Katalitikus karbonilezési reakciók vizsgálata számításos módszerekkel

MTA Doktori értekezés

Kégl Tamás

Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Kar MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport



Pécs, 2019

dc_1579_18

Tartalomjegyzék

1.	Bev	evezetés		
	1.1.	Célkitűzés	1	
	1.2.	Általános megfontolások	2	
	1.3.	Köszönetnyilvánítás	3	
2.	Alkalmazott módszerek			
	2.1.	Elektronszerkezeti módszerek	4	
		2.1.1. Bader-analízis	4	
		2.1.2. Elektron lokalizációs függvény (ELF)	7	
		2.1.3. Molekuláris elektrosztatikus potenciál (MESP)	9	
		2.1.4. NBO analízis	9	
		2.1.4.1. Sűrűségmátrix és természetes orbitálok	9	
		2.1.4.2. Természetes atom- és molekulaorbitálok	11	
	2.2.	DAFH analízis	13	
	2.3.	Dekompozíciós módszerek	14	
	2.4. Reakciómechanizmusok számítása		17	
	2.5.	2.5. Kísérleti módszerek		
		2.5.1. Kobalt komplexek kinetikai vizsgálata $^{13}\mathrm{CO}$ jelenlétében 	19	
		2.5.2. Nagynyomású kísérletek	19	
3.	. Diazoalkánok átalakítása keténekké			
	3.1.	Általános megfontolások a diazokarbonilezéssel kapcsolatban $\ .\ .\ .\ .\ .$	21	
	3.2.	Kobalt-katalizált diazokarbonilezés foszfinmentes rendszerekkel \ldots . \ldots .	22	
	3.3. Diazokarbonilezésből kiinduló dominó reakciók vizsgálata		28	
	3.4.	3.4. Kobalt-katalizált diazokarbonilezés dppm és trifenilfoszfin tartalmú rendsze-		
		rekkel	33	
	3.5.	Diazokarbonilezés nikkel komplexekkel	41	
	3.6.	Diazokarbonilezés gyökös króm-komplexekkel	46	
	3.7.	Diazokarbonilezés katalizátor nélkül	49	
4.	Kur	nulált kettős kötéseket tartalmazó ligandumok átmenetifémkomplexe-		
	inek	x vizsgalata	52	
	4.1.	A szen-dioxid elektronszerkezete	53	
	4.2.	N1(U)-tosztin-szén-dioxid komplex elektronszerkezete	56	
	4.3.	Tovabbi, kumulalt kettös kotést tartalmazó kismolekulák elektronszerkezete .	59	
	4.4.	Kumulalt kettős kötéseket tartalmazó ligandumok fémkomplexeinek elektron- szerkezete	61	

dc_1579_18

5.	5. A platina-katalizált hidroformilezés mechanizmusa				
6.	. Szubsztituenshatás a platinakatalizált hidroformilezésben				
7.	A ti	riklorosztannát ligandum elektronszerkezeti sajátságai	97		
8.	Pall	ádiumkatalizált karbonilezési reakciók	108		
	8.1.	4-Szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése	109		
	8.2.	Az elméleti módszer kiválasztása	111		
	8.3.	CO és trifenilfoszfin ligandumok cserereakció i $\mathrm{Pd}(0)$ komplexek koordinációs övezetében	114		
	8.4.	Az oxidatív addíció mechanizmusa szénmonoxid jelenlétében	117		
	8.5.	Szubsztituenshatás vizsgálata	120		
9.	P-donor ligandumok elektronikus és sztérikus hatásai				
	9.1.	Nikkel-trikarbonil-monofoszfin rendszerek vizsgálata	124		
	9.2.	Elektronikus paraméterek meghatározása difoszfin tartalmú rendszerekben $% \mathcal{A}$.	130		
	9.3.	A kelátszög hatása az elektronikus paraméterekre	135		
10.Összefoglalás 13					
Sa	Saját közlemények				
Hivatkozások					

Rövidítések jegyzéke

CHIRAPHOS	2,3-bisz-(difenilfoszfino)-bután
Ср	ciklopentadienil
BDPP	2,4-bisz-(difenilfoszfino)-pentán
bimep	2,2'-bisz-(dimetilfoszfino)-1,1'-bifenil
dba	dibenzilidén-aceton
DIOP	2,3-O-izopropilidén-2,3-dihidroxi-1,4-bisz-(difenilfoszfino)-bután
DMF	N, N-dimetil-formamid
dmpe	1,2-bisz-(dimetilfoszfino)-etán
dmpm	bisz-(dimetilfoszfino)-metán
dppm	bisz-(difenilfoszfino)-metán
DMSO	dimetil-szulfoxid
dppb	1,4-bisz-(difenilfoszfino)-bután
dppe	1,2-bisz-(difenilfoszfino)-etán
dppf	1,1'-bisz-(difenilfoszfino)-ferrocén
dppp	1,3-bisz-(difenilfoszfino)-propán
dppt	1,5-bisz-(difenilfoszfino)-pentán
dtbpe	1,2-bisz-(di- <i>terc</i> -butilfoszfino)-etán
STO	Slater típusú pályák
THF	tetrahidrofurán
xantphos	4,5-bisz-(difenilfoszfino)-9,9-dimetil-xantén

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 palládium-katalizált 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 vizsgálható. 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.

1.1. 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. Amennyiben a szelektivitás mellett a katalitikus aktivitást is sikerül növelni, úgy csökkenő energiafelhasználás mellett egyszerűbb technológiák alkalmazása is lehetővé válna.

Eddigi munkám során homogénkatalitikus karbonilezési reakciókat, valamint a reakciók kulcsfontosságú közti termékeit és átmeneti állapotait tanulmányoztam elméleti kémiai és kísérleti módszerekkel. 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. Az aminokarbonilezési reakció mechanizmusát illetően csupán feltételezések találhatók az irodalomban. A diazokarbonilezés mechanizmusával kapcsolatban korábban elenyésző mennyiségű tanulmány készült. 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 kötésviszonyok feltérképezése mostanáig váratott magára. Így vizsgálataim tárgyát képezték d^{10} átmenetifémek komplexei kumulált kettős kötést tartalmazó ligandumokkal (szén-dioxid, karbonil-szulfid, széndiszulfid, ketén, allén, diazometán), melyek koordinációs sajátságairól, valamint a fémről a ligandumra végbemenő viszontkoordinációról inkább csak egyszerűbb, kvalitatív elképzelések léteztek. További tisztázandó kérdésként jelent meg a triklorosztannát ligandum szerepe platina komplexekben. Mind a viszontkoordináció mechanizmusa, mind a donor és akceptor kölcsönhatás erőssége a szakirodalomban évtizedekkel korábbi spekulációkra épült, mely spekulációk ellent mondtak a mindennapi tapasztalatainknak.

1.2. Általános megfontolások

A disszertáció anyagát mintegy 15 év kutatómunkájából állítottam össze. Az eredmények prezentálása mutat némi időrendűséget, mivel a legrégebbiek szerepelnek a dolgozat elején és néhány a legfrissebbek közül a dolgozat végén. A tagolás mégis inkább témakörök szerinti: a dizokarbonilezés a nyitó fejezet, melyet a kumulált kettős kötést tartalmazó ligandumok elméleti koordinációs kémiája követ. Ezután a platinakatalizált hidroformilezés következik külön kitérve az ón-klorid szerepére, majd a jódaromások oxidatív addíciója palládium(0) katalizátorokra. Utolsó fejezetként a P-donor ligandumok vizsgálata kerül tárgyalásra.

A dolgozatban a vegyületek számozását – a könnyebb kezelhetőség és könnyebb olvashatóság végett – témakörönként újraindítottam. Mivel a számításos kémiában az SI mértékegységek használata (kJ/mol az energia jellegű mennyiségekre, pm a kötéstávolságokra) csak korlátozottan terjedt el, így én is inkább az általánosabban alkalmazott mértékegységeket (kcal/mol, Å, néhány esetben atomi mértékegységek) használom.

A különféle DFT funkcionálok elnevezését illetően a szakirodalomban és a kvantumkémiai szoftverekben meglehetős sokszínűséggel találkozhatunk. Az egyértelmű eseteket (B3LYP, M06, M06-L, TPSS, B97-D3) leszámítva a hibrid funkcionálok közül a gyakoribb PBE0 elnevezést részesítettem előnyben a PBE1PBE (Gaussian szoftverben alkalmazott) jelöléssel szemben. A tiszta GGA funkcionálok közül azoknál, melyeknél a kicserélődési és korrelációs rész is szabadon kombinálható, ott a teljes megnevezést alkalmaztam (PBEPBE, BP86).

1.3. Köszönetnyilvánítás

Kellemes kötelességemnek teszek eleget, amikor köszönetet mondok mindazoknak, akik közvetlen, vagy közvetett módon segítették munkámat a hosszú évek során. Elsőként mindenképpen Dr. Kollár László, akadémikus, egyetemi tanárnak tartozom hálával, aki mentorom, témavezetőm volt egyetemi hallgató, majd doktorandusz koromban, majd lehetőséget biztosított arra, hogy Pécsett tudjam folytatni a Veszprémben megkezdett munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Ungváry Ferenc, professor emeritusnak, aki bevezetett a karbén- és ketén-kémia területébe. Az ő javaslata és támogatása adta meg a végső lökést ahhoz, hogy belemerüljek a számításos kémia világába. Szintén köszönettel tartozom Dr. Skodáné Földes Ritának barátságáért és a hasznos együttműködésért a veszprémi évek alatt.

Köszönetet mondok Carl D. Hoff (University of Miami) és R. Bruce King (University of Georgia) professzoroknak a sok tanácsért, amivel elláttak a karbén-karbonil kémia finom részleteivel kapcsolatban. Köszönet illeti Robert Ponec professzort (Institute of Chemical Process Fundamentals ASCR, Prága) aki a doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis alaposabb megismeréséhez nyújtott segítséget.

Kiemelt hálával tartozom PhD hallgatóimnak, Pálinkás Noéminek és Papp Tamarának, akik a szakmai tevékenységükkel, precíz munkájukkal és az ahhoz kapcsolódó tartalmas diszkussziókkal jelentős mértékben járultak hozzá a közelmúltban született tudományos eredményeimhez.

Köszönetet szeretnék mondani mindazon kollégámnak, PhD, diákkörös és diplomázó hallgatómnak, akik társszerzőként segítségemre voltak a disszertációt alkotó tudományos eredmények elkészítésében. Közülük Ungvári Neszta, Fördős Eszter, Balogh János, Bedekovits Anikó és Seres Boglárka még Veszprémben, míg Barcs Bianka, Tollár Gábor, Máhonfai Máté és Marton Bálint már itt, Pécsett ásták bele magukat a kísérleti és elméleti karbonil-kémia rejtelmeibe.

Végezetül, de messze nem utolsósorban hálás köszönet illeti feleségemet, Dr. Kégl Tímeát, aki nemcsak mint kolléga és társszerző működött közre, de lányommal, Kégl Csengével együtt elviselt engem a dolgozat elkészítésének időtartama alatt. És természetesen, köszönettel tartozom szüleimnek, akik nélkül sosem jutottam volna el idáig.

2. Alkalmazott módszerek

A kémia egyik alapvető kérdésköre a kémiai kötés, a ragasztó, melyből felépül a teljes kémiai univerzum.^[18] Az atomok közti kapcsolatot az alapvetően hullámként viselkedő elektronok biztosítják, melyeket a hullámfüggvénnyel lehet matematikailag jellemezni. A kvantumkémiai módszerek esetében gyakorlatilag bármilyen számítási feladat a többelektronos hullámfüggvény közelítéseken alapuló megoldásával kezdődik. Eredményként molekulapályákat kapunk különféle energiaszintekkel, melyek sok hasznos információt hordoznak magukban, azonban az egyes kémiai kötések leírására és a molekulák alakjának szemléltetésére erősen delokalizált jellegük miatt nem mindig alkalmasak, bár a határorbitálok (HOMO és LUMO) még így is sokszor "beszédesek" tudnak lenni a molekulák reaktivitásával kapcsolatban.^[19] Gyakran a kémiai szemléletünknek jobban megfelelő eredményhez juthatunk a különféle lokalizációs módszerek alkalmazásával, vagy a természetes orbitálok bevezetésével. Másik lehetőség az elektronsűrűségre $(\rho(\mathbf{r}))$ épülő módszerek használata. Az elektronsűrűség háromdimenziós térbeli függvény, a három térkoordináta mentén integrálva pontosan az elektronok számát fogja megadni. Egy molekula elektronsűrűség-eloszlása fizikai tartalommal bír, ennek mérésére a röntgendiffrakciós módszer nyújt lehetőséget. Az általam alkalmazott elektronszerkezeti módszerek (némileg önkényes felosztás alapján) besorolhatók az orbitálokon alapuló, vagy az elektronsűrűség, illetve annak valamely származtatott mennyiségének topológiai analízisére felépíthető módszerekre.

2.1. Elektronszerkezeti módszerek

Az alábbi fejezetben röviden ismertetésre kerülnek azok a módszerek, melyeket a dolgozatban az átmenetifém-komplexek elektronszerkezetének felderítésére alkalmaztam. A példaként szolgáló molekula minden esetben a PH₃BH₃ töltésátviteli komplex lesz, mely kellően egyszerű ahhoz, hogy az egyes módszerek lényeges jellemzőit érthető módon felvezessük. Itt is, és a teljes dolgozatban is az elektronszerkezetek vizsgálatát minden esetben a sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) keretein belül végeztem el, a Perdew-Burke-Ernzerhof kicserélődési és korrelációs funkcionál (PBEPBE) alkalmazásával.^[20] Érdemes megjegyezni, hogy az alább ismertetett módszerek mindegyikénél azt tapasztaltuk, hogy a számított paraméterek csak igen csekély mértékben függenek DFT funkcionáloktól, essenek azok a "tiszta" GGA, hibrid GGA, meta GGA, vagy meta hibrid GGA kategóriába. Ugyanez nem mindig mondható el a báziskészletekről: több esetben kisebb-nagyobb eltérés tapasztalható a dupla- ζ és tripla- ζ szinten kapott eredmények között, ezért az elektronszerkezeti számításokhoz minden esetben tripla- ζ báziskészletet alkalmaztunk, ionos rendszerek esetében diffúz függvényekkel kiegészítve.

2.1.1. Bader-analízis

A molekulákon belüli elektronsűrűség-eloszlás rengeteg információt rejt magában a molekulaszerkezetre és a molekulákon belüli kémiai kötésre vontakozóan. Az 2.1. ábrán (**a**) a legegyszerűbb molekula, a dihidrogén elektronsűrűsége látható oly módon feltüntetve, hogy az adott elektronsűrűség értékhez tartozó pontokat összekötve burkolófelületeket kapunk. Az elektronsűrűséget – a megfelelő molekulasík kiválasztása után – ábrázolhatjuk két (**b**),

illetve három dimenzióban is (c). A hidrogénmolekula esetében láthatjuk a zöld pontokkal jelzett "hegycsúcsokat", azaz atommagokat, melyekhez az elektronsűrűség lokális maximuma tartozik. A két hegycsúcsot pirossal jelzett hegygerinc köti össze, mely a maximális elektronsűrűséghez tartozó útvonal (MED). Ehhez a kötésútvonalhoz tartozik a narancssárgával jelölt nyeregpont, a "hágó", mely az útvonalhoz tartozó minimális elektronsűrűségű pontot mutatja meg.

Az elektronsűrűség feltérképezésén alapuló modell Richard Bader és munkatársai nevéhez fűződik, akik a módszer alapjait 1971-ben rakták le.^[21,22] A módszer egyik legfontosabb eleme az elektronsűrűség térkoordináták szerinti első deriváltjának, azaz gradiensének képzése a tér minden pontjában. Kitüntetett pontnak számítanak azon pontok, melyekben az elektronsűrűség gradiense nulla ($\nabla \rho(\mathbf{r})$), ezeket kritikus pontoknak nevezzük. A kötéskritikus pontokra jellemző, hogy az elektronsűrűségnek a tér két irányából maximuma, egyből minimuma van, azaz az elektronsűrűség Hesse-mátrixának itt két negatív és egy pozitív sajátértéke lesz. Mivel a mátrix rangja három, a sajátértékek összege -1, így a kötéskritikus pont (BCP) jelölése (3,-1) lesz. Az 2.1.**a** ábrán az elektronsűrűség burkolófelületének értékét a kötéskritikus pontra állítottuk be, így itt a burkolófelület egy helyen egyetlen pontba zsugorodik össze.

Ha a Hesse-mátrix két pozitív és egy negatív sajátértékkel rendelkezik (3, 1), akkor a kritikus pontban az elektronsűrűségnek két merőleges térirányból minimuma, egyből maximuma van. Ilyenkor a kötésútvonalakkal összekötött atomok egy gyűrűt jelölnek ki, a gyűrűkritikus pontban $\rho(\mathbf{r})$ a gyűrűre merőleges irányból maximális, a gyűrű síkjában bármely irányból minimális értéket vesz fel.



2.1. ábra. A H_2 molekula elektronsűrűsége.

A kötéskritikus pontban az elektronsűrűség (ρ_{BCP}) a kötéserősséggel arányos, a Hessemátrix negatív sajátértékeiből (λ_1 és λ_2) a sűrűségeloszlás anizotrópiája fejezhető ki. A kötés ellipticitását a következő egyenlet szerint definiálhatjuk:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \tag{2.1}$$

Ha itt a két sajátérték egyenlő, akkor a kötés hengerszimmetrikus, ami az egyes és hármas kötésekre jellemző ($\varepsilon = 0$). Ha $\lambda_1 > \lambda_2$, akkor ρ a kötéstengelyre merőleges síkban ellipszis alakú. Etilénre a C=C kötés ellipticitása $\varepsilon = 0,312$.

Az 2.1 ábrán (**d**), a szintvonalakon kívül még láthatjuk a gradiens-vektortérképet is. Ha kiindulunk a tér bármely pontjából, a gradiens útvonalak mindig az elektronsűrűség maximális növekedése felé mutatnak, és végső soron az atommagba, azaz egy vonzási centrumba vezetnek. Ez alól kivételt képeznek a kötéskritikus pontból indított és a szintvonalakra merőleges gradiens útvonalak, melyek a két atommag "vonzáskörzetét" különítik el egymástól. Az ábrán ezt a határoló útvonalat vastag vonallal jelöltük. A háromdimenziós térben ezek a határoló útvonalak egy-egy felületet alkotnak, melyek az ún. atomi medencéket különítik el egymástól. A Bader-analízis tehát egy fizikailag megalapozott módszert nyújt arra, hogy a molekulán belül elkülönítsük egymástól az egyes atomokat.

Az elektronsűrűség particionálási sémájára alapozva Bader és Stephens bevezette a delokalizációs index fogalmát,^[23] mely az A és B atomi medencék közötti elektronpárok delokalizációjának mértékét adja meg. A $\delta(A, B)$ -vel jelölt delokalizációs index HF és DFT esetben a következő egyenlet alapján számítható:

$$\delta(A,B) = \int_{A} d\mathbf{r}_1 \int_{B} \rho_x(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \sum_{i,j} \int_{A} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int_{B} \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \qquad (2.2)$$

ahol $\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ a kicserélődési sűrűséget jelöli A és B doméneken.

A delokalizációs index számos esetben meglehetősen jól visszaadja a formális kötésrendet, így egyfajta kötésindexként is használható. Etánra és etilénre például $\delta(C, C) = 0.99$, illetve 1,89, ugyanakkor átmenetifém-komplexeknél a delokalizációs index meghaladhatja a formális kötésrendet a fém \rightarrow ligandum viszontkoordináció miatt.

Noha az elektronsűrűség-eloszlás hitelesen írja le a molekulák szerkezetét, nem ad információt $\rho(\mathbf{r})$ lokális maximumairól, amit összhangba lehetne hozni az elektronpárok Lewis-féle ábrázolásmódjával. Az elektronsűrűség változásait az elektronsűrűség függvény térkoordináták szerinti második deriváltjával ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$), azaz a Laplace-térrel lehet nyomon követni, melynek minden pontjához az adott ponthoz tartozó Hesse-mátrix sajátértékeinek összegét (a mátrix karakterét) rendeljük. A foszfinnál, ellentétben az elektronsűrűség ábrázolásával (2.2 ábra, **a**) a Laplace-eloszlás mélyedései (azaz ahol $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$) kiemelik a vegyértékhéj töltéskoncentrációit (VSCC), azaz jelen esetben a foszfor-hidrogén σ kötést és a foszformagános párját.



2.2. ábra. A PH_3 elektronsűrűsége (a) és Laplace-eloszlása (b) domborzati ábrázolásmóddal.

A Laplace-eloszlásra épülő Lewis-modell bizonyos esetekben látványosan ábrázolja a kémiai reaktivitást (2.3. ábra). Ha a borán (**a**) és a foszfin (**b**) Laplace-térképét összehasonlítjuk, láthatjuk, hogy a PH₃ magános párja helyén megjelenő töltéskoncentráció összhangban van annak Lewis-bázis karakterével. Az erős Lewis-sav BH₃ esetében azonban a bór környezetében töltésritkulás figyelhető meg. Ha létrejön a BH₃PH₃ töltésátviteli komplex (**c**), akkor



2.3. ábra. A foszfin (a) a borán (b) és a PH_3BH_3 komplex (c) Laplace-eloszlása szintvonalas (fent) és térbeli ábrázolással (lent), a burkolófelületet $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$ értékre állítva.

a töltéskoncentráció a foszfor és bór atomok között összpontosul, egy hengerszimmetrikus σ kötést alakítván ki.

Az elektronsűrűségen kívül az energiasűrűségek is hasznos segítséget nyújthatnak a különféle kötéstípusok értelmezéséhez. A potenciális energiasűrűség, vagy viriáltér egy elektron átlagos potenciálterét adja meg **r** függvényében egy többelektronos rendszerben. A viriáltér a tér bármely pontjában negatív, az integrálja a teljes téren pedig a molekula teljes potenciális energiáját adja meg. Egy stacionárius állapotban a viriáltétel alapján a viriáltér, a kinetikus energiasűrűség és a Laplace-tér között az alábbi összefüggés írható fel:^[24–26]

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$
(2.3)

ahol

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int d\tau' \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi$$
(2.4)

Mivel minden esetben $G(\mathbf{r}) > 0$ és $V(\mathbf{r}) < 0$, így ha a kötéskritikus pontban $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ akkor a kölcsönhatást a potenciális energia, míg ha $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ akkor a kinetikus energia dominálja.

2.1.2. Elektron lokalizációs függvény (ELF)

Az ELF rövidítéssel jelölt elektron lokalizációs függvényt ($\eta(\mathbf{r})$) Becke és Edgecombe vezették be,^[27] majd Savin és munkatársai fejlesztették tovább.^[28] A függvény az elektronpárok pontos térbeli helyhez kötöttségét írja le többelektronos környezetben. Egydetermináns (Hartree-Fock vagy Kohn-Sham) hullámfüggvényre a következő módon definiálható:

$$ELF = \eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + (\frac{D}{D_h})^2}$$
 (2.5)

ahol

$$D = \frac{1}{2} \sum_{i} |\nabla \varphi_{i}|^{2} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^{2}}{\rho(\mathbf{r})} \qquad D_{h} = \frac{3}{10} (3\pi^{2})^{5/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}$$
(2.6)

Az ELF gradiens vektorterével $(\nabla \eta(\mathbf{r}))$ a háromdimenziós Euklidészi teret attraktorokhoz tartozó medencékre lehet felosztani, melyek az elektronpárok elhelyezkedéséről adnak felvilágosítást. Attől függően, hogy egy medence hány attraktorhoz tartozik, beszélhetünk monoszinaptikus (atomtörzsi elektronok, magános párok), diszinaptikus (kovalens kötések), vagy triszinaptikus, esetleg poliszinaptikus (átmenetifém-komplexek donor-akceptor kötései, diborán háromcentrumos-kételektronos kötése) medencékről.



2.4. ábra. BH₃PH₃ ELF térképe 0,99, 0,97 és 0,9 (átlátszó) értékek mellett (a); a komplex létrejöttének pillanata: bifurkációs katasztrófa 2.663 Å távolságban (b). Az atomtörzsi medencék (C(P) és C(B)) az egyszerűség kedvéért nem kerültek feltüntetésre.

Az elektronsűrűséget az adott Ω_i medence térfogatán integrálva megkapjuk a medencéhez tartozó átlagos populációt, melynek jelölése $N(\Omega_i)$. A medence populációjához rendelhető variancia, $\sigma^2(\Omega_i)$, a kvantummechanikai bizonytalanság mérőszáma, vagyis egyfajta delokalizációs szám, mellyel Ω_i és az egyéb medencék közötti delokalizációt lehet jellemezni.

A BH₃PH₃ komplexben az erősen lokalizált B-H és P-H σ kötéseken kívül (természetesen leszámítva az atomtörzsi medencéket) mindössze egyetlen, ELF=0,944 értéknél megjelenő diszinaptikus medencét találunk, mely a B-P kovalens kötésnek feleltethető meg. A 0,9 feletti érték erős lokalizációra utal, csakúgy mint az 1,05 kovariancia érték (2.4. ábra, **a**).

A Thom-féle katasztrófaelmélet segítségével a kötések kialakulását vagy felszakadását egy újfajta látásmódon keresztül értelmezhetjük, amennyiben kombináljuk valamely topológián alapuló módszerrel (QTAIM vagy ELF).^[29] Így például értelmezhetünk olyan kémiai reakciókat, melyekhez a potenciálenergia-felületen nem rendelhető hozzá nyeregpont, azaz klasszikus értelmezés szerinti átmeneti állapot. A BH₃PH₃ komplex kialakulása is egy ilyen reakció; itt ha a boránt és a foszfint kellően nagy távolságból indítva fokozatosan közelítjük egymáshoz, miközben a B-P távolságot leszámítva az összes többi belső koordinátát optimáljuk (relaxált PES pásztázás), azt fogjuk tapasztalni, hogy a potenciális energia szigorúan monoton csökken egészen addig, míg el nem érjük a BH₃PH₃ egyensúlyi geometriáját. A PH₃ fragmensben kezdetben a P-H kötésekhez tartozó medencéken kívül (és természetesen az atomtörzsi medencén kívül) egy medencét találhatunk, mely a foszfor magános párjának feleltethető meg. Azonban 2,663 Å B-P távolságnál bifurkációs katasztrófa következik be, azaz a monoszinaptikus V(P) medence átalakul diszinaptikus V(P,B) medencévé, ahogy kialakul a kovalens kötés. Ez az "átmeneti állapot" látható a 2.4.b ábrán.

