Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata számításos módszerekkel

MTA Doktori értekezés tézisei

Kégl Tamás

Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport



Pécs, 2019

dc_1579_18

1. Bevezetés

Az átmenetifémekre alapuló homogén katalízis hihetetlen fejlődésen ment keresztül az elmúlt néhány évtized során. Az Otto Roelen által leírt oxo-szintézis (hidroformilezés) volt az első ipari jelentőséggel bíró homogénkatalitikus reakció, ^[1] de az alkének polimerizációjára alkalmazott Ziegler-Natta katalízis, ^[2,3] az ecetsav előállításra alkalmas Monsanto/Cativa eljárás, ^[4,5] továbbá az olefinek és diének katalitikus reakciója hidrogén-cianiddal^[6,7] is a nagy jelentőségű ipari alkalmazások közé sorolhatók.^[8–12]

A hidroformilezésnek a nagy volumenű eljárások mellett finomkémiai alkalmazásai is ismeretesek.^[13] A palládiumkatalizált karbonilatív kapcsolási reakciók, köztük a farmakológiai fontosságú amidok szintézisét lehetővé tevő aminokarbonilezés, szintén nagy szintetikus potenciállal rendelkeznek. A diazokarbonilezési reakció potenciális jelentősége elsősorban abban rejlik, hogy alkalmas β -laktámok előállítására, ráadásul egyreakcióedényes eljárással, dominó reakcióban. A nagy szelektivitású reakciók kitüntetett jelentőségűek, mert a céltermékek enantiomerikusan tiszta, és/vagy szerkezeti izomerektől mentes formában történő előállítása ma is a szintetikus kémiával foglalkozó kutatók legnagyobb kihívásai közé sorolhatók.

Az elméleti kémia alapjai már a múlt század első felében lefektetésre kerültek. Az akkori számítástechnikai eszközökkel azonban a szélesebb körű gyakorlati alkalmazhatóság még évtizedekig nem volt lehetséges. Ennek ellenére találhatunk olyan problémákat, melyek tisztázása az elméleti kémia segítségével valósult meg. Egy ilyen, némileg önkényesen kiragadott példa a d orbitálok szerepe a fém-foszfin komplexek viszontkoordinációjában. A '80-as évekig viszonylag elterjedt volt az az elképzelés, miszerint a foszfor d pályái át tudnak fedni az átmenetifém d pályáival, különösen, ha a foszfin elektronszívó szubsztituenseket tartalmaz.^[14] Mai szemmel nézve igen alacsony szintű számításokkal is sikerült igazolni azonban, hogy a foszfinok átmenetifémekkel történő kölcsönhatásában a foszfor 3d orbitáljai nem vesznek részt.^[15,16]

A számításos kémia az elméleti kémia egy gyorsan fejlődő alterülete, melynek az alapvető célja kémiai problémák megoldása.^[17] Az egyik leggyakoribb ilyen probléma annak tudható be, hogy számos kémiai reakció pontos működése nem érthető meg kizárólag kísérleti és műszeres technikák alkalmazásával. A pontos reakciómechanizmushoz gyakran csak közvetett bizonyítékok állnak rendelkezésünkre; a reakcióképes intermedierek és átmeneti állapotok szerkezete és energiája kísérleti módszerekkel nem, vagy csak nagyon korlátozott mértékben ismerhető meg. Napjainkban a számításos kémia a szoftverek és elsősorban a hardverek fejlődésének köszönhetően olyan fejlettségi szintre jutott el, mely már lehetővé teszi a reakciók mechanizmusának valósághű vizsgálatát olyan nagyméretű molekulák esetében is, melyek kvantumkémiai eszközökkel történő tanulmányozása még akár 10 évvel ezelőtt is komoly korlátokba ütközött.

2. Célkitűzés

Munkám távlati célja – elsősorban számításos alapokra építve – olyan katalizátorrendszerek tervezése, melyek a célzott termékek szelektív előállítására képesek minél nagyobb aktivitással, azaz kisebb energiafelhasználással. Ehhez elsősorban a számításos kémia segítségét vesszük igénybe, hogy alaposabb megértést nyerjünk azokhoz a folyamatokhoz, melyek felelősek a katalitikus aktivitás, valamint a kemo-, regio- és enantioszelektivitás növekedésért. A szisztematikus katalizátortervezés során olyan ismeretanyag létrehozása a cél, mely például az elméleti alapokon nyugvó szerkezet–aktivitás, valamint szerkezet–szelektivitás összefüggések alaposabb megismerésével elvezethet az értékes termékek (például optikailag tiszta farmakológiai alapanyagok, vagy esetleg az illatszeriparban használt összetevők) minél kevesebb melléktermék képződésével járó célzott előállításához.

$$PhCH = CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{kat.} PhCH_2CH_2CHO + H_3C \bigvee_{Ph}^{H} CHO + Ph \bigvee_{CH_3}^{H} CHO \xrightarrow{Kat.} CHO CH_3$$
(S) (R)

1. ábra. Sztirol aszimmetrikus hidroformilezése.

