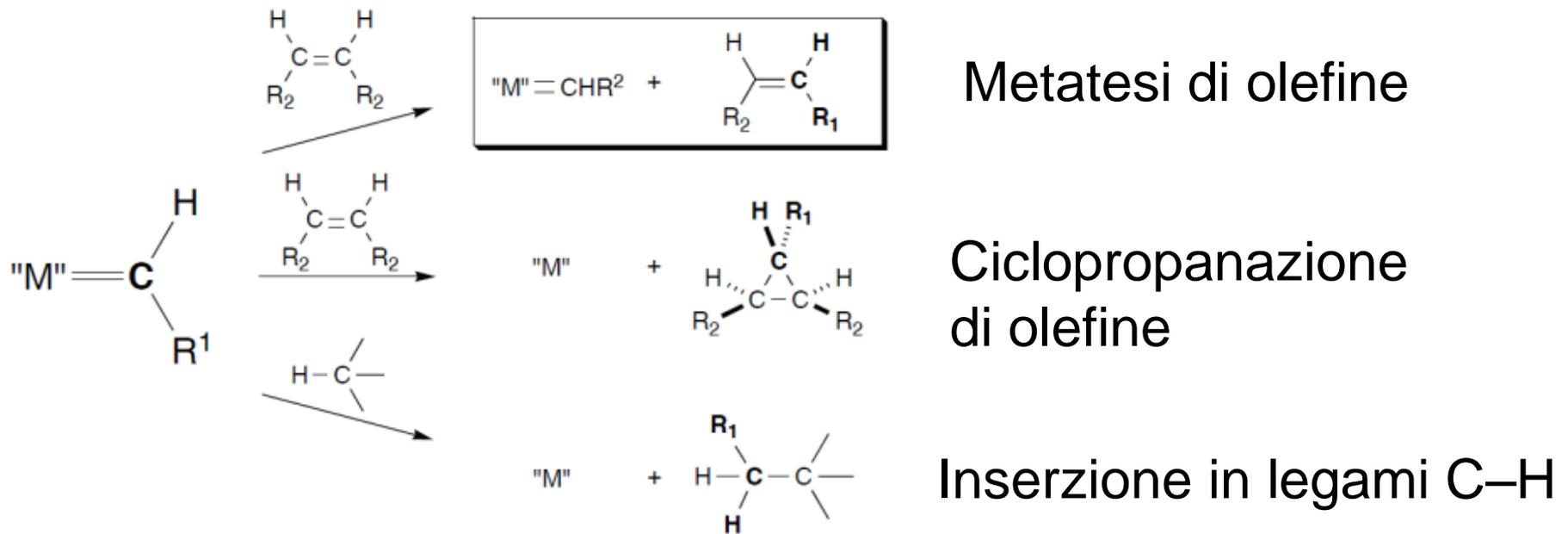
1. Carbeni singoletto, ben stabilizzati da eteroatomi (e.g. aminocarbeni e alcossicarbeni)
2. Metallo in basso stato di ossidazione, con leganti ancillari π -accettori
3. Elettroni π polarizzati verso il metallo (vedi forme di risonanza)
4. Elettrofili al legame carbonio–metallo (C elettron-povero) (*Fisher* = *Electrophilic Reagent*)