2.1.3. Molekuláris elektrosztatikus potenciál (MESP)

A molekuláris elektrosztatikus potenciál viszonylag csekély számításigénye miatt régóta örvend népszerűségnek a kvantumkémiai elektronszerkezeti módszerek között.^[30] Az alapokat a 70-es években Scrocco és Tomasi fektették le.^[31,32] Interpretációja a klasszikus elektrosztatikus elv szerint lehetséges: a molekula egy potenciált generál maga körül, melynek pozitív és negatív régióit egy pontszerű pozitív töltés segítségével lehet feltérképezni. A MESP fontos és széles körben alkalmazott mennyiség, melyet a reaktivitás értelmezésére, az elektrofil/nukleofil régiók ábrázolására, szubsztituenshatások vizsgálatára alkalmaznak.^[33–35] Az elektrosztatikus potenciál definíciója a térkoordináták függvényében a következő:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{A}^{N} \frac{Z_{A}}{|\mathbf{r} - R_{A}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{dr}'$$
(2.7)

Suresh és munkatársai igazolták, hogy egy foszfin magános pár régiójában az elektrosztatikus potenciál szélsőértéke összefügg a ligandum elektronikus hatásaival, így a Tolman-féle elektronikus paraméterrel.^[36] Az aromás gyűrű elektrosztatikus potenciáljának minimuma (V_{min}) a para-Hammett konstansokkal mutatott lineáris összefüggést.^[37] Chandrasekhar és munkatársai elektrofil addíciós reakció sztereoszelektivitása és a norbornán Bader-analízissel meghatározott gyűrűkritikus pontjában számított MESP közti összefüggést írták le.^[38] Suresh és Koga az atomi- és csoport-elektronegativitás, valamint a kötéskritikus pontban számított elektrosztatikus potenciál között találtak lineáris összefüggést.^[39]

Az atommagban számított elektrosztatikus potenciál (EPN) számos esetben kiváló mérőszámnak bizonyult a szubsztituens-hatással kapcsolatos összefüggések leírására. ^[40–43] Egy "Y" atom magjában számított elektrosztatikus potenciál a következő összefüggésssel írható fel:

$$V_Y \equiv V(R_Y) = \sum_{A \neq Y} \frac{Z_A}{|R_Y - R_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|R_Y - \mathbf{r}'|} \mathbf{dr}'$$
(2.8)

Gyakori, és inkább kvalitatív látásmód az elektrosztatikus potenciál rávetítése az elektronsűrűség burkolófelületére adott értékhatár mellett (2.5 ábra, **a**). Így vizuálisan könnyen azonosíthatók az elektrofil és nukleofil támadási pontok. Az ilyen jellegű analízis persze nem tekinthető exaktnak, mivel a támadó ágens pozíciójától függően a potenciál is megváltozik. A burkolófelület értékhatárának önkényes megválasztása helyett Bader javasolta annak a kötéskritikus pont elektronsűrűségéhez (átlagos, vagy akár egy bizonyos) történő igazítását (2.5 ábra, **b**).^[44] Lehet önmagában az elektrosztatikus potenciált is vizualizálni egy adott értékhatár beállításával, illetve lehetőség van a szélsőérték megjelenítésére (2.5 ábra, **c**). Ez különösen hasznos lehet donor párt vagy párokat tartalmazó ligandumok esetében, melyeknél a Lewis-bázikusság így szemléletesen, közvetlenül is összehasonlítható.

2.1.4. NBO analízis

2.1.4.1. Sűrűségmátrix és természetes orbitálok

Egy N-elektronos tiszta állapotú rendszer leírására a Neumann János által bevezetett sűrűségmátrix^[45] alkalmas:

$$\Gamma^{(N)} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, ..., \mathbf{r}'_n)$$
(2.9)



2.5. ábra. PH_3 elektrosztatikus potenciál térképe 0,05 (**a**) és 0,15 (**b**) értékek mellett (utóbbi érték megegyezik a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűséggel); az elektrosztatikus potenciál mint burkolófelület ábrázolása (**c**).

Az N-elektronos rendszer kisebb alrendszereinek mérhető tulajdonságai a megfelelő p-ed rendű redukált sűrűségmátrix segítségével írhatók le:

$$\Gamma^{(p)} = \left(\frac{N!}{p! (N-p)!}\right) \int \Gamma^{(N)} d\tau_N d\tau_{N-1} \dots d\tau_{N-p+1}$$
(2.10)

Ezek közül az elsőrendű és a másodrendű sűrűségmátrix ($\Gamma^{(1)}$ és $\Gamma^{(2)}$) tartalmazza a Ψ hullámfüggvénnyel kapcsolatos összes, kémiai szempontból lényeges információt.

Zárt héjú, egydetermináns hullámfüggvényre az elsőrendű redukált sűrűségoperátor atomorbitál bázison $\{\chi_j\}$ a következő módon írható fel:

$$\Gamma_{jk} = \left\langle \chi_j \middle| \hat{\Gamma} \chi_k \right\rangle = 2 \sum_{i=1}^{bet \ddot{o} l t \ddot{o} t t} \left\langle \chi_j \middle| \phi_i \right\rangle \left\langle \phi_i \middle| \chi_k \right\rangle$$
(2.11)

ahol a molekula
orbitálok az atomorbitálok lineáris kombinációjaként írhatók fel (LCAO-MO):

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \tag{2.12}$$

Mivel a bázis ortonormált, azaz:

$$\langle \chi_j | \phi_i \rangle = c_{ij}, \qquad \langle \phi_i | \chi_k \rangle = c_{ik} *$$
 (2.13)

a sűrűségoperátor mátrix elemei a következő módon adhatók meg:

$$\Gamma_{jk} = 2 \sum_{i=1}^{bet \ddot{o}lt \ddot{o}tt} c_{ij} c_{ik} *$$
(2.14)

Löwdin igazolta,^[46] hogy a $\hat{\Gamma}$ sűrűségoperátor teljes információtartalma kinyerhető a természetes orbitáloknak elnevezett sajátorbitáljaiból (θ_i) és a megfelelő p_i sajátértékekből:

$$\hat{\Gamma}\theta_i = p_i\theta_i \tag{2.15}$$

ahol $p_i = \langle \theta_i | \hat{\Gamma} | \theta_i \rangle$, azaz a θ_i természetes orbitál betöltöttsége. A természetes orbitálok teljes ortonormált függvényrendszert alkotnak. Betöltöttségük a Pauli-elv figyelembevételével (zárt héjú rendszerre) 0 és 2 között bármilyen értéket felvehet. Kiválasztásuknál szempont, hogy az elektronsűrűség a lehető legkevesebb orbitál között legyen elosztva. Ez úgy érhető el, ha az első kiválasztott próbaorbitált variációs módon maximalizáljuk, majd ugyanezt elvégezzük az összes többi orbitállal is, szem előtt tartva, hogy mindegyik ortogonális legyen az összes többivel.

2.1.4.2. Természetes atom- és molekulaorbitálok

Az elsőként Weinhold és munkatársai által definiált^[47] természetes atomorbitálok (NAO) $\{\varphi_k^{(A)}\}$ az "A" atom lokalizált egycentrumos természetes orbitáljai molekuláris környezetben. Generálásukhoz a maximalizált betöltöttségű természetes orbitálokat atomonként sorba rendezzük:

$$\theta_1^A, \theta_2^A, ..., \theta_1^B, \theta_2^B, ...$$
 (2.16)

A sűrűségmátrixot úgy írjuk fel, hogy az egyes bázisfüggvények aszerint legyenek blokkokba rendezve, hogy mely centrumhoz (atomhoz) tartoznak:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \Gamma^{AA} & \Gamma^{AB} & \cdots & \vdots \\ \Gamma^{AB} & \Gamma^{BB} & \cdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$
(2.17)

Az "A" atom természetes orbitáljai molekuláris környezetben így azok lesznek, melyek a Γ^{AA} blokkot diagonizálják, a "B" atoméi azok, melyek Γ^{BB} blokkot, és így tovább. Az így kapott orbitálok még csak atomon belül ortogonálisak (pre-ortogonális NAO-k, vagy PNAO-k), azaz:

$$\left\langle {}^{P}\varphi_{j}^{(A)} \right| {}^{P}\varphi_{k}^{(A)} \right\rangle = \delta_{jk}, \qquad \left\langle {}^{P}\varphi_{j}^{(A)} \right| {}^{P}\varphi_{k}^{(B)} \right\rangle \neq 0$$
 (2.18)

Az erősen betöltött PNAO-kat a betöltöttséggel súlyozott szimmetrikus ortogonalizációs operátorral transzformáljuk, így megkapjuk az NAO-kat, melyek már mind intraatomosan, mind interatomosan ortogonálisak lesznek:

$$\left\langle \varphi_{j}^{(A)} \middle| \varphi_{k}^{(B)} \right\rangle = \delta_{jk} \delta_{AB}$$
 (2.19)

Az interatomos ortogonalitás látványos következménye az 2.6 ábrán (**a**) figyelhető meg. Mivel a p_z NAO a BH₃PH₃ komplexen belül már alkalmazkodik a molekuláris környezethez, így az alakját tekintve már jelentős torzulást mutat a "tankönyvi" p orbitálokhoz képest.

Az egyes NAO-k populációiból és a magtöltésből (Z_A) számíthatók az egyes atomok parciális töltései:

$$Q_A = Z_A - \sum_k p_k^{(A)}$$
(2.20)

A természetes kötőorbitálok (NBO) természetes hibrid orbitálokból (NHO) állnak össze, melyek $\{h_A\}$ az NAO-k optimalizált lineárkombinációjából állíthatók elő az adott centrumon:

$$h_A = \sum_k a_k \varphi_k^{(A)} \tag{2.21}$$

Az NHO-k, csakúgy mint az NAO-k, teljes ortonormált függvényrendszert alkotnak. Az egycentrumos NBO-k közül az atomtörzsi (CR) orbitálok jellemzően tisztán NAO karakterűek, míg a magános párok (LP) egy-egy normált NHO-ből állnak elő. Az atompárokat a sűrűségmátrix kétszer kettes alblokkjaival vesszük figyelembe. Ezeket diagonizáljuk, majd a nagy sajátértékű (vagyis nagy betöltöttségű) pályákat kétcentrumos NBO-ként vesszük figyelembe, melyek a megfelelő egymáshoz rendelt ("egymás felé mutató") NHO-k lineáris kombinációjával jönnek létre:

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \tag{2.22}$$

Az a_A és a_B polarizációs koefficiensekre igaz, hogy $a_A^2 + a_B^2 = 1$

Az ortogonalitás megőrzése miatt mindegyik NBO-t ki kell egészíteni egy ellentétes fázisú lazító NBO-val:

$$\Omega_{AB}^* = a_B h_A - a_A h_B \tag{2.23}$$

Az NBO-k közötti donor-akceptor kölcsönhatások megadásához vegyük a megfelelő egyelektronos Hamilton-operátort (vagyis a Fock-, vagy Kohn-Sham operátort) NBO bázison. A diagonális (perturbálatlan) elemek az orbitálenergiákat adják meg:

$$\epsilon_i = \langle \Omega_i | \hat{F} | \Omega_i \rangle, \qquad \epsilon_j^* = \langle \Omega_j^* | \hat{F} | \Omega_j^* \rangle$$
(2.24)

Az egyelektronos operátor mátrix reprezentációjának diagonálistól eltérő elemeiből ($F_{ij} = \langle \Omega_i | \hat{F} \Omega_j^* \rangle$) a két orbitál közti donor-akceptor kölcsönhatás energiája számítható:

$$\Delta E_{i \to j} = -2 \frac{\left\langle \Omega_i \middle| \hat{F} \Omega_j^* \right\rangle^2}{\epsilon_j^* - \epsilon_i}$$
(2.25)

A töltésátvitel Ω_i -ről Ω_i^* -re:

$$Q_{i \to j} = 2 \left(\frac{F_{ij}}{\epsilon_j^* - \epsilon_i} \right)^2 = 2\lambda_{i \to j}^2$$
(2.26)

Az NBO analízis szerint a PH_3BH_3 komplexben a fragmensek közti domináns kölcsönhatás a P-B σ kötés lesz, melyhez a kötő elektronokat a foszfor magános párja szolgáltatja. Lényegesen gyengébb, de nem elhanyagolható a három degenerált viszontkoordinációs kölcsönhatás, melyek egy-egy B-H σ kötés és a megfelelő *anti*-helyzetű σ_{PH}^* lazító pályák között alakul ki (2.6. ábra, **b**).



2.6. ábra. A p_z NAO a PH₃BH₃ komplexben (a); a viszontkoordinációt leíró donor-akceptor kölcsönhatás (b); a viszontkoordinációval összefüggésbe hozható NLMO (c); és a $\sigma_{\rm BP}$ NBO-ból származtatható NLMO (d)

Ha egy Lewis-típusú Ω_i NBO-t a $\lambda_{i \to j}^2$ perturbációs koefficiensek segítségével kiegészítjük az összes lehetséges Ω^*_j nem Lewis NBO-val, akkor eljutunk a természetes lokalizált molekulaorbitálokhoz (NLMO):

$$\omega_i = \lambda [\Omega_i + \sum_j \lambda_{i \to j} \Omega_j^*], \qquad (i = 1, 2, ..., \frac{N}{2})$$
(2.27)

ahol λ normálási konstans. Az így kapott félig lokalizált NLMO-k pontosan kétszeres betöltöttségűek, azaz egy-egy elektronpárt reprezentálnak. Az 2.6. ábrán a donor kölcsönhatást leíró $\sigma_{\rm PB}$ NLMO-t (**d**), valamint a viszontkoordinációban résztvevő egyik $\sigma_{\rm BH}$ NLMO-t láthatjuk (c), melynél nem nehéz észrevenni a "szülő" NBO-val való összefüggést, mely elsődleges donor-akceptor kölcsönhatásként a $\sigma_{\rm PH}^*$ alacsony betöltöttségű pályára juttat át elektronsűrűséget.

A domináló $PH_3 \rightarrow BH_3$ NBO donor-akceptor kölcsönhatások következménye, hogy ha az NPA parciális töltéseket fragmensekként összegezzük, akkor a negatív töltés a borán fragmensre összpontosul, mégpedig -0.607: 0.607 arányban.

A természetes kötéspolarizációs index (NBBP) az NHO-kból számítható, az energia NHO Fock (vagy Kohn-Sham) mátrix elemei szerinti második deriváltjaiból. Az egyes NBO-k közötti NBBP indexek megmutatják, hogy az egyik kötés perturbációja konjugációs vagy hiperkonjugációs kölcsönhatások által milyen hatással van a másikra. Az NBO elmélettel kapcsolatban megemlítendő még a természetes rezonancia elmélet (NRT), ami az NBO analízis során nyert referenciaszerkezetek (tulajdonképpen Lewis-határszerkezetek) valószínűségét adja meg.

2.2. DAFH analízis

A Ponec által kidolgozott doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis kiváló módszer a triviálistól eltérő kötésviszonyok értelmezésére.^[48–60] Maga a DAFH a párkorrelációs függvényből kapható meg, ami a véletlenszerű eloszláshoz képest annak a valószínűsége, hogy adott részecskesűrűség mellett a két részecske egymáshoz képest pontosan r távolságban helyezkedik el. Ha a párkorrelációs függvényt integráljuk egy megfelelően kiválasztott tértartományon, vagyis doménen, megkapjuk a g_{Ω} doménen átlagolt Fermi-lyukat:

$$C(r_1, r_2) = 2\rho(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2)$$
(2.28)

$$g_{\Omega}(r_1) = -\int_{\Omega} C(r_1, r_2) dr_2 = \rho(r_1) \int_{\Omega} \rho(r_2) dr_2 - 2 \int_{\Omega} \rho(r_1, r_2) dr_2$$
(2.29)

Az egyenletben a $\rho(r_1)$ az első-, míg a $\rho(r_1, r_2)$ a másodrendű sűrűségfüggvényt jelöli. Ha a domén egy atom, vagy a molekulán belül egy fragmens, akkor komplett elektronpárok azonosítására, adott fragmensek közti megoszlásának kvantitatív megadására is alkalmassá válik a módszer, ez utóbbi az egyes sajátértékek arányából becsülhető.

A Hartree-Fock, valamint a DFT módszerek esetében a (2.29) egyenlet minden betöltött *i* és *j* pályájára az alábbi módon egyszerűsödik:

$$g_{\Omega}(r_1) = 2\sum_i \sum_j \langle i|j\rangle_{\Omega}\varphi_i(r_1)\varphi_j(r_1)$$
(2.30)

ahol

$$\langle i|j\rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \varphi_i(r_2)\varphi_j(r_2)dr_2 \tag{2.31}$$

jelöli φ_i és φ_j függvényeknek az Ω doménen értelmezett átfedési integrálját.

A Fermi-lyukat mátrix formában (G^{Ω}) felírva atomorbitál bázison (χ) lokalizációs transzformációt követően a következő összefüggést kapjuk:

$$g_{\Omega}(r_1) = \sum_{\mu,\nu} G^{\Omega}_{\mu\nu} \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\nu}(r_1)$$
(2.32)

A partícionálás elvégezhető Bader-analízissel, ekkor az Ω doménen értelmezett átfedési integrál az atomi átfedési mátrixokból kapható meg. Ponec azonban igazolta, ^[61] hogy az egzakt integrálás igen jó pontossággal helyettesíthető az alábbi, Mulliken-jellegű közelítéssel:

$$G^{\Omega}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma}^{\Omega} \mathbf{D}_{\sigma\mu} \mathbf{D}_{\sigma\nu}$$
(2.33)

ahol D az (ortogonalizált) atomorbitál bázison kifejezett elsőrendű redukált sűrűségmátrix,

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2} \tag{2.34}$$

A fenti közelítés különösen pszeudopotenciálok használata esetében bizonyul hasznosnak. Egyfelől a teljes DAFH számítás lényegesen egyszerűbbé válik, másrészt az atomtörzsi sűrűség integrálása a Bader-analízisre képes programok nagy részénél problémás lehet.

A vizuális megjelenítéshez az ily módon kapott sajátvektorokat visszatranszformáljuk az eredeti, nem ortogonális bázisra.



2.7. ábra. A PH_3 fragmens $PH_3 \rightarrow BH_3$ kölcsönhatást leíró DAFH sajátvektora 1,18 sajátértékkel (a); a BH_3 fragmens $BH_3 \rightarrow PH_3$ viszontkoordinációt leíró háromszorosan degenerált sajátvektora 1,92 sajátértékkel (b).

Az analízis szempontjából a nullánál nagyobb sajátértékeknek van jelentőségűk. Ha egy elektronpár két fragmens között oszlik meg, akkor a két fragmensre számított lyuk komplementer sajátvektoraihoz tartozó sajátértékek összege hozzávetőlegesen 2 lesz. A sajátértékek arányaiból megbecsülhető az elektonpár fragmensek közötti megoszlása, tehát például a kötés polarizáltsága.

A PH_3BH_3 töltésátviteli komplex DAFH analízisének legjellemzőbb sajátvektorai a 2.7. ábrán láthatók. A σ -donor kölcsönhatásnak megfeleltethető elektronpár 59%: 41% arányban oszlik meg a PH_3 és a BH_3 fragmens között (**a**), ugyanakkor a viszontkoordinációt le-

író három sajátvektorhoz tartozó sajátértékekből megállapítható, hogy azok 96% arányban rendelhetők a BH₃ fragmenshez (**b**), azaz meglehetősen polarizáltak. Figyelmet érdemel, hogy a DAFH módszerrel kapott sajátvektorok formái igen nagy hasonlóságot mutatnak az NLMO módszerrel kapott elektronpárokéival (2.6. ábra).

2.3. Dekompozíciós módszerek

A Dapprich és Frenking által bevezetett, alapvetően az átmenetifém-komplexek kötésviszonyainak vizsgálatához alkalmazható töltésdekompozíciós analízis (CDA) lényege, hogy a kötéseket a fragmensek (pl. a fémkomplex és a hozzá kapcsolódó ligandum) kanonikus molekulaorbitáljainak kölcsönhatásaként írja le.^[62] A kölcsönhatástípusok alapvetően négy csoportba sorolhatók: elektron-donor kölcsönhatás a ligandum betöltött és a fémkomplex betöltetlen orbitálja között (d); elektron-akceptor kölcsönhatás (viszontkoordináció) a fémkomplex betöltött és a ligandum üres orbitálja között (b); taszító jellegű polarizáció a fragmensek betöltött orbitáljai között (r); és a maradék tag, amely a két fragmens betöltetlen orbitáljainak a kombinációiból eredeztethető (Δ). Ez utóbbinak egy "klasszikus" donor-akceptor komplex esetében 0 körüli értéket kell felvennie, máskülönben a vegyület inkább kovalens jellegű. Így a CDA módszer alkalmas a kétféle kötéstípus megkülönböztetésére, valamint az egyes fémkomplex-ligandum kombinációk esetében a koordináció és a viszontkoordináció erősségének kvantitatív jellemzésére, melyek nem csupán a töltésátvitelt, hanem az elektronsűrűségnek a komplexképzés során bekövetkező töltésátrendeződését is jelentik. A elektronátadás az egyik fragmensről a másikra az alábbi (2.35) egyenlettel fejezhető ki:

$$q_d = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu(<\mu)} 2m_i \left(\frac{m_\mu}{2}\right) \left(\frac{2-m_\nu}{2}\right) c^*_{\mu i} c_{\nu i} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \tag{2.35}$$

ahol c_i -k a χ kanonikus molekula
orbitálok koefficiensei, m_i -k pedig a hozzájuk tartozó betöltöttségi számok.

Noha a CDA eljárás az újabb energiadekompozíciós módszerek megjelenésével háttérbe szorult, azokkal szemben egy előnyt mindenképpen fel tud mutatni: mivel kanonikus pályákra épül, így az egyes CMO-k donor-akceptor kölcsönhatásokban betöltött szerepét karakterizálni lehet. A "hivatalos" CDA 2.2 program csak összegzi az egyes kölcsönhatástípusokat, nem rangsorolja őket az elektronátvitel mértéke szerint. Az eredeti forráskódból kiindulva ezért készítettem egy olyan változatot, mely megkeresi a fragmensek kanonikus molekulaorbitáljai közti domináns töltésátviteli kölcsönhatásokat.

A 2.8. ábrán a BH_3PH_3 komplex fragmens orbitál kölcsönhatásai közül azok láthatók, melyek legnagyobb mértékben köthetők a fragmensek közti kölcsönhatásokhoz. Ily módon, a $PH_3 \longrightarrow BH_3$ elektronátvitel a PH_3 fragmens HOMO és a BH_3 fragmens LUMO orbitáljai között megy végbe (2.8. ábra, **a**). Az ellentétes irányú domináns kölcsönhatás BH_3 fragmens HOMO orbitáljáról indul és tart a PH_3 fragmens LUMO+1 orbitáljára (2.8 ábra, **b**).



2.8. ábra. A PH₃BH₃ komplex fragmens molekulaorbitáljai közötti domináns donor-akceptor kölcsönhatások a PH₃ (a) és BH₃ (b) fragmensről kiindulva.

A töltés- és energiadekompozíciós eljárások közül az utóbbi években az ETS-NOCV módszer örvend a legnagyobb népszerűségnek. Az ETS kiterjesztett ámeneti állapotot jelent (Extended Transition State), az NOCV rövidítés magyaros elnevezésére a természetes kémiai vegyértékorbitál kifejezés lenne talán a legalkalmasabb (eredeti elnevezés: Natural Orbitals for Chemical Valence).

Ezen eljárás az (itt A és B) fragmensek közti kölcsönhatási energiát kémiai szempontból különféle jelentőséggel bíró komponensekre bontja:

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{int}$$
(2.36)

ahol ΔE_{prep} az a promóciós energia, mely a fragmensek egyensúlyi geometriájából a teljes komplex egyensúlyi geometriájába juttatásához szükséges; ΔE_{elstat} a fragmensek közti elekt-

rosztatikus energia a komplex egyensúlyi geometriájában; ΔE_{Pauli} a fragmensek betöltött orbitáljai közti taszító jellegű Pauli-kölcsönhatásból származik; ΔE_{orb} pedig az egyik fragmens betöltött és a másik fragmens betöltetlen orbitáljai közötti kölcsönhatások összessége, minden lehetséges kombinációban.

A módszer lelke a deformációs sűrűség mátrix diagonizálása:

$$\Delta P^{orb} = P_{komplex} - \sum_{i} P_i \tag{2.37}$$

ahol P_i -k a komplexet felépítő ortogonalizált fragmensek sűrűségmátrixai. Az NOCV komplementer párok (ψ_{-k}, ψ_k) a $\Delta \rho_{orb}$ deformációs sűrűséget bontják fel NOCV-összetevőkre ($\Delta \rho_{orb}^k$) a 2.38. egyenlet szerint:

$$\Delta \rho_{orb}^{k} = \sum_{k=1}^{N/2} \nu_{k} [-\psi_{-k}^{2}(\mathbf{r}) + \psi_{k}^{2}(\mathbf{r})] = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta \rho_{orb}^{k}$$
(2.38)

ahol ν_k -k az NOCV sajátértékek, N pedig a bázisfüggvények száma.

Az ETS-NOCV módszer egyik előnye, hogy az NOCV-k által kifejezett orbitál kölcsönhatások közül viszonylag kevés az, amely jelentős mértékben hozzájárul a kölcsönhatási energiához, ezáltal a donor-akceptor kölcsönhatásokat illetőleg egyszerűbb, és gyakran látványosabb képhez jutunk, mint a kanonikus pályákra épülő modell esetében. A deformációs sűrűség összetevőket vizuálisan ábrázolva a legtöbb esetben nagyon jól látszik a töltésáramlás iránya a komplex létrejöttekor. További jelentős segítség a kölcsönhatás típusok értelmezéséhez az egyes $\Delta \rho_{orb}^k$ deformációs sűrűség összetevőkhöz rendelhető ΔE_{orb}^k orbitál energia kompenensek az alábbi egyenlet (2.39) szerint.^[63–65]

$$\Delta E_{orb} = \sum_{k} \Delta E_{orb}^{k} = \sum_{k=1}^{N/2} \nu_{k} [-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS}]$$
(2.39)

ahol $F^{TS}_{-k,-k}$ és $F^{TS}_{k,k}$ diagonális Kohn-Sham mátrix elemek az "átmeneti állapot" ψ_{-k} és ψ_k NOCV-in vannak definiálva.

A teljes deformációs sűrűség tehát kifejezhető a komplementer ψ_{-k} és ψ_k NOCV-k összegéből, melyek azonos nagyságúak, de ellentétes előjelűek.^[66] A komplementer NOCV párok azt a csatornát jelölik ki, ahol az elektronátmenet végbemegy a molekula fragmensek között. A 2.39. egyenletben szereplő ν_k sajátértékek az elektronsűrűség egyes kölcsönhatásokban résztvevő hányadainak feleltethetők meg, elektronszámban kifejezve ($\Delta \rho_{orb}^k = \nu_k$). A teljes kémiai vegyérték (V) felírható a sajátértékek négyzetösszegeként:

$$V = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{N} \nu_k^2 \tag{2.40}$$

Az 2.9. ábra egyszerű példa segítségével illusztrálja az ETS-NOCV modell alkalmazását a PH_3BH_3 töltésátviteli komplexre. Mind a kölcsönhatási energia orbitálokra eső komponenséből (ΔE_{orb}), mind a sajátértékekkel fémjelzett elektronátmenetekből látható a σ -donor kölcsönhatás domináns jellege. Megjegyzendő itt is, hogy a viszontkoordinációval kapcsolatos π -szimmetriájú NOCV orbitálok, illetve deformációs sűrűség komponensek kétszeresen degeneráltak, így lesz az ahhoz rendelhető kölcsönhatási energia 15,2 kcal/mol.



2.9. ábra. A PH_3BH_3 komplex σ -donor (**a**) és π -akceptor (**b**) NOCV deformációs sűrűség komponensei és a megfelelő NOCV orbitálok.

Az ETS-NOCV eljárást (legjobb tudomásom szerint) egyedüli szoftverként implementáló ADF lehetőséget nyújt az NOCV-k kanonikus fragmens orbitálok lineárkombinációjában történő kifejezésére, így teremtvén logikai összeköttetést a kétféle megközelítés között. Azonban további felbontás nélkül is egyértelműen látszik, hogy az (**a**) kölcsönhatásban résztvevő akceptor MO a borán fragmens LUMO-jára épül, ami jelen esetben gyakorlatilag megegyezik a p_z orbitállal.

Egy átmenetifém-komplexben a fragmensek között végbemenő elektronátmenetek eredőjéről a Hirshfeld-féle töltések fragmensekkénti összegei adnak hasznos információt.

Egy "A" atom Hirshfeld-töltését q_A az alábbi módon definiáljuk:

$$q_A = Z_A - \int W_A(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dr \qquad (2.41)$$

ahol W_A az "A" helyen "kiharapott" atomi sűrűség, azaz az atomi gömbszerű sűrűségeloszlás:

$$W_A(\mathbf{r}) = \frac{\eta_A(\mathbf{r}_A)}{\sum_X \eta_X(\mathbf{r}_X)}$$
(2.42)

ahol $\eta(\mathbf{r})$ az egzakt atomi sűrűségeket jelenti.

A PH_3BH_3 komplex esetében is a BH_3 fragmens hordozza a negatív töltést, azonban a különbség itt jóval kisebb, mint az NPA analízis esetében: a töltéseloszlás a molekularészlet között mindössze -0,085: 0,085.

Ez a példa is kitűnően demonstrálja, hogy "egy módszer nem módszer", azaz a kötésviszonyok kimerítő értelmezését még viszonylag egyszerű molekulák esetében is érdemes többféle elektronszerkezeti módszer bevetésével elvégezni.