Az irodalomból, valamint saját kutatásainkból ismert, hogy az átmenetifém komplexek szelektivitását a ligandumok alapvetően befolyásolják. Néhány szelektív homogénkatalitikus reakció mechanizmusának még a finom részletei is jól ismertek. Bár a hidroformilezés elemi lépéseit többen tanulmányozták már, a regio- és sztereoszelektivitást meghatározó lépés vizsgálata kevésbé kutatott terület. Ezért célul tűztem ki, hogy a platinakatalizált hidroformilezés esetében a kulcsfontosságú közti termékek és átmeneti állapotok szerkezetének és szabadentalpiájának meghatározásával felvázoljam annak mechanizmusát, és az aszimmetrikus (1. ábra) reakcióra meghatározzam a számított enantioszelektivitást. Az aminokarbonilezési reakció mechanizmusát illetően csupán feltételezések találhatók az irodalomban. Célként itt a Pd(0)/trifenilfoszfin/szén-monoxid rend-szerek vizsgálatát tűztem ki, beleértve azok jódaromásokkal való reakcióját is, kiegészítve a szubsztituenshatás vizsgálatával.



2. ábra. Az etil-diazoacetát etanol vagy aldimin jelenlétében megvalósított kobalt-katalizált karbonilezésének egyszerűsített mechanizmusa.

A diazokarbonilezés (2. ábra) mechanizmusával kapcsolatban nem álltak rendelkezésünkre előzetes ismeretek. Számításos és kísérleti módszerekkel arra kerestük a választ, hogy mi a reakció sebességmeghatározó lépése, mik az elemi lépések és miként változik a mechanizmus különböző fémek alkalmazásával. Az értekezés alapjául szolgáló munka célja mindvégig az volt, hogy az általunk célkeresztbe vett katalitikus karbonilezési reakciók alapvető működését illetően minél kevesebb fehér folt maradjon.

Szintén a kitűzött célok között szerepelt olyan ligandumok és fémkomplexeik elektronszerkezetének vizsgálata, melyek noha régóta ismertek, a pontos kötés-viszonyok feltérképezése mostanáig váratott magára. Így vizsgálataim tárgyát képezték d^{10} átmenetifémek komplexei kumulált kettős kötést tartalmazó ligandumokkal, illetve a platina-triklorosztannát komplexek.

A bevezetőben szereplő hivatkozások

 Roelen, O. (to Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H.). German Patent DE 849548, 1938/1952; U.S. Patent 2327066, 1943.

- Hoff, R.; Mathers, R. T. Handbook of transition metal polymerization catalysts; John Wiley & Sons, 2010.
- [3] Natta, G.; Danusso, F. Stereoregular polymers and stereospecific polymerizations: the contributions of Giulio Natta and his school to polymer chemistry; Elsevier, 2013.
- [4] Le Berre, C.; Serp, P.; Kalck, P.; Torrence, G. P. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; American Cancer Society, 2014; pp 1–34.
- [5] Sunley, G. J.; Watson, D. J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: the CativaTM process for the manufacture of acetic acid. *Catal. Today* **2000**, *58*, 293–307.
- [6] Tolman, C. Steric and electronic effects in olefin hydrocyanation at Du Pont: A scientific and industrial success story. J. Chem. Educ. 1986, 63, 199.
- [7] Keim, W.; Behr, A.; Lühr, H.-O.; Weisser, J. Catalytic hydrocyanation of dienes and trienes. J. Catal. 1982, 78, 209–216.
- [8] Parshall, G. W. Industrial applications of homogeneous catalysis. A review. J. Mol. Catal. 1978, 4, 243–270.
- [9] Falbe, J.; Bahrmann, H. Homogeneous catalysis-industrial applications. J. Chem. Educ. 1984, 61, 961.
- [10] Mortreux, A.; Petit, F. Industrial applications of homogeneous catalysis; 2012; Vol. 10.
- [11] Cornils, B.; Herrmann, W. A. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. J. Catal. 2003, 216, 23–31.
- [12] Hagen, J. Industrial catalysis: a practical approach; John Wiley & Sons, 2015.
- [13] Gusevskaya, E. V.; Jiménez-Pinto, J.; Börner, A. Hydroformylation in the Realm of Scents. ChemCatChem 2014, 6, 382–411.
- [14] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R. Principles of structures and reactivity in Inorganic Chemistry; Harper & Row (New York: Wiley), 1983; pp 832–833.
- [15] Whangbo, M. H.; Stewart, K. R. The role of d orbitals on phosphorus in the bonding of trimethylphosphine and tris(trifluoromethyl)phosphine. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1720– 1721.
- [16] Marynick, D. S. π-Accepting abilities of phosphines in transition-metal complexes. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4064–4065.
- [17] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed.; John Wiley & Sons, 2017.