Carbeni di Schrock

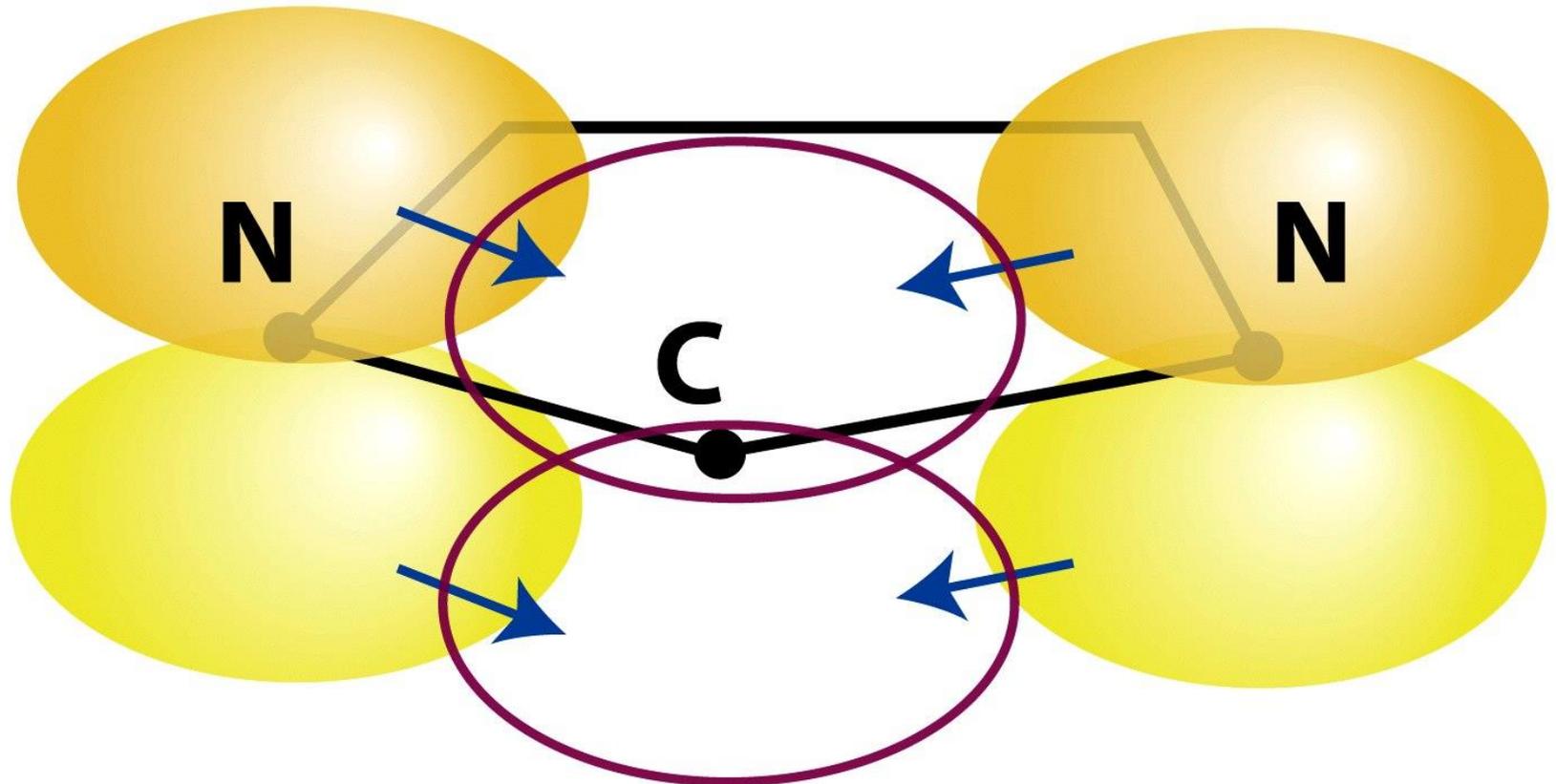


1. Carbeni debolmente stabilizzati (alchilideni)
2. *Early transition metals* in alto stato di ossidazione, con leganti ancillari σ - e π -donatori
3. È un vero doppio legame, polarizzato verso il carbonio
4. Nucleofili al legame carbonio–metallo (C elettrone-ricco)