2.4. Reakciómechanizmusok számítása

A kvantumkémiai számítások döntő többségénél a vizsgált molekula egyensúlyi geometriájának kiszámítása alapvető lépésnek számít. Alapállapotú rendszereknél gyakorlatilag minden esetben érvényesnek tekinthetjük a Born-Oppenheimer-tételt, így az elektronok és az azoknál 3-5 nagyságrenddel nehezebb atommagok mozgásai szétválaszthatók. A magmozgás Schrödinger-egyenletéből így megkaphatjuk a 3N-6 változós (lineáris esetben 3N-5) potenciális energia függvényt. A mechanizmusban részt vevő összes molekula (kiindulási molekulák, termékek, intermedierek, átmeneti állapotok) szerkezetét a kvázi-Newton geometriaoptimáló algoritmusokkal számítottuk ki (Gaussian 03/09 esetén A Berny/GEDIIS algoritmus^[67]). A kapott egyensúlyi geometrián (ahol is az energia összes atom mindhárom koordináta szerinti parciális deriváltja a nullához elfogadhatóan közel van) minden esetben a Hesse-mátrix (energia térkoordináták szerinti második deriváltja, ebben az esetben) sajátértékeiből megkaptuk a rezgési frekvenciákat és a termokémiai összetevőket. A Hesse-mátrix sajátértékeiből megállapítható, hogy a kapott szerkezet lokális minimum-e (ilyenkor minden sajátérték pozitív – pozitív definit mátrix), vagy átmeneti állapot, ilyenkor egy negatív sajátértéket kapunk. Az ebből meghatározott imaginárius frekvenciához tartozó rezgésből többnyire vizuálisan ellenőrizhető, hogy a kapott átmeneti állapot valóban a kívánt folyamathoz tartozik. Ha mégsem, akkor a belső reakciókoordináta (IRC)^[68] végigszámolásával egyértelműsíthető, hogy az átmeneti állapot mely intermediereket köti össze. A vibrációs állapotösszegekből meghatározhatók a termokémiai összetevők, azokból pedig a nullponti energia-, entalpia-, és entrópia-korrekció. Az egyensúlyi geometrián elvégzett oldószerkorrekciós számításokból megkapható a szolvatációs szabadentelpia-korrekció, így a kapott molekula szabadentalpiája a következő összefüggésből számolható ki:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta G_{korr} + \Delta G_{solv} \tag{2.43}$$

Szolvatációs módszerként a korábbi munkáknál a vezetőképességen alapuló CPCM modellt alkalmaztuk,^[69] a későbbiekben áttértünk az elektronsűrűségből számított SMD módszer-re^[70], mely próbálja figyelembe venni az oldószer és az oldott anyag közötti diszperziós kölcsönhatást is.

A számításokhoz az esetek döntő részében DFT módszereket használtunk. Kobalt- és platinatartalmú rendszereknél, valamint a szerves mechanizmusoknál is alkalmaztuk a háromparaméteres hibrid B3LYP funkcionált^[71], a nikkel-katalizált diazokarbonilezésnél az empirikus paraméter nélküli PBE0 funkcionált,^[72] míg a króm- és kobalttartalmú (utóbbinál leszámítva a gyökös rendszereket) rendszereknél a BP86 funkcionált.^[73,74] A trifenilfoszfin ligandumokat is tartalmazó palládiumos rendszereknél a diszperzió-korrekciót tartalmazó B97-D3 funkcionállal^[75] számítottuk a geometriákat és az energiákat a hibrid-meta-GGA M06 funkcionállal pontosítottuk.^[76]

Az energiák meghatározásához, geometria
optimáláshoz, belső reakciókoordináták (IRC ^[68])
kiszámításához a GAMESS US kódon ^[77] alapuló Firefly,
^[78] az Orca 3.0.3,
^[79] valamint a Gaussian 03 és Gaussian 09
^[80] programcsomagokat alkalmaztuk. Az ETS-NOCV számításokhoz az adott egyensúlyi geometrián számoltuk újra hullámfüggvényt az ADF2012 programcsomaggal,
^[81] mely STO bázisokat használ. A nehézatomokat itt a nulladrendű relativisztikus közelítéssel (ZORA),
^[82] befagyasztott atomtörzssel számítottuk, míg a többi esetben effektív törzspotenciál (ECP) alkalmazásával vettük figyelembe. Az elektronszerkezeti számításokat illetően a töltésdekompozíciós módszerhez a CDA programot alkalmaztuk,
^[62] melyet módosítottam, hogy azonosíthatók legyenek az egyes donor-akceptor kölcsönhatások is. A Bader-analízishez az AIM2000
^[83] és AIMAll,
^[84] az NBO számításokhoz a GENNBO programot
^[85], a DAFH számításokhoz a WinFermi
^[86] szoftvert, az ELF analízishez a Top-Mod
^[87], az NCI számításokhoz az NCIPlot
^[88] programot vettük igénybe.

2.5. Kísérleti módszerek

A kvantumkémiai számításokhoz képest a dolgozat jelentősen kisebb hányada alapul kísérleti eredményeken. A terjedelmi okok itt nem teszik lehetővé a kérdéses vegyületek előállításá-

nak és karakterizálásának részletes leírását, mindezen adatok és ismeretek megtalálhatók a disszertáció alapjául szolgáló közleményekben. Mindazonáltal lényegesnek tartom a jelzett szén-monoxiddal történő kinetikai mérések, és a nagynyomású kísérletek általános bemutatását. Különösen az előbbi eljárás nem tekinthető széles körben elterjedt módszernek, de az autoklávos kísérleteknél is érvényesül néha az "ahány ház, annyi szokás" elv, így talán nem haszontalan az általam alkalmazott módszer rövid ismertetése.

2.5.1. Kobalt komplexek kinetikai vizsgálata ¹³CO jelenlétében

A ¹³CO alkalmazásával végzett kinetikai méréseket a 2.10. ábrán látható berendezés segítségével végeztük el.



2.10. ábra. A ¹³CO kinetikai mérésekhez használt berendezés.

A 10 vagy 25 °C-ra termosztált kettős falú üvegreaktort teflon kapillárissal egy T-csapon keresztül csatlakoztatjuk a 0,0765 mm rétegyastagságú CaF_2 küvettához, majd a levákuumozást követően a gázbürettából feltöltjük ¹³CO-val. Fecskendőből beadagoljuk a vizsgálandó komplex diklór-metános oldatát, majd a higanyzárral rendelkező gázbüretta és a manométer segítségével kompenzáljuk a CH_2Cl_2 gőznyomását. A T-csapra szerelt Hamilton-fecskendővel a reakcióelegyet folyamatosan cirkuláltatjuk a kalciumfluorid küvettán keresztül. A reakció sebességétől függően bizonyos időközönként (jellemzően percenként) IR spektrumot készítünk és a jellemző elnyelések alapján határozzuk meg a koncentráció-változást.

A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹³CO-csere sebességének 10 °Con történő meghatározásához a 35 cm³ belső térfogatú reaktor belső atmoszféráját lecseréljük

¹³CO-ra, majd 4,5 cm³ diklór-metánt adagolunk be. Tíz perc kevertetés után a reakciót 2,5 cm³ 0,256 mmol/cm³ koncentrációjú Co₂(CO)₈ diklórmetános törzsoldat befecskendezésével indítjuk el. A koncentrációkat percenként rögzített IR spektrumokból kapjuk meg, a spektrumok felvételét addig folytatjuk, amíg elérjük az egyensúlyi, 65%-os ¹³CO dúsulást. A ¹³CO csere sebességi állandóját ($k_1 = (6,0 \pm 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ a Co₂(CO)₈ 1847 cm⁻¹-nél mért sávjának ($\varepsilon_M = 938 \text{ cm}^2/\text{mmól}$) kezdeti intenzitás-változásából, illetve a ¹³CO-ban feldúsult dikobalt-oktakarbonil 1807 cm⁻¹-nél mért sávjából ($\varepsilon_M = 902 \text{ cm}^2/\text{mmól}$) határozzuk meg a kezdeti Co₂(CO)₈ koncentrációjával történő osztással. Az így kapott sebességi állandó kitűnő egybeesést mutat az irodalmi adatokból 10 °C-ra extrapolált értékkel ($k_1 = (6,1 \pm 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$.^[89–91]

2.5.2. Nagynyomású kísérletek

Valamennyi nagynyomású kísérlet 20 cm³ belső térfogatú "kémcső" autoklávban történt. Egy tipikus kísérletnél a klávtesthez tartozó üveg betétcsövet, benne mágneses keverőbottal,

szilikon csövekkel egy szeptumos T-csapon keresztül rákötjük az inert rendszerre és a belső atmoszférát lecseréljük szén-monoxidra. Hamilton-fecskendővel betöltünk 2,6 cm³ 0,025 mmol/cm³ koncentrációjú $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oldatot, 263 µl etil-diazoacetátot, és 146 µl etil-alkoholt. Az autoklávot lezárjuk, 10 bar CO nyomás alá helyezzük 25 °C-on, és mágneses keverőn kevertetjük. Három óra elteltével leeresztjük a szén-monoxidot és a infravörös spektrumot készítünk a dietil-malonát koncentrációjának megállapítása céljából.

3. Diazoalkánok átalakítása keténekké

3.1. Általános megfontolások a diazokarbonilezéssel kapcsolatban

A diazoalkánok diazocsoportja formálisan kicserélhető az izoelektronos szén-monoxidra. A reakció során létrejövő ketének sokoldalú, általában erősen reaktív intermedierek a szerves szintézisekben.^[92–98] Diazometán karbonilezését elsőként Staudinger és Kupfer publikálták.^[99] A ketén előállításához diazometán 1%-os éteres oldatán szén-monoxidot buborékoltattak át, keletkező gőz/gáz elegyet 400 °C feletti hőmérsékletre hevített kvarc csövön vezették keresztül (3.1. egyenlet). A kilépő gáz anilin éteres oldatával reagáltatva acetanilidet eredményezett, ami a ketén képződést közvetett módon bizonyította (3.2. egyenlet). Szilárd difenil-diazometán és CO reakciójában azonban már nem sikerült a difenil-ketén keletkezését kimutatni.^[100]

$$\operatorname{CH}_2 \operatorname{N}_2 + \operatorname{CO} \xrightarrow[-\operatorname{N}_2]{\Delta} \operatorname{CH}_2 = \operatorname{C} = \operatorname{O}$$
 (3.1)

$$CH_2 = C = O \xrightarrow{+PhNH_2} PhNHC(=O)CH_3$$
 (3.2)

A keténeket általában a megfelelő karbonsavból, vagy karbonsavszármazékokból szokták előállítani. A szubsztituálatlan ketén ipari előállítása az ecetsav pirolízisével történik:^[101]

$$CH_3COOH \stackrel{\Delta}{=} H_2C = C = O + H_2O \tag{3.3}$$

Fotokémiai aktiválással változatos szerkezetű ketének előállítását írták le különböző szerzők diazoalkánokból,^[102,103] diazoketonokból,^[104–106] valamint diazirinekből.^[107] Az N-heterociklusos karbének (NHC) ugyanakkor általában nehezebben, vagy egyáltalán nem reagálnak szénmonoxiddal. Arduengo és munkatársai azt tapasztalták, hogy a klasszikus 'Arduengo-karbén' (1,3-di-1-adamantil-imidazol-2-ilidén) nem képez ketént még nagyobb CO nyomáson sem.^[108] Bertrand ezzel szemben néhány aciklusos N-alkil-amino karbénből vagy N-aril NHC-ből szénmonoxid jelenlétében megkapta a megfelelő keténeket.^[109]

A diazoalkánok és átmenetifém-komplexek (elsősorban karbonilok) reakciója szintén alkalmas ketének előállítására. A témában megjelenő legelső közlemény 1960-ra datálódik, ekkor Rüchard és Schrauzer nikkel-tetrakarbonil és difenil-diazometán, etil-diazoacetát, diazofluorenon, vagy bisz-(4-metoxifenil)-diazometán reakciójával etanol jelenlétében észtereket állítottak elő. A reakcióban nikkel-karbonil-karbén és nikkel ketén intermedierek képződését feltételezték.^[110]

Különféle átmenetifém-karbenoidok és szén-monoxid keténekhez vezető reakciójára számos példa található a szakirodalomban. Ezek felsorolása túlmutat ezen dolgozat keretein, azonban néhány tanulmányt érdemes nagyon röviden kiemelni. Dorrer és Fischer izolált króm-pentakarbonil-karbén komplexekből 150 bar nyomáson króm-hexakarbonil mellett olyan szerves termékeket állítottak elő, melyek króm-ketén komplex intermediereken keresztül keletkezhettek.^[111] Dötz és munkatársai (CO)₅Cr=C(OMe)Ph és bisz-(trimetilszilil)-acetilén reakciójában vinil-ketén keletkezését írták le disszociált, valamint a krómkomplex formájában.^[112–114] Fischer difenil-ketént izolált a (CO)₅Cr=CPh₂ karbenoid atmoszferikus szén-monoxiddal történő reakciójában. Megállapította, hogy a (CO)₅W=CHAr wolfram-karbén komplexek gyors reakcióban reagálnak CO-val.^[115]

Herrmann (Cp^{*})Mn(CO)₂(THF) ciklopentadienil-mangán-karbonil komplexet alkalmazott diazoalkánok dediazotálásához, így a reakció során stabilis Mn-karbonil-karbén komplexek keletkeztek.^[116,117] Igen nagy (650 bar) CO nyomáson CpMn(CO)₂(CPh₂) karbenoidból CpMn(CO)₂(O=C=CPh₂) difenil-ketén komplexet állított elő.^[118,119] Az egymagvú átmenetifém komplexek közül megemlítendő még a (PPh₃)₂Cl(NO)Os=CH₂ ozmium-metilidén komplex, mely szén-monoxiddal reagáltatva a megfelelő ketén komplexet szolgáltatja.^[120] Werner és munkatársai ródium-difenil-karbén komplexek karbonilezésével difenil-ketént állítottak elő.^[121,122]

Grotjahn és munkatársai foszfintartalmú ródium- és irídium-ketén komplexeket szintetizáltak, melyek között mind a η^2 -(C,C), mind a η^2 -(C,O) származék megfigyelhető volt.^[123] A metándifosz ligandumot tartalmazó η^2 -(C,C) komplexekből a koordinált ketén dekarbonilezésével karbonil-karbén komplexek keletkeztek.^[124] A szerzők DFT számításokkal vizsgálták a reakció mechanizmusát és megállapították, hogy Ir központi atom esetén a karbonil-karbén komplex, viszont a Rh-analógnál a η^2 -(C,C) ketén komplex a termodinamikailag stabilisabb.^[125]

A dikobalt-oktakarbonil és diazoalkánok reakcióját illetőleg Stone és munkatársai bizonyultak úttörőnek, amikor bisz-(trifluormetil)-diazometán és $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reakciójával μ^2 bisz-(trifluormetil)-metilén-dikobalt-heptakarbonil komplexet állítottak elő.^[126,127] Diazometánból kiindulva azonban nem sikerült az analóg hidas karbén komplexet előállítani. Etildiazoacetátot alkalmazva a szakirodalomban fellelhető negatív eredmények után Tuba és Ungváry állítottak elő etoxikarbonil-karbén hidas karbonil-kobalt komplexeket (3.1. ábra).^[128]

3.1. ábra. Etoxikarbonil-karbén hidas kobalt-karbonil komplexek előállítása.

A reakció alkalmas arra, hogy megfelelő BH nukleofilok jelenlétében a keletkező ketének dominó reakcióban történő tovább alakításával értékes termékeket (például vegyes malonésztereket, vagy β -laktámokat) állítsunk elő (3.2. ábra).

3.2. Kobalt-katalizált diazokarbonilezés foszfinmentes rendszerekkel

Dikobalt oktakarbonil jelenlétében reagáltattunk trimetilszilil-diazometánt 10 °C-on, *n*-heptán oldószerben atmoszferikus szén-monoxid jelenlétében. A reakció 4 óra elteltével teljesnek bizonyult, gázkromatográfiás vizsgálat alapján 100 % hozammal kaptunk trimetilszilil ketént. A reakciót megismételve 50 bar nyomáson a ketén mellett két másik termék is megjelent, ezeket IR spektroszkópiával azonosítottuk. Az 1799 és 1742 cm⁻¹ ν (CO) sávok azt igazolták, hogy a két melléktermék a Me₃SiCH=C=O és a kiindulási trimetilszilil-diazometán reakciójával keletkező 2,3-bisz-trimetilszilil ciklopropanon és a 2,3,4-trisz-trimetilszilil-ciklobutanon.

A $Me_3SiCH=C=O$ koncentrációját IR spektroszkópiával 2 perces időközönként nyomon követve azt találtuk, hogy a reakció trimetilszilil-diazometánra és dikobalt-oktakarbonilra nézve elsőrendű, míg CO-ra nézve negatív elsőrendű. A folyamat még külső CO nélkül is



3.2. ábra. Az etil-diazoacetát etanol vagy imin jelenlétében megvalósított kobalt-katalizált karbonilezésének feltételezett mechanizmusa.

végbe tud menni, ha van jelen anny
i $\mathrm{Co}_2(\mathrm{CO})_8$, hogy azoknak a karbonil ligandumjai CO forrásként be tudnak épülni a termékbe. A folyamat során viszont nem találtunk IR spektroszkópiával sem intermediereket, tehát a minden bizonnyal itt is keletkező hidas karbének gyorsan továbbreagálnak egy CO-karbén intramolekuláris kapcsolással. Sebességmeghatározó lépésnek a kobalt komplex Me₃SiCHN₂ szubsztrátummal való reakcióját találtuk. A hepta-karbonilból a telített komplexszé történő visszaalakulás 11,7× gyorsabb, mint a Co₂(CO)₈ reakciója a trimetilszilil-diazometánnal.

Előállítottuk a monohidas (1) és kéthidas (2) komplexeket és azt találtuk, hogy a hidas karbonil vegyértékrezgés az előbbinél 1853 cm⁻¹-nél jelentkezik, ¹³CO atmoszférában azonban ez gyorsan átadja a helyét egy 1810 cm⁻¹-es sávnak, azaz a ¹³CO nem csak a terminális, de a hidas pozícióba is be tud épülni, ami a komplex fluxionális jellegére utal. A 2112 cm⁻¹-nél jelentkező totálszimmetrikus karbonil rezgést felváltja fokozatosan négy másik (2107, 2101, 2096 és 2090 cm⁻¹-nél), melyek a négy beépülő ¹³CO hatására alakulnak ki. A **2** komplexben ugyanakkor nem figyelhető meg a ¹³CO beépülése sem 10, sem 25 °C hőmérsékleten. Mindkét komplex etanol jelenlétében dietil-malonáttá alakul át, mellette az **1**-es komplexnél Co₂(CO)₈, míg a **2**-esnél az **1** keletkezik.

Mivel a CO csere gyorsabb, mint a keténképződés, így a közvetlenül nem lehetett megállapítani, hogy a karbonil komplexből, vagy a külső gáztérből épül-e be a CO a keténbe (majd később az észterbe). A reakciót azonban argonban elvégezve szintén ugyanúgy keletkezik a EtOH jelenlétében a dietil-malonát (Co₄(CO)₁₂ képződése mellett), ami arra utal, hogy a keténképződés egy koordinált CO felhasználásával megy végbe.

DFT számításokkal tanulmányoztuk a koordinatíve telített és telítetlen kobalt-karbonilkarbén komplexek szerkezetét, valamint a fluxionális viselkedésükkel összefüggésbe hozható intramolekuláris CO cserék mechanizmusát. A számítások az eredeti közlemények elkészültekor B3LYP/6-31G(d,p) szinten történtek, azonban néhány esetében újraszámoltam a geometriákat, illetve a reakciók energetikáját magasabb szinten is (BP86, PBEPBE és B97-D3 funkcionálok, teljes tripla- ζ def2-TZVP bázissal), az eltérések többnyire 2 kcal/mol határon belül voltak.



3.3. ábra. Az egy- $(Co_2(CO)_7(CHCO_2Et))$ és kéthidas $(Co_2(CO)_6(CHCO_2Et)_2)$ kobalt-karbonilkarbén komplexek számított szerkezete B3LYP/6-31G(d,p) szinten.

Az egy- és a kéthidas karbén komplex szerkezete a 3.3. ábrán látható. Megvizsgáltuk azokat az eseteket is, amikor az etoxikarbonil karbén csoportok nem a hidas, hanem a terminális pozíciót foglalják el. Az 1-es komplexhez képest mind a két C=O hidat tartalmazó monokarbén, mind a közvetlen Co-Co kötést tartalmazó (nemhidas) komplex relatív energiája is meghaladta a 30 kcal/mol-t. A 2-es komplexhez képest az egy hidas és egy terminális etoxikarbonil ligandumot tartalmazó komplexnél a relatív energia ugyanebbe a nagyságrendbe esett (30,3 kcal/mol), míg a két terminális karbén ligandumnál az energiakülönbség már majdnem kétszeres volt (57,2 kcal/mol). A dikobalt-oktakarbonilból az 1-es komplexhez vezető reakció energiája -17,1 kcal/mol, az $1\rightarrow 2$ -es lépéshez tartozó reakcióenergia pedig ΔE = -15,8 kcal/mol.

Ismert, hogy a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ komplexnek 3 stabilis izomerje van, a kéthidas C_{2v} , valamint a nemhidas D_{2d} és D_{3d} szerkezetek, ^[129] továbbá hogy az ezek közötti átalakulás igen kis aktiválási energiával megy végbe. ^[130] Hanson szilárd fázisú ¹³C mérések alapján feltételezte, hogy a terminális-hidas CO csere a kéthidas szerkezeten belül is végbemehet. ^[131] A tetrakobalt dodekakarbonilban ismert "körhinta mechanizmus" ^[132] alapján feltételeztük, hogy a karbonil ligandumok pozícióváltása lezajlódhat egy ún. háromláb rotációval, amikor a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ egyik kobalt központi atomját, valamint négy ekvatoriális és egy axiális helyzetű karbonil ligandumját tartalmazó $\text{Co}(\text{CO})_5$ egység a $\text{Co}-\text{CO}_{ax}$ tengely körül elfordul.

A háromláb rotáció a kiindulási dikobalt-oktakarbonillal, az átmeneti állapottal és a reakciókoordinátáról (IRC) kiválasztott néhány szerkezettel a 3.4. ábrán látható. A 11,3 kcal/mol aktiválási szabadentalpia jó egyezést mutat a Hanson és munkatársai által publikált értékkel (11,7 \pm 0,6 kcal/mol). Ugyanilyen módon a karbonil ligandumok helyet tudnak cserélni a mono és dikarbén komplexekben is, rendre 12,5, illetve 10,3 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával. A gyorsabb reakció véleményünk szerint annak tudható be, hogy a hidas karbén ligandumoknak van némi töltéskiegyenlítő szerepe a rotáció folyamán; a karbén szénatomok elsősorban a rotációban nem résztvevő második kobaltról vesznek át elektronsűrűséget.

A koordinatíve telített monokarbén komplexben lehetőség van még a terminális és hídhelyzetű CO ligandumok cseréjére egy olyan alternáló mechanizmuson keresztül, ahol az egyik oldalról érkező CO a hidas pozícióból az ellentétes oldalon terminális pozícióba kényszeríti a másik karbonil ligandumot. Az 3.5. ábrán bemutatott **1a1TS** átmeneti állapoton keresztül így keletkező **1a** izomerben az etoxikarbonil csoport térállása megváltozik, így a



3.4. ábra. A terminális axiális és ekvatoriális karbonil ligandumok cseréje a háromláb rotációt bemutató fél-IRC-ről kiválasztott néhány szerkezeten bemutatva.

monokarbén komplex relatív szabadentalpiája 2,2 kcal/mol-lal nagyobb a globális minimuménál, a csere aktiválási szabadentalpiája 7,4 kcal/mol.



3.5. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ komplex CO-cseréjével kapcsolatos átmeneti állapotok és intermedierek, valamint a $n_O \rightarrow n_{Co}^*$ donor-akceptor kölcsönhatás az **1b** komplexben.

A külső gáztérből induló szén-monoxid cserének nyilvánvalóan disszociatív mechanizmussal kell lejátszódnia, az egyik terminális CO kilépésével. A disszociáció reakciószabadentalpiája 6,9 kcal/mol az 1-es és 9,4 kcal/mol a 2-es komplexre. A koordinatíve telítetlen komplexek (például az 1b) viszonylagos stabilitását az okozza, hogy az etoxikarbonil csoport karbonil oxigénjének magános párja egy stabilizáló donor-akceptor kölcsönhatást képes létesíteni a telítetlen kobalt üres pályájával; ez az NBO számítások eredményén kívül jól nyomon követhető a geometriai torzulással is (3.5. ábra). A CO vesztéssel járó aktiválási szabadentalpia 15,7 kcal/mol az 1-es és 23,4 kcal/mol a 2-es komplexből kiindulva. A két ΔG^{\ddagger} érték és a köztük levő jelentékeny különbség magyarázatot ad arra, miért tapasztalunk az 1-es komplexnél gyors CO cserét, míg a 2-esnél nem.

A telítetlen monokarbén komplexen keresztül van még egy további lehetőség a CO cserére. Az egyik, telített kobaltról az egyik ekvatoriális karbonil ligandum átkerül a telítetlen kobaltra egy háromhidas átmeneti állapoton keresztül (**1bTS**). A telítetlen karbén komplexhez viszonyítva az aktiválási szabadentalpia itt 7,8 kcal/mol, ha az **1**-es komplexből kiindulva feltételezünk egy kétlépéses CO cserét, akkor az átmeneti állapot relatív szabadentalpiája 14,7 kcal/mol, ami alatta marad a CO disszociációénak, így egy szén-monoxid kilépését követően a többi terminális ligandum gyorsan cserélődik az elérhető koordinációs helyek között.

Az oktakarbonil-dikobaltból kiinduló diazokarbonilezés mechanizmusát lépésről lépésre megvizsgáltuk. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reakcióját etil-diazoacetáttal a hidas CO vegyértékrezgés (1847 cm⁻¹) intenzitásán keresztül követtük nyomon 10 °C-on. A tapasztalt kinetika megfelelt a szén-monoxid reverzibilis disszociációjának, majd a keletkező $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ etil-diazoacetáttal való reakciójának. Ha a dikobalt-heptakarbonilra steady-state koncentrációt feltételezünk, akkor a reakciósebesség az alábbi módon írható fel (3.5. egyenlet):

$$r = k_2 [\text{Co}_2(\text{CO})_7] [\text{EtO}_2\text{CCHN}_2] = \frac{k_1 k_2 [\text{Co}_2(\text{CO})_7] [\text{EtO}_2\text{CCHN}_2]}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{EtO}_2\text{CCHN}_2]}$$
(3.4)

$$\frac{[\text{Co}_2(\text{CO})_8]}{r} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \frac{[\text{CO}]}{[\text{EtO}_2\text{CCHN}_2]} + \frac{1}{k_1}$$
(3.5)

A koncentráció időfüggése alapján diklórmetánban így k_1 -re $(6,0 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ s⁻¹ értéket kaptunk, míg a k_{-1}/k_2 arány 7,6 ± 0,2-nek adódott.



3.6. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \longrightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_7 + \text{CO}$ disszociáció energiaprofilja.

BP86 funkcionált alkalmaztuk (3.6. ábra).

Noha a dikobalt-heptakarbonil koncentrációját nem lehetett közvetlenül mérni, feltételeztük, hogy jelen esetben nem az irodalomban ismert nemhidas szerkezetről,^[133] hanem a koordinatíve telítetlen kéthidas izomerről van szó. Hogy pontosabb képet kapjunk a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ligandumdisszociációjáról, vizsgáltuk a potenciálenergia-felületet a Co-C távolság fokozatos növelésével és az összes többi belső koordináta teljes optimálásával. A számításhoz (és a reakció elemi lépéseinek vizsgálatához) a

A $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_8 \rightarrow \operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_7$ + CO reakció disszociációs energiája 31,9 kcal/mol volt (29,5 kcal/mol nullponti energiakorrekcióval). A CO kilépéshez tartozó ∆G=17,4 kcal/mol (10 °C-on) némileg alacsonyabb, mint a kísérleti k_1 sebességi állandóból visszaszámolt disszociációs szabadentalpia (19,4 kcal/mol).

