

Karbének szerepe molekulák reaktivitásának megváltoztatásában: szerkezet, előállítás – molekulahangolás

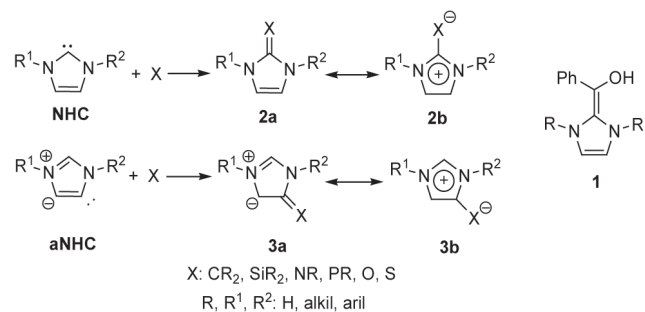
KELEMEN Zsolt* és NYULÁSZI László

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, Szent Gellért tér 4., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a karbének kémiája¹ – köszönhetően különleges elektronszerkezetüknek és széles körű alkalmazásuknak – intenzíven kutatott területté vált.

A karbének, azon belül a stabil szingulett karbének kitérő 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 szingulett karbének stabilizálásában nagy szerepe van a π -donor csoportoknak, melyek egyúttal a π -akceptor tulajdonság finomhangolását is lehetővé teszik. 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.² A fent leírt donor és akceptor tulajdonságoknak köszönhetően e vegyületek kölcsönhatások révén 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 a *p*-mező elemeivel (és ezek vegyületeivel) is képesek adduktokat képezni, kis molekulákat (CO ,³ H_2 ,⁴ NH_3 ,⁴ P_4 ⁵) aktiválni.



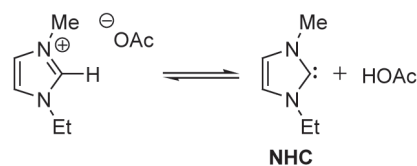
1. Ábra. NHC, aNHC és a Breslow-intermedierek (1) szerkezete és a belőlük levezethető Breslow-intermedierek analógok (2, 3).

A karbének közül a leggyakrabban alkalmazott szerkezetek az *N*-heterociklusos karbének (NHC 1. ábra). Közülük kiemelten fontos az imidazol-2-ildén, melynek kevésbé stabil izomerje az abnormális NHC-k (aNHC) közé tartozó imidazol-4-ildén. Ez utóbbi mezoionos vegyület kémiáját, előnyös tulajdonságait csak a közelmúltban kezdték vizsgálni.⁶

* e-mail: kelemen.zsolt@mail.bme.hu

Doktori munkám során a karbének olyan vegyületeivel, illetve olyan reakciókkal foglalkoztunk, ahol a karbén hatására megváltozik egy adott molekula reaktivitása. Itt – szerves kémiai jelentősége miatt – kiemelendő a karbén és aldehyd reakciójából számos szén-szén kapcsolási reakció (benzoin-kondenzáció, Stetter-reakció) köztiterméként kialakuló úgynevezett Breslow-intermedierek (1),⁷ mely tulajdonképpen az aldehydnek karbénrel való reakciója során kialakuló hidroxikarbéné átalakult izomerje. A Breslow-intermedierek számos más heteroatomot is tartalmazó analógja, köztük a dezoxi-Breslow-intermedierek (2, X=CH₂) (2 és 3) is ismert, azonban ezen vegyületek kötési szerkezetét, stabilitását, lehetséges reaktivitását mindeztáig csak töredékesen vizsgálták.

Munkánk másik fő – és az előzőekkel több szempontból is összefonódó – iránya az olyan reakciók vizsgálata, ahol alternatív karbénforrásként 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,⁸ s noha a karbéneket folyadékfázisban mindeztáig nem sikerült kimutatni, jelenlétüket közvetetten bizonyította, hogy megfelelő reakcióban csapdázhatóak voltak.⁹



2. Ábra. Az EMIM-Ac-ban kialakuló egyensúly.