3. Tézispontok

1. A kobalt-katalizált diazokarbonilezés közti termékeit, az egy, illetve két hídhelyzetű karbén ligandumot tartalmazó komplexet előállítottuk, valamint spektroszkópiai módszerekkel (IR és ¹³C NMR) karakterizáltuk.^[S1] A különböző hőmérsékleten kapott ¹³C NMR spektrumok mindkét komplexnél fluxionális viselkedésre utaltak. A fluxionalitás mechanizmusát vizsgálva megállapítottuk, hogy mind a dikobalt-oktakarbonilnál, mind az egyés kéthidas karbén komplexeknél a terminális karbonil ligandumok relatív pozíciójának megváltozása háromláb-rotációval történik. Az egyhidas karbén és a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ esetében a hídhelyzetű és a terminális CO ligandumok is helyet tudnak cserélni a háromláb-rotációnál gyorsabb intramolekuláris reakcióban.^[S2] Dikobalt-oktakarbonilra az általunk számolt CO disszociációs szabadentalpia megfelelő egyezést adott az irodalomból ismert kísérleti értékkel.^[S3] Ehhez viszonyítva a karbonil ligandum kilépése az egyhidas karbén komplexnél könnyebben, míg a kéthidas esetében nehezebben megy végbe, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal.

- 2. Trimetilszilil-diazometánból $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jelenlétében igen enyhe reakciókörülmények mellett (10 °C, atmoszferikus CO nyomás) trimetilszilil-ketént állítottunk elő. A reakció sebessége elsőrendű a trimetilszilil-diazometánra és a dikobalt-oktakarbonilra, ugyanakkor negatív elsőrendű a szén-monoxidra.^[S4]
- 3. Megállapítottam, hogy az etil-diazoacetát karbonilezésének aktív katalizátora a dikobalt-oktakarbonilból egy CO disszociációjával energiagát nélkül keletkező $\text{Co}_2(\text{CO})_7$. Ezen koordinatíve telítetlen komplex gyors reakcióban aktiválja az etil-diazoacetátot, majd a dinitrogén-kihasadást követően keletkező terminális karbenoid egy igen gyors és exoterm lépésben alakul át hidas karbén komplexszé.^[S3] Az egy karbén hidat tartalmazó $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ komplex karbonil szénatomja egy szintén gyors lépésben összekapcsolódik egy terminális karbonil ligandummal, majd az így létrejövő koordinatíve telítetlen ketén komplex egy lassú lépésben szénmonoxidot vesz fel a külső gáztérből. A telített $\mu^2 \eta^2$ komplexből ezután az etoxikarbonil-ketén gyors átrendeződéseket követően disszociál a kobaltról, a folyamat végén újra $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ komplexet eredményezve.^[S5]
- 4. Előállítottuk és spektroszkópiai úton jellemeztük a $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$, valamint a karbén hidas $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ komplexeket. Megállapítottuk, hogy a karbonil-komplexekhez hasonlóan fluxionális viselkedést mutatnak, azonban az izomerizációs lépések még nagyobb sebességgel mehetnek végbe. A CO csere mechanizmusa egy átrendeződést követő CO disszociációval, majd szén-monoxid koordinációval játszódik le.^[S6]
- 5. Megállapítottam, hogy az egy hídhelyzetű karbén ligandumot tartalmazó komplexek trifenilfoszfin analógjai szintén fluxionálisak, ami megmagyarázza a $^{13}\mathrm{CO}$ egyidejű beépülését mind a terminális, mind a hídhelyzetű