A koordinatíve telítetlen dikobalt-heptakarbonilhoz koordinálódik az etil-diazoacetát, így egy η^1 -C addukt keletkezik (**3**), melynek szabadentalpiája 2,4 kcal/mol-lal haladja meg a disszociált állapotét (Co₂(CO)₇+EDA). A dinitrogén kihasadása és így a terminális karbenoid (**5**) keletkezése a **4TS** átmeneti állapoton keresztül megy végbe irreverzibilis lépésben ($\Delta G = -10.2 \text{ kcal/mol}$), $\Delta G^{\ddagger}=13.4 \text{ kcal/mol}$ aktiválási szabadentalpiával. Az **5** komplex ezt követően egy igen gyors ($\Delta G^{\ddagger}=2.1 \text{ kcal/mol}$) és erősen exergonikus ($\Delta G = -26.3 \text{ kcal/mol}$) reakcióban az **1**-es komplexet eredményezi a **6TS** átmeneti állapoton keresztül (3.7. ábra).

Az 1-es komplex a hídhelyzetű karbén és az axiális karbonil ligandum összekapcsolódásával a koordinatíve telítetlen 8-as komplexszé alakul, melynek μ^2 - η^2 geometriája nagyon



3.7. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ által katalizált etil-diazoacetát aktiválás mechanizmusa.



3.8. ábra. Az etoxikarbonil-ketén $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ komplexből történő kialakulásának mechanizmusa.

közel van a felé vezető **7TS** átmeneti állapotéhoz (3.8. ábra). A részlépés gyors és endergonikus $\Delta G=8,5$ és $\Delta G^{\ddagger}=8,9$ és kcal/mol paraméterekkel. A telítetlen ketén komplex alkalmas arra, hogy egy szén-monoxidot koordináljon a külső gáztérből. A CO addíció a **9TS** átmeneti állapoton át játszódik le 12,0 kcal/mol szabadentalpiagáttal és a szintén $\mu^2 - \eta^2$, de már koordinatíve telített **10** komplexet eredményezi 7,6 kcal/mol szabadentalpianyereséggel. A következő, igen gyors ($\Delta G^{\ddagger}=2,5$ kcal/mol) és exergonikus ($\Delta G = -2,6$ kcal/mol) lépésben a **11TS** átmeneti állapoton keresztül az immáron $\mu^1 - \eta^2$ **12** ketén komplex keletkezik, miközben a ketént tartalmazó kobaltról az egyik terminális CO ligandum hídhelyzetűvé alakul át. A ciklus záró lépésében a **13TS** átmeneti állapoton át, 6,6 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával disszociál az etoxikarbonil-ketén ($\Delta G = -4,9$ kcal/mol) és visszakapjuk a katalitikusan aktív Co₂(CO)₇ komplexet.

A 12 komplexet megvizsgáltuk a töltésdekompozíciós analízis (CDA), illetve az ETS-

NOCV energiadekompozíciós módszerek segítségével (3.9. ábra). Előbbi módszer szerint a keténről a $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ fragmensre történő donor kölcsönhatásból leginkább a HOMO-1 kanonikus pálya veszi ki a részét, a viszontkoordinációért viszont legnagyobb részben a HOMO-2 orbitál felelős (3.9. ábra **a**) és **b**)). Az NOCV számítások alapján a donor kölcsönhatáshoz tartozó NOCV orbitálok sajátértéke -0,71 és 0,71, az orbitálkölcsönhatás donor része 32,2kcal/mol. A viszontkoordinációhoz -0,65 és 0,65 sajátértékű NOCV orbitálok tartoznak, a megfelelő ΔE_{orb}^{bd} értéke 27,2 kcal/mol. Az NOCV deformációs sűrűségek a 3.9. ábra **c**) és **d**) részén láthatók. Mind a ketén fragmensről kiinduló donor, mind az oda visszaérkező viszontkoordinációs kölcsönhatásokról elmondható, hogy a mindkét kobalt atom részt vesz azokban.



3.9. ábra. A donor kölcsönhatásért (a, c) és a viszontkoordinációért (b, d) felelős kanonikus molekulaorbitálok (a, b) és deformációs sűrűség komponensek (c, d).

3.3. Diazokarbonilezésből kiinduló dominó reakciók vizsgálata

A laktámok gyűrűs monopeptidek, a laktonok nitrogéntartalmú analógjai. Altalában a csökkenő gyűrűfeszültség miatt a γ -, δ -, és ε -laktámok stabilisabbak, mint a négytagú gyűrűt és egy sp² szénatomot tartalmazó β -laktámok.^[134] Az első β -laktámot Hermann Staudinger állította elő 1907-ben, N-benzilidén-anilin és difenil-ketén reakciójával.^[135] A Staudinger reakció, mely általánosan iminek és ketének [2+2] cikloaddíciós reakciója, azóta is az egyik legszélesebb körben alkalmazott módszere a β -laktámok előállításának.^[136–138]



3.10. ábra. Ketén és β -laktám közötti elektrosztatikus kölcsönhatás sematikus ábrázolása.

Az általánosan elfogadott mechanizmus szerint a koncertikus [2+2] cikloaddíció helyett a reakció egy ikerionos intermedieren keresztül játszódik le.^[139–141] A reakció második lépésében a laktám konrotációs gyűrűzáródással keletkezik.^[142,143] A 3.10. ábrán látható, hogy az ikerion képződés hajtóereje egy elektrosztatikus jellegű kölcsönhatás, melynek során a nitrogén magános párja, orientálódik a nagy parciális pozitív töltéssel bíró ketén szénatom felé. Ismerünk olyan eseteket, amikor az organokatalizátorként működő tercier amin a ketén re enantiooldalának blokkolásával sztereoszelektívvé tette a reakciót, ugyanis az imin így csak a *si* oldalról tudott támadni.^[144] Az alap-

reakciót (ketén és metánimin) vizsgálták korábban számításos úton, csakúgy, mint néhány szubsztituált esetet.^[145–150]

A 3.2. ábrán bemutatott reakció egyik változataként nukleofilként *N-terc*-butil-benzaldimint (BTB) alkalmaztunk. Etildiazoacetátból kiindulva, dikobalt oktakarbonil jelenlétében így a keletkező etoxikarbonil-ketén az iminnel *N-terc*-butil-*transz*- α -etoxikarbonil- β -fenil- β -laktámot (**TBL1**) eredményez 95%-os hozammal. A reakció enyhe körülmények között ment végbe: 10 °C hőmérsékleten, 50 bar nyomáson 3 óra alatt 2,4–52,1 % konverziót kaptunk a reaktánsok és a katalizátor koncentrációjától függően.



3.11. ábra. A **TBL1** és **TBL2** β -laktámok számított szerkezete, valamint a **TBL1** domináns NBO donor-akceptor kölcsönhatásai .

A reakció mechanizmusát kijelölő lehetséges intermediereket és átmeneti állapotokat B3LYP/6-31G(d,p) szinten számoltuk ki. A **TBL1** 2,5 kcal/mol-lal stabilisabb, mint a **TBL2**-vel jelölt *N-terc*-butil-*cisz-* α -etoxikarbonil- β -fenil- β -laktám izomer. A két termék számított szerkezete a 3.11. ábrán látható a **TBL1**-re jellemző fontosabb donor akceptor kölcsönhatásokkal együtt. A viszonylag rövid N1-C1 kötés összhangban van a nitrogén magános párja és a karbonil csoport π^* pályája közötti ($n_{N1} \rightarrow \pi^*_{O1-C1}$) 45,3 kcal/mol erősségű kölcsönhatással (3.11. ábra, a), melynek következtében a n_{N1} NBO populációja az elvi maximum 2-ről 1,65-re csökkent, ugyankkor a π^*_{O1-C1} NBO-é nulláról 0,31-re nőtt. A növekvő kötésrendre és kettős kötés jellegre utal a QTAIM analízis segítségével számított kötés ellipticitás is, mely 0,178-nak adódott az N1-C1 kötésre. A molekula stabilitását növeli, ugyanakkor az N1-C1 kötés erősségét csökkenti az O1 atom magános párjáról kiinduló 22,1 kcal/mol erősségű hiperkonjugációs kölcsönhatás a σ^*_{N1-C1} lazító pályára (b). Szintén találunk egy hiperkonjugációs kölcsönhatást ($\Delta E = 23,6$ kcal/mol) az n_{O1} magános pár és a σ^*_{C1-C2} között (c).

A ketén és az imin közötti reakció a 3.10. ábrán felvázolt módon a nitrogén és a karbonil szén közötti kölcsönhatással indul, ennek következtében gyors reakcióban formálisan ikerionos intermedierekhez jutunk. A reaktánsok kétféle orientációja miatt vagy **TS1** átmeneti állapoton keresztül **INT1**-hez, vagy **TS2**-en át **INT2**-höz jutunk (3.12. ábra). Mindkét esetben endergonikus a lépés, 9,6, illetve 13,9 kcal/mol reakciószabadentalpiákkal. A két aktiválási szabadentalpia viszont majdnem megegyezik (14,0, illetve 14,1 kcal/mol). Megjegyzendő, hogy az ikerionos jelző némi fenntartással kezelendő, ugyanis **INT1** és **INT2** inkább kovalens karakterű -0,286 parciális töltéssel a N1 és -0,599 NPA töltéssel az O1 atom esetében. A **TBL1** termékben a megfelelő töltések -0,462 és -0,566, ami arra utal, hogy a töltés csak az N1 atomnál lesz negatívabb a gyűrűzáródás hatására, az O1 nem változik számottevő mértékben.



3.12. ábra. A TBL1 és TBL2 β -laktámok képződésének mechanizmusa a megfelelő keténből és aldiminből.

A reakció következő lépésében konrotációs gyűrűzáródással jön létre a négytagú gyűrű. A reakció a Curtin-Hammett kinetika szerint megy végbe, tehát az előegyensúlyt a sebességmeghatározó lépés követi, így a keletkezett termékarány (jelen esetben az enantioszelektivitás) a második lépés átmeneti állapotainak (**TS3** és **TS4**) szabadentalpia különbségéből $(\Delta\Delta G^{\ddagger})$ határozható meg (3.6. egyenlet).

$$\frac{[\mathbf{TBL1}]}{[\mathbf{TBL2}]} \approx \frac{k_2 K}{k_1} = \frac{e^{-\Delta G_2^{\ddagger}/RT} e^{-\Delta G^{\circ}/RT}}{e^{-\Delta G_1^{\ddagger}/RT}} \approx e^{\Delta \Delta G^{\ddagger}/RT}$$
(3.6)

Az így kiszámított enantioszelektivitás 80% volt, mely kissé alatta van a kísérleti úton kapott 95% termékaránynak.

Alternatív reakcióútvonalként elviekben szóba jöhet a koncertikus reakció, azaz a "valódi" [2+2] cikloaddíció. Kinetikai okok miatt azonban ez a mechanizmus kizárható, ugyanis a **TS5** átmeneti állapot szabadentalpiája 10,9 kcal/mol értékkel haladja meg a **TS4**-re számítottat.

A ferrocenil szubsztituens β -laktámokba történő bevitelét a ferrocén számos kecsegtető tulajdonsága indokolta. A nagy stabilitás, a nem benzol alapú aromás szerkezet, az alacsony toxicitás mind kedvező a gyógyszertervezés szempontjából. Ismertek olyan esetek is, amikor a ferrocenil csoport megnövelte az eredeti biológiai aktivitást,^[151] vagy a β -laktamáz támadással szembeni ellenállást,^[152] így számos ferrocéntartalmú antibiotikumot állítottak elő.^[153–158]

Ferrocénszubsztituált iminek etoxikarbonil-keténnel történő dominó reakciójában ferrocén funkciós csoportot tartalmazó β -laktámot kíséreltünk meg előállítani, ám a reakcióban főtermékként, az N-szubsztituenstől függően különböző arányban, 1-(1-ferrocenil-metilidén)malonsav származékok keletkeztek (3.13. ábra). Az *n*-butil csoportot tartalmazó származékoknál B3LYP/6-31G(d,p) számítások segítségével megállapítottuk, hogy az *E*-izomerek közül az s-*transz* 2,6 kcal/mol-lal stabilisabb, mint az s-*cisz*, a *Z*-izomerek esetében ez a kü-


3.13. ábra. Etil-diazoacetát dominó reakciója ferrocenil-iminekkel szén-monoxid és $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jelenlétében.

lönbség mindössze $\Delta E=0,5$ kcal/mol. Az s-*transz E* és Z termékek között az energiakülönbség 2,3 kcal/mol volt az előbbi javára. Az E-s-*transz*-2-(1-ferrocenil-metilidén)-malonsav-*n*butilamid elektronszerkezetét az NBO analízis keretein belül, a természetes, kötések közötti polarizációs index (NBBP) nyomon követésével vizsgáltuk meg (3.14. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy az olefines C=C kötés NBBP indexe meglehetősen magas értéket mutat (0,369) a ferrocén vasatomjának egy egycentrumos NBO-jával (azaz magános párjával), mely elsődlegesen a Fe d_{xy} pályáján alapul. Az eredményből arra lehet következtetni, hogy ezen malonsav amidon belül kiterjedt elektrondelokalizációs rendszer van, melyben még a ferrocén vas atomja is részt vesz.



3.14. ábra. A A szén-szén π -kötés és a vas d_{xy} pályája közötti delokalizációs kölcsönhatás.

A reakciókörülmények gondos megválasztásával azonban részben elkerülhető a négytagú gyűrű kinyílása. Alacsony CO nyomáson, feleslegben alkalmazott etil-diazoacetáttal a *transz-N-(terc*butil)-3-etoxikarbonil-4-ferrocenil- β -laktám termék izolálhatóvá vált 55%-os kipreparált hozammal. Az *E*- és *Z-N*-ciklohexil β -laktám származékok, melyek B3LYP szinten számított szerkezete a 3.15. ábrán látható, 21% arányban keletkeztek, az oszlopkromatográfia során viszont elbomlottak.

A β -laktámok bomlásának egyik oka azok termodinamikai instabilitása a gyűrűnyílással kép-

ződő telítetlen amidokhoz képest. Az E és a Z N-ciklohexil származékok (CBL1 és CBL2) relatív energiája 13,1, illetve 17,8 kcal/mol a megfelelő s-*transz* amidhoz (CUA1 és CUA2) viszonyítva. Az összes szubsztituensre az E stabilisabb volt a Z izomerhez képest; ez vonatkozik mind a telítetlen amidokra, mind a β -laktámokra. Az amidoknál az E nagyobb relatív stabilitását okozhatják intramolekuláris stabilizáló kölcsönhatások is. A 3.15. ábra a ciklohexil származékok szerkezetén kívül bemutatja a CUA1 amidban a QTAIM analízis segítségével kapott kötésútvonalakat is, melyekből jól látható, hogy a peptidkötés oxigén atomja gyenge hidrogénkötést alakít ki a ferrocenil csoport egy-egy hidrogénjével mind-



3.15. ábra. Ferrocenilvázas telítetlen amidok és β -laktámok számított szerkezete.

két ciklopentadienil gyűrűről. A β -laktámok és a telítetlen amidok stabilitásában mutatkozó különbséget az intramolekuláris hidrogénkötéseken kívül okozhatják még a utóbbiban a kiterjedt (bár egyenként gyenge) delokalizációs kölcsönhatások, illetve előbbiben a laktám gyűrűben fellépő gyűrűfeszültség.



3.16. ábra. A protonkatalizált gyűrűfelnyílás feltételezett mechanizmusa.

A protonkatalizált gyűrűnyílás mechanizmusának értelmezéséhez, az oldószerhatás figyelembe vételével (PCM, $\varepsilon_{CH_2Cl_2}=8,93$) vizsgáltuk mind a gyűrű felnyílását, mind a telítetlen aminoknál az *E-Z* izoméria felé vezető lépést az *N*-ciklohexil és az *N*-tolil esetben (3.16. ábra). A gyűrűnyílás a protonált laktámból mindkét esetben gyors ($\Delta G^{\ddagger}=9,3$ és 6,4 kcal/mol) és exergonikus lépésben ($\Delta G=-17,9$ és -17,7 kcal/mol) megy végbe. A keletkező protonált s-*transz* amid egy gyors intramolekuláris rotációt követően át tud alakulni a megfelelő s-*cisz* izomerré. A lépés endergonikus ($\Delta G=2,1$ kcal/mol) az *N*-ciklohexil és exergonikus az *N*-tolil ($\Delta G=-5,1$ kcal/mol) származék esetén, és feltételezésünk szerint ez a termodinamikai kontroll szabja meg, hogy protonvesztés után előbbi esetben az *E*, utóbbi esetben a *Z* telítetlen amid keletkezik kipreparálható mennyiségben. A ferrocén-szubsztituált N-aril- β -laktámok Z-propénamidokat eredményező protonkatalizált gyűrűnyilása összhangban van a Bonini és munkatársai által publikált tapasztalatokkal.^[158]

3.4. Kobalt-katalizált diazokarbonilezés dppm és trifenilfoszfin tartalmú rendszerekkel

Dikobalt oktakarbonilt bisz-difenilfoszfino-metánnal (dppm) reagáltatva benzolos vagy diklórmetános oldatban a foszfinszubsztituált $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ származékot (**P1**) kapjuk, ^[159–161] melyben a difoszfin hidat képez a két kobalt között (3.7. egyenlet).

$$\operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{8} + \operatorname{dppm} \xrightarrow{\Delta} \operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{6}(\operatorname{dppm}) + 2\operatorname{CO}$$
(3.7)

Etil-diazoacetát jelenlétében az egyik hidas karbonil ligandum etoxikarbonil karbénre cserélődik ki, így $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ (**P2**) keletkezik (3.8. egyenlet):

$$\operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{6}(\operatorname{dppm}) + \operatorname{EtO}_{2}\operatorname{CCHN}_{2} \xrightarrow{\Delta} \operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{5}(\operatorname{CHCO}_{2}\operatorname{Et})(\operatorname{dppm}) + \operatorname{CO} + \operatorname{N}_{2}$$
 (3.8)

Logikusnak tűnt a hidas karbén komplex előállítása az 1-es komplexből (3.9. egyenlet):

$$\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_7(\operatorname{CHCO}_2\operatorname{Et}) + \operatorname{dppm} \xrightarrow{25\,^\circ\mathrm{C}} \operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_5(\operatorname{CHCO}_2\operatorname{Et})(\operatorname{dppm}) + 2\operatorname{CO}$$
(3.9)

azonban ilyenkor $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ és $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ 1:3 arányú elegye keletkezik. Valószínű, hogy ilyenkor az **1**-es komplex negyede ligandumcsere helyett karbénkarbonil kapcsolás révén etoxikarbonil-ketént eredményez.



3.17. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ (**P1**) és $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ (**P2**) komplexek szerkezete ONIOM (B3LYP/6-31G(d):LSDA/LANL2MB) szinten számítva. Az aromás gyűrűk hidrogénatomjai nem kerültek feltüntetésre.

A $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_6(\operatorname{dppm})$ és $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_5(\operatorname{CHCO}_2\operatorname{Et})(\operatorname{dppm})$ komplexek szerkezetét kétrétegű ONIOM (B3LYP/6-31G(d):LSDA/LANL2MB) módszerrel számítottuk, ahol a külső réteget kizárólag a difenilfoszfino csoport feniljei alkották. Külső rétegként erőteres módszert választva (UFF) a $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_6(\operatorname{dppm})$ szerkezete pontos volt, azonban az etoxikarbonil karbén



3.18. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ (P1) komplex izomerizációjának szabadentalpiaprofilja.

térállása meglehetősen eltért a röntgenkrisztallográfiai módszerrel kapott szerkezettől, ám a gyakorlatilag legegyszerűbb (és leggyorsabb) DFT módszer is számottevő javulást eredményezett.

A $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_6(\operatorname{dppm})$ komplexben a CO csere végbemehet valamelyik terminális CO disszociációjával ($\Delta G=19,7$ kcal/mol) vagy pedig egy félhidas intermedieren keresztül (**P1a**), mely gyors reakcióban keletkezik a két karbonilhidas szerkezetből (3.18. ábra). A disszociációs szabadentalpia ilyenkor (a **P1** komplexhez képest) 4,6 + 14,9 = 19,5 kcal/mol.



3.19. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ (**P2**) komplexben disszociatív úton végbemenő CO csere mechanizmusa. A szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva

A $\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_5(\operatorname{CHCO}_2\operatorname{Et})(\operatorname{dppm})$ komplexeknél a stabilis, röntgenszerkezettel összevethető izomerből kiinduló CO disszociáció szabadentalpiája meglehetősen nagy ($\Delta G=30,1$ kcal/mol), így ez az útvonal kizárható a lehetséges CO-cserés mechanizmusok közül. Ha viszont első körben izomerizáció megy végbe az $1 \rightarrow 1a1TS \rightarrow 1a$ mechanizmussal analóg módon, akkor a CO disszociáció szabadentalpiája a nagyobb relatív szabadentalpiájú izomerből kiindulva (az 1-es komplexhez képest) $\Delta G = 5,6 + 12,2 = 17,8$ kcal/mol (3.19. ábra).

Sok hasonlóságot találunk a komplexek szerkezetében és reaktivitásában, ha difoszfin helyett trifenilfoszfint alkalmazunk. Az 1-es komplexhez trifenilfoszfint adva szén-monoxid felszabadulás mellett a monoszubsztituált hidas $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ karbén komp-

lex $(\mathbf{P3})$ keletkezik (3.10. egyenlet):

$$\operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{7}(\operatorname{CHCO}_{2}\operatorname{Et}) + \operatorname{PPh}_{3} \xrightarrow{10 \, ^{\circ} \mathrm{C}} \operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{6}(\operatorname{CHCO}_{2}\operatorname{Et})(\operatorname{PPh}_{3}) + \operatorname{CO}$$
(3.10)

További PPh₃ jelenlétében a $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$ komplex (**P4**) jön létre, melynél a ¹³C és ³¹P NMR, valamint IR adatok alapján megállapítottuk, hogy a két trifenilfoszfin egymáshoz képest *cisz* helyzetben található. Trifenilfoszfin és ¹³C jelenlétében azt tapasztaltuk, hogy a mono- és diszubsztituált trifenilfoszfin-karbonil-karbén komplexek között egyensúly állt be (3.11. egyenlet). Az egyensúlyi állandóra 10 °C-on, diklórmetánban 1,03±0,03 értéket kaptunk.

$$\operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{5}(\operatorname{CHCO}_{2}\operatorname{Et})(\operatorname{PPh}_{3})_{2} + \operatorname{CO} \underbrace{\xrightarrow{10\,^{\circ}\operatorname{C}}}_{\operatorname{CH}_{2}\operatorname{Cl}_{2}} \operatorname{Co}_{2}(\operatorname{CO})_{6}(\operatorname{CHCO}_{2}\operatorname{Et})(\operatorname{PPh}_{3}) + \operatorname{PPh}_{3} \quad (3.11)$$



3.20. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ izomerek, valamint az intramolekuláris CO cseréhez tartozó átmeneti állapot számított szerkezete. Az aromás gyűrűk hidrogénatomjai nem kerültek feltüntetésre.



3.21. ábra. A $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)_2$ izomerek, valamint az intramolekuláris CO cseréhez tartozó átmeneti állapot számított szerkezete. Az aromás gyűrűk hidrogénatomjai nem kerültek feltüntetésre.

A PPh₃-at tartalmazó rendszerek szerkezetét és fluxionális viselkedését szintén ONIOM szinten vizsgáltuk, azonban itt a külső réteg az UFF erőtér volt. A külső réteget kizárólag a trifenilfoszfin fenil csoportjai alkották, melyek (a dppm komplexekkel ellentétben) itt kellően

távol helyezkedtek el a hidas etoxikarbonil és a kilépő karbonil ligandumoktól. A foszfinmentes és a dppm-tartalmú hidas karbén komplexekhez hasonlóan a trifenilfoszfin tartalmú **P3**-as komplexben is gyorsan végbemegy a hidas és terminális CO cseréje. A 3.20. ábrán a $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ komplex izomerek (**P3** és **P3a**) láthatók, valamint az őket összekötő **P3aTS** átmeneti állapot. A **P3a** szabadentalpiája 1,7 kcal/mol-lal haladja meg a **P3** komplexét, az intramolekuláris CO csere aktiválási szabadentalpiája 13,4 kcal/mol.



3.22. ábra. A Co₂(CO)₆(CHCO₂Et)(PPh₃) (P3) komplex disszociációs útvonalai és a koordinatíve telítetlen komplexeken keresztül végbemenő CO csere mechanizmusa. A szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva. Az aromás gyűrűk hidrogénatomjai nem kerültek feltüntetésre.

A 3.21. ábra a **P4** és **P4a** komplex izomerek és a **P3aTS**-hez nagyon hasonló **P4aTS** szerkezetét mutatja be. Az intramolekuláris ligandumcsere szabadentalpiája itt 4,9 kcal/mol, az aktiválási szabadentalpia pedig 9,2 kcal/mol.

A monofoszfin tartalmú rendszerek külső gáztérrel való szén-monoxid cseréje végbemehet a **P3** komplexből kiindulva valamelyik terminális karbonil ligandum kilépésével. A 3.22. ábra a két kinetikailag leginkább kedvező CO disszociációs, valamint a trifenilfoszfin kilépésével járó útvonalakat mutatja be. Látható, hogy a kilépésre leginkább a 2-es (a hidas ligandumo-kon kívül csak terminális karbonilt tartalmazó) kobaltról, az etoxikarbonil karbénhez képest cisz helyzetű karbonil ligandum hajlamos. Ilyenkor a koordinatíve telítetlen **P5a** komplex keletkezik a **P5aTS** átmeneti állapoton keresztül, a reakció szabadentalpia 9,3, az aktiválási szabadentalpia 16,7 kcal/mol.

Noha a foszfinhoz képest cisz helyzetű karbonil disszociációja kinetikailag nem kedvezményezett, az így keletkező koordinatíve telítetlen **P5b** komplex termodinamikailag stabilisabb, mint **P5a** és a **P5a** \rightarrow [**P5abTS**][‡] \rightarrow **P5b** intramolekuláris CO csere mindössze 6,0 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával megy végbe.



3.23. ábra. A **P3a** komplex disszociációs útvonalai. A szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva. Az aromás gyűrűk hidrogénatomjai nem kerültek feltüntetésre.

A kobaltok közti terminális CO ligandumok cseréjével kialakuló **P3a** ligandumdisszociációs útvonalait a 3.23. ábra foglalja össze. Mindegyik esetben a CO kilépés átmeneti állapot nélkül megy végbe, erről a potenciális energia lépésenkénti (Co–C_{karbonil} távolság) pásztázásával győződtünk meg. Ezek közül a legkedvezőbb az az eset, amikor a 2-es kobalt etoxikarbonil karbénhez közelebbi CO távozik, ilyenkor a disszociáció szabadentalpiája 11,6 kcal/mol. A külső gáztérből történő szén-monoxid csere általunk javasolt útvonala így a következő: $\mathbf{P3} \rightarrow [\mathbf{P3aTS}]^{\ddagger} \rightarrow \mathbf{P3a} \rightarrow \mathbf{P5a} + CO \rightarrow \mathbf{P3a} \rightarrow [\mathbf{P3aTS}]^{\ddagger} \rightarrow \mathbf{P3}$

A 4-es komplex esetében a közvetlen CO disszociáció 19,4 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával megy végbe ($\Delta G = 7,9$ kcal/mol) Az izomerizáción keresztül történő karbonil kilépés szabadentalpiája 4,9 + 14,7 = 19,6 kcal/mol, így az itt nem kedvezőbb, mint a közvetlen mechanizmussal végbemenő ligandumcsere. A PPh₃ ligandum kilépéséhez tartozó szabadentalpia 5,9 kcal/mol, ez 2,0 kcal/mol különbséget jelent a CO disszociációhoz képest. Az ehhez a ΔG -hez tartozó egyensúlyi állandó 34,99 lenne, ami némileg eltér a kísérleti értéktől.