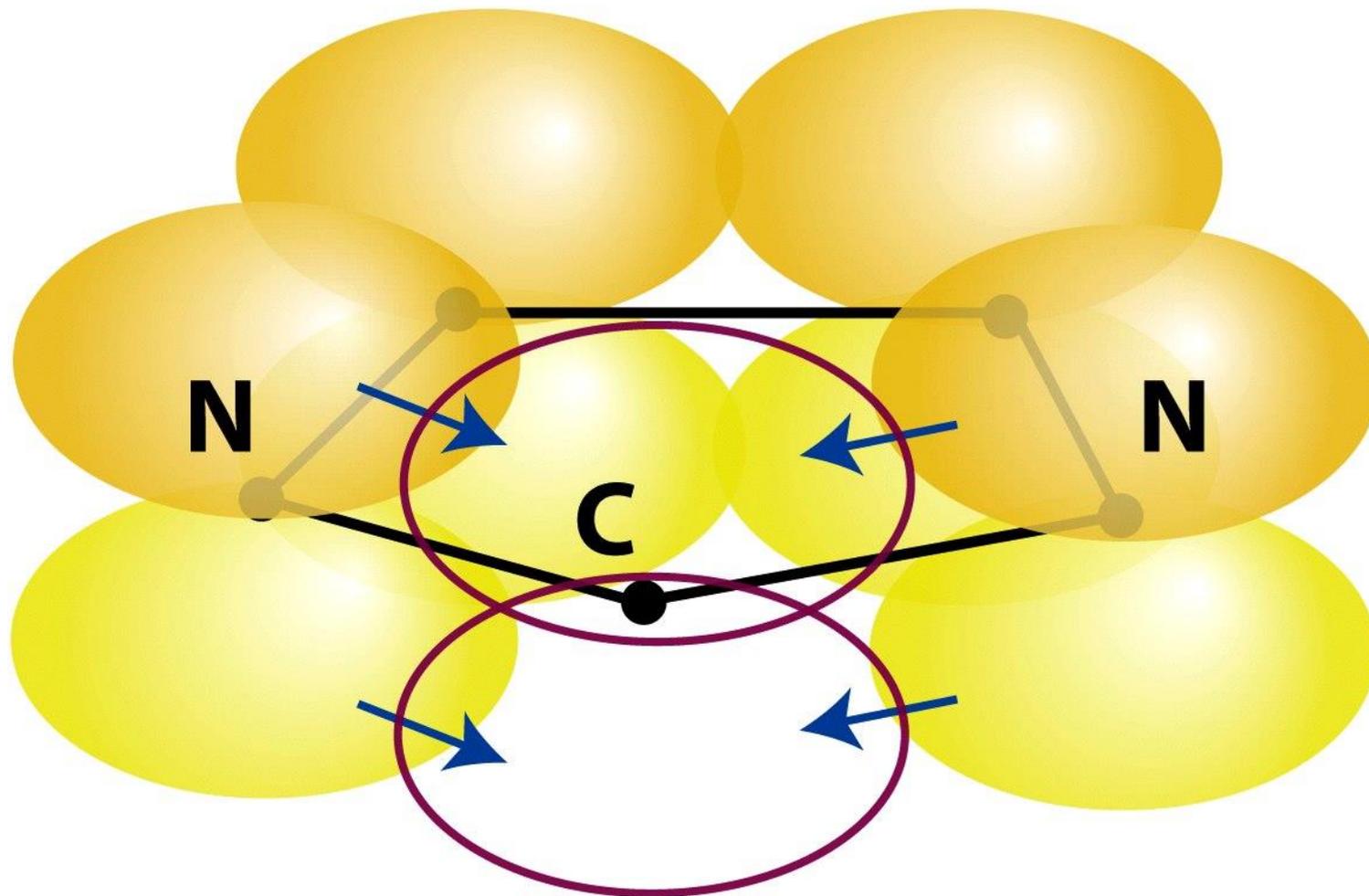
Applicazioni in catalisi dei carbeni di Schrock e carbeni di Fischer



Carbeni N-Eterociclici
(*N-Heterocyclic Carbenes*, NHC)
(carbeni di Arduengo, 1991)

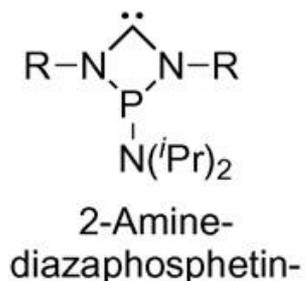


Carbeni tipo Fischer

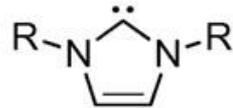


struttura di risonanza aromatica
sei elettroni

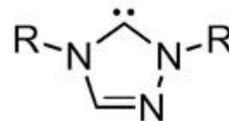
Principali NHC



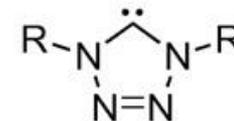
Imidazolidin-



Imidazol-

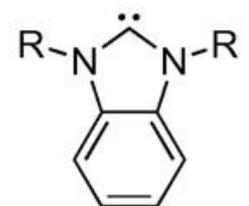


Triazol-

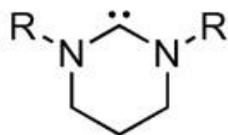


Tetrazol-

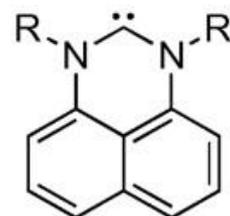
R = Alkyl, aryl



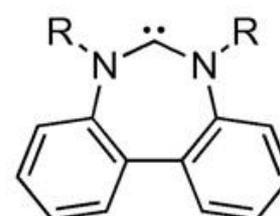
Benzimidazol-



Hexahydropyrimidin-



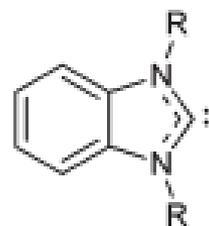
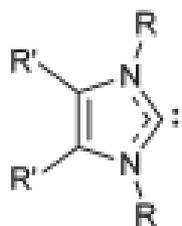
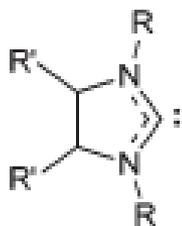
Dihydroperimidin-



