

# Organokatalízis karbénnel vagy karbén nélkül?

Hollóczki Oldamur

*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, University of Bonn, Beringstr. 4, 53111 Bonn,  
holloczki@gmail.com*

Az azólium sókkal katalizált C-C kapcsolási reakciók kémiai alkalmazásai 70 éves múltra tekintenek vissza. Az egyik legismertebb e reakciók közül a benzoin kondenzáció, mely az élő szervezetekben B1 vitamin segítségével katalizált, a szénhidrát anyagcserében kiemelkedő fontosságú transzketoláz reakcióval mutatnak jelentős hasonlóságot. Az általános vélekedés szerint az azólium sók által katalizált összes folyamat reakciómechanizmusa a kation deprotonálódásával, azaz egy N-heterociklusos karbén képződésével indul, és ez az intermedier az elektrofil szubsztráttal reagálva teszi lehetővé a kívánt kémiai átalakítás végbemenetelét. Ennek megfelelően ezeket a reakciókat rendszerint „N-heterociklusos karbén organokatalízis” néven említik. Noha e mechanizmust számos közvetett bizonyítékkal sikerült alátámasztani, számos ellentmondás fedezhető fel benne a karbének reaktivásával és bázikusságával kapcsolatos irodalmi adatokkal.

A jelen előadásban ismertetett újabb eredményeink [1] arra engednek következtetni, hogy a fenti katalitikus folyamatok egy másik, közvetlen mechanizmus szerint játszódhatnak le, melyben az azólium kation közvetlenül reagál a szubsztráttal, a karbén intermedier kihagyásával. E reakcióút aktiválási energiája és szabadentalpiája jóval a karbén képződésének energiaigénye alattinak adódott magas szintű elméleti kémiai számításaink során, függetlenül a szubsztráttól, azólium sótól, bázistól, és oldószertől, mindemellett a fenti ellentmondások feloldását is lehetővé teszi. Mivel e reakció átmeneti állapotában az aromás azólium kationhoz egyszerre kapcsolódik a távozó proton és az azt helyettesítő elektrofil szubsztrát, e mechanizmus leginkább egy koncertikus aromás elektrofil szubsztitúcióként értelmezhető. Irodalmi kinetikus izotópeffektus adatok újraértelmezésével közvetett kísérleti bizonyítékot is sikerült találnunk e közvetlen mechanizmus jelenlétére.

A fenti eredmények alapján e katalitikus átalakítások „N-heterociklusos karbén organokatalízis” elnevezése helytelen, hiszen e kifejezés nem tükrözi a valós kémiai folyamatot, ezért helyette az „azólium katalízis” kifejezés használatát javasoljuk. Amellett, hogy a fenti mechanizmus pontos ismerete az igen hasonló, B1 vitaminnal kapcsolatos biokémiai reakciók alaposabb megértését is eredményezheti, a gyakorlati felhasználásban kiemelkedően fontos, szelektív katalitikus alkalmazások fejlesztése előtt is új lehetőségek nyílnak.

[1] – Gehrke, S.; Hollóczki, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.201708305