Érdekes, hogy a 3.11 egyenlet szabadentalpiáját magasabb szinten újraszámolva (B97-D3/def2-TZVP) ugyanúgy 2,0 kcal/mol értéket kaptunk. Ezzel szemben a B3LYP funkcionál ugyancsak teljes def2-TZVP bázissal kombinálva rendkívül rossz eredményhez vezetett (-20,8 kcal/mol). A **P3** komplex CO disszociációjára kapott $\Delta G_d = 8,3$ kcal/mol és az intramolekuláris **P3** \rightarrow [**P3aTS**][†] \rightarrow **P3a** karbonilcserére számított $\Delta G^{\dagger} = 12,7$ kcal/mol aktiválási szabadentalpia értékek is a B97-D3 számítások alapján viszonylag jó egyezést adnak az ONIOM módszerrel kapott eredményekkel. Mindebből arra lehet következtetni, hogy a trifenilfoszfin disszociációjánál a $\pi - \pi$ kölcsönhatások játszanak domináns szerepet, melyekre a van der Waals kölcsönhatások jobb kezelése miatt az UFF erőtér is jobb eredményt ad, mint a B3LYP funkcionál.

Infravörös spektroszkópiával nyomon követhető, hogy a dikobalt-oktakarbonil két ekvivalens trifenilfoszfin jelenlétében ionpárrá alakul^[162,163] (3.12. egyenlet):

$$\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_8 + 2\operatorname{PPh}_3 \longrightarrow [\operatorname{Co}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{PPh}_3)_2][\operatorname{Co}(\operatorname{CO})_4] + \operatorname{CO}$$
(3.12)

Jelzett ¹³CO atmoszférában a CO ligandumok gyors cseréje volt látható, azonban az ötös koordinációs $[Co(CO)_3(PPh_3)_2]^+$ kationhoz rendelhető 2010 cm⁻¹-nél található $\nu(CO)$ sáv intenzitása gyakorlatilag változatlan maradt a reakció teljes időtartama alatt. A tetrakarbonil-kobaltát anion (**14**) 1889 cm⁻¹-es sávja viszont gyors csökkenésnek indult, átadva a helyét az alacsonyabb hullámszámnál található sávoknak (3.24. ábra).



3.24. ábra. A $[Co(CO)_3(PPh_3)_2][Co(CO)_4]$ komplex + EDA elegy IR spektrumának 2200-1500 cm⁻¹ közötti tartománya CH₂Cl₂ oldatban, atmoszférikus nyomású ¹³CO alatt, 10 °C-on, 0,0218 cm rétegvastagságú CaF₂ küvettában. A kék vonal 5; a halványlila 30; a sötétkék 60; a zöld 120; a sötétlila 180; a vörös 240 perc reakcióidőt jelöl. Kezdeti koncentrációk: $[EDA]_0=0,0186 \text{ mol/dm}^3$

A jelenség értelmezéséhez, valamint az etil-diazoacetát foszfintartalmú katalizátor jelenlétében történő karbonilezésének mechanizmusához DFT számításokat hívtunk segítségül. Mivel Barkholtz és Bursten munkája alapján a tetrakarbonil-kobalt gyök számítása korábban problematikusnak bizonyult,^[164] így a számításokhoz az UB3LYP funkcionált alkalmaztuk, kobalton a tripla- ζ SBKJC, míg a többi atomon a 6-31G(d,p) bázissal. Az oldószerhatást a PCM modellel vettük figyelembe. A disszociatív mechanizmus szerint a külső gáztérrel való szén-monoxid csere a koordinatíve telítetlen [Co(CO)₃]⁻ (**15**) anionon keresztül történik (3.25. ábra). A disszociációs szabadentalpia (ΔG_d) azonban itt 32,0 kcal/mol volt (35,0 kcal/mol gázfázisban), ami szobahőmérsékleten kizárja a disszociáció bekövetkeztét. Beller és munkatársai nagyon hasonló értéket közöltek ($\Delta E_d = 42,4$ kcal/mol) diffúz függvényeket is tartalmazó tripla- ζ bázissal.



3.25. ábra. A homoleptikus anionos és gyökös egymagvú kobalt karbonilok, valamint a ligandumcsere S_N^2 mechanizmusához tartozó átmeneti állapotok szerkezete.

A szén-monoxid cseréjének másik kézenfekvő módja az asszociatív mechanizmus, ami je-

len esetben az S_N^2 mechanizmust jelenti, a reakciókoordinátán a **16TS** átmeneti állapottal. A várt D_{3h} szimmetria helyett **16TS** szimmetriája C_2 volt. A CO csere aktiválási szabadentalpiája 43,6 kcal/mol (40,8 kcal/mol gázfázisban), így az S_N^2 mechanizmus is kizárható a lehetséges útvonalak közül. Egy korábbi megfigyelés szerint a $[Co(CO)_4]^{-13}$ CO-dal történő cseréjéhez $Co_2(CO)_8$ vagy $Co_4(CO)_{12}$ katalitikus mennyiségű jelenléte szükséges, ^[165] ez azt sugallja, hogy a ligandumcsere gyökös mechanizmussal megy végbe az alábbi egyenletek alapján (3.13-3.15.):

$$\operatorname{Co}_2(\operatorname{CO})_8 \rightleftharpoons 2 \cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_4$$

$$(3.13)$$

$$\operatorname{Co}(\operatorname{CO})_4 + {}^{13}\operatorname{CO} \Longrightarrow \cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_3({}^{13}\operatorname{CO}) + \operatorname{CO}$$
(3.14)

$$\cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_{3}(^{13}\operatorname{CO}) + [\operatorname{Co}(\operatorname{CO}_{4})]^{-} \rightleftharpoons [\operatorname{Co}(\operatorname{CO}_{3})(^{13}\operatorname{CO})]^{-} + \cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_{4}$$
(3.15)

Az anionos **14** és a gyökös **14r** szerkezetét összehasonlítva feltűnő, hogy a Co-C kötéstávolság az előbbiben (mely T_d szimmetriájú) 1,769 Å, míg az utóbbiban (C_{3v}) 1,840 Å. Ez már önmagában előrevetíti a CO ligandumok gyengébb koordinációját, ami be is bizonyosodott a $\cdot \text{Co}(\text{CO})_3$ (**15r**) + CO reakcióra számított 14,5 kcal/mol szabadentalpiával (gázfázisban $\Delta G_d = 15,2 \text{ kcal/mol}$).

Az S_N2 mechanizmus a gyökös esetben a D_{3h} szimmetriájú **16rTS** átmeneti állapoton keresztül zajlik le. Az aktiválási szabadentalpia itt 7,7 kcal/mol (gázfázisban $\Delta G^{\ddagger} = 7,4$ kcal/mol), így megállapítható, hogy a tetrakarbonil-kobalt gyökön keresztüli CO csere asszociatív mechanizmussal megy végbe.



3.26. ábra. A \cdot Co(CO)₃ gyökös karbonil komplex által katalizált, etoxikarbonil-keténhez vezető diazokarbonilezés szabadentalpiaprofilja. A zárójeles értékek a gázfázisú szabadentalpiákat jelzik.

Az etil-diazoacetát aktiválásában így feltehetően a gyökös **15r** trikarbonil komplexnek van elsősorban szerepe, mivel itt nem találtunk olyan átmeneti állapotot, mely lehetővé tenné az S_N^2 mechanizmust. Az EDA így első lépésben egy gyökös adduktot képez (**17r**), melynek az oldószerhatást is figyelembe véve a szabadentalpiája 6,7 kcal/mol-lal magasabb, mint a $\cdot Co(CO)_3$ + EDA disszociált állapoté. Az adduktból a **18rTS** átmeneti állapoton

keresztül kilép a N₂ és a **19r** karbenoid keletkezik, mely lépés exergonikus ($\Delta G = -20,0$ kcal/mol) és gyorsnak tekinthető ($\Delta G^{\ddagger} = 16,4$ kcal/mol).

A karbenoid karbén szénatomja ezt követően összekapcsolódik az egyik karbonil ligandum szénatomjával, így a **20rTS** átmeneti állapoton át a **21r** koordinatíve telítetlen ketén komplex képződik. Ez a lépés is exergonikus ($\Delta G = -7,0 \text{ kcal/mol}$), az aktiválási szabadentalpia 15,0 kcal/mol. A ketén komplex képződésének mechanizmusa alapvető eltérést mutat a kétmagvú esettől, ugyanis itt a külső gáztérből történő CO koordináció átmeneti állapot nélkül történik rendkívül gyors és exergonikus ($\Delta G = -12,9 \text{ kcal/mol}$) reakcióban, melynek során a telített **22r** ketén komplex keletkezik. A **22r** komplexből aztán a **23rTS** átmeneti állapoton keresztül gyors ($\Delta G^{\ddagger} = 5,1 \text{ kcal/mol}$) és exergonikus ($\Delta G = 3,2 \text{ kcal/mol}$) lépésben távozik az etoxikarbonil-ketén és visszakapjuk a telítetlen **15r** komplexet. A gyökös mechanizmus szabadentalpiaprofilja a 3.26. ábrán látható.



3.27. ábra. A $[Co(CO)_3]^-$ anionos karbonil komplex által katalizált, etoxikarbonil-keténhez vezető diazokarbonilezés szabadentalpiaprofilja. A zárójeles értékek a gázfázisú szabadentalpiákat jelzik.



3.28. ábra. Az anionos η^2 -(C, N) diazo addukt (17), valamint a koordinatíve telített etoxikarbonil-ketén komplex (22) számított szerkezete.

A reakció nagyon hasonló mechanizmussal elvileg kiindulhat a $[Co(CO_3)]^$ komplexből is, azonban ennek a 3.27. ábrán látható formában nagyon kicsi a valószínűsége a **15** komplex nagyon kis koncentrációja miatt. Érdekessége ennek az útvonalnak, hogy a **17**-as diazo addukt itt nem η^1 -C, hanem η^2 -(C, N) koordinációval kötődik a kobalt központi atomhoz (3.28. ábra). A diazoalkánok ilyen jellegű koordinációjával kapcsolatban csak feltételezések vannak a szakirodalomban, ^[166] kísérletileg

igazolt szerkezetről nincsen tudomásunk. Jól látható, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépése a dinitrogén kihasadása a Co-EDA komplexből, noha az aktiválási szabadentalpia

kicsivel nagyobb ($\Delta G^{\ddagger} = 17.9 \text{ kcal/mol}$) a gyökös mechanizmusnál számítotthoz képest.

Az anionos potenciálenergia felületen viszont lényeges különbség, hogy a koordinatíve telített ketén komplex (**22**, 3.28. ábra) stabilisnak tekinthető, ugyanis a ketén kilépése itt endergonikus ($\Delta G = +11,3 \text{ kcal/mol}$) lépés. A termékelegy IR spektrumában meg is találtuk az anionos ketén komplexhez tartozó szerves $\nu(\text{CO})$ sávot 1637 cm⁻¹ hullámszámnál. Feltételezhető, hogy nemcsak a kiindulási $[\text{Co}(\text{CO}_4)]^-$ és $\cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ vannak egyensúlyban egymással, hanem a reakció előrehaladtával az egyes intermedierek szintén, beleértve a telített ketén komplexeket is (3.16. egyenlet).

$$\cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{OCCHCO}_2\operatorname{Et}) + [\operatorname{Co}(\operatorname{CO})_4]^- \Longrightarrow [\operatorname{Co}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{OCCHCO}_2\operatorname{Et})]^- + \cdot \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_4 (3.16)$$

Az etil-diazoacetát etanol és CO jelenlétében történő katalitikus átalakítását végrehajtottuk a trifenilfoszfin polisztirol hordozóhoz kötött analógjával is (polisztirol-difenilfoszfin – PSDP). Az immobilizált katalizátorral a legjobb eredményt 40 °C hőmérsékleten, 11 bar CO nyomáson kaptuk. Teljes konverziót értünk el a katalizátor aktivitásának megőrzésével. A katalizátor harmadik recirkuláltatásakor kezdtünk tapasztalni aktivitás csökkenést, az ötödik ciklus után a kobalt veszteség 4,2 % volt.

3.5. Diazokarbonilezés nikkel komplexekkel

Mivel a katalitikus diazokarbonilezési reakciók közül a nikkel-katalizált volt a legelső,^[110] ezért megvizsgáltuk a mechanizmust ebben az esetben is. A Ni(CO)₄ rendkívül mérgező mivolta miatt ugyan nem örvend népszerűségnek az utóbbi időben, alternatív módszerekkel ki lehet kerülni, hogy közvetlenül nikkel tetrakarbonillal kelljen dolgozni. Moretó és munkatársai a nikkel katalizált ciklokarbonilezéshez Ni(COD)₂ prekurzort alkalmaztak, melyből szénmonoxid atmoszféra alatt alakult ki a Ni(CO)₄.

A mechanizmus számításához több funkcionál közül a hibrid PBE0 funkcionálra esett a választásunk, az Ahlrichs-féle TZVP báziskészlettel kombinálva. Ezzel a modellel a nikkel tetrakarbonil kötésdisszociációs entalpiájára 24,9 kcal/mol-t kaptunk, mely kiváló egyezésnek számít a Lineberger és munkatársai által közölt kísérleti 25 ± 2 kcal/mol értékkel.^[169] A szolvatáció hatását a CPCM modell segítségével teszteltük a dinitrogén kihasadásos lépésen *n*-hexán oldószerrel ($\varepsilon = 1,882$) és azt tapasztaltuk, hogy a gázfázisú 22,4 kcal/mol aktiválási szabadentalpiához képest az oldószerhatással számolt ebben az esetben nagyon kis eltérést adott ($\Delta G^{\ddagger} = 22,2 \text{ kcal/mol}$), így a többi elemi lépéshez tartozó közti termékeket és átmeneti állapotokat már csak gázfázisban számoltuk ki. A *terc*-butil-etándifosz tartalmú (dtbpe: 1,2-bisz(di-*terc*-butilfoszfino)-etán) rendszereknél kétrétegű ONIOM számításokat alkalmaztunk, a külső réteghez kizárólag a *terc*-butil csoportok tartoztak, ezeket PBEPBE/3-21G* szinten vettük figyelembe.

A reakciómechanizmust kétféle szubsztrátumból kiindulva (etil-diazoacetát és diazometán) számoltuk végig. Katalizátorként a Ni(CO)₃ (1) komplexen kívül megvizsgáltuk azt az esetet, amikor az egyik karbonilt foszfinra, illetőleg amikor két karbonil ligandumot difoszfinra cserélünk. Monofoszfinként a PH₃-at, difoszfinként a bázikus dtbpe ligandumot alkalmaztuk. A reakció általános egyenletét a megfelelő karbén komplex (4) kulcsintermedier szerepeltetésével a 3.29. ábra mutatja be.

Első lépésben tanulmányoztuk a diazoalkánok koordinatíve telítetlen $Ni(CO)_3$ (1) komp-



3.29. ábra. Diazometán és etil-diazoacetát nikkel katalizált karbonilezése.



3.30. ábra. Diazoalkánok lehetséges koordinációs módjai átmenetifémekhez.

lexhez történő koordinációját. Ehhez megvizsgáltuk a lehetséges diazoalkán komplexek képződését a 3.30. ábra alapján, mely általánosan szerepelteti a szakirodalomban ismert koordinációs módokat.^[166] A katalitikus lépést megelőzően ki kell alakulnia a **1** komplexeknek a Ni(CO)₄ telített komplexből, mely lépésre az általunk számított disszociációs szabadentalpia 12,8 kcal/mol volt.

A diazo ligandum két- vagy négyelektronos donorként tud funkcionálni, egyes, kettes, vagy hármas kötést kialakítva a fémmel, η^1 -N komplex formájában (**IIa-c** típusok). A **III**-as (η^2 -(C, N)) és **IV**-es (η^2 -(N, N)) típushoz nem találtunk lokális minimumot. Az **V**-öshöz viszont létezik a **2aCNN** szerkezet, melynek azonban 37,6 kcal/mol a relatív szabadentalpiája a disszociált (**1** + diazometán) állapothoz képest. A η^1 -C (**2a**) és η^1 -N (**2b**) addukt relatív szabadentalpiája majdnem azonos (0,8, illetve 0,9 kcal/mol), ezzel szemben az EDA adduktoknál a η^1 -C komplex kevésbé stabilis a η^1 -N komplexszel összahasonlítva (5,7, illetve 1,1 kcal/mol a **1** és az EDA szabadentalpiájának összegéhez viszonyítva). Létezik még egy 3,7 kcal/mol relatív szabadentalpiájú EDA addukt is, ahol a karbonil csoport oxigén atomja létesít kölcsönhatást a nikkellel, η^1 -O koordinációval.

A teljesség kedvéért megvizsgáltuk a diazoalkán komplexek keletkezésének asszociatív mechanizmusát is. Ilyenkor az érkező diazometán vagy EDA kiszorít egy CO ligandumot a Ni(CO)₄ komplexről. Mindkét esetben sikerült beazonosítani az S_{N2} mechanizmust leíró átmeneti állapotot, azonban az aktiválási szabadentalpia 26,0, illetve 26,4 kcal/mol-nak adódott, mely lényegesen nagyobb, mint a disszociatív mechanizmusra jellemző 12,8+5,7 = 18,5 kcal/mol, mely a diazometán esetén még kevesebb (13,6 kcal/mol).

A diazoalkánokból keletkező fém-karbenoidok általában a megfelelő η^1 -N komplexből keletkeznek N₂ kilépéssel, bár egy olyan eset ismert, Rh-PCP és Rh-PCN "harapófogó" komplexek esetén, amikor a kulcsintermedier a η^2 -(C, N) diazo komplex.^[170] A mi esetünkben a dinitrogén kihasadás a **3aTS** és **3bTS** átmeneti állapotokon keresztül zajlik le 16,9, illetve 22,4 kcal/mol aktiválási szabadentalpiagáttal. Lényegi eltérés a kobalttartalmú rendszerekhez képest a karbenoid képződés enyhén endergonikus jellege (0,3 kcal/mol a metilidén és



3.31. ábra. Diazometán és EDA nikkel-trikarbonillal képezett komplexei. A kötéstávolságok Å-ben, a szabadentalpiák (kcal/mol) a Ni(CO)₃ + diazoalkán állapothoz képest vannak megadva.

1,5 kcal/mol az etoxikarbonil karbén komplexre).

Megvizsgáltuk karbenoid képződés asszociatív mechanizmusát is, mely egy Ni(CO)₃ és a η^1 -C **2a** komplex között megy végbe (3.32. ábra). A két nikkelt diazometánnal összekötő addukt keletkezése (**3aD**) endergonikus ($\Delta G = 2,7$ kcal/mol), majd ennek felhasadása során keletkezik a **4a** karbenoid és a Ni(CO)₃(N=N) dinitrogén komplex egy egyensúlyi lépésben ($\Delta G = 0,1$ kcal/mol). Ehhez az útvonalhoz azonban a disszociatív mechanizmushoz képest nagyobb szabadentalpiagát tartozik ($\Delta G^{\ddagger} = 19,7$ kcal/mol) így ez tekinthető a kevésbé preferáltnak.



3.32. ábra. A **4a** karbenoid keletkezése asszociatív mechanizmussal a **3aD** dimer komplexen keresztül.

A karbén-karbonil kapcsolódás, ezáltal a ketén komplex kialakulása viszont erősen exergonikus lépés (-36,0, illetve -33,4 kcal/mol). A folyamat hajtóereje a jelentős töltésátrendeződéssel járó stabilizáció, mely folyamatot a 3.33. ábra mutatja be a karbenoid (**4a**), a keténhez vezető átmeneti állapot (**5aTS**) és a ketén komplex (**6a**) NPA töltéseivel. Az elemi lépés során mind a nikkel, mind a ketén ligandum metilidén szene negatívabbá válik. Az elektronsűrűséget ehhez részben a karbonil ligandumokról, részben a metilidén csoport hidrogénjeitől vonják el.

A koordinatíve telítetlen ketén komplex ($\mathbf{6}$) a külső gáztérből szén-monoxidot képes koordinálni, így a telített ($\mathbf{7}$) ketén komplex keletkezik. Az egymagvú kobaltos mechanizmusoktól



3.33. ábra. A 4a karbenoid, 5aTS átmeneti állapot és a 6a ketén komplex szerkezete és NPA töltései. A kötéstávolságok Å-ben vannak megadva.

eltérően itt a CO koordináció egy átmeneti állapoton keresztül megy végbe, azonban ez a lépés itt is gyors ($\Delta G = 6.6$ és 5.6 kcal/mol a ketén, illetve az etoxikarbonil-ketén komplexekre) és exergonikus ($\Delta G^{\ddagger}=10.4$, illetve 9.0 kcal/mol).



3.34. ábra. A Ni(CO)₃ komplex által katalizált diazokarbonilezés mechanizmusa diazometán (fekete) és etil-diazoacetát (szürke) szubsztrátumokkal.



3.36. ábra. A $Ni(CO)_3(H_2C=NN=CH_2)$ azin komplex keletkezése a **4a** karbenoid és diazometán reakciójában.

A katalitikus ciklust a ketén kilépése és a Ni(CO)₃ komplex visszanyerése zárja. A folyamat exergonikus (4,4, illetve 2,5 kcal/mol), tehát nem várható, hogy a ketént koordináló intermediereket spektroszkópiailag ki lehessen mutatni.

Megvizsgáltuk azt a lehetséges mellékreakciót, amikor a karbenoid reagál egy újabb molekula diazometánnal. Ebben az esetben a terminális nitrogén koordinálódik a diazovegyülethez, majd kapcsolódik össze a metilidén szénnel, így a reakció eredményeként keletkezik a Ni(CO)₃(H₂C=NN=CH₂) azin

komplex. Az összekapcsolódás nagyon exergonikus ($\Delta G = -48.6 \text{ kcal/mol}$), azonban a meg-



3.35. ábra. A Ni(CO)₂(PH₃) komplex által katalizált diazokarbonilezés mechanizmusa diazometán (fekete) és etil-diazoacetát (szürke) szubsztrátumokkal.

lehetősen nagy, 35,3 kcal/mol aktiválási szabadentalpia mégis kizárja a lehetséges mellékreakciók közül. Ez összhangban van a kísérleti eredményekkel, mely szerint szintén nem tapasztaltak azin képződést diazometán nikkel karbonilekkel történő reakciójában.^[110]

Ha a nikkel tetrakarbonil egyik CO ligandumját foszfinra cseréljük, szintén potenciálisan alkalmas katalizátorokat kaphatunk. A dinitrogén kihasadás mechanizmusa a diazoalkán adduktokat és az átmeneti állapotokat tekintve hasonló a foszfinmentes esetben tapasztalthoz, ugyanakkor az aktiválási szabadentalpia kisebb mind diazometán (15,7 kcal/mol), mind etil-diazoacetát (20,5 kcal/mol) esetén. Ugyanakkor a foszfin σ donor hatásának köszönhetően a Ni-C_{karbonil} kötések erősödnek, így a koordinatíve telítetlen katalizátorhoz vezető Ni(CO)₃(PH₃) \rightarrow Ni(CO)₂(PH₃) + CO egyenlethez tartozó disszociációs szabadentalpia is nagyobb ($\Delta G_d = 17,5$ kcal/mol). Szintén eltér a homoleptikus karbonil komplexszel tapasztalttól a karbenoidhoz (**4c**) vezető lépés exergonikus jellege (-5,8, illetve -8,1 kcal/mol).



3.37. ábra. A **6a**, **7a**, **6c** és **7c** ketén komplexek $\rho = 0.05$ elektronsűrűségre vetített elektrosztatikus potenciálja.

A karbén-karbonil összekapcsolódás igen exergonikus ebben az esetében is (-33,6, illetve -32,4 kcal/mol), viszont kisebb aktiválási szabadentalpiával játszódik le, mint a foszfinmentes esetben (7,0, illetve 3,4 kcal/mol). A külső gáztérből történő szén-monoxid felvétel, a koordinatíve telített ketén kialakulása és a ketén disszociációja terén ugyanakkor minimális

eltérés mutatkozik csak. Ez valószínűleg a komplexeken belüli töltéseloszlással is összefüggésben van: összehasonlítván a karbonil és a foszfin-karbonil koordinatíve telítetlen és telített ketén komplexek konstans elektronsűrűség burkolófelületére vetített elektrosztatikus potenciált (3.38. ábra), azt láthatjuk, hogy a foszfin jelenléte minimális hatással van a töltéseloszlásra, viszont a nikkel központi atom környezete jóval negatívabb a telített komplexekben.



3.38. ábra. A **4a** és a **4c** komplexek NLMO orbitálja (**a** és **d**), annak szülő NBO-ja (**b** és **e**), és a π -kötést kialakító domináns egycentrumos NHO-k (**c** és **f**).

A **4a** és **4c** karbenoidok elektronszerkezetét az NBO módszer keretein belül megvizsgálva azt tapasztaljuk, hogy előbbiben a Ni és a C között egyszeres kötés van (a Wiberg-féle kötésindex 0,768), de az π -karakterű. A kétcentrumos NBO-t 78%-ban a Ni d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} természetes atomorbitáljaiból képezett egycentrumos hibrid, valamint 22 %-ban a szén $2p_y$ atomorbitálja alakítja ki.

A foszfintartalmú **4c** karbenoidban a Ni-C kötés Wiberg kötésindexe 0,841, ezzel összhangban itt már találunk egy σ és egy π kötést is a nikkel és a metilidén szénatomja között. A Ni-C π kötés polarizációja hasonló a foszfinmentes esetben kapotthoz (75%-25%), azonban itt a nikkel részéről a d_{yz} , míg a szén részéről a p_z atomorbitál járul hozzá legnagyobb mértékben a kötést kialakító egycentrumos hibridekhez (NHO).

Hillhouse és munkatársai számos dt
bpe ligandumot tartalmazó Ni(0) komplexet állítottak elő.
^[171–175] Difenil diazometánnal például stabilis η^2 -(N, N komplexet preparáltak ki, melyet a megfelelő karbén komplex
szé alakították át.
^[176] Szintetizálták a Ni(dtbpe)(O=C=CPh_2) ketén komplexet is, és CO segítségével leszorították a difenilketén ligandumot a fémről.
^[177] Mivel valamilyen formában a diazokarbonilezés elemi lépéseihez tartozó valamennyi intermediert elő
állították, ezért érdemesnek tartottuk a reakció mechanizmusát megvizsgálni a dtbpe tartalmú rendszerre is.

Az erősebb Lewis-bázis ligandum némileg tovább emelte a koordinatíve telítetlen karbonil komplexhez vezető CO disszociáció szabadentalpiáját ($\Delta G_d = 18,0 \text{ kcal/mol}$). A diazoalkán addukt és az aktiválási szabadentalpia érezhetően nagyobb, mint a PH₃ szubsztituált esetben ($\Delta G^{\ddagger}=24,3$, illetve 28,1 kcal/mol), csakúgy, mint a karbén-karbonil összekapcsolódás szabadentalpiája (-41,1, illetve -38,8 kcal/mol). A CO koordinálás, és a ketén elimináció lefutása hasonló, mint amiket a nem szubsztituált, illetve egyszeresen szubsztituált eseteknél tapasztaltunk, bár a koordináció szabadentalpiája ebben a sorrendben csökken (diklórmetánra: $-10,4 \rightarrow -9,0 \rightarrow -7,4 \text{ kcal/mol}$).

3.6. Diazokarbonilezés gyökös króm-komplexekkel

A korai átmenetifémek közül a króm csoport különféle karboniljai szintén alkalmas katalizátornak tűnnek diazoalkánok aktiválására. Messerle és Curtis $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ és difenildiazometán reakciójából $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{N}_2\text{CPh}_2)$ komplexet állítottak elő ($\text{Cp}=\eta^5$ -ciklopen-

tadienil), mely melegítéssel dinitrogén vesztésen keresztül $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{CPh}_2) \mu$ -difenilkarbén komplexszé alakult át. Enyhe reakciókörülmények mellett, 3 bar CO nyomáson difenil ketén és $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ keletkezett.^[178] A termikus dekarbonilezéssel keletkező $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ komplexben a rövid (2,448 Å) távolság alapján molibdén-molibdén hármas kötést feltételeznek.^[179]

A fentivel analóg (a szemléletesség kedvéért a dimer formával jelölt) $[Cr(CO)_3(C_5Me_5)]_2$ komplex hajlamosabb homolitikus kötésfelhasadásra; ilyenkor 17 elektronos dublett állapotú komplexek keletkeznek,^[180–183] melyeknek ismeretesek a wolfram analóg komplexei is.^[184] A krómtartalmú rendszerek másik lényeges eltérése a dikobalt-oktakarbonilhoz képest, hogy a stabilis, koordinatíve telítetlen $(C_5Me_5)(CO)_2Cr \equiv Cr(CO)_2(C_5Me_5)$ komplex CO disszociációval előállítható.