Dihydro-dibenzo-diazepin-

-ylidene

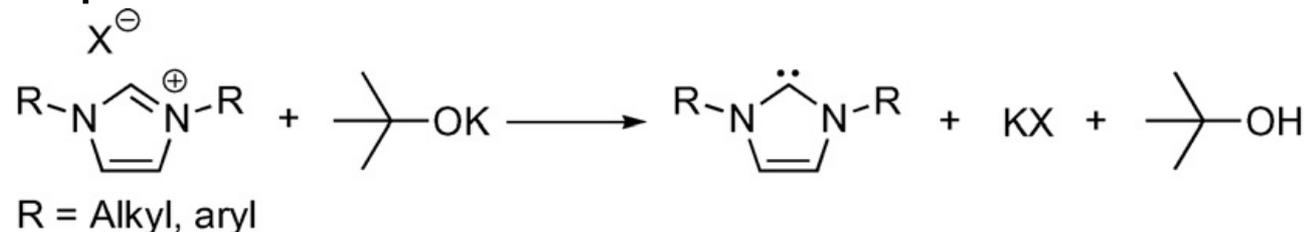
imidazolidinylidene, imidazolylidene, benzimidazolylidene



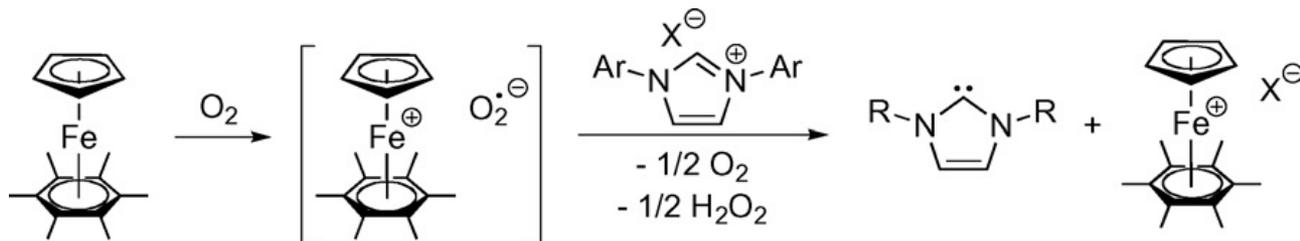
R, R' =
e.g. alkyl, aryl, halogen

Metodi per ottenere NHC stabili

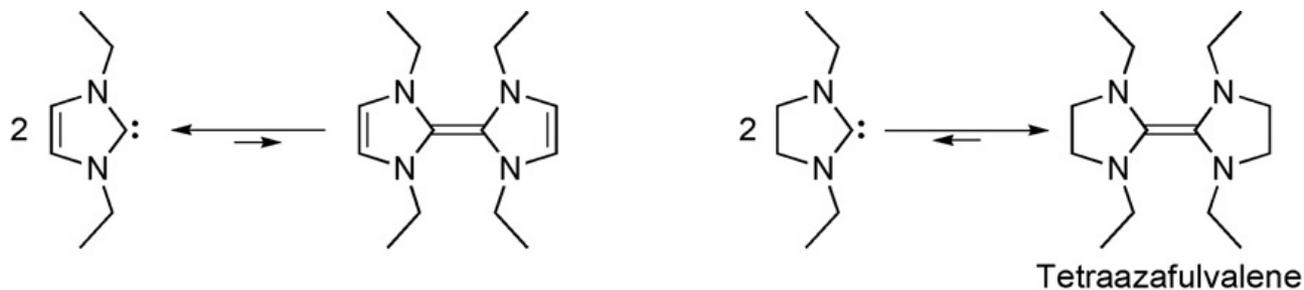
Deprotonazione di sali di imidazolio con basi forti