Munkám során ezért megvizsgáltam, hogy az erősen bázikus 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 karbének 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. Noha eddig még magasabb hőmérsékleten is csak a 2-es helyzetű szén-dioxid addukt keletkezéséről számoltak be, felmerül a kérdés, hogy a körülmények megfelelő megválasztásával keletkezhetnek-e abnormális szén-dioxid adduktok.

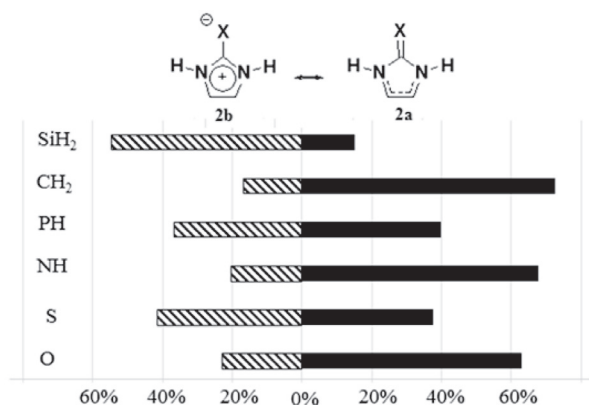
2. Alkalmazott módszerek

Miután napjainkban a számításhoz kémia és a kísérleti kémia egyenrangú, egymást kiegészítő tudományterületek, ezért minden esetben próbáltuk a kvantumkémiai számítások segítségével megjósolt eredményeket kísérletekkel is alátámasztani, illetve a kísérleti eredményeket számításokkal vizsgálni, a reakciómechanizmus, a reaktivitás jobb megértése céljából. A számítások és a kísérletek részletes leírása a doktori munkát képező közleményekben található.¹⁰⁻¹³

3. Eredmények

3.1. A dezoxi-Breslow-intermedierek és analóg vegyületeinek stabilitása és reaktivitása^{10,11}

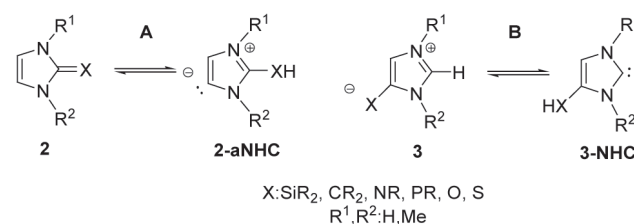
Annak érdekében, hogy az átpolarizálódás (umpolung) jelenségét a különböző heteroatomokat tartalmazó rendszerek esetén is tanulmányozzuk, helyettesített dezoxi-Breslow-intermedierek analóg vegyületek (**2** és **3**, 1. ábra) esetében megvizsgáltuk azok kötőszerszerkezetét azt megállapítandó, hogy a heteroatom és az imidazólium gyűrű közti kötést egyszeres (és ilid jellegű), vagy kettős kötésként írhatjuk le. Mindehhez elméleti kémiai számításokat végeztünk.



3. Ábra. **2a** és **2b** szerkezetek súlya százalékban az NRT analízis alapján (a kis súllyal szereplő nem-klasszikus szerkezetek miatt az ábrából nem adódik ki 100%).