A 17e⁻ króm-pentametil-ciklopentadienil-trikarbonil komplex trimetilszilil-diazometánnal és ¹³CO való reakcióit együttműködés keretében vizsgáltuk. A kísérleteket Carl D. Hoff és kutatócsoportja (University of Miami) végezte el, R. Bruce King (University of Georgia) a kétmagvú komplexek számításos szerkezetét, Joshua Telser (Roosevelt University, Chicago) a komplexek ESR spektrumát vizsgálta, míg én a mechanizmus számításos feltérképezésével foglalkoztam.

Megállapítást nyert, hogy a $\cdot Cr(CO)_3(C_5Me_5)$ komplex reagál trimetilszilil-diazometánnal Ar és CO atmoszférában is. Szén-monoxid nyomás alatt a $\cdot Cr(CO)_2(O=C=CHSiMe_3)(C_5Me_5)$ ketén komplex keletkezik, melyet ESR is IR spektrumok alapján sikerült egyértelműen azonosítani. A számításokhoz a C_5Me_5 ligandumot ciklopentadienil gyűrűvel helyettesítettük, a szubsztrátum diazometán volt. A számításokhoz az UBP86 funkcionált alkalmaztuk, a krómon SDD, a többi atomon 6-311G(d,p) báziskészlettel.

A ·Cr(CO)₃(C₅H₅) komplex egyik karbonil ligandumának diazometánra történő cseréjével diazometán adduktokhoz jutunk, melyek közül a η^1 -N szerkezet kialakuláshoz tartozó reakció szabadentalpia 3,6 kcal/mol. A késői átmenetifémekhez képest jelentős különbségnek számít, hogy a η^1 -C komplex relatív szabadentalpiája a η^1 -N komplexhez képest lényegesen nagyobb ($\Delta G = 19,1$ kcal/mol). Ez magyarázható a 6-os mellékcsoportba tartozó króm több üres d orbitáljával, melyek jó akceptorok a nitrogén magános párja számára, így stabilisabb komplexek jöhetnek létre, mint az alapvetően kovalens jellegű Cr-C kötést tartalmazó η^1 -C komplex esetében.



3.39. ábra. A $\cdot Cr(CO)_2(C_5H_5)(NNCH_2)$ komplexek szerkezete és relatív szabadentalpiái, valamint a $\cdot Cr(CO)_2(C_5H_5)(\eta^1-N-NNCH_2)$ és $\cdot Cr(CO)_3(C_5H_5)$ komplexek SOMO orbitálja. A szabadentalpia értékek a η^1 -N komplexhez képest vannak megadva.

A harmadik lehetséges addukt a η^2 -(N, N) komplex, melynek relatív szabadentalpiája 11,7 kcal/mol a η^1 -N szerkezethez képest. A 3.39. ábrán ábrázolásra került a $\cdot Cr(CO)_3(C_5H_5)$ és

 \cdot Cr(CO)₂(C₅H₅)(η^{1} -N-NNCH₂) komplexek SOMO orbitálja, mely arról tanúskodik, hogy a kiindulási komplexnél a spinsűrűség alapvetően a króm központi atomra, míg a diazometán komplexnél a terminális nitrogénre szorítkozik.

A keténképződés egyik lehetséges mechanizmusa egy kétmagvú intermedieren keresztül játszódik le, mely egy $\cdot \operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)$ komplex $\cdot \operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_2(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)(\eta^1-\operatorname{N-NNCH}_2)$ diazo komplexre történő addíciójával alakul ki. Az átmeneti állapot karakterisztikus imaginárius frekvenciája alapján ilyenkor szinkron módon történik a N-C kötés felhasadása és az új szén-szén kötés kialakulása, majd a 21,3 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával végbemenő exergonikus ($\Delta G = -9,3$ kcal/mol) reakció végén egy $\cdot \operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_2(\operatorname{C}_5\operatorname{H}_5)(\eta^2-(\operatorname{C},\operatorname{C})-\operatorname{OCCH}_2)$ és egy dinitrogén komplex alakul ki (3.40. ábra).



3.40. ábra. A $\cdot Cr(CO)_2(C_5H_5)(\eta^2-(C,C)-OCCH_2)$ és $\cdot Cr(CO)_2(C_5H_5)(N_2)$ komplexekhez vezető reakcióút a $(C_5H_5)(CO)_2Cr-N=N-Cr(CO)_2(C_5H_5)$ intermedieren keresztül.

A η^1 -N-NNCH₂) komplexből létrejöhet az egyik karbonil ligandum és a diazometán szénatomjának összekapcsolódásából egy $\cdot Cr(CO)(N_2)(C_5H_5)(\eta^2-(C,C)-OCCH_2)$ komplex jöhet létre a **CrTS2** átmeneti állapoton keresztül, azonban ez az intramolekuláris reakció kizárható a nagy szabadentalpiagát miatt ($\Delta G^{\ddagger}=33,6$ kcal/mol).

Ennél jóval kedvezőbb útvonal kinetikailag a η^2 -N diazo komplex reakciója a külső gáztérből származó szén-monoxiddal, a **CrTS3** átmeneti állapoton át. A reakció szabadentalpiája -30,4 kcal/mol, az aktiválási szabadentalpia 16,8 kcal/mol.



3.41. ábra. Az intra- (**CrTS1**) és intermolekuláris (**CrTS2**) diazo-CO összekapcsolódás (balra), valamint a \cdot Cr(CO)₂(C₅H₅)(η^2 -(O, C)-OCCH₂) és \cdot Cr(CO)₂(C₅H₅)(η^2 -(C, C)-OCCH₂) ke-tén komplexek számított szerkezete (jobbra).

A 3.40. ábrán látható, termékként megjelenő η^2 -(C, C) ketén komplex gyors reakcióban át tud alakulni a 0,8 kcal/mol-lal stabilisabb η^2 -(O, C) tautomerré. A ketén ligandumhoz tartozó számított ν (CO) vegyértékrezgés az előbbi komplexnél 1939 cm⁻¹, míg utóbbinál a lényegesen kisebb erőállandójú C=O kötés miatt 1752 cm⁻¹. Mivel az IR spektroszkópia segítségével kísérletileg detektált ketén komplex ν (CO) vegyértékrezgése 1670 cm⁻¹ volt, így megállapítható, hogy abban a koordináció jellege η^2 -(O, C). A kísérleti és számított hullámszám közti különbség lehetséges oka a trimetilszilil közvetlenül és a nagyobb elektronsűrűségű pentametil-ciklopentadienil csoport króm központi atomon keresztül közvetetten érvényesülő elektrondonor hatás, mely a ketén π^*_{CO} pályája populációjának növelése révén az alacsonyabb hullámszámok felé tolja el a karbonil rezgés hullámszámát. Mindkét ketén komplexnél feltűnő különbség a ketén ligandum orientációja a nikkel és a kobalt tartalmú komplexekhez képest, mely itt párhuzamos a Cp gyűrű közepe és a króm atom által kijelölt tengellyel.

3.7. Diazokarbonilezés katalizátor nélkül

A 17e⁻ króm η^1 -N komplex szénmonoxiddal történő koncertikus reakciója alapján felvetődött bennünk, hogy a koordinálatlan diazoalkánok nem képesek-e hasonló reakcióra CO atmoszféra alatt. A szakirodalomban a diazometán karbonilezése kizárólag az 3.1. egyenlet alapján játszódik le, alternatív mechanizmusok nem ismeretesek. A disszociáció során N₂ és szingulett karbén keletkezik, mely szén-monoxiddal reagálva exoterm reakcióban ketént eredményez.

Noha a reakció entalpiájára nem találunk közvetlen (például kalorimetriás úton nyert) értéket, azonban az egyes reaktánsok és termékek képződéshőjéből becsülhető egy "kísérleti" entalpia, mely a NIIST kémiai adatbázisa alapján körülbelül –46 kcal/mol. A B3LYP/6-311++G(d,p) számítási szinten viszonylag közeli, –48,0 kcal/mol értéket kaptunk, így a további számítások ezen a szinten történtek. Megjegyzendő, hogy ez a munka jelenleg is folyamatban van, a reakcióentalpiához és a mechanizmushoz teszteljük a nagyobb pontosságú *ab initio* (MP4(SDTQ), SCS-MP3 és (D)LPNO-CCSD(T)) módszereket, továbbá az egyéb diazoalkánok (etil-diazoacetát, diazoetán) általi szubsztituenshatást is.



3.42. ábra. Határorbitál kölcsönhatások a diazometán HOMO-ja és a szén-monoxid LUMO-ja között, valamint az átmeneti állapotok és a kétlépéses intermedier szerkezete.

A diazometán elektrondúsabb szénatomja és a szén-monoxid közötti kölcsönhatást kvalitatív módon jellemezhetjük határorbitál kölcsönhatásokkal a $N=N=CH_2$ HOMO és a CO LUMO orbitálja között. A kétféle orientációt és a megfelelő átmeneti állapotokat a 3.42. ábra mutatja be. Az a) orientáció esetén a diazometán koncertikus reakcióban reagál a szén-monoxiddal a nc1TS átmeneti állapoton keresztül. Az aktiválási szabadentalpia 298 K hőmérsékleten 30,3 kcal/mol, ami kisebb, mint a diazometán termikus bomlásához vezető

szabadentalpia ($\Delta G_d = 35,2 \text{ kcal/mol}$), mely ebben az esetben megegyezik az aktiválási szabadentalpiával, mivel a bomlás átmeneti állapot nélkül zajlik le. Az entrópia növekedés miatt azonban $\approx 369 \text{ K}$ (azaz 96 °C) hőmérséklet az a pont, ahol a két útvonal aktiválási szabadentalpiája kiegyenlítődik, ennél magasabb hőmérsékleten már a disszociatív mechanizmus dominál.

A belső reakciókoordináta mentén (IRC) megvizsgálva az elektron lokalizációs függvényt (ELF) azt tapasztaljuk, hogy még jóval az átmeneti állapot előtt (3.43. ábra **a**) találunk a diazometán szénatomjánál egy monoszinaptikus medencét, ami az átmeneti állapotnál (**c**) már diszinaptikus. A (**b**) eset egy bifurkációs katasztrófát ábrázol, amikor a C-N kötéshez tartozó diszinaptikus medencéből lesz egy monoszinaptikus (mely később megfelel a N₂ magános párjának) és egy diszinaptikus, mely az átmeneti állapotban még megvan, de később eltűnik, ahogy a ketén távolodik a dinitrogéntől (**d**). A ketén karbonil szénatomjánál található monoszinaptikus medence a ketén kialakulása során egybeolvad a fokozatosan létrejövő, C=C kötéshez tartozó diszinaptikus medencével.



3.43. ábra. Elektron lokalizációs függvény a koncertikus mechanizmus reakciókoordinátája néhány kiválasztott pontján, $\eta = 0,84$ ELF érték mellet. A kék felületek a monoszinaptikus, a pirosak a diszinaptikus, a sárgák a C-H kötés diszinaptikus medencéit jelölik. A jobb láthatóság miatt az atomtörzsi medencék el lettek távolítva. Szén-szén távolságok: a: 2,765 Å; b: 2,012 Å; c: 1,787 Å; d: 1,319 Å.



3.44. ábra. A diazometán közvetlen karbonilezésnek koncertikus és kétlépéses átmeneti állapotához tartozó NLMO (**a-b**), HOMO (**c-d**) és Laplace-eloszlás (**e-f**).

A 3.42. ábrán a jobboldali (b) határorbitál kölcsönhatásnak szintén megfeleltethető egy

átmeneti állapot (**nc2TS**), amely azonban egy négytagú gyűrűvel rendelkező intermedierhez (**ncINT**) vezet. Itt $\Delta G^{\ddagger}=38,9$ kcal/mol, tehát a kétlépéses útvonal kinetikailag mindenképpen kevésbé kedvezményezett a koncertikus, illetve a disszociatív útvonalakhoz képest. A lépés során keletkező **ncINT** intermedier ($\Delta G_d = 23,9$ kcal/mol) egy második lépésben ($\Delta G^{\ddagger}=15,8$ kcal/mol) bomlik fel keténné és dinitrogénné.

Az átmeneti állapotok kötésútvonalait és Laplace-eloszlását megvizsgálva (3.44. ábra, e és f) látható, hogy mindkét átmeneti állapot gyűrűs jellegű, mivel megtalálható az O-N, illetve C-N kötésútvonal, és ebből kifolyólag a gyűrűkritikus pont is. Mindkét átmeneti állapotban a szén-monoxid elektronsűrűség-eloszlása jelentős torzuláson megy keresztül, és a kialakuló új C-C kötés kritikus pontjánál a $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ érték kovalens jellegre utal. Mind **nc1TS**, mind **nc2TS** esetén találunk olyan természetes lokalizált molekula orbitált (NLMO), azaz egy elektronpárt, ami a kialakuló O-N, illetve C-N kötésekkel hozható összefüggésbe (3.44. ábra, **a-d**). Érdekes módon ezek az NLMO-k viszonylag jelentős hasonlóságot mutatnak a HOMO-val mindkét esetben.

3.1. táblázat. Trimetilszilil diazometán karbonilezése katalizátor nélkül. $[Me_3SiCHN_2]_0 = 0.025 \text{ mol/dm}^3$

p _{CO} [bar]	T [°C]	R. idő [h]	Konverzió [%]
100	25	8	0
100	60	8	$12,\!6$
100	80	8	$37,\!3$
80	30	24	$0,\!8$
100	30	24	2,1
120	30	24	6,4

Mivel a disszociatív mechanizmus szerint a reakciósebesség nulladrendű a CO koncentrációra nézve, a koncertikus mechanizmus esetén viszont elsőrendű, ezért nagynyomású kísérleteket végeztünk, hogy megállapítsuk a CO nyomás koncentrációval való összefüggését (3.1. táblázat). A hőmérsékletet szándékosan minél alacsonyabbnak választottuk meg, hogy a csökkentsük a disszociatív útvonal valószínűségét. A

nyomást 80 bar-ról 120 bar-ra növelve a konverzió meghaladta a 6 %-ot, míg 100 bar nyomásnál 2 % volt. A kísérleti adatok így megerősítik azon sejtésünket, hogy alacsony hőmérsékletnél a koncertikus mechanizmus dominál.

4. Kumulált kettős kötéseket tartalmazó ligandumok átmenetifémkomplexeinek vizsgálata

A szén-dioxid komplexek átmenetifémekkel történő reakciói kiemelt figyelmet érdemelnek, ugyanis a CO_2 kimeríthetetlen nyersanyagforrásnak tekinthető, és mint C1 építőelem számos szerves vegyület előállításához (hangyasav, metanol, gyűrűs karbonátok) alkalmazható.^[185–187] A szén-dioxid fémekhez történő koordinációjának megismerésével értékes információkhoz juthatunk, melyek segítségével hatékonyabb katalitikus rendszerek fejleszthetők ki.^[188]

A szén-dioxid szubsztrátumra épülő katalitikus reakciók közül kiemelendő a hidrogénezés,^[189,190] melynek során hangyasav keletkezik. Magát a reakciót Farlow és Adkins fedezte fel 1935-ben, katalizátorként Raney-nikkelt használtak.^[191] Az első homogénkatalitikus alkalmazást Inoue és munkatársai publikálták 1976-ban.^[192] Megfelelő katalizátorokkal, például Pd-dppm komplexszel a redukció a metán keletkezéséig elvihető.^[193,194] A szén-dioxid ródium-^[195–200] és ruténium-katalizált^[199,201,202] hidrogénezésének mechanizmusával számos elméleti munka foglalkozott. Az egyéb, CO₂ aktiválására épülő homogénkatalitikus reakciók közül kiemelendő a ródium-katalizált hidroszililezés^[203–205], valamint a kapcsolási reakciók alkénekkel^[206–208] és alkinekkel.^[209]

$$M - C \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ 0 & & & \\ 0 & & & \\ & & & & \\ &$$

4.1. ábra. A CO₂ általánosan feltételezett koordinációs módjai átmenetifémekhez.

A CO_2 ugyanakkor termodinamikailag stabilis és viszonylag inert, ami kihívást jelent a szén-dioxidot szerves szintézisekhez felhasználni óhajtó katalitikus kémikus számára. A szén-dioxid katalitikus aktiválásához általában szükséges annak valamilyen fémkomplexhez történő koordinációja. A koordináció leggyakoribb esetei a 4.1. ábrán láthatók. Az első, röntgenkrisztallográfiás

szerkezettel is alátámasztott szén-dioxid komplexben a $CO_2 \eta^2$ -(C,O) módon koordinálódott az nikkel központi atomhoz.^[210] A η^1 -C koordinációt CO_2 komplexek esetében elsőként a Rh(diars)₂Cl komplexnél írták le, ahol a Rh-As váz a koordináció hatására csak minimális geometriai változáson ment keresztül.^[211]

A CO₂ koordinációs kémiája már a 80-as évek elején felkeltette az elméleti kémikusok érdeklődését is. Morokuma és munkatársai az Aresta-féle nikkel komplexet és a CO₂ megkötésére szintén hajlamos réz(I)-foszfin komplexeket modellezték a Ni⁰(PH₃)₂ és a [Cu^I(PH₃)₂]⁺ modellvegyületekkel, Hartree-Fock szinten.^[212] Utóbbi esetében az "end-on" η^{1} -O koordinációt találták kedvezőbbnek, míg ezt és a η^{1} -C koordinációs módot kizárták az előbbi komplexnél. Mivel azonban a Ni⁰(PH₃)₂ komplexnek megvan a megfelelő bázicitása, így a hangsúlyosabb viszontkoordináció már lehetővé teszi a "side-on" koordinációt is. A későbbi vizsgálataik során multireferenciás SD-CI számításokkal is arra a következtetésre jutottak, hogy a elektronkorreláció figyelembe vétele csökkenti a CO₂ kötési energiáját, ugyanakkor a Ni-C távolságot növeli 0,07 Å-mel.

A szén-dioxid koordinációját anionos kobalt $[Co(alcn)_2(CO_2)]^-$ komplexben HF számításokkal Sakaki és Dedieu tanulmányozta (alcn=HNCHCHCHO⁻).^[213]. Megállapították, hogy a η^1 -C koordinációs mód stabilisabb jellege a Co d_{z^2} és a CO₂ π^* pályáinak nagy mértékű átfedéséből származtatható. Ugyanez nem tud végbemenni a η^2 -(C,O) mód esetében, mivel ott az oxigén d_{π} pályája elletétes fázisban van. Megfelelő átfedés tud kialakulni viszont a kobalt $d_{x^2-y^2}$ és a CO₂ π^* pályái között.

A szén-dioxid és az egyedülálló nikkel atom kölcsönhatását mátrix izolációs spektroszkópiával, CO₂ mátrixban, valamint DFT számításokkal tanulmányozták.^[214] BP86 szinten a Ni-CO₂ komplex "side-on" koordinációval jellemezhető, a fragmensek közötti kötési energia pedig 17,5 kcal/mol. Érdekes módon a koordinációs övezet egy N₂ ligandummal történő kiegészítése a Ni(N₂)(CO₂) komplexben a kötési energiát 32,2 kcal/mol-ra emeli, azonban egy további dinitrogén ligandum hozzáadására a Ni(N₂)₂(CO₂) komplexben a koordináció energiája már csak 3,5 kcal/mol.



4.2. ábra. A CO₂ kobalt centrumhoz történő koordinációja Sakaki szerint (A). Orbitál energia a [Co(alcn)₂(CO₂)]⁻ komplexben (B).

Egyedülálló rézatom esetében UHF és CI szinteken is a η^1 -O komplex bizonyult stabilisabbnak a két fragmens között 6 kcal/mol kölcsönhatási energiával.^[215] A fém-ligandum kötés lényegesen erősebb a Pd(CO₂) komplexben (20 kcal/mol)^[216], valamivel gyengébb a Sc(CO₂) komplexben (17 kcal/mol),^[217] míg a Ti(CO₂)^[218] és a Cr(CO₂)^[219] komplexekben a CO₂ koordinációja rendkívül gyenge.

A titán^[220] és a vanádium^[221] atom szén-dioxiddal végbemenő reakcióját Pápai és munkatársai vizsgálták BP86, illetve B3LYP funkcionálokkal. A szén-oxigén kötés felhasadása mindkét esetben rendkívül gyorsan megy végbe. Nikkel atom esetében azonban a reakció igen lassan zajlik le. Mebel és Hwang a sebességmeghatározó lépésre 53 kcal/mol energiagátat adtak meg CCSD(T)/B3LYP szinten számolva.^[222]

Érdekes megemlíteni még, hogy oxofil átmenetifémnél, mint amilyen a wolfram, a széndioxid koordinációja hogyan függ a központi atomhoz koordinálódó egyéb ligandumoktól. Pidun és Frenking HF és MP2 számítások alapján megállapította, hogy W(CO)₅(CO₂) komplexnél a η^1 -O, míg a WCl₄(CO₂) komplex esetében a η^2 -(C,O) koordináció a kedvezményezett.^[223] A koordináció módja függhet a központi átmenetifémtől még azonos csoporton belül is. Mind az IR mérések, mind a B3LYP/SDD-6-311G^{**} számítások azt igazolták, hogy az M(Cp)(CO)₂(CO₂) komplexekben M=Mn esetben a η^1 -O, míg M=Re esetben a η^2 -(C,O) komplex a stabilisabb.^[224]

Ezen fejezet elsőként a CO_2 elektronszerkezetét tárgyalja, ezt követi a koordinált széndioxid vizsgálata Ni(0)-foszfin komplexekben, majd az egyéb kumulált kettős kötést tartalmazó kismolekulák (karbonil-szulfid, szén-diszulfid, ketén, allén, diazometán) kerülnek sorra önálló vegyületként, illetve d^{10} átmenetifémekhez koordinált komplex formájában.

4.1. A szén-dioxid elektronszerkezete

A CO₂ molekulát egyszerűen ábrázolva kumulált kettős kötésekkel jellemezhetjük, melyben a szénatom sp hibridállapotban van. Az alapállapotú szén-dioxidban az $1\pi_g$ orbitál a degenerált HOMO, mely az oxigénen centrált p orbitálok antiszimmetrikus lineáris kombinációja

(4.3. ábra), míg a LUMO ($2\pi_u$) nagyobb mértékben a szénatomon helyezkedik el. A határorbitálok elég jó kvalitatív leírást adnak a CO₂ számos fémhez történő koordinációjára, melyben az oxigén magános párja vesz részt, mint donor ligandum, míg a viszontkoordinációs kölcsönhatás a szénatomra irányul. A kumulált ábrázolásmóddal (melyben a π -orbitálok szimmetriasíkja egymásra merőleges) azonban szöges ellentétben, a CO₂ $D_{\infty h}$ szimmetriát követ, azaz hengerszimmetrikus.^[225]



4.3. ábra. A szén-dioxid szerkezete és NPA töltései PBEPBE/def2-TZVP szinten számolva; HO-MO és LUMO pályái; Laplace-eloszlása a molekula síkjában, valamint a $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$ burkolófelülettel; a MESP és az elektronsűrűség a kötéskritikuspont értékével, valamint a delokalizációs indexek és a kötés ellipticitás.

Az elektronsűrűség eloszlása szemléletesen ábrázolható annak térkoordináták szerinti második deriváltja, azaz a Laplace-tér ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) segítségével. A 4.3. ábrán a síkbeli ábrázolásmód szaggatott vonalakkal jelzi a ritkább elektronsűrűséggel jellemezhető régiókat. Ilyennek tekinthető például a szénatom közvetlen környezete is, ahol a molekula Lewis-sav karakterű. A folytonos vonallal körbehatárolt terület az elektronsűrűsödésekre, azaz a Lewis-bázis jellegre utal. Az ábrán látható még egy-egy nulla gradiensű vonal is, melyek az atomi medencéket, azaz az atommagok vonzáskörzeteit határolják el egymástól. A nulla Laplace-értékű felület szintén az elektronsűrűsödéseket és a Lewis-sav karakterű régiókat választja el egymástól. Említésre érdemes, hogy noha nem szomszédosak egymással a két oxigénatom medencéje közötti kicserélődés (azaz a $\delta(O,O)$ -vel jelölt, és a kötésrenddel valamennyire összefüggésbe hozható delokalizációs index) meglepően nagy: 0,39. Bader és munkatársai ugyanerre a delokalizációs indexre HF szinten 0,38, míg CISD szinten 0,31 értéket kaptak.^[226]

A következő lépésben a doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis segítségével megvizsgáljuk, hogy miként néznek ki azok a vegyérték elektronpárok, melyek végül a hengerszimmetrikus elektronsűrűség eloszlást eredményezik. Vizsgálatainkhoz az egyik oxigénatomot tekintjük doménnek (fragmensnek), és az ezen integrált Fermi-lyuk sajátvektorait ábrázoljuk a 4.4. ábrán. Egy-egy sajátvektor egy-egy elektronpárnak felel meg, a hozzájuk tartozó sajátértékek pedig azt mutatják, hogy az adott pár milyen arányban rendelhető hozzá az adott fragmenshez. A σ -kötés majdnem egyenletesen oszlik meg a szén és az oxigén között (54%:46%), azonban érdekes, hogy az oxigén σ -szimmetriájú magános párja kb. 20% arányban a másik, CO fragmensen helyezkedik el. A $\pi_{\rm CO}$ kötés már lényegesen polarizáltabb: 66,5% arányban rendelhető hozzá az oxigén fragmenshez. Viszont mindjárt kettőt is találunk belőle, melyek degeneráltak, és egymásra természetesen merőlegesek.

Ha megnézzük az elektronpárok fragmensek közötti megoszlását, akkor mindjárt érthetővé válik a nem szomszédos oxigén atomok medencéi közötti jelentős kicserélődés (δ =0,39).



4.4. ábra. A CO_2 O fragmensének DAFH sajátvektorai, melyek egy-egy elektronpárnak felelnek meg, valamint a hozzájuk tartozó sajátértékek.

Látható, hogy a $\pi_{\rm CO}$ pálya ha kis mértékben is, de áthúzódik a második oxigén atomra. Ezen felül, a CO fragmensen elhelyezkedő π kötések is 4%-os arányban áthúzódnak az O fragmensre, de a $\pi_{\rm CO}$ pálya, sőt az n_O σ -szimmetriájú magános pár is megjelenik ezen az általunk vizsgált doménen 5,5%, illetve 1% arányban.

A sajátvektorokat megfigyelve feltűnhet, hogy a kumulatív ábrázolással ellentétben, az oxigén atomokon csak egy-egy σ -szimmetriájú magános párt, ugyanakkor π -kötésből két teljesen egyformát (melyek egymásra merőlegesek) találunk. Logikusnak tűnik tehát a feltételezés, mely szerint az "eltűnő" π -szimmetriájú magános párok a forrásai az "új" π -kötéseknek. Ennek igazolására a természetes lokalizált molekulaorbitálokat (NLMO) hívjuk segítségül, melyek szintén alkalmasak egy-egy elektronpár vizualizálására. Az NLMO-t annak szülő NBO orbitáljából származtathatjuk, melynek a kettőnél kisebb betöltöttségét a molekulán belüli donor-akceptor kölcsönhatások segítségével egészíthetjük ki kettőre. A CO₂ oxigénen centrált π -szimmetriájú magános párjának 1,62-es betöltöttsége elsősorban a szomszédos CO fragmens π^* lazító orbitáljának átadott jelentős elektronsűrűségnek a következménye, mely a 4.5. ábrán figyelhető meg. A jelentős kölcsönhatási energiával (135,7 kcal/mol) jellemezhető átmenet eredményeképpen kialakuló NLMO már egy erősen polarizált π -orbitálnak látszik, hasonlóságot mutatva a megfelelő DAFH sajátvektorral, bár az elektronpár formája nem teljesen azonos a tisztán π NBO-ból származtatott páréval ($\tilde{\pi}_{CO}$). Szintén fedezhető fel hasonlóság a σ -szimmetriájú magános pár NLMO-ja (\tilde{n}_O) és DAFH sajátvektora között.