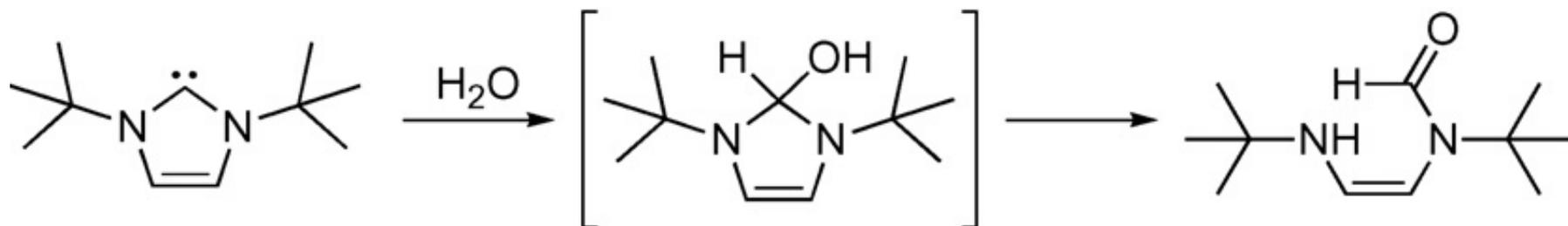
Deprotonazione radicalica di sali di imidazolio con O_2^-



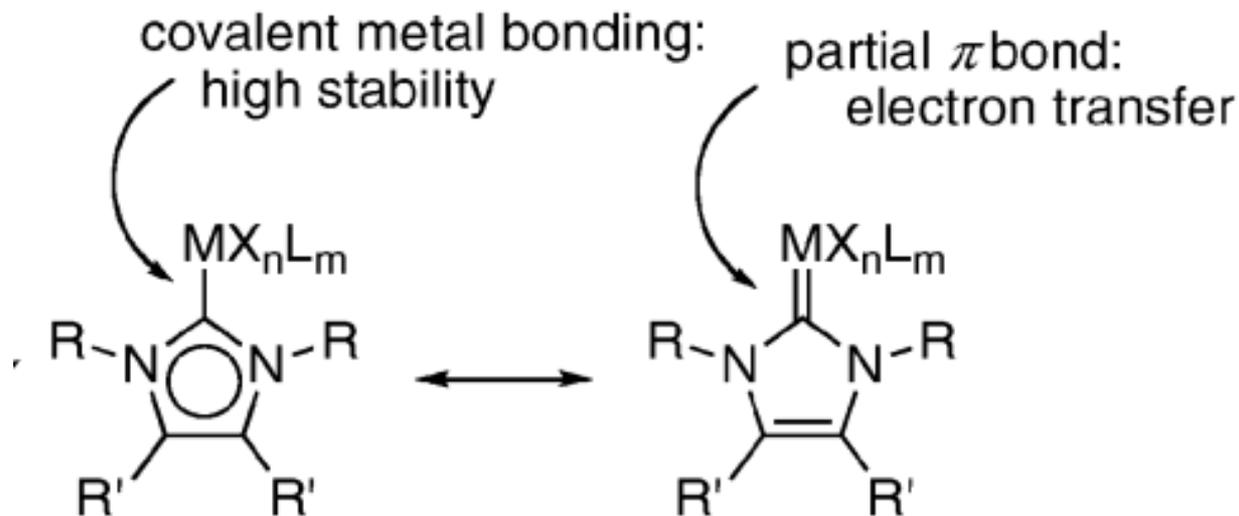
Possibile dimerizzazione



Gli NHC sono estremamente sensibili all'umidità , ma sono cineticamente stabili verso l'ossigeno di tripletto