Az NRT analízis (aminek segítségével egy adott vegyület rezonancia szerkezeteihez hozzárendelhetjük azok súlyát) alapján megállapítható (3. ábra), hogy az első sor elemeinek esetében a kettős kötést tartalmazó szerkezetek súlya nagyobb (**2a**), addig a kén és foszfor helyettesített származékok esetében az ilides szerkezetek (**2b**) súlya számottevően növekszik, a szilícium esetén pedig egyértelműen az ilides szerkezetek hozzájárulása a legnagyobb, ami tökéletes összhangban van azzal a korábbi megállapítással,¹⁵ hogy a szilícium vegyületeiben a legkevésbé hajlamos kettőskötést kialakítani. Hasonló trend figyelhető meg **3** analógok esetében is. Ez utóbbi vegyületek tulajdonságainak vizsgálatakor fontos kérdés a H-shift tautóméria vizsgálata. Megállapítottuk (4. ábra), hogy amíg az *A* egyensúly esetében a két izomer közt olyan nagy az energiakülönbség, hogy nem figyelhetünk meg H-shift tautomeriát, addig a *B* egyensúly esetében X=O és S helyettesítők esetében a **3-NHC** forma, X=CR₂ és SiR₂ esetében a **3** szerkezet rendelkezik nagyobb stabilitással. Az X=PR és az irodalomból ismert X=NR vegyületek

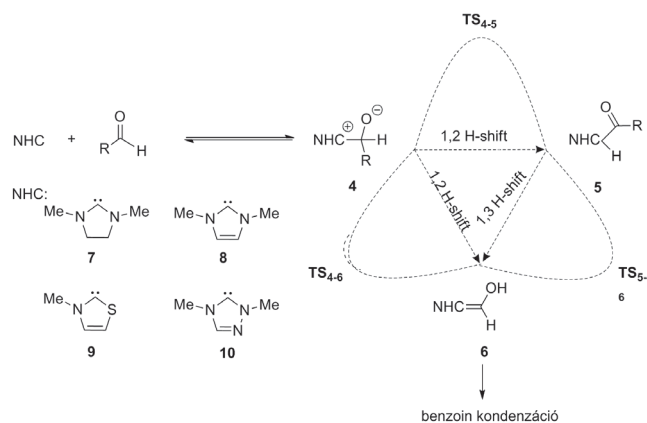
esetén a különbség kicsi (<4-5 kcal/mol B3LYP/6-311+G** számítási szinten), ami szubsztituensekkel finomhangolható, vagyis ezen vegyületek esetén a karbén forma jelenlétével is számolni kell.



4. Ábra. **2** és **3** lehetséges H-shift tautomerei (**2-aNHC** és **3-NHC**).

3.2. Lehetséges karbén-aldehid adduktok egymásba alakulásának lehetősége

Magáról a benzoin kondenzáció kulcsintermediereként számon tartott Breslow-intermedierről mindezidáig hiányosak az információk, noha néhány esetben megmutatták ezen intermedierek kialakulásának feltételeit.¹⁴ A benzoin kondenzáció első lépéseiben 3 különböző addukt keletkezhet, melyek egymáshoz viszonyított relatív stabilitását és egymásba alakulásuknak lehetőségét vizsgáltuk. Minden általunk vizsgált karbénre (5. ábra) az **5** forma bizonyult a legstabilabbnak (kivéve **7** karbén és formaldehid esetében, ahol **6** adódott stabilabbnak), azonban a fenti intermedierek egy protonátadással könnyen egymásba alakulhatnak, ezáltal egy dinamikus egyensúlyt kialakítva. A protonátmenet többféleképpen mehet végbe például monomolekuláris, bimolekuláris mechanizmussal, oldószer közvetítésével, melyek közül feltehetően a monomolekuláris mechanizmusnak lesz a legnagyobb a gátja, azonban protonszegény, erősen bázikus környezetben és kis koncentráció esetén ez a legvalószínűbb egymásba alakulási lehetőség (5. ábra: TS_{4,5}, TS_{4,6} és TS_{5,6}).



5. Ábra. Karbén-aldehid adduktok egymásba alakulásának lehetősége különböző NHC-k (7-10) és aldehidek (R=H, Me, Ph) esetén.

Amíg TS_{4,6} és TS_{5,6} esetében minden vizsgált karbénre magas gátakat kaptunk (67,3-70,8 és 34,7-42,3 kcal/mol B3LYP/6-311+G** számítási szinten) acetaldehid esetében, addig TS_{4,5}-ra valamelyest alacsonyabb gát (18,0-23,4 kcal/mol) adódott.