4.5. ábra. A szén-dioxid 3-centrumos 4-elektronos π -elektronrendszere (balra); a természetes lokalizált orbitáljai (NLMO), és a második π -kötésként funkcionáló NLMO esetében a domináns donor-akceptor NBO kölcsönhatás.

A CO₂ π -elektron
rendszere ugyanakkor az NBO módszer segítségével leírható, mint 3centrumos, 4-elektronos kötés. A két oxigénen és a szénatomon található p_z pályákon alapuló
 egycentrumos hibrid orbitálok kombinációjából két rezonancia állapotot lehet kihozni, me-
lyek egyenértékűek egymással és egyforma a valószínűségük.

$$O1: C - O2 \leftrightarrow O1 - C: O2 \quad (50\%: 50\%)$$
 (4.1)

Mindkét állapot tartalmaz egy π -szimmetriájú magános párt az oxigénen és egy szén-oxigén π kötést. A két határszerkezetet kiátlagolva azonban egy olyan 3c/4e kötéshez (ω -kötés) is eljuthatunk, melyben a négy π elektron delokalizált a CO₂ három atomján.

Összefoglalásképpen megállapítható tehát, hogy a Bader-analízis, az NBO módszer és a DAFH-analízis segítségével értelmezhető a $\rm CO_2$ hengerszimmetrikus szerkezete, ugyanakkor feloldható a szénhez hozzárendelt két-két π kötés megjelenésében rejlő ellentmondás is.

4.2. Ni(0)-foszfin-szén-dioxid komplex elektronszerkezete

A szén-dioxid koordináció vizsgálatát egy egyszerű modell komplexen végeztük el, mely egyszerűsített változata az Aresta-féle Ni(PCy₃)₂(CO₂) komplexnek. A Ni(PR₃)₂(CO₂) típusú komplexeket általában a homoleptikus Ni(PR₃)₃ komplexekből állítják elő CO₂ jelenlétében, vagy NiBr₂(PR₃)₂ komplexekből redukcióval, szintén szén-dioxid atmoszférában.^[210] A Ni(PH₃)₂(CO₂) (**1a**), valamint a kiindulási Ni(PH₃)₂ és CO₂ a 4.6 ábrán kerül bemutatásra.



4.6. ábra. A Ni $(PH_3)_2$, a CO₂ és a Ni $(PH_3)_2(CO_2)$ (**1a**) PBEPBE/SDD szinten számított szerkezete.

Érdekes megfigyelni, hogy a PH_3 tartalmú komplex esetében a geometriai paraméterek mutatnak némi eltérést a kísérletileg is előállított és röntgenkrisztallográfiás mérések alapján ismert szerkezetű PCy₃ ligandumot tartalmazó komplex szerkezetétől. A rövidebb Ni-C kötéstávolság (1,84 Å és a kisebb OCO kötésszög (133°) egyaránt arra engednek következtetni, hogy a bázikusabb triciklohexil-

foszfin erősebb donor karaktere erősebb CO_2 ko
ordinációt eredményez. Figyelemre méltó szintén, hogy a koordináció során a kezdetben jelentős parciális negatív töltés
sel bíró Ni központi atom jelentős mennyíségű töltést ad át, elsősorban az erősen pozitív szénatom
nak, másodsorban a két oxigénnek.

A Ni $(PH_3)_2(CO_2)$ komplex ELF burkolófelületeit a 4.7. ábra mutatja be. Az alacsony értékhez tartozó felület jól szemlélteti, hogy a Ni és O1 atomok között gyakorlatilag elhanyagolható valószínűséggel találunk lokalizálható elektronpárt, ami megfelel az ezen régióban számított nagy kinetikus energiasűrűségnek.

A Ni-P1 régióban egy diszinaptikus medencét találunk, mely a foszforhoz lényegesen közelebb helyezkedik el, mint a nikkelhez. A Ni-P2 kölcsönhatást azonban két, η =0,881 értéknél elkülönülő medence jellemzi, melyek alacsonyabb variancia értéke ($\sigma^2(\Omega_i)$ =0,93) erősebb delokalizációra utal az egyéb medencékkel. A fém-ligandum kölcsönhatással első ránézésre a Ni-C medence hozható összefüggésbe, mely érdekes módon viszonylag távol helyezkedik el a Ni-C tengelytől, ami a kötés hajlított jellegére utal, melyet a Bader-analízissel kapott kötésútvonal is megerősít. A C–O kötés esetében a várt diszinaptikus medence helyett egy, háromcentrumos kötésre utaló triszinaptikus V(Ni,C,O1) medencét kaptunk, mely a kontribúciós analízis során azt mutatta, hogy a V(Ni,C) medence 13%-kal járul hozzá a $\sigma^2(V(Ni,C,O1))$ varianciához.



4.7. ábra. A Ni(PH₃)₂(CO₂) komplex vegyértékhéj medencé
i $\eta{=}0,15$ (átlátszó) és $\eta{=}0,81$ értékek mellett.

A V(Ni,C) medence populációja viszonylag alacsony (N=1,65), mely a viszonylag gyenge fém-ligandum kölcsönhatást sugallja. A két oxigén monoszinaptikus medencéi elég jelentős populációval bírnak (5,49, illetve a két O2 medence összegeként 5,25) a szénatom rovására megnövelt erősen negatív parciális töltéssel összefüggésben. A V(O1) medence erősen delokalizált a V(Ni,C,O1) (45%), valamint a V(Ni,C) (10%) medencék irányába.

Csakúgy mint a különálló CO_2 ligandum esetében, a vizsgált szén-dioxid komplexen belüli nemtriviális kötésviszonyok leírásához is a doménen átlagolt Fermi-lyuk analízist hívtuk segítségül. A Ni(PH₃)₂ fragmensre a DAFH számítás 28 nemzéró sajátértéket eredményezett, melyekből húsznak a sajátértéke kettőhöz nagyon közeli, jelezvén, hogy a hozzájuk tartozó sajátvektorokkal jellemezhető elektronpárok tisztán a fémtartalmú fragmenshez tartoznak. A fém és a szén-dioxid ligandum közötti kölcsönhatás felderítéséhez több információt nyújtanak azok, melyeknek kettőnél kisebb a sajátértékük, ezeket a 4.8. ábrán gyűjtöttem össze.

A sajátvektorok közül négy (**a**-**d**) a nikkel vegyértékhéjainak betöltött *d*-orbitáljaira épülő elektronpárokat jelenítenek meg. Az **e** sajátvektor (1,97-es sajátértékkel) a Ni-P1 kölcsönhatást írja le. A Ni-P2 kötéshez (**f** sajátvektor) viszont már csak 1,92-es sajátérték tartozik, ami annak tudható be, hogy ez az elektronpár már kis mértékben delokalizált a CO_2 fragmens irányába, egészen pontosan annak szénatomjához.

A fém-ligandum kölcsönhatást elsősorban a **g** és a **h** sajátvektorok jellemzik. Előbbinek fő komponense a Ni $d_{x^2-y^2}$ orbitálja. Az 1,56-os sajátérték alapján a két fragmens között a pár 78%:22% arányban oszlik meg. Az utóbbi sajátvektor (0,31 sajátértékkel) a viszontkoordinációt írja le, azonban a pontos interpretációhoz érdemesebb az egynél nagyobb sajátértékű, másik fragmenshez tartozó komplementer sajátvektort figyelembe venni.

A CO₂ fragmens DAFH analízise során 12 nullától különböző sajátvektort találtunk, melyből 9 a 4.8. ábrán, az alsó sorban látható. A C–O2 régióba eső, kettőhöz közeli sajátvektorok gyakorlatilag alig mutatnak eltérést a koordinálatlan szén-dioxid megfelelő sajátvektoraitól. A két π -kötést leíró sajátvektor degenerációja itt természetesen felbomlik; a molekula síkjába eső sajátértéke 1,94, míg az arra merőlegesé 1,98 lesz. Szintén 1,98 a σ -szimmetriájú magános pár sajátvektorához tartozó sajátérték, míg a C–O2 σ -kötésé 1,95.

A koordinációért elsősorban felelős sajátvektor sajátértéke 1,76. A donor pár első ráné-



4.8. ábra. A Ni $(PH_3)_2(CO_2)$ komplex Ni $(PH_3)_2$ (fent) és CO₂ (lent) fragmenseinek DAFH sajátvektorai a megfelelő sajátértékekkel.

zésre egy kissé torzult π -kötést reprezentáló elektronpárnak tűnik. A további, két fragmens között megosztott párok között található a molekula síkjára merőleges π -kötés (1,90 saját-értékkel), a σ -szimmetriájú magános pár az O1 atomon (1,88) és a C–O1 σ -kötés (1,88). Utóbbi meglepetést okozott, mivel a σ -kötések donor kölcsönhatásban történő részvétele nem jellemző. A CO₂ fragmens DAFH sajátvektorai között megtaláljuk még a viszontkoordinációs kölcsönhatás komplementer sajátvektorát. Csakúgy mint a donor kölcsönhatás esetében a komplementer sajátértékek összege kettőhöz viszonylag közel van, azt kissé meghaladja.



4.9. ábra. A Ni(PH₃)₂(CO₂) komplex természetes Lewis-szerkezete (NLS), valamint a szén-dioxid ligandum π -elektronrendszerének 3-centrumos, 4-elektronos értelmezése, a valószínűbb (58%) határszerkezet bemutatásával.

A Ni(PH₃)₂(CO₂) komplex kötésviszonyait górcső alá vettük az NBO módszer alkalmazásával is. A π elektronrendszer itt is értelmezhető 3-centrumos 4-elektronos kötésként, azonban itt a 4.1 egyenlettől eltérően a két állapot valószínűsége 58%:42% a O1 : C – O2 szerkezet javára (4.9. ábra).

A Ni $(PH_3)_2(CO_2)$ komplex természetes lokalizált molekula orbitáljai (NLMO) közül a fém-ligandum kölcsönhatásért felelősöket a 4.10. ábrán mutatjuk be. Az NLMO-k igen jelen-



4.10. ábra. A Ni(PH₃)₂(CO₂) komplex donor-akceptor kölcsönhatásait leíró természetes lokalizált molekulaorbitálok (NLMO) (felső sor); azok szülő NBO pályája (középső sor); és a domináns donor-akceptor kölcsönhatások (alsó sor).

tős hasonlóságot mutatnak a szintén egy-egy elektronpárt reprezentáló DAFH sajátvektorokkal. Mivel egy NLMO levezethető a "szülő" NBO-ból és annak donor-akceptor kölcsönhatásaiból (úgy, hogy a kezdeti 2-nél kisebb betöltöttség kiegészüljön kettőre), így az segíthet egy nemtriviális kötés értelmezésében akkor is, ha a DAFH sajátvektor nem ad egyértelmű eligazítást. Itt a donor kölcsönhatás első ránézésre π -donornak tűnik, azonban a szülő NBO mégsem egy π -orbitál, hanem 80%-os arányban a π -szimmetriájú magános pár az O1 atomon. A kiegészítő delokalizációs kölcsöhatásokhoz (eredeti terminológiával 'delocalization tails') fő akceptor a $\sigma^*_{\rm Ni-C}$ pálya, 22,2 kcal/mol kölcsönhatási energiával, ezt követi a leginkább 4s természetes atomi orbitálra épülő n_{Ni} (15,8 kcal/mol).

A $\tilde{\sigma}_{C-O1}$ NLMO csaknem teljesen a megfelelő szülő NBO-ra épül (98%), a kis torzulás főképp a $\sigma_{C-O1} \rightarrow n_{Ni}^*$ kölcsönhatásnak tudható be (10,4 kcal/mol). A fő viszontkoordinációs kölcsönhatást reprezentáló NLMO szintén csaknem teljesen (97% arányban) a szülő σ_{Ni-C} NBO-ra alapul, azt kis mértékben módosítja a σ^*_{Ni-C} NBO-val történő kölcsönhatás. A másodlagos jelentőségű viszontkoordinációs kölcsönhatás a P2 atom magános párjára (n_P) épül. Itt a legerősebb kölcsönhatás természetesen fragmensen belül az alacsony betöltöttségű n_{Ni} NBO felé történik 296,4 kcal/mol kölcsönhatási energiával. A CO₂ fragmens felé a 34,1 kcal/mol energiával jellemezhető n_P $\rightarrow \sigma^*_{Ni-C}$ elektronátmenetet találjuk, mely voltaképp egy olyan viszontkoordinációs kölcsönhatásra utal, ahol az elektronsűrűség a központi fém megkerülésével jut a koordinálódó ligandumra.

4.3. További, kumulált kettős kötést tartalmazó kismolekulák elektronszerkezete

Vizsgálatainkat a karbonil-szulfiddal és szén-diszulfiddal folytatjuk, illetve összehasonlítjuk mindezeket a keténnel, diazometánnal és allénnel. A szén-dioxid oxigénjeinek kénre történő cseréje jelentős változást okoz a molekula elektronsűrűség-eloszlásában. Karbonil-szulfidnál molekula szimmetriája értelemszerűen $D_{\infty h}$ -ról $C_{\infty v}$ -re változik. A szénatom parciális töltése itt már kevésbé pozitív, mint a szén-dioxid esetében, azonban a szén-diszulfidnál a kötések polaritásának iránya megfordul, ugyanis itt már a szén töltésének előjele negatív és a kénatomok pozitívak. A ketén, diazometán és allén esetében a metilén szén parciális negatív töltést hordoz, különösen hangsúlyos ez a ketén terminális szénatomjánál.



4.11. ábra. A karbonil-szulfid (a), a szén-diszulfid (b), a ketén (c), a diazometán (d) és az allén (e) NPA töltéseloszlása, HOMO (balra) és LUMO (jobbra) orbitáljai, Laplace-eloszlása a $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 0$ burkolófelülettel; a MESP és az elektronsűrűség a kötéskritikuspont értékével, valamint a delokalizációs indexekek és a kötés ellipticitások.

A terminális metiléncsoportot magába foglaló C=C és C=N kötések már valódi kettős kötésként működnek, mivel nem áll rendelkezésre olyan magános pár, mely forrása lehetne egy második kettős kötésnek. A kötés ellipticitása az allén esetében a legkisebb ($\varepsilon_{\rm CC} = 0.377$), ezt követi a ketén ($\varepsilon_{\rm CC} = 0.754$), majd a diazometán ($\varepsilon_{\rm CN} = 0.810$). A ketén CO és a diazometán CN fragmenseiben az elektronsűrűség-eloszlás már nagyon közel van a hengerszimmetrikushoz. A diazometánnal kapcsolatban megemlítendő még, hogy Ponec és Cooper DAFH számításai alapján a CH₂ és az N₂ fragmensek között egy poláris $\sigma_{\rm CN}$ és egy kevésbé poláris $\pi_{\rm CN}$ kötés található.^[227]



4.12. ábra. A diazometán rezonanciahatárszerkezetei és a hozzájuk rendelhető NRT-valószínűségek.

Az összes vizsgált kumulált kettőskötést tartalmazó molekula esetén mind a HOMO, mind a LUMO pályák meglehetős hasonlóságot mutatnak. Az allén kivételével a kumulált rendszerben résztvevő nem szomszédos atomok között meglehetősen nagy a delokalizációs index (0,26– -0,41), az allénnél viszont $\delta(C,C')=0,08$, tehát ott nem alakul ki a többi molekulára többékevésbé jellemző háromcentrumos π elektroncerétaárül hérm eret szomszádos – λ =* dener

rendszer, mely amúgy az NBO módszert segítségül hívva egy szomszédos $\pi{\rightarrow}\pi^*$ donor-

akceptor kölcsönhatás következményeként is jellemezhető.

A diazometán esetében az NRT (természetes rezonancia elmélet) segítségével megvizsgáltam az egyes határszerkezetekhez rendelhető valószínűségeket. Noha az internális nitrogénatomon pozitív töltést hordozó Lewis-határszerkezet a legvalószínűbb, az elvárásnak megfelelően (44%), meglepő módon a szén és a terminális nitrogén atom közötti kötést kimutató szerkezethez is 18% valószínűség rendelhető hozzá.

4.4. Kumulált kettős kötéseket tartalmazó ligandumok fémkomplexeinek elektronszerkezete

A szén-dioxidhoz képest a karbonil-szulfid és szén-diszulfid koordinációs kémiája lényegesen kevésbé kutatott területnek számít,^[228] bár szintetikus felhasználási területeik ismeretesek. A szén-diszulfid ideális C1 monomer lehet kéntartalmú polimerek előállításához. A szén-dioxid kopolimerizációs reakciójához analóg módon lehet előállítani politiokarbonátokat szén-diszulfid és többnyire epoxidok, vagy alkilén-szulfidok felhasználásával.^[229–234]

Kipreparált átmenetifém-COS komplexre aránylag kevés példa létezik a szakirodalomban. Általánosan a karbonil-szulfid a megfelelő prekurzorokkal reagáltatva η^2 -(C,S) komplexeket eredményez.^[235–242] Ni(0)(η^2 -COS) komplexet állítottak elő Ni(S₂C₂O₂)(dppe) prekurzorból,^[243] vagy nikkel-szulfid komplexből, CO jelenlétében.^[244]

Mind a CO₂, mind a COS, mind a CS₂ M(0)(PH₃)₂ komplexei (ahol M=Ni, Pd, Pt) planáris, C_S -hez közeli szerkezetűek. A főbb geometriai jellemzőket, valamint az M(PH₃)₂ + CE¹E² \rightarrow M(PH₃)₂(CE¹E²) reakció szabadentalpiáját a 4.1. táblázat foglalja össze. Ha az M-C és az M-E¹ kötéstávolságokat összehasonlítjuk, függőleges trendet állapíthatunk meg, mely szerint a hasonló kötések a nikkel komplexekben (**1a-4a**) a legrövidebbek, ezt követik a platina (**1c-4c**), majd a palládium (**1b-4b**) komplexek. A koordinált ligandum CE¹E² kötésszöge egy viszonylag szűk tartományon (142°–150°) belül marad. A nagyobb kötésszögek a palládium-komplexekhez tartoznak, összhangban a CE¹E² ligandumok gyengébb koordinációjával.

A komplexképződések szabadentalpiáit összehasonlítva a leginkább feltűnő a karbonilszulfid komplexeknél fellépő jelentős különbség a η^2 -(O,C) és η^2 -(S,C) koordináció között. A számítások alapján η^2 -(O,C) komplexek csak nikkel központi atommal várhatók, Pd és Pt esetében a koordináció erősen endergonikus folyamat. A η^2 -(S,C) koordináció nikkelnél különösen erős koordinációt eredményez, azonban a másik két átmenetifémnél is stabilis termékek várhatók. Megállapítható, hogy a karbonil-szulfid minden esetben a kén-szén kötés felől fog koordinálódni a d¹⁰ átmenetifémekhez. Némileg meglepő módon a fém-szén távolság ezekben a komplexekben rövidebb, mint a negatívabb ΔG -vel jellemezhető szén-diszulfid komplexekben.

Az 1-4 komplexek természetes populációanalízis segítségével számított lényegesebb parciális töltései (NPA) a 4.2. táblázatban láthatók. Általánosságban a nikkelt mint központi atomot tartalmazó komplexek esetében a leginkább pozitív a fém parciális töltése, az analóg palládium és platina tartalmú komplexek között nehezebb egyértelmű trendet felállítani. a $CE^{1}E^{2}$ ligandumok töltéseloszlását tekintve valamennyire érvényes a különálló ligandumok esetében megfigyelt tendencia, miszerint a szénatomok erősen pozitívak a szén-dioxidnál, negatívak a szén-diszulfidnál, a karbonil-szulfid szénatomjának parciális töltése pedig nagyjából H₃P¹

 F^1

4.1. táblázat. A $M(PH_3)_2(CE^1E^2)$ komplexek (1-4) geometriai paraméterei (kötéstávolságok és $\alpha_{E_1CE_2}$ kötésszög) és fragmensekből történő kialakulásuk szabadentalpiái. (M=Ni, Pd, Pt; E¹, E²=O, S)

$M = \prod_{i=1}^{N} C_{i}$	r(M-C)	$r(C-E^1)$	$r(C-E^2)$	$r(M-E^1)$	ΔG	α
131 E ²	[Å]	[Å]	[Å]	[Å]	$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right]$	[°]
$Ni(PH_3)_2(CO_2) (E^1 = E^2 = O) (1a)$	1,920	$1,\!256$	1,202	$1,\!957$	-2,7	$145,\!3$
$Ni(PH_3)_2(OCS) (E^1=O; E^2=S) (2a)$	$1,\!914$	1,245	$1,\!620$	$1,\!952$	-2,5	$146,\! 6$
$Ni(PH_3)_2(SCO) (E^1=S; E^2=O) (3a)$	$1,\!897$	$1,\!698$	1,200	$2,\!186$	-21,1	$145,\!8$
$Ni(PH_3)_2(CS_2) (E^1 = E^2 = S) (4a)$	$1,\!910$	$1,\!665$	$1,\!615$	$2,\!172$	-24,7	$147,\! 6$
$Pd(PH_3)_2(CO_2) (E^1 = E^2 = O) (1b)$	$2,\!158$	$1,\!230$	$1,\!197$	$2,\!277$	$13,\!4$	$149,\!4$
$Pd(PH_3)_2(OCS) (E^1=O; E^2=S) (2b)$	$2,\!123$	1,224	$1,\!619$	$2,\!255$	$13,\!4$	$148,\!3$
$Pd(PH_3)_2(SCO) (E^1=S; E^2=O) (3b)$	2,066	$1,\!687$	$1,\!195$	$2,\!371$	-3,9	$147,\!1$
$Pd(PH_3)_2(CS_2) (E^1 = E^2 = S) (4b)$	2,077	$1,\!656$	$1,\!611$	$2,\!356$	-6,0	$148,\! 6$
$Pt(PH_3)_2(CO_2) (E^1 = E^2 = O) (1c)$	2,081	1,265	1,202	$2,\!203$	$17,\!3$	$143,\!0$
$Pt(PH_3)_2(OCS) (E^1=O; E^2=S) (2c)$	$2,\!078$	$1,\!250$	$1,\!627$	$2,\!221$	19,2	$143,\!5$
$Pt(PH_3)_2(SCO) (E^1=S; E^2=O) (3c)$	$2,\!040$	1,732	$1,\!198$	$2,\!365$	-6,3	142,7
$Pt(PH_3)_2(CS_2) (E^1 = E^2 = S) (4c)$	$2,\!051$	$1,\!689$	$1,\!617$	$2,\!355$	-8,0	144,8

a két szélsőérték között helyezkedik el. A szén-dioxid és szén-diszulfid komplexeket összehasonlítva érdekes különbségnek tekinthető, hogy a előbbinél a π -donor π -akceptor kölcsönhatásban részt vevő oxigénatom parciális töltése kevésbé negatív a fémhez nem kapcsolódó oxigénhez képest, ugyanakkor a szén-diszulfid komplexek esetében a két kénatom parciális töltése között nem mutatható ki lényegi különbség. Összességében véve a ligandumok három atomjának együttes parciális töltése minden esetében a negatív irányba növekszik, sugallván ezzel a viszontkoordináció domináns jellegét.

Az EDA-NOCV dekompozíciós módszerrel számított adatokat a 4.3. táblázatban gyűjtöttem össze. Nagy általánosságban a sztérikus komponens (mely az elektrosztatikus és a Pauli energiakomponensek összege) meghaladja az orbitálenergia 50%-át, kivéve a **3a** és **4a** komplexekkel, ahol ΔE_{orb} dominál, összhangban azok jelentős termodinamikai stabilitásával. A sztérikus komponens szintén növekszik kissé a $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ sorrendben a ligandumok enyhén növekvő sztérikus igényének megfelelően. A kölcsönhatási energia ΔE_{int} a palládium komplexeknél a legkisebb.

Az orbitálenergia összetevő tovább bontható komponensekre a deformációs sűrűség összetevők alapján. A donor és a viszontkoordinációs kölcsönhatást leíró domináns NOCV deformációs sűrűség komponenseket a $Pd(PH_3)_2(CS_2)$ komplex (**4b**) esetén a 4.13. ábra mutatja be. Az deformációs sűrűségek vizuálisan nagyon hasonlóak az összes többi komplexnél, ezért azokra az orbitálenergia komponenseket csak a 4.3. táblázatban mutatjuk be.

Az elsődleges viszontkoordinációs kölcsönhatás adja a teljes orbitálenergia komponens döntő hányadát. Egyedül a $Pt(PH_3)_2(SCO)$ komplexnél (**3c**) esik 70% alá a ΔE_{bd} részesedése, minden más esetben ezt meghaladja. A maximum értéket a **2a** komplexnél tapasztaltuk (78%). A π -donor erősség minden esetben a η^2 -(S,C) karbonil-szulfid komplexeknél a legerő-

	atom	Q	atom	Q	atom	Q	atom	Q
$Ni(PH_3)_2(CO_2)$ (1a)	Ni	0,252	\mathbf{C}	0,633	01	-0,513	O2	-0,575
$Ni(PH_3)_2(OCS)$ (2a)	Ni	0,294	\mathbf{C}	$0,\!051$	0	-0,516	S	-0,067
$Ni(PH_3)_2(SCO)$ (3a)	Ni	0,203	С	$0,\!141$	0	-0,478	\mathbf{S}	-0,124
$Ni(PH_3)_2(CS_2)$ (4a)	Ni	0,243	С	-0,624	S1	0,047	S2	$0,\!045$
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CO}_2)~(\mathbf{1b})$	Pd	0,101	\mathbf{C}	0,714	01	-0,501	O2	-0,542
$Pd(PH_3)_2(OCS)$ (2b)	Pd	$0,\!156$	С	$0,\!128$	0	-0,483	\mathbf{S}	-0,061
$Pd(PH_3)_2(SCO)$ (3b)	Pd	0,110	\mathbf{C}	$0,\!176$	0	-0,467	S	-0,098
$Pd(PH_3)_2(CS_2)$ (4b)	Pd	0,149	\mathbf{C}	-0,595	S1	0,075	S2	0,060
$Pt(PH_3)_2(CO_2)$ (1c)	Pt	0,133	\mathbf{C}	0,621	01	-0,517	O2	-0,568
$Pt(PH_3)_2(OCS)$ (2c)	Pt	$0,\!173$	\mathbf{C}	0,049	0	-0,507	S	-0,088
$Pt(PH_3)_2(SCO)$ (3c)	Pt	0,106	\mathbf{C}	$0,\!146$	0	-0,478	S	-0,131
$Pt(PH_3)_2(CS_2)$ (4c)	Pt	$0,\!150$	С	-0,624	S1	0,044	S2	$0,\!035$

4.2. táblázat. Az $M(PH_3)_2(CE^1E^2)$ komplexek természetes populációanalízise (NPA) PBEPBE/def2-TZVP szinten.

sebb, bár a szén-diszulfid komplexekhez képest a különbség kevesebb mint 1 kcal/mol. Ha a komplexekben meglévő π -donor kölcsönhatás erősségét átmenetifémek szerint hasonlítjuk össze, akkor minden esetben a platina komplexek állnak az élen; a kölcsönhatási energia mind a négy esetben csaknem kétszerese a palládium komplexek esetében számítottaknak. A kölcsönhatásokban résztvevő elektronhányaddal valamennyire arányos sajátértékek alapján is kiugró a π -donor kölcsönhatás erőssége a platina- η^2 -(S,C) komplexekben, mely 0,49 a **3c** és 0,48 a **4c** komplexek esetében.

A deformációs sűrűség ábrák kijelölik az elektronátmenet irányát egy ligandum másik fragmenshez történő koordinációja során. A 4.13. ábrán a deformációs sűrűségeken kívül láthatók az azokhoz hozzárendelhető komplementer NOCV orbitálok is, melyek segítségével könnyebben értelmezhetők a donor-akceptor kölcsönhatást lehetővé tevő elektronátmenetek. A **4b** komplexnél a π -donor koordináció az NOCV ψ_{-1} orbitálról indul, melynek fő alkotóeleme a $\pi_{S=C}$ kötés. Az akceptor orbitál (ψ_1) pedig elsődlegesen a palládium üres 5*s* orbitáljára épül.