pozícióba. A $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$ komplex esetében könnyebben megy végbe a trifenilfoszfin, mint a karbonil ligandum disszociációja.^[S7] A dikobalt-oktakarbonil viszont PPh₃ jelenlétében, CO kilépéssel át tud alakulni $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ionpárrá, mely spektroszkópiailag ugyan nyomon követhető, a katalitikus hatás viszont az analóg gyökpárhoz rendelhető hozzá. Noha a katalitikus ciklusban mind a $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, mind a $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$ hasonló aktivitást mutat, az anionos $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ gyakorlatilag nem jöhet létre a tetrakarbonil kobaltát ion inertsége miatt. A tetrakarbonil kobalt gyök viszont igen gyorsan cserélhet CO-t mind disszociatív úton, mind S_{N}^2 mechanizmuson keresztül.^[S8]

- 6. Az etil-diazoacetát dikobalt-oktakarbonil által katalizált karbonilezését dominó reakcióként végrehajtva, iminek jelenlétében β -laktámokat kaptunk. A formálisan [2+2] cikloaddícióban az első lépésben keletkező két, formálisan ikerionos intermedier egy-egy konrotációs gyűrűzáródáson keresztül eredményezi a megfelelő β -laktám diasztereomereket. A diasztereoszelektivitást tehát kinetikai kontroll irányítja, a koncertikus reakció nem kedvezményezett a kétlépéseshez képest.^[S9] Ferrocénvázas imineket alkalmazva a keletkező β -laktámok nem maradnak stabilisak; gyűrűfelnyílással 2-(1ferrocenil-metilidén)-malonsav származékokat kapunk.^[S10] A protonkatalizált gyűrűfelnyílás a számítások szerint igen gyorsan megy végbe, majd a termodinamikailag stabilisabb protonált amidból keletkezik protonvesztéssel az *E*-izomer.^[S11]
- 7. A Ni(CO)₄ által katalizált diazokarbonilezés mechanizmusát a kobalt-tartalmú rendszerekével összehasonlítva azt állapítottuk meg, hogy az egymagvú kobalt-karbonilok esetében tapasztaltakhoz hasonlóan a sebességmeghatározó dinitrogén-kihasadást az intramolekuláris karbonil-karbén összekapcsolódás követi, majd a külső gáztérből érkező CO koordinációját követően bekövetkezik a ketén disszociációja. Monofoszfin esetében csökken a sebességmeghatározó lépéshez rendelhető aktiválási szabadentalpia, azonban bázikus kelátképző foszfinok jelenlétében jóval kisebb reakciósebesség várható.^[S12]
- 8. Trimetilszilil-diazometán a ·Cr(CO)₃(C₅R₅) (R=H, CH₃) gyökös komplexek jelenlétében koordinált trimetilszilil-keténné alakul át. Számításaink igazolták, hogy a diazoalkán koordinációja η^1 -N módon megy végbe. A szén-monoxiddal történő reakció vagy a terminális szénatomon játszódik

le egy koncertikus lépésben, vagy pedig egy kétmagvú dimer intermedieren keresztül, melyben két $\cdot Cr(CO)_2(C_5R_5)$ egységet egy diazoalkán köt össze, majd a C-N kötés elhasadásával létrejön egy ketén és egy dinitrogén komplex. A koordinált ketén tautomerek közül a η^2 -(O,C) komplex a stabilisabb.^[S13] Katalizátor távollétében, a diazometán és szén-monoxid reakciójában szintén a koncertikus mechanizmus dominál, a hőmérséklet emelésével azonban versenyképessé válik a disszociatív mechanizmus is.