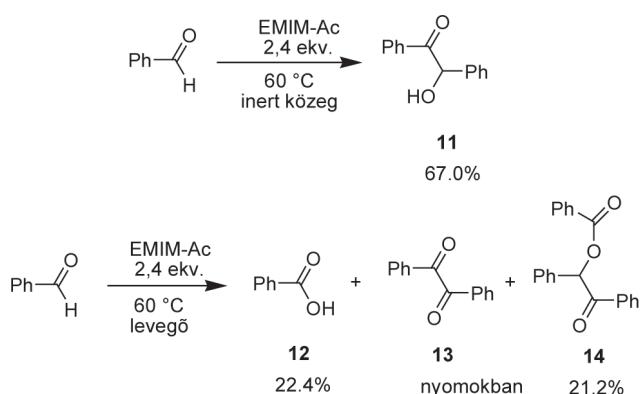
Miután a benzoin kondenzáció nehezen írható le máshogy, mint az inverz reaktivitással rendelkező Breslow-

intermedieren keresztül, így megállapítható, hogy híg oldatokban és protonban szegény közegben nem figyelhetünk meg organokatalitikus aktivitást, miután csupán **4** és **5** keletkezhet. Érdeemes megemlíteni, hogy 2015-ben gázfázisú mérésekkel igazolták¹⁶ az általunk korábban megjósolt eredményeket, miszerint monomolekulárisan gátolt a Breslow-intermedier kialakulása.^{12, 17}

3.3. Egy organokatalitikus ionos folyadék¹²

Az inverz polaritást hordozó Breslow-intermedier kialakulásának lehetőségét vizsgáltuk EMIM-Ac ionos folyadékban külön bázis hozzáadása nélkül. E kísérletekhez a karbénnek egyik legjellemzőbb katalitikus reakcióját a benzoin kondenzációt választottuk. Amíg szobahőfokon inert atmoszféra alatt nem tapasztaltunk reakciót benzaldehiddel, addig a reakcióelegyet 60 °C-ra melegítve, jó termeléssel (67%) kaptuk a kívánt **11** terméket (6. ábra).

A reakció ¹H-NMR spektroszkópia segítségével *in situ* is nyomon követtük és **4** O-protonált formájának jelenlétét észleltük már szobahőfokon is, összhangban más kutatócsoport eredményeivel.⁹ Ez alapján megállapítható, hogy már szobahőmérsékleten keletkeznek karbénnek, melyek benzaldehiddel reagálva **4**-et adnak, ami a reakcióelegyben megprotonálódik. Miután maga a benzoin kondenzáció csak magasabb hőmérsékleten figyelhető meg, így megállapítható, hogy a reakció sebességmeghatározó lépése feltehetően az O-protonált forma deprotonálódása, ami során a Breslow-intermedier alakul ki. Változtatva az aldehid - ionos folyadék arányt megfigyelhető az O-protonált forma feldúsulása. A mechanizmus megértése és pontosabb leírása a kutatócsoportunkban jelenleg is folyó intenzív kutatás részét képezi.



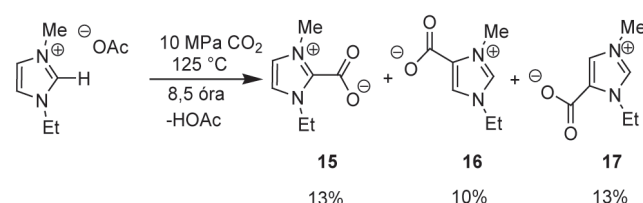
6. Ábra. EMIM-Ac organokatalitikus reakciói inert atmoszférában és levegőn.