A viszontkoordinációt jellemző $\Delta \rho_{orb}^{\pi}$ deformációs sűrűségkomponenshez tartozó sajátvektorok közül a ψ_{-2} NOCV orbitál fő összetevője a Pd $d_{x^2-y^2}$ orbitálja. Az akceptor orbitál itt a CS₂ fragmens molekula síkjába eső lazító π orbitáljainak kombinációja.

A 4.3. táblázat összefoglalja a koordinálódó ligandumok eredő Hirshfeld töltését. Az összes esetben a ligandumtöltés (Q_H) negatív, ami egyenes következménye a fémtartalmú fragmensről a ligandumra történő viszontkoordinációs kölcsönhatás domináns jellegének. A töltések valamennyire arányosak a donor és az akceptor kölcsönhatásokat leíró NOCV sajátértékek különbségével.

A donor és a viszontkoordinációs kölcsönhatásokat elsődlegesen leíró kölcsönhatások sajátvektorok sajátértékeit a 4.4. táblázat foglalja össze. Formájukat tekintve ezek nem mutatnak lényeges különbséget a Ni(PH₃)₂(CO₂) komplex esetében számítottakhoz képest. A Pd(PH₃)₂(CE¹E²) komplex esetében az elsődleges és másodlagos donor-akceptor kölcsönha-

Komplex	ΔE_{str}^*	ΔE_{orb}	ΔE_{int}	ΔE_d	ΔE_{bd}	\mathbf{Q}_{H}
1a	49,1	-101,0	-51,9	-10,5(0,30)	-77,0 [76%] (0,95)	-0,337
2a	$54,\!8$	-104,8	-49,9	-9,9(0,29)	-81,1 [78%] (1,01)	-0,375
3a	$57,\!3$	-127,3	-69,9	-12,9(0,35)	-91,9 [74%] (0,99)	-0,375
4a	59,7	-128,5	-68,8	-12,5(0,34)	-94,3 [76%] (1,05)	-0,409
1b	$37,\!3$	-62,4	-25,1	-8,0 (0,28)	-46,1 [74%] (0,78)	-0,222
2b	$43,\!8$	-72,5	-26,7	-8,3(0,28)	-53,9 [76%] (0,88)	-0,269
3b	55,7	-106,8	-51,1	-12,9(0,37)	-73,7 [71%] (0,92)	-0,286
4 b	58,0	-105,9	-47,9	-12,1 (0,35)	-75,8 [74%] (0,98)	-0,323
1c	61,4	-109,0	-47,6	-17,6(0,42)	-76,5 $[70%]$ $(0,97)$	-0,289
2c	$66,\! 6$	-108,6	$-47,\!6$	-15,9(0,40)	-77,8 [72%] (1,02)	-0,323
3 c	76,3	-150,5	-74,3	-24,1 (0,49)	-99,3 [68%] (1,05)	-0,310
4c	79,3	-148,9	-69,6	-23,0 (0,48)	-100,0 [70%] (1,10)	-0,344

4.3. táblázat. Ziegler-Rauk ETS-NOCV energia dekompozíció (kcal/mol) eredménye a sztérikus, az orbitál, és a kölcsönhatási energia komponensekkel, valamint az orbitál energia domináns donor és viszontkoordinációs kölcsönhatásra jutó hányadával és az utóbbi százalékos arányával. A Hirshfeld töltések (Q_H) a CE¹E² fragmens együttes töltésére vonatkoznak.

* Teljes sztérikus kölcsönhatás: $\Delta E_{str} = \Delta E_{elektrosztatikus} + \Delta E_{Pauli}$

tások a 4.14. ábrán láthatók.

4.4. táblázat. A donor (D) és a viszontkoordinációs (BD) kölcsönhatásokhoz tartozó DAFH sajátvektorok sajátértékei

Komplex	D	BD
$Ni(PH_3)_2(CO_2)$ (1a)	1,76	$1,\!56$
$Ni(PH_3)_2(OCS)$ (2a)	$1,\!78$	$1,\!50$
$Ni(PH_3)_2(SCO)$ (3a)	1,76	$1,\!48$
$Ni(PH_3)_2(CS_2)$ (4a)	$1,\!61$	$1,\!46$
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CO}_2)~(\mathbf{1b})$	$1,\!87$	$1,\!67$
$Pd(PH_3)_2(OCS)$ (2b)	$1,\!80$	$1,\!61$
$Pd(PH_3)_2(SCO)$ (3b)	1,72	$1,\!53$
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CS}_2)~(\mathbf{4b})$	$1,\!64$	$1,\!50$
$Pt(PH_3)_2(CO_2)$ (1c)	$1,\!81$	$1,\!50$
$Pt(PH_3)_2(OCS)$ (2c)	$1,\!80$	$1,\!48$
$Pt(PH_3)_2(SCO)$ (3c)	$1,\!64$	$1,\!38$
$Pt(PH_3)_2(CS_2)$ (4c)	$1,\!57$	1,36

Mind a π -donor, mind a π -akceptor kölcsönhatást tekintve megállapítható, hogy a sajátértékek $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ irányban csökkennek, azaz a széndiszulfid ligandumnál a legnagyobb mértékű az elektronpárok megoszlása a két fragmens között, a szén-dioxidnál a legkisebb, a karbonil-szulfidnál pedig a kettő közé esik és a vártnak megfelelően jobban megosztott a η^2 -(S,C) esetben.

A σ -donor kölcsönhatásokat leíró sajátvektoroknak megfelelő elektronpárok jellemzően 4-5% arányban rendelhetők a Pd(PH₃)₂ fragmenshez, kivéve a η^2 -(S,C) **3b** komplex esetében, ahol a pár megosztottsága meglepően nagy mértékű 9,5%. A fémet megkerülő, foszfin magános párjáról kiinduló viszontkoordinációs kölcsönhatást leíró elektronpárok megosztottsága szűkebb körben mozog, legnagyobb mértékű az **1b** komplexnél (8%) és legkisebb a **3b** esétében (5,5%).

Az 1-4 komplexek elektronsűrűségének topológiai analízisét vizuálisan a Laplace-tér mutatja be a 4.15. ábrán a kötésútvonalakkal és kritikus pontok-



4.13. ábra. A $Pd(PH_3)_2(CS_2)$ komplex **4b** π -donor (fent) és π -akceptor (lent) NOCV deformációs sűrűségei (balra) és a megfelelő komplementer NOCV orbitálok (jobbra).

kal együtt. A η^2 -(C,O) komplexekben a szén és a központi fématom között megtalálható a kötésútvonal a kötéskritikus ponttal, ugyanakkor a fém és oxigén között egyik komplex esetében sem. Az **1** és **10** komplexek esetében megfigyelhető, hogy a koordinált oxigén közelében az elektrosztatikus potenciál mindenütt negatív értéket vesz fel. Így feltételezhető, hogy a nagy kinetikus energiasűrűség miatt nem tudnak kialakulni kötésútvonalak. Ugyanakkor a **3** és **4** komplexeknél a kénatom régiója lényegesen pozitívabb, ami kisebb energiasűrűséghez és a kötésútvonalak kialakulásához vezetnek. Így ezen esetekben a η^2 koordináció miatt gyűrűkritikus pontok is kialakulnak. Elvben a $\varepsilon = 0$ közeli érték egyes kötésre is utalhat, ám a nagy Wiberg-kötésindexek (1,355 és 1,802 között) ezt kizárják.

A fém, a foszfor és a CE^1E^2 ligandum atomjait tartalmazó kinetikus energiasűrűség térképek a nikkel komplexek (**1a**, **2a**, **3a** és **4a**) esetében a 4.16. ábrán láthatók. A kötésútvonalak együtteseként kialakuló molekulagráfokhoz hasonlóan a kinetikus energiasűrűség-útvonalak is megkaphatók oly módon, ha az atomokat a maximális kinetikus energiasűrűségű pontok mentén kötjük össze. Nyeregpontok, azaz (3,-1) típusú kritikus pontok jelennek meg ott, ahol a kinetikus energiának maximuma van. A η^2 -(O,C) komplexek esetében a kinetikus energia útvonalak a nikkel és az oxigén atomokat kötik össze, míg η^2 -(S,C) komplexeknél az útvonalak a központi atom és a szénatom között jelennek meg. A kinetikus energiasűrűség térképek tehát a kissé kvalitatívabb jellegű elektrosztatikus potenciáltérképeket kiegészítve kielégítő magyarázatot adnak a kötésútvonalak hiányára a η^2 -(O,C) komplexekben.

Az izolált ligandumokkal ellentétben a koordináció hatására torzul az eredetileg hengerszimmetrikus elektronszerkezet, így a ligandumok O–C, illetve S–C kötéseire az ellipticitás megnövekszik, de a valódi kettőskötés jelleget csak a **3b** komplexnél közelíti meg ($\varepsilon = 0,101$). A másik, kötésben direkt módon nem résztvevő C–E² kötés ellipticitását ha megnézzük, azt figyelhetjük meg, hogy ha nem is jelentős mértékben, de az ebben az esetben is eltér



4.14. ábra. Az **1b-4b** komplexek donor (L \rightarrow Pd(PH₃)₂) és viszontkoordinációs (Pd(PH₃)₂ \rightarrow L) kölcsönhatásait leíró DAFH sajátvektorok a hozzájuk tartozó sajátértékekkel.

nullától, azaz kis mértékben, de részt vesz a ligandum-fém kölcsönhatásban. Az alacsony, jellemzően 0,5 alatti Wiberg kötésindex ellenére a fém-szén kötéseknek szintén van némi kettőskötés jellegük, különösen a nikkel és valamivel kisebb mértékben a palládium komplexek esetében. A η^2 -(S,C) komplexekben a fém-kötés kritikus pontjában extrém magas értékek is előfordulnak, mint pl. 1,459 a **4b** komplexnél.

A kötéskritikus pontban számított potenciális és kinetikus energia aránya további információt nyújt az adott kémiai kötés karakterizálásához. Ha $1 < |V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 2$, az donorakceptor jellegű kötésre utal. Az egynél kisebb érték ionos kölcsönhatást jelez, ellenben a $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) > 2$ érték klasszikus kovelens kölcsönhatást valószínűsít, tehát amikor a kötést alkotó fragmensek egy-egy elektronnal járulnak hozzá a kötéshez.

A M–C kötések kötéskritikus pontjait összehasonlítva a $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ arány a platina komplexeknél a legnagyobb, ezt követik a nikkel, majd a palládium komplexek. Az arány azonban valamennyi esetben kettő alatt marad, jelezvén, hogy a kölcsönhatás donor-akceptor jellegű. A legalacsonyabb értéket a palládium-szén-dioxid komplexnél (**1b**, 1,401), a legma-gasabbat a platina- η^2 -(S,C)-karbonil-szulfid komplexnél (**3c**, 1,401) találjuk.

A platina-szén-dioxid komplex és a palládium komplexek ELF burkolófelületei a 4.17. ábrán láthatók többféle ELF érték mellett. Ha $\eta > 0,75$, akkor az medencéket három csoportba tudjuk osztani. Kettő ezek közül az atomtörzsekhez és a foszforok magános párjaihoz tartozik. A fragmensek közti kölcsöhatásokhoz egy-egy V(fém,C) medence tartozik, míg a CE¹E² fragmensnél találunk egy-egy V(C,E²) medencét. Az E¹-C kötéshez néhány esetben triszinaptikus V(M,C,E¹) medence tartozik (**1b**, **2b** és **4b**), más komplexeknél (**1c**, **3b**) egy-egy diszinaptikus V(C,E¹) medencét E¹-C kötés mentén és két-két szintén diszinaptikus V(M,E¹)


4.15. ábra. Az 1b-4b komplexek, valamint a CO₂, a COS és a CS₂ Laplace-eloszlásának ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) kontúrvonalas térképe a kötésútvonalakkal, kötéskritikus pontokkal (zöld) és gyűrűkritikus pontokkal (piros); továbbá 1b-4b elektrosztatikus potenciáltérképe az elektronsűrűség burko-lófelületére vetítve (ρ =0,05).



4.16. ábra. A Ni(PH₃)₂(CE₂) komplexek kinetikus energiasűrűség-térképe (G(\mathbf{r})) gradiensútvonalakkal és kritikus pontokkal.

medencét találunk a magános pár régióban.

A Ni(PH₃)₂ fragmenst tartalmazó ketén és allén komplexek kötésútvonalait, Laplaceeloszlását és kinetikus energiasűrűség térképét a 4.18. ábrán láthatjuk. A ketén esetében (a kevéssé stabilis η^1 -O koordináción kívül) kétféle η^2 koordinációs módot tudunk elképzelni. A kettő közül a η^2 -(C,C) koordináció bizonyult stabilisabbnak, a szabadentalpia különbség PBEPBE/def2-TZVP szinten 5,1 kcal/mol. Megállapítható, hogy a kétféle ketén komplex közül elektronsűrűség-eloszlást tekintve a η^2 -(O,C) komplex a hasonló Ni(PH₃)₂(CO₂) (**1a**) szén-dioxid komplexre, míg a η^2 -(C,C) szerkezet (**6a**) a Ni(PH₃)₂(H₂CCCH₂) allén komplexre (**7a**) hasonlít inkább. Ugyanúgy, mint az analóg szén-dioxid komplexben, a kötésútvonal hiánya a η^2 -(O,C) tautomernél (**5a**) nagy kinetikus energiasűrűségre utal a Ni-O régióban, amit a $G(\mathbf{r})$ eloszláson számított kinetikus energiasűrűség-útvonal is megerősít. A η^2 -(C,C) komplexeknél ugyanakkor a központi fématom és mindkét koordinálódó szénatom között kialakul kötésútvonal, és a kinetikus energiasűrűség maximuma a fémtől a ligandum középső atomjáig vezet.

A diazometán komplexek közül kettő bizonyult stabilisnak; a "side-on" η^2 -(N,N) koordinációval keletkező **8a** és a η^1 -C koordinációjú **9a**. A szabadentalpiában mutatkozó differencia

4.5.	táblázat.	Az 1-4	komplexek	Wiberg	kötésinde	xei és a	kötéskri	itikus por	ntban szá	imított (QTAIM
	paraméter	ei									

	Kötés	ho(r)	ε	$\frac{ V }{G}$	WBI	Kötés	ho(r)	ε	WBI
$Ni(PH_3)_2(CO_2)$ (1a)	Ni-C	$0,\!113$	$0,\!199$	$1,\!493$	$0,\!456$				
	C-O1	$0,\!376$	$0,\!051$		1,513	C-O2	$0,\!423$	0,023	1,764
$Ni(PH_3)_2(OCS)$ (2a)	Ni-C	$0,\!113$	$0,\!242$	1,481	$0,\!432$				
	C-O	0,382	$0,\!073$		1,577	C-S	0,229	$0,\!085$	1,753
$Ni(PH_3)_2(SCO)$ (3a)	Ni-C	$0,\!126$	$0,\!090$	$1,\!547$	$0,\!458$	Ni-S	$0,\!090$	$1,\!120$	0,398
	C-S	0,207	0,019		$1,\!474$	C-O	$0,\!424$	$0,\!010$	1,794
$Ni(PH_3)_2(CS_2)$ (4a)	Ni-C	$0,\!121$	$0,\!156$	$1,\!520$	$0,\!428$	Ni-S1	$0,\!092$	$1,\!429$	$0,\!384$
	C-S1	0,222	0,004		1,560	C-S2	$0,\!237$	0,064	1,767
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CO}_2)~(\mathbf{1b})$	Pd-C	0,089	$0,\!129$	1,401	0,329				
	C-O1	0,399	0,002		$1,\!802$	C-O2	$0,\!428$	0,029	$1,\!635$
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{OCS})~(\mathbf{2b})$	Pd-C	$0,\!095$	$0,\!127$	$1,\!413$	$0,\!359$				
	C-O	0,402	0,018		$1,\!671$	C-S	0,228	0,086	1,758
$Pd(PH_3)_2(SCO)$ (3b)	Pd-C	$0,\!114$	$0,\!073$	$1,\!475$	$0,\!430$	Pd-S	$0,\!081$	$1,\!101$	$0,\!371$
	C-S	0,211	0,101		1,508	C-O	$0,\!428$	$0,\!014$	$1,\!817$
$\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CS}_2)~(\mathbf{4b})$	Pd-C	$0,\!111$	$0,\!135$	$1,\!452$	0,398	Pd-S1	$0,\!083$	$1,\!459$	$0,\!356$
	C-S1	0,226	$0,\!078$		$1,\!594$	C-S2	$0,\!237$	0,062	1,788
$Pt(PH_3)_2(CO_2)$ (1c)	Pt-C	$0,\!123$	$0,\!041$	$1,\!663$	$0,\!456$				
	C-O1	$0,\!371$	0,016		1,780	C-O2	$0,\!424$	$0,\!045$	$1,\!476$
$Pt(PH_3)_2(OCS)$ (2c)	Pt-C	$0,\!122$	$0,\!051$	$1,\!650$	$0,\!454$				
	C-O	0,380	$0,\!034$		$1,\!551$	C-S	0,227	$0,\!090$	1,734
$Pt(PH_3)_2(SCO)$ (3c)	Pt-C	$0,\!139$	0,018	1,700	$0,\!527$	Pt-S	$0,\!095$	$0,\!405$	$0,\!456$
	C-S	$0,\!198$	$0,\!059$		$1,\!355$	C-O	$0,\!427$	$0,\!025$	$1,\!811$
$Pt(PH_3)_2(CS_2)$ (4c)	Pt-C	$0,\!135$	$0,\!065$	$1,\!679$	$0,\!488$	Pt-S1	0,096	$0,\!668$	$0,\!429$
	C-S1	0,216	$0,\!053$		$1,\!460$	C-S2	0,236	0,066	1,778

itt 8,4 kcal/mol az előbbi komplex javára.

A Ni(PH₃)₂ fragmens ketén, allén és diazometán komplexeinek számított szerkezete a 4.19. ábrán látható, míg a Bader-paramétereit és néhány fontosabb kötés Wiberg kötésindexét a 4.6. táblázat foglalja össze. A kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség és a WBI alapján a nikkel és az internális szénatom közti kölcsönhatás erőssége a ketén komplexekben hasonló a szén-dioxid komplex esetében számítottakhoz, míg az allén komplex esetében annál gyengébb. A η^2 -(N,N) diazometán komplexnél a $\rho_{\rm BCP}$ alapján alig van különbség a két nitrogén és a fém közti kölcsönhatás között, azonban a Wiberg kötésindexek szerint a nikkel és a terminális nitrogén közötti kötés az erősebb. A η^1 -C komplexnél lényegesen gyengébb a ligandum és a fém közti kölcsönhatás erőssége, ezzel összhangban van a fém és a koordinálódó szénatom közötti nagyobb távolság is a η^2 -(N,N) komplexben található nikkel-nitrogén távolságokhoz képest. Érdekes módon, a kevésbé kedvezményezett ligandumkoordináció ellenére az **5a** komplexben rövidebb a fém-szén távolság, mint a **6a** komplexben.

A kötések ellipticitása valamivel meghaladja a szén-dioxid komplex Ni-C kötésére szá-



4.17. ábra. A $\mathrm{Pt}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CO}_2)$ és $\mathrm{Pd}(\mathrm{PH}_3)_2(\mathrm{CE}_2)$ komplexek ELF térképei



4.18. ábra. A Ni $(PH_3)_2$ (ketén) és Ni $(PH_3)_2$ (allén) komplexek Laplace (fent) és kinetikus energiasűrűség (lent) térképei.

mított ε értéket. A $\eta^2\text{-}(\mathrm{C},\mathrm{C})$ komplexeknél megfigyelhető a központi atom és a terminális szénatom közötti kötés extrém mértékű lapítottsága. A $\eta^2\text{-}(\mathrm{N},\mathrm{N})$ diazometán komplexnél a két nitrogén és a nikkel közti kölcsöhatások ellipticitása között szintén van különbség, azonban itt a terminális nitrogént érintő kötés sem mutat annyira kiugró ε értéket.

A $\mathrm{Ni}(\mathrm{PH}_3)_2$ fragmens diazometán komplexeinek domináns donor és viszontkoordinációs



4.19. ábra. A Ni $(PH_3)_2(ketén)$, Ni $(PH_3)_2(allén)$ és Ni $(PH_3)_2(diazometán)$ komplexek PBEPBE/def2-TZVP szinten számított szerkezetei.

4.6. táblázat. A Ni-PH₃ ketén, allén és diazometán komplexek Wiberg kötésindexei és a kötéskritikus pontban számított QTAIM paraméterei.

	Kötés	ho(r)	ε	$\frac{ V }{G}$	WBI	Kötés	$ ho(\mathbf{r})$	ε	WBI
$Ni(PH_3)_2(OCCH_2)$	Ni-C1	$0,\!119$	$0,\!274$	1,518	$0,\!465$	C1-O	0,363	$0,\!073$	$1,\!496$
						C1-C2	0,328	0,389	1,784
$Ni(PH_3)_2(H_2CCO)$	Ni-C2	$0,\!119$	$0,\!257$	$1,\!474$	$0,\!442$	C1-C2	0,294	0,222	$1,\!381$
	Ni-C1	$0,\!103$	$1,\!543$	1,369	0,332	C2-O	$0,\!423$	0,008	$1,\!891$
$Ni(PH_3)_2(H_2CCCH_2)$	Ni-C2	$0,\!118$	$0,\!344$	$1,\!474$	$0,\!386$	C1-C2	0,303	$0,\!225$	$1,\!481$
	Ni-C1	0,101	8,533	$1,\!318$	$0,\!353$	C2-C3	0,342	0,302	$1,\!946$
$Ni(PH_3)_2(NNCH_2)$	Ni-N2	$0,\!112$	$0,\!663$	1,226	0,315	N1-N2	$0,\!472$	0,063	1,730
	Ni-N1	$0,\!116$	0,332	$1,\!304$	0,525	N2-C	0,323	0,567	$1,\!456$
$\rm Ni(PH_3)_2(H_2CNN)$	Ni-C	0,097	$0,\!043$	$1,\!376$	0,264	C-N1	0,270	$0,\!452$	1,228
						N1-N2	0,596	$0,\!025$	$2,\!421$

kölcsönhatásait a 4.20. ábra mutatja be. Az ETS-NOCV módszer alapján mindkét esetben a viszontkoordináció jellemezhető nagyobb kölcsönhatási energiával, azonban a η^1 -C komplexnél ez az energiaérték lényegesen kisebb (-17,6 kcal/mol) a η^2 -(N,N) komplexben számítotthoz (-99,3 kcal/mol) képest. Ez a jelentős különbség az NOCV sajátvektorok alapján jól értelmezhető. Míg a **11a** komplexnél az elektronátmenet jelentős részben a nikkel $d_{x^2-y^2}$ orbitáljáról indul és javarészt a diazometán π szimmetriájú LUMO pályájára érkezik, addig a **9a** komplex esetében az elektronátmenet elsődleges forrása a Ni atom d_{z^2} orbitálja, mely a H₂CNN fragmens LUMO-jával jóval gyengébb átfedésre ad lehetőséget.

A donor kölcsönhatás elsődleges forrása ugyanakkor mindkét diazometán komplexnél a diazometán HOMO pályája, míg az elektronátmenet célállomását jelképező NOCV sajátvektor fő komponense a nikkel 4s orbitálja. A ketén és az allén komplexeknél a kölcsönhatások jellege, tehát a deformációs sűrűségek és az NOCV orbitálok alakja nem tér el jelentősen a Ni(PH₃)₂(H₂CNN) esetében számítottakétól, így azok nem kerültek külön feltüntetésre.

A teljes kölcsönhatási energia az összes η^2 komplexnél nagyon hasonló, valamivel nagyobb mint 60 kcal/mol. Kivételt itt a szén-dioxid komplex képez (4.3. táblázat), ahol ΔE_{int} =51,9 kcal/mol. A η^2 -(N,N) komplexnél számított kiugróan magas orbitálenergia értéket (-123 kcal/mol, legalább 10 kcal/mollal nagyobb, mint az összes többi esetben) kompenzálja az ugyancsak kiemelkedő sztérikus kölcsönhatási energia (59,6 kcal/mol), mely az elektrosztatikus és a Pauli kölcsönhatás összegeként írható fel.



- **4.20. ábra.** A Ni(PH₃)₂(NNCH₂) komplex **4b** π -donor (fent) és π -akceptor (lent) NOCV deformációs sűrűségei (balra) és a megfelelő komplementer NOCV orbitálok (jobbra).
- 4.7. táblázat. A Ni(PH₃)₂(OCCH₂) (5a), Ni(PH₃)₂(H₂CCO) (6a), Ni(PH₃)₂(H₂CCCH₂) (7a), Ni(PH₃)₂(NNCH₂) (8a) és Ni(PH₃)₂(η^{1} -H₂CNN) (9a) komplexek Ziegler-Rauk ETS-NOCV analízise orbitál energia dekompozícióval és a ligandumok Hirshfeld töltéseivel (Q_H). Az NOCV sajátértékek zárójelben szerepelnek. A domináns viszontkoordinációs kölcsönhatás aránya szögletes zárójelben, az energia értékek kcal/mol mértékegységben vannak megadva.

Komplex	ΔE_{str}^*	ΔE_{orb}	ΔE_{int}	ΔE_d	ΔE_{bd}	\mathbf{Q}_{H}
$Ni(PH_3)_2(OCCH_2)$	50,3	-113,1	-62,8	-11,1 (0,31)	-90,7 [%] $(0,99)$	-0,362
$\rm Ni(PH_3)_2(H_2CCO)$	41,1	-105,2	-64,2	-15,1 (0,40)	-67,2 [%] (0,80)	-0,320
$Ni(PH_3)_2(H_2CCCH_2)$	33,2	-96,7	-63,5	-15,1 (0,37)	-67,8 [%] $(0,82)$	-0,283
$Ni(PH_3)_2(NNCH_2)$	$59,\! 6$	-123,0	-63,4	-12,1 (0,31)	-99,3 [77%] (1,05)	-0,365
$Ni(PH_3)_2(H_2CNN)$	12,2	-39,2	-27,1	-14,2(0,37)	-17,6 [58%] (0,52)	-0,038

* Teljes sztérikus kölcsönhatás: $\Delta E_{str} = \Delta E_{elektrosztatikus} + \Delta E_{Pauli}$

Ha nem is olyan jelentős mértékben, mint a **8a** komplexnél, de valamennyi η^2 esetben a viszontkoordináció jóval erősebb, mint a donor kölcsönhatás. A fragmensek Hirshfeld analízise szintén ezt erősíti meg, ugyanis a ligandum fragmensre jutó töltés az allén komplex **7a** esetén a legkevésbé negatív (-0,283), a többi komplexnél a -0,3 értéket meghaladja. Ezzel szemben a η^1 -C diazometán komplexnél (**9a**) a két fragmens között alig van töltéskülönbség. A diazometán fragmensre jutó minimális negatív töltés (-0,038) összhangban van a koordinációs és viszontkoordinációs kölcsönhatási energiák között számított csekély különbségel.

5. A platina-katalizált hidroformilezés mechanizmusa

A hidroformilezést, vagy másik, kevésbé elterjedt nevén, oxo reakciót Otto Roelen fedezte fel 1938-ban.^[1] A reakció formálisan szén-monoxid és hidrogén olefinekre történő addíciója, mely valamilyen átmenetifém katalizátor jelenlétében megy végbe. A szén-szén kettős kötés funkcionalizálására épülő eljárások közül az egyik legsokoldalúbb, és leghatékonyabb szintetikus módszernek tekinthető. A reakció hőszínezetét tekintve exoterm, és termékként aldehid izomerek elegye keletkezik (5.1. ábra). Ha a kettős kötést formázó sp² szénatomok egyenértékűek, úgy csak egy aldehid képződik (a). Egyszeresen szubsztituált prokirális olefinekből kiindulva a lineáris aldehidek mellett királis elágazó aldehidek jöhetnek létre, amennyiben a katalizátor is optikailag aktív ligandumot tartalmaz (b). A lehetséges keletkező izomerek száma megnő, ha a reakció alkén izomerizációval kombinálódva megy végbe (c).

$$H_{2}C = CH_{2} + CO + H_{2} \xrightarrow{kat.} CH_{3}CH_{2}CHO \qquad a)$$

$$ArCH = CH_{2} + CO + H_{2} \