

## Popularno-naukowe streszczenie projektu:

Karbeny stanowią grupę znanych od dawna, reaktywnych związków przejściowych, którym przypisuje się właściwości elektrofilowe (np. najbardziej popularny dichlorokarben  $[:CCl_2]$ ). Karbeny elektrofilowe mogą być generowane tylko *in situ* i natychmiast poddawane reakcjom z odpowiednimi substratami posiadającymi takie elementy strukturalne jak wiązania wielokrotne  $C=C$ ,  $C=X$  ( $X = N, O, S$ ) lub heteroatomy z wolną parą elektronową na powłoce walencyjnej (alkohole, tiole, aminy). Znacznie później odkryto karbeny nukleofilowe, które charakteryzują się tym, że centrum karbenowe z dwuwiązalnym atomem węgla posiadającym tylko 6 elektronów walencyjnych jest otoczone heteroatomami, np. atomami tlenu jak to ma miejsce w dimetoksykarbenie  $[:C(OMe)_2]$ .

Na początku lat 1990-tych Arduengo dokonał przełomowego odkrycia polegającego na tym, że opracował syntezę karbonów nukleofilowych z centrum karbenowym na atomie C(2) pierścienia imidazolu zawierającego objętościowe podstawniki adamantan-2-yłowe na atomach azotu N(1) oraz N(3). Okazało się, że takie karbeny można wydzielić i przechowywać w standardowych warunkach bez ich dalszego przekształcenia, np. w typowe dla karbenów produkty dimeryzacji. Początkowo uznawano je za związki, co prawda ciekawe dla prowadzenia badań podstawowych, lecz bez praktycznego znaczenia dla dalszego wykorzystania w syntezie organicznej. Kolejne lata wykazały jednak, że ten typ karbenów, nazwanych NHCs (Nucleophilic Heterocyclic Carbenes) wykazuje niezwykle właściwości katalityczne. Oprócz imidazolyliidenów, analogiczne karbeny otrzymano i wydzielono dla pochodnych 1,3-tiazolu, 1,2,4-triazolu oraz innych 5-członowych związków heterocyklicznych. Szybki rozwój chemii karbenów NHC doprowadził do tego, że oprócz modeli achiralnych, wprowadzono do syntezy organicznej szereg chiralnych, enancjomerycznie czystych karbonów nukleofilowych, które okazały się unikatowymi katalizatorami wielu reakcji asymetrycznych. W chwili obecnej obserwuje się olbrzymie zainteresowanie karbenami typu NHC i w szybkim tempie wzrasta liczba publikacji dotyczących nowych sposobów ich syntezy oraz wykorzystania.

W ramach przedstawionego projektu autorzy proponują rozwój nowej klasy karbonów nukleofilowych, charakteryzujących się obecnością podstawnika alkoksylowego związanego z atomem N(3) pierścienia imidazolowego. Zostały one określone akronimem NOHC (Nucleophilic-oxo-Heterocyclic Carbenes). Do ich wytwarzania zostaną wykorzystane, badane w zespole autorów od wielu lat, trwałe, 2-niepodstawione N-tlenki imidazolu przygotowane jako substraty chiralne oraz achiralne. Wstępne prace obliczeniowe wykazały, że karbeny NOHCs powinny wykazywać zwiększoną reaktywność nukleofilową, co może posiadać duże znaczenie dla modyfikacji ich reaktywności katalitycznej i otwiera perspektywę ich nowych, dotychczas nieznanych zastosowań.