A fentiekkel ellentétben, nem inert atmoszférában, levegőn megismételve a reakciót benzooesav (**12**, 6. ábra), benzil (**13**) és **14** keletkezését tapasztaltuk. Amíg **12** és **13** keletkezését oxidáció útján benzaldehiddel, illetve **11**-ből származtathatjuk, addig **14** egy hidroacilezési reakcióban keletkezik benzaldehid és **13** reakciójából. E reakciók mind NHC-katalizálta folyamatok, amik jól mutatják, hogy az EMIM-Ac-ban kialakuló karbén koncentráció megfelelően nagy számos organokatalitikus reakció megvalósulásához. Az oxidáló szer tekintetében kézenfekvő a levegő oxigénje, azonban az irodalomban ismertek NHC-katalizálta szén-dioxid redukciós folyamatok,¹⁸ így ezt a

lehetőséget is érdemes volt megvizsgálni. Noha szén-dioxid atmoszférában többször sikerült hasonló kitermeléssel kapni **12-14** termékeket, továbbá a reakció melléktermékeként keletkező szén-monoxidot sikerült IR-spektroszkópia segítségével kétséget kizáróan detektálnunk¹⁹ e reakciók során reprodukálhatósági problémák merültek fel.

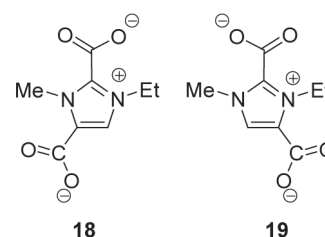
3.4. aNHC-szén-dioxid addukt keletkezése imidazólium-acetát ionos folyadékokban¹³

Amíg EMIM-Ac és szén-dioxid reakciója során légköri nyomáson még magas hőmérsékleten is csupán **15** keletkezéséről számoltak be, addig ezt a kísérletet 10 MPa nyomáson és 125 °C-on megismételve **15** mellett **16** és **17** keletkezését is tapasztaltuk (7. ábra). **16** és **17** jelenlétét a reakcióelegyben kétdimenziós NMR mérésekkel is alátámasztottuk.



7. Ábra. EMIM-Ac-ban keletkező **15-17** adduktok 10 MPa nyomáson és 125 °C-on 8,5 óra elteltével.

Kvantumkémiai számítások segítségével megállapítottuk, hogy **16** és **17** nem rendelkezik **15**-nél nagyobb termodinamikai stabilitással, EMIM-Ac-ban való keletkezésüknek és stabilizációjuknak magyarázata a bázikus acetát ion jelenléte, mely nagyobb kölcsönhatást alakít ki **16** és **17** vegyületekkel. A rendszer folyamatosan nagy bázikusságát a szuperkritikus szén-dioxid biztosítja, miután feldúsul benne a reakció melléktermékeként keletkező ecetsav, amit gázkromatográfiai méréseink is alátámasztottak.



8. Ábra. **18** és **19** anionos dikarboxilát származékok szerkezete, melyekből szén-dioxid vesztéssel és az azt követő protonálódással alakulhatnak ki **16** és **17** termékek.

Kvantumkémiai számításaink megmutatták, hogy többféle mechanizmus szerint is megvalósulhat **16** és **17** kialakulása (8. ábra: **18** és **19** dikarboxilátokon keresztül végbemenő, abnormális karbén kialakulásán keresztül vagy aromás nukleofil szubsztitúcióval), melyek közül a legvalószínűbb **18** és **19** dikarboxilátokon (8. ábra) keresztül végbemenő reakciómechanizmus.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük Dr. Hollóczki Oldamur, Dr. Nagy József, Prof. Rainer Streubel (Bonn) és csoportja, Dr. Székely Edit, Péter-

Szabó Barbara, Prof. Barbara Kirchner (Bonn) és csoportja hozzájárulását a közös munkáinkhoz. Köszönettel tartozunk a BASF-nek a kutatáshoz biztosított ionos folyadékokért, illetve a cégnél eltöltött 3 hónapos szakmai gyakorlatért.