Legame M-C nei carbeni NHC



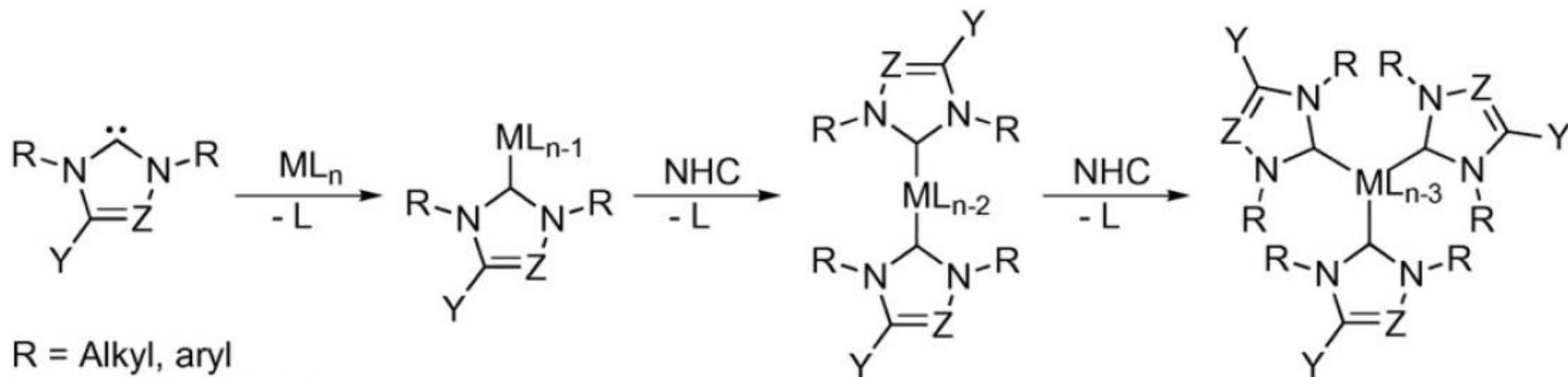
1. Forti σ -donatori
2. Contributi π modesti
3. TEP inferiori a quelli delle fosfine
4. Flessibilità sintetica (variazioni dei gruppi R ed R')

I leganti NHC sono generalmente dei leganti σ -donatori più forti della maggior parte dei leganti fosfinici più comuni e anche delle fosfine più basiche.

Legame M–C nei carbeni

- Capacità π -accettrice dei carbeni legati a centri metallici diminuisce passando dai carbeni di Schrock a quelli di Fischer (non-diamminocarbeni) agli NHC.*
- Gli NHC si legano fortemente ai metalli via σ , mentre il contributo di π -retrodonazione è quasi sempre trascurabile.*
- La componente π diventa significativa con i metalli del Gruppo 11, cioè rame, argento e oro.*
- Esistono esempi con tutti i metalli dal Gruppo 4 al 12*

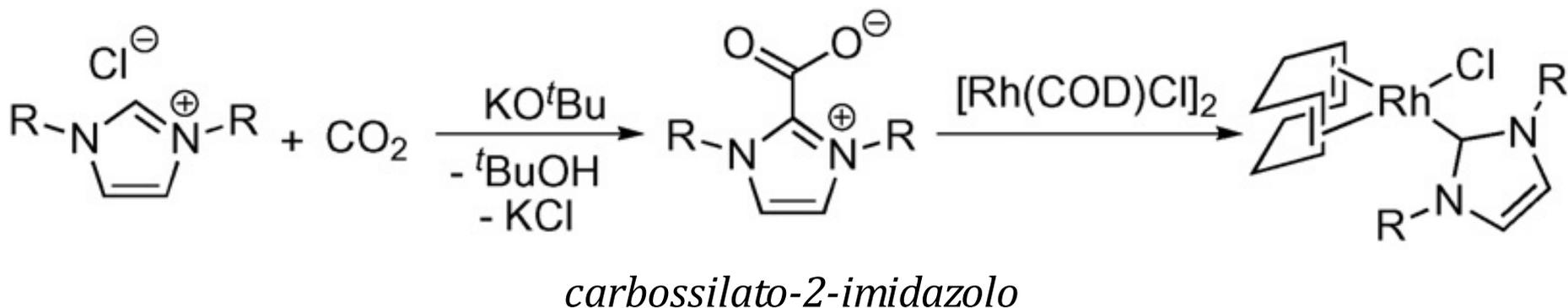
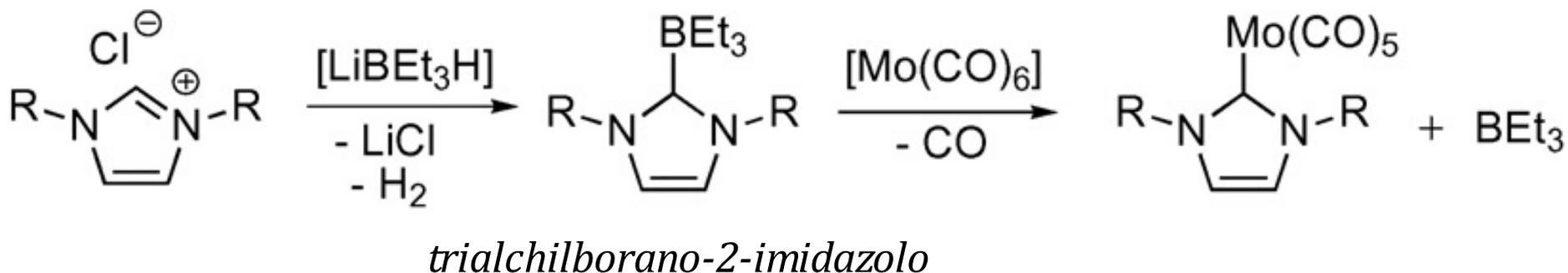
Sintesi di composti M-NHC a partire da NHC stabili per sostituzione



