

Organokatalitikus reakció mechanizmusának vizsgálata elméleti kémiai módszerekkel

Munkánk során az E-6-hidroxi-1-fenilhex-2-on-3-én intramolekuláris Soós-katalizátor által irányított enantioszelektív Michael-addícióját vizsgáltuk elméleti kémiai módszerek segítségével. Megmutattuk, hogy a reakció mindkét enantiomer képződése során egy C-O kötés kialakulásával a katalizátor tercier nitrogénjének protonálódásával járó lépésből és egy reprotonálódásból áll.

Kvantummechanikai számítások segítségével sikerült modelleznünk a reakció lehetséges kezdeti, reaktáns-katalizátor bimer komplexeit, illetve szabadentalpiájuk kiszámítása során megtaláltuk a legstabilabb, tehát a legnagyobb valószínűséggel előforduló szerkezetet.

Ebből kiindulva modelleztük az első reakciólépés átmeneti állapotát mind a major, mind a minor terméket eredményező reakció esetén. A major reakció első lépésének aktiválási szabadentalpiája kisebb volt, mint a minor reakció esetén. Mindezt az átmeneti állapotok szerkezetének különbségeivel magyarázhatjuk. Az első minor átmeneti állapot egyel kevesebb szerkezetstabilizáló H-kötést tartalmaz, mint a major. E mellett a major szerkezetben az elektronban gazdag atomcsoportok térbeli elhelyezkedése alapján valószínűsíthetjük, hogy erős másodrendű kölcsönhatások is fellépnek e szerkezetben.

Azonosítottuk első átmeneti állapotot követő közti termék ionpárokat. A minor közti terméket kettő, a majort pedig három hidrogénkötés stabilizálja. Ezzel összhangban utóbbinak volt alacsonyabb energiája.

Számításaink szerint a major és a minor reakció esetében az a kedvezőbb eset, ha a proton közvetlenül az α -szénre kerül át. Ebben a lépésben is a minor reakcióúthoz tartozik a magasabb szabadentalpia, aminek oka elsősorban a két szerkezetben eltérően fellelhető másodrendű kölcsönhatásokban keresendő.

Az energiaviszonyok alapos vizsgálata után úgy találtuk, hogy mindkét enantiomer képződése során az első lépés lesz a sebességmeghatározó. E lépések aktiválási szabadentalpiáinak segítségével kiszámolt enantioszelektivitás egyezést mutatott a kísérleti úton megfigyelttel – a módszer hibahatárain belül.