Hivatkozások

- (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92. (b) Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767. (c) Canac, Y.; Soleilhavoup, M.; Conejero, S.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3857. (d) Bertrand, G. *React. Intermed. Chem.* **2004**, 329-373. (e) Arduengo III, A. J.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209. (f) Vignolle, J.; Cattoen, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. (g) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849. (h) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5304-5313. (i) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485-496. (j) Waters, J. B.; Goicoechea, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 80-94.
- Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399.
- Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488-3491.
- Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- Masuda, J. D.; Schoeller, W. W.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052-7055.
- (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. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556-557.
- R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719-3726.
- Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004.
- Rodriguez, H.; Gurau, G.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3222.
- Kelemen, Z.; Streubel, R.; Nyulászi, L. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41795-41802.
- Majhi, P. K.; Schnakenburg, G.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Gates, D.; Streubel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080-10083.
- Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5362-5364.
- Kelemen, Z.; Péter-Szabó, B.; Székely, E.; Hollóczki, O.; Firaha, D.; Kirchner, B.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13002-13008.
- (a) Mahatthananchai, J.; Bode J. W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 192-197. (b) Paul M.; Breugst M.; Neudörfl J.; Sunoj, R. B.; Berkessel A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5044
- Schleyer, P. v. R.; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105-2109.
- Tian, Y.; Lee, Y. K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6831-6838.
- Hollóczki, O.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6014-6022.
- (a) Nair, V.; Varghese, V.; Paul, R. R.; Jose, A.; Sinu, C. R.; Menon, R. S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2653. (b) Wang, X.; Lim, Y. N.; Lee, C.; Ji, M.; Kangb, E. J.; Jang, H. Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24922-24926. (c) Gu, L.; Zhang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914.
- Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Pasinszki, T.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *nem közölt eredmények*.

Adduct formation by carbenes: structure and preparation – molecular tuning

Carbenes are subvalent compounds with only 6 electron on the valence shell. Due to their specific structural properties and their wide applicability they were extensively investigated during the past decades.¹ The most applied structural motif of carbenes is the N-heterocyclic carbene (NHC) in Scheme 1) in particular imidazole-2-ylidene, which has a less stable isomer the imidazole-4-ylidene called abnormal NHC (aNHC) with attractive properties being explored only very recently.⁶

Imidazol-ylidenes form adducts with several molecules, changing often their original polarity and thus reactivity. Among these the adducts the so called Breslow-intermediate⁷ are of particular importance (Scheme 1). These compounds are formed from the reaction of the NHC with aldehydes and after isomerisation they facilitate C-C bond formation reactions, such as the benzoin condensation. Although Breslow-analogues containing heteroelements (**2** and **3** X=CH₂, SiH₂, NH, PH, O, S in Scheme 1) are also known, they were not investigated in detail, furthermore no structural studies on the analogous aNHC adducts were carried out.

The Breslow intermediate (**1** in Scheme 1) should form in the reaction of an aldehyde and a carbene precursor, which is an azolium salt in the presence of added base, which facilitates the formation of the NHC by deprotonation. In this respect it was of high interest, whether imidazolium acetate, featuring the basic acetate ion has a sufficient NHC concentration to provide the Breslow-intermediate, allowing then the benzoin condensation. The possibility to use imidazolium-acetate as an NHC precursor came from a recent result from the research group: the NHC having

been detected from the vapour of imidazolium-acetate,¹⁶ albeit no direct evidence was found for the presence of the carbene in the liquid phase. A further topic of our studies – is tightly connected to the above discussed field – the investigation of the reaction in which imidazolium acetate ionic liquids act as alternative NHC-source. Although our research group could detect the presence of NHC in the vapour of imidazolium acetate unambiguously, there is no spectroscopical evidence for the formation of NHC in liquid phase. Thus the question arises whether the concentration of NHC could be enough high to observe organocatalytic activity, furthermore formation of other NHC adducts are possible, especially the carbon dioxide adducts due its role in the environment.

During my PhD work we have used computational chemistry in a parallel fashion with the synthetic work to understand the observations and also to predict the behaviour and reactivity of the investigated systems.