- 9. A szén-dioxid koordinációját a Ni(PH₃)₂(η^2 -CO₂) modellvegyületen tanulmányozva megállapítottuk, hogy az alapvetően π -donor– π -akceptor típusú koordinációt kiegészíti még egy jóval gyengébb σ -donor koordináció, a viszontkoordináció kisebb részben viszont az egyik foszfin ligandum és közvetlenül a CO₂ szénatomja között megy végbe. A nikkel és a koordinálódó oxigén közelében a nagy kinetikus energiasűrűség meggátolja a kötésútvonal kialakulását.^[S14]
- 10. Vizsgálatainkat kiterjesztve a szén-dioxid, szén-diszulfid és karbonil-szulfid ligandumokat tartalmazó Ni(0)-n kívül Pd(0)-ra és Pt(0)-ra is, megállapítottuk, hogy a fém és ligandum közti kölcsönhatást a viszontkoordináció dominálja. A karbonil-szulfid ligandum esetében a η^2 -(S,C) koordináció jóval stabilisabb komplexet eredményez a η^2 -(O,C) koordinációhoz képest.^[S15] Ketén, allén és diazometán elektronszerkezetét, valamint Ni(PH₃)₂(L) modellvegyülethez való koordinációját vizsgálva megállapítottam, hogy az allén kivételével a β -helyzetű atomok medencéi között viszonylag jelentős kicserélődés figyelhető meg. A ketén esetében a η^2 -(C,C) koordináció a η^2 -(O,C)-koordinációhoz képest stabilisabb komplexet eredményez, melynek okaként az oxigén környezetében fellépő jelentős kinetikus energiasűrűség tehető felelőssé. A Ni(0)-diazometán komplexeket összehasonlítva megállapítható, hogy a preferált koordináció a η^2 -(N,N); a η^1 -N addukt kevésbé stabilis a gyengébb viszontkoordináció miatt.
- 11. A platinakatalizált hidroformilezés teljes katalitikus ciklusát megvizsgáltuk mind monofoszfin, mind királis difoszfin alkalmazásával. Mindkét esetben sebességmeghatározó lépésnek az olefin beékelődését találtuk. Propén Ptmonofoszfin rendszer által katalizált hidroformilezése során, a lehetséges reakciócsatornák sebességi állandói alapján, oldószerhatás figyelembevételével számolt lineáris regioszelektivitás (83%) igen jó egyezést mutatott a kísérleti értékkel (85%). Az olefin inzerció reakciókoordinátájának vizsgála-

tával megállapítottuk, hogy a monofoszfin ligandumok az átmeneti állapot környékén elektronsűrűséget vesznek át a többi ligandumtól, így stabilizálván az átmeneti állapotot.^[S16] A merevebb szerkezetű kelátképző foszfin esetében ez a stabilizáló hatás jóval kisebb mértékű. Az elágazó regioszelektivitásra elfogadható egyezést kaptunk a katalitikus értékkel, azonban az (R)-2-fenilpropanalra vonatkozó 47%-os enantioszelektivitás igen jól reprodukálta a katalitikus kísérletek során kapott adatot (45%).^[S17] Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az aszimmetrikus indukcióért a királis difoszfin váz felelős.

- 12. A mechanizmus feltérképezését megcélzó számításaink mind a monofoszfin,^[S16] mind a királis difoszfin^[S17] tartalmú rendszerekre azt igazolták, hogy az SnCl₃⁻ ligandumnak a reakció összes elemi lépése során kulcsszerepe van, elsősorban a hozzá képest *transz* pozíciójú ligandumok aktiválásával. Megállapítást nyert, hogy az SnCl₃⁻ ligandum a ciano ligandumhoz képest valamivel gyengébb *transz* hatással rendelkezik, melynek erőssége a jelenlevő foszfin ligandumoktól is függ. A *transz* hatásért elsősorban az $n \to \sigma_{Pt-H}^*$ donor-akceptor kölcsönhatás felelős. A vizsgált ligandumok *transz* hatására az alábbi sorrendet állítottuk fel: H⁻ > CN⁻ > SnCl₃⁻ > PMe₃ > PPh₃ > PH₃ > PF₃.^[S18]
- 13. A Pt-Sn kötés jellegéről elmondható, hogy elsősorban "zárthéjú" donorakceptor kölcsönhatásról és nem "klasszikus" kovalens kötésről van szó. A korábbi feltételezésekkel ellentétben az ón 5*d* orbitáljai semmilyen szerepet nem játszanak a viszontkoordinációban, mivel azt szinte teljes mértékben a platina *d* pályáiról induló $n_{\rm Pt} \rightarrow \sigma_{\rm Sn-Cl}^*$ kölcsönhatás irányítja. A szakirodalomban korábban szereplő állításokkal ellentétben a triklorosztannát ligandum erős σ -donor és gyenge π -akceptor karakterű. A ciano ligandum σ -donor ereje a triklorosztannát liganduméhoz hasonló, azonban a viszontkoordináció az előbbiben erősebb az átmenetifém *d* pályáival jóval erősebb donor-akceptor kölcsönhatást kialakítani képes $\pi^*_{\rm C=N}$ orbitálok miatt.^[S18]
- 14. Katalitikus kísérletek segítségével megállapítottuk, hogy a Pt/Sn/(2S,4S)-BDPP aszimmetrikus hidroformilező rendszer esetében tapasztalt abszolút konfiguráció változásának hőmérséklete függ a 4-szubsztituált sztirol szubsztituensének Hammett konstans (σ_p) értékétől. DFT számítások igazolták, hogy a 4-szubsztituens σ_p értéke lineáris korrelációt mutat mind a platina központi atom, mind a Pt koordinációs övezetében található összes