R = Alkyl, aryl
Y = H, Cl, alkyl, aryl
Z = CY, N

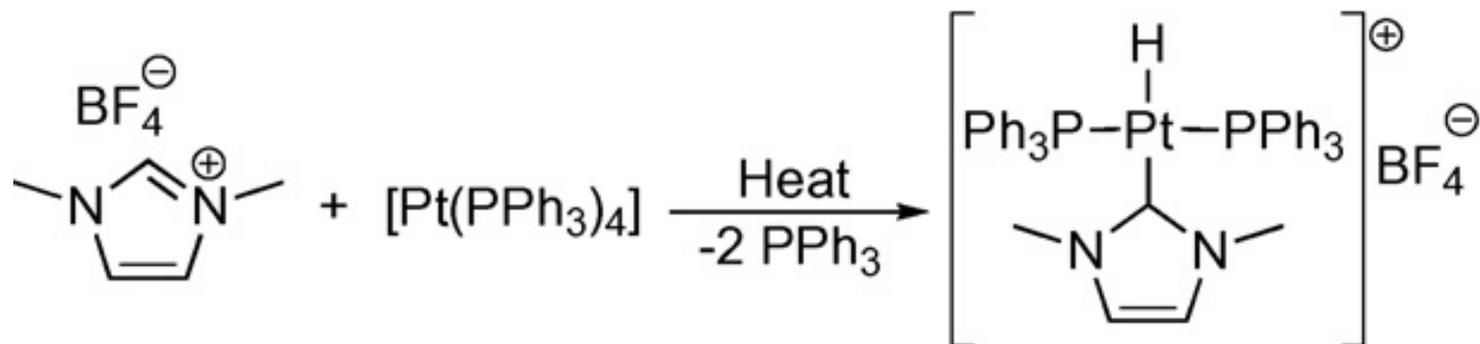
L = RCN, PR_3 , THF, CO, THT, pyr, DMS...

Sintesi di composti M-NHC a partire da “carbeni mascherati”