First the bonding situation of the different deoxy-Breslow-intermediate analogues (**2** in Scheme 1) and their abnormal form (**3** in Scheme 1) was investigated to establish the bonding character between the imidazole unit and heteroatom.^{10,11} While the first row elements exhibit larger double bond character (**2a**) according the NRT analysis, the ylidic character increases significantly in case of S and P and in case of Si the ylidic character (as expected) is overwhelmingly large due to the reduced isovalent hybridization. Analogues of **3** exhibit similar trends.

During the investigation of possible H-shift tautomeric equilibrium (Scheme 4) it was established that in case of equilibrium A the energy difference between the two H-shifted form too high to observe tautomeric equilibrium (the **2-aNHC** form is always less

stable). Despite in case of equilibrium B **3**-NHC form is more stable than the zwitterionic **3** in the case of Si and C, for heteroatoms O and S reversed. For the N (in agreement with the earlier reports) and P analogues, the energy difference is small (<4-5 kcal/mol at B3LYP/6-311+G** level of theory) between the two H-shifted forms giving rise to a possible tautomeric equilibrium, which could be fine-tuned by substituents.

During the investigation of the different NHC aldehyde adducts it was revealed that the most stable isomeric form of the NHC-aldehyde adduct was **5** (Scheme 5) for all of the investigated NHC (**7-10**) (except in the case of **7** and formaldehyde where **4** was the most stable one). While the interconversion via a protonation-deprotonation sequence via a solvent assisted mechanism is possible the monomolecular mechanism has a large barrier, ($TS_{4,5}$, $TS_{4,6}$ and $TS_{5,6}$ in Scheme 5). While in case of acetaldehyde $TS_{4,6}$ and $TS_{5,6}$ are quite high (67.3-70.8 and 34.7-42.3 kcal/mol at B3LYP/6-311+G** level of theory) for all of the investigated NHCs, $TS_{4,5}$ exhibit somewhat lower barrier (18.0-23.4 kcal/mol). Since without the inversely polarized Breslow-intermediate the mechanism of the benzoin condensation is hard to describe, it could be established that no organocatalytic activity could be observed in proton arm condition (e.g. in the gas phase), and only **4** and **5** but not the Breslow-intermediate (**6**) is formed.

During the investigation of the organocatalytic activity of the EMIM-Ac ionic liquids one of the most investigated catalytic

reaction of carbenes, the benzoin condensation was chosen.¹² While at room temperature no reaction was observed, after heating the reaction mixture at 60 °C benzoin (**11**) was formed with good yield (Scheme 6). When the reaction was carried out under air other oxidized products were isolated such as benzoic acid (**12** in Scheme 6), benzil (**13**) and an ester (**14**). While the formation of **12** and **13** could be described with an oxidation step from benzaldehyde and **13**, **14** could be formed during a hydroacylation step in the reaction of benzaldehyde and **13**. Since all of these reaction were catalyzed by NHC-s, it could be established that the NHC concentration in the EMIM-Ac is high to act as organocatalyst.

While in the reaction of EMIM-Ac and carbon dioxide under atmospheric pressure only the formation of **15** was reported earlier, when we carried out this experiment at 10 MPa and 125 °C not only **15**, but also **16** and **17** were formed (Scheme 7).¹³ Quantum chemical calculations revealed that **16** and **17** has no higher stability than **15**, the explanation of the formation and stabilization of these adducts could only be given considering the presence of the basic acetate anion. The high basicity of the system was ensured by the supercritical carbon dioxide, which extracts the acetic acid according to our gas chromatographic measurements. Several possible reaction mechanism was suggested according to our quantum chemical calculations. It is likely that our observation on the slow conversion of the initially formed **15** to **16** and **17** (at 125 °C and 10 MPa carbon dioxide pressure) proceeds via a dicarboxylate (**18** and **19** in Scheme 8), which is certainly further favored by the large carbon dioxide concentration.