atom elektronsűrűségével. A platinán számolt elektrosztatikus potenciál értéke szintén jól korrelált a koordinálódó olefin kötési energiájával. [^{S19]} Ezen munka során rájöttünk, hogy az acetoxi szubsztituensre megadott irodalmi *para*-Hammett konstans hibás; ennek korrekciójára egy, kvantumkémiai paramétereket és explicit-implicit szolvatációt alkalmazó modellt dolgoztunk ki, és a σ_p konstansra új értéket (-0.02 ± 0.05) állapítottunk meg. [S20]

- 15. Számításos úton feltérképeztük a trifenilfoszfint és/vagy karbonil ligandumot tartalmazó Pd(0)-komplexek közötti ligandumcserék egyensúlyát. A $Pd(PPh_3)_4$ komplexből kiindulva a ligandumok disszociációja és cseréje rendkívül gyorsan végbemehet számos, nagyon hasonló termodinamikai stabilitással bíró intermedier komplexet eredményezve. A koordinatíve telített, valamint a 16e, 14e és 12e telítetlen komplexek közös jellemzője, hogy valamennyinél az egy PPh₃ ligandumot tartalmazó vegyület a legstabilisabb.^[S21] Nem elhanyagolható az oldószerhatás sem: az előrejelzett stabilitási sorrend változik attól függően, hogy toluolban, vagy DMF-ben játszódik le a reakció.
- 16. Megállapítottuk, hogy a jódbenzol oxidatív addíciója több trifenilfoszfin és/vagy karbonil ligandumot tartalmazó Pd(0) komplexen is végbemehet. Kinetikailag a $Pd(PPh_3)(CO)$ komplexen keresztül lejátszódó reakció útvonal a legvalószínűbb, azonban alacsony CO nyomás esetében a $[Pd(PPh_3)_2]$ komplex szerepe is felértékelődhet. Noha kisebb sebességgel, a reakció lejátszódhat foszfinmentes környezetben is, a $Pd(CO)_2$ komplexen keresztül.^[S21]
- 17. Katalitikus kísérletekkel megállapítottuk, hogy a 4-helyzetben helyettesített jódbenzol aminokarbonilezésének sebessége elektronküldő szubsztituensek esetében kisebb, a pozitív Hammett konstanssal (σ_p) jellemezhető szubsztituensek esetében nagyobb.^[S22] A számítások rámutattak arra, hogy a *para*-szubsztituens hatása lineárisan érvényesül a központi fématomon, és az annak koordinációs övezetében levő összes atomon. Ugyanakkor, a kísérleti tapasztalatokhoz hasonlóan a számítások csak a reakciósebesség növekedését erősítik meg a növekvő Hammett konstans függvényében, lineáris korreláció csak a kevésbé kedvezményezett Pd(PPh₃)₂(CO) katalizátor esetében áll fenn.^[S21]
- 18. Számítássorozattal sikerült igazolni, hogy a PBPPBE funkcionál viszonylag kisebb báziskészlettel kombinálva (6-31G(d,p) és csak a nikkel atomon tripla- ζ ECP bázis) megbízhatóan képes reprodukálni a [Ni(CO)₃L]

komplex $\nu(CO)$ kísérleti értékeit. Szulfonált foszfinok esetében jó egyezést kaptunk mind a Tolman-féle kúpszögekkel, mind a Tolman-féle elektronikus paraméterekkel (TEP).^[S23] Az elektronikus paraméterek és a különféle elektronszerkezeti módszerekkel kapott mérőszámok között változó méretű összefüggés mutatható ki. Legjobb korrelációt a Bader-féle delokalizációs indexszel és σ -donor kölcsönhatáshoz rendelhető kölcsönhatási energiával kaptunk, melyet az EDA-NOCV energiadekompozíciós módszerrel számítottunk.^[S24] Elfogadható lineáris korrelációt számoltunk a TEP és a V(C,O) ELF medencék populációi között.^[S25]