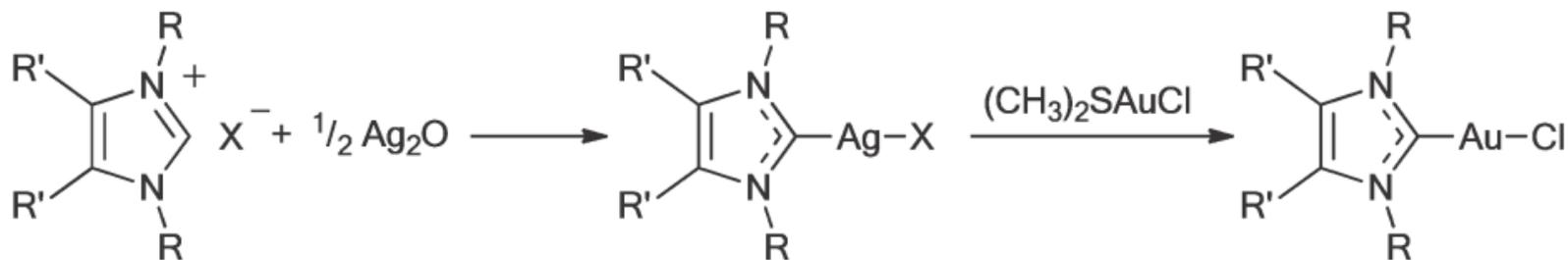


Sintesi di composti M-NHC

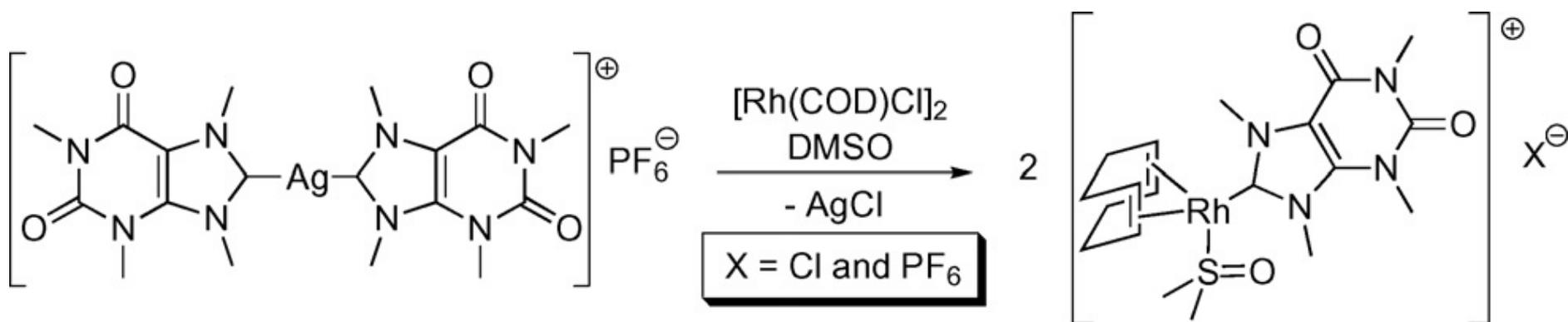
addizione ossidativa di sali di imidazolio su precursori zerovalenti

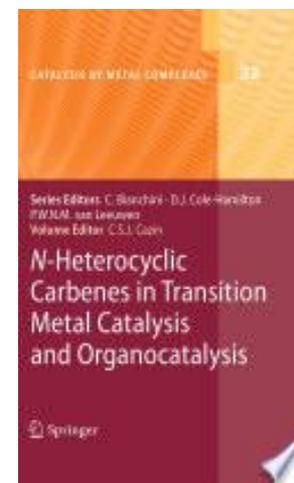
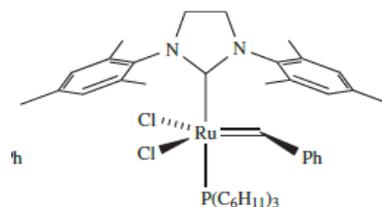
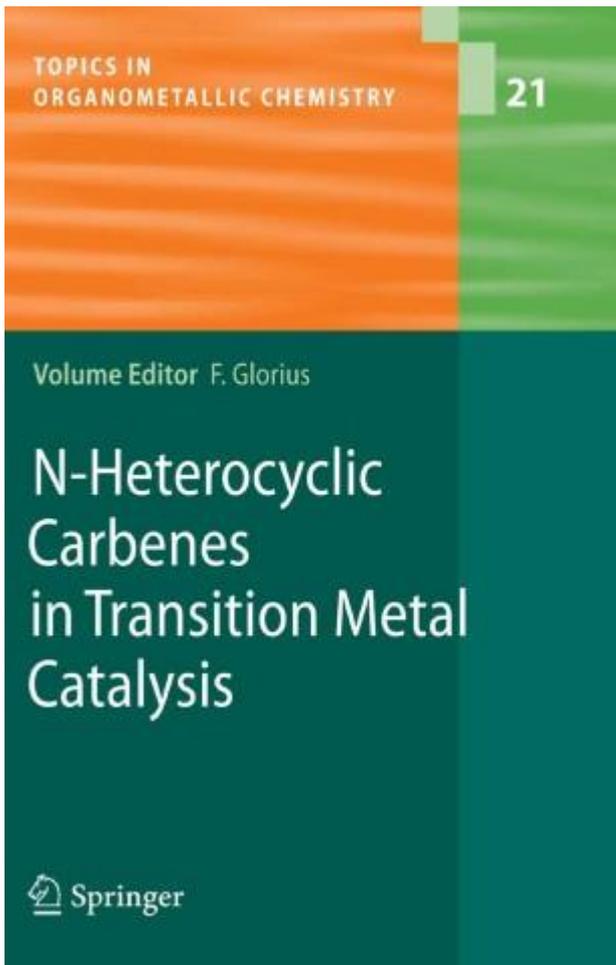


trans-metallazione a partire da alogenuri di Ag-NHC



Sintesi di composti M-NHC per *trans*-metallazione da NHC di Ag





Organocatalysis

DOI: 10.1002/anie.200603380

N-Heterocyclic Carbenes as Organocatalysts

Nicolas Marion, Silvia Díez-González,* and Steven P. Nolan*