- 19. A nagy kelátszögű foszfinok (mint például a xantphos) elektronikus hatását a síknégyzetes HCo(CO)PP rendszeren vizsgáltuk, a két monofoszfin által meghatározott kelátszög változtatásával.^[S26] Megállapítást nyert, hogy a kelátszög növelése növeli a H-Co kötés, de csökkenti a karbonil C-O kötés erősségét. Izonitrilek beékelődésével járó kapcsolási reakcióban a katalitikus aktivitás erősen függött az alkalmazott foszfin szerkezetétől. DFT számítások alapján megállapítottuk, hogy a merev szerkezetű ligandumoktól várható aktívabb katalizátor, melyek egyúttal nagyobb parciális töltést eredményeznek a palládium központi atomon.^[S27]
- 20. Megállapítottuk, hogy a $Pd^{(0)}L_2(CO)$ és $HRh^{(I)}L_2(CO)$ komplexek jó lineáris korrelációt adnak a kísérleti Tolman-féle elektronikus paraméterekkel, ugyanakkor szerkezeti sajátságuknál fogva alkalmasak kelátképző ligandumok elektronikus sajátságainak becslésére is. A különféle foszfinok Rh-komplexekben tapasztalt *transz*-hatása nem mutatott jelentős eltérést, ugyanakkor a H-Rh-P kötésszög csökkenése a *transz*-hatás csökkenését okozza.^[S25]

Saját közlemények

- [S1] Fördős, E.; Ungvári, N.; Kégl, T.; Ungváry, F. Reactions of ¹³CO with Ethoxycarbonylcarbene-Bridged Dicobalt Carbonyl Complexes: [μ₂-Ethoxycarbonyl (methylene)-μ₂-(carbonyl) bis (tricarbonylcobalt)(Co-Co)] and [Di-μ₂-ethoxycarbonyl (methylene) bis (tricarbonylcobalt)(Co-Co)]. Eur. J. Inorg. Chem **2006**, 1875–1880.
- [S2] Kégl, T.; Ungváry, F. Internal carbon monoxide exchange and CO dissociation in cobalt carbonyl carbone complexes. A density functional study. J. Organomet. Chem. 2007, 692, 1825–1833.
- [S3] Kégl, T.; Ungváry, F. The cobalt-catalyzed ketene formation from diazoalkanes. Lett. Org. Chem. 2010, 7, 634–644.

- [S4] Ungvári, N.; Kégl, T.; Ungváry, F. Octacarbonyl dicobalt-catalyzed selective carbonylation of (trimethylsilyl)diazomethane to obtain (trimethylsilyl)ketene. J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 219, 7–11.
- [S5] Ungvári, N.; Fördős, E.; Kégl, T.; Ungváry, F. Mechanism of the cobalt-catalyzed carbonylation of ethyl diazoacetate. *Inorg. Chim. Acta* 2010, 363, 2016–2028.
- [S6] Fördős, E.; Ungvári, N.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Szalontai, G.; Ungváry, F. Structure of Co₂(CO)₆(dppm) and Co₂(CO)₅(CHCO₂Et)(dppm) (dppm=Ph₂PCH₂PPh₂) and exchange reaction with ¹³CO: An experimental and computational study. *Inorg. Chim. Acta* 2008, *361*, 1832–1842.
- [S7] Ungvári, N.; Fördős, E.; Kégl, T.; Ungváry, F. Reactions of triphenylphosphanesubstituted ethoxycarbonylcarbene-bridged dicobalt carbonyl complexes with carbon monoxide or ¹³CO: An experimental and theoretical study. *Inorg. Chim. Acta* 2009, 362, 1333–1342.
- [S8] Ungvári, N.; Fördős, E.; Balogh, J.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Ungváry, F. Triphenylphosphane-modified cobalt catalysts for the selective carbonylation of ethyl diazoacetate. Organometallics 2010, 29, 3837–3851.
- [S9] Fördős, E.; Tuba, R.; Párkányi, L.; Kégl, T.; Ungváry, F. Application of the Octacarbonyldicobalt-Catalyzed Carbonylation of Ethyl Diazoacetate for the One-Pot Synthesis of N-tert-Butyl-trans-α-ethoxycarbonyl-β-phenyl-β-lactam. Eur. J. Org. Chem. 2009, 2009, 1994–2002.
- [S10] Balogh, J.; Kégl, T.; Ungváry, F.; Skoda-Földes, R. Co₂(CO)₈-induced domino reactions of ethyl diazoacetate, carbon monoxide and ferrocenylimines leading to 2-(1-ferrocenylmethylidene)-malonic acid derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4727–4730.
- [S11] Balogh, J.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Kollár, L.; Ungváry, F.; Skoda-Földes, R. Synthesis of (E)-2-(1-ferrocenylmethylidene) malonic acid derivatives by a cobalt-catalyzed domino reaction of ethyl diazoacetate, carbon monoxide and ferrocenylimines. J. Organomet. Chem. 2011, 696, 1394–1403.
- [S12] Barcs, B.; Kollár, L.; Kégl, T. Density Functional Study on the Mechanism of Nickel-Mediated Diazo Carbonylation. Organometallics 2012, 31, 8082–8097.
- [S13] Fortman, G. C.; Kégl, T.; Li, Q.-S.; Zhang, X.; Schaefer, H. F.; Xie, Y.; King, R. B.; Telser, J.; Hoff, C. D. Spectroscopic Detection and Theoretical Confirmation of the Role of Cr₂(CO)₅(C₅R₅)₂ and ·Cr(CO)₂(ketene)(C₅R₅) as Intermediates in Carbonylation of NNCHSiMe₃ to OCCHSiMe₃ by ·Cr(CO)₃(C₅R₅) (R=H, CH₃). J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14388–14400.
- [S14] Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L. Theoretical Insights into the Nature of Nickel Carbon Dioxide Interactions in Pt(PH₃)₂(η²-CO₂). J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12463–12473.
- [S15] Pálinkás, N.; Kollár, L.; Kégl, T. Nature of the Metal-Ligand Interactions in Complexes M(PH₃)₂(η²-L)(M= Ni, Pd, Pt; L= CO₂, COS, CS₂): A Theoretical Study. *Chemistry-Select* 2017, 2, 5740–5750.
- [S16] Bedekovits, A.; Kollár, L.; Kégl, T. Mechanistic investigation of platinum-catalysed hydroformylation of propene: A density functional study. *Inorg. Chim. Acta* 2010, 363, 2029–2045.
- [S17] Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. Mechanism of the Platinum-Tin Catalyzed Asymmetric Hydroformylation of Styrene: A Detailed Computational Investigation on the Chiral

Discrimination. Organometallics 2013, 32, 3640–3650.

- [S18] Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. Theoretical Insights into the Nature of Pt–Sn Bond: Reevaluating the Bonding/Back-Bonding Properties of Trichlorostannate with Comparison to the Cyano Ligand. J. Comput. Chem. 2017, 38, 1712–1726.
- [S19] Pongrácz, P.; Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. Influence of the 4-Substituents on the Reversal of Enantioselectivity in the Asymmetric Hydroformylation of 4-Substituted Styrenes with PtCl(SnCl₃)[(2S,4S)-BDPP]. Organometallics 2014, 33, 1389–1396.
- [S20] Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. Employment of quantum chemical descriptors for Hammett constants: Revision Suggested for the acetoxy substituent. *Chem. Phys. Lett.* 2013, 588, 51–56.
- [S21] Pálinkás, N.; Kollár, L.; Kégl, T. Viable pathways for the oxidative addition of iodobenzene to palladium (0)-triphenylphosphine-carbonyl complexes: a theoretical study. *Dalton Trans.* 2017, 46, 15789–15802.
- [S22] Marosvölgyi-Haskó, D.; Kégl, T.; Kollár, L. Substituent effects in aminocarbonylation of para-substituted iodobenzenes. *Tetrahedron* 2016, 72, 7509–7516.
- [S23] Tukacs, J. M.; Király, D.; Strádi, A.; Novodarszki, G.; Eke, Z.; Dibó, G.; Kégl, T.; Mika, L. T. Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: a key step in biomass conversion. *Green Chem.* 2012, 14, 2057–2065.
- [S24] Kégl, T. R.; Kollár, L.; Kégl, T. Relationship of QTAIM and NOCV Descriptors with Tolman's Electronic Parameter. Adv. Chem. 2016, 4109758.
- [S25] Kégl, T.; Pálinkás, N.; Kollár, L.; Kégl, T. Computational Characterization of Bidentate P-Donor Ligands: Direct Comparison to Tolman's Electronic Parameters. *Molecules* 2018, 23, 3176.
- [S26] Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. Estimation of Bite Angle Effect on the Electronic Structure of Cobalt-Phosphine Complexes: A QTAIM Study. J. Quant. Chem. 2014, 528072.
- [S27] Pálinkás, N.; Kollár, L.; Tamás, K. Palladium-Catalyzed Synthesis of Amidines via tert-Butyl isocyanide Insertion. ACS Omega 2018, 3, 16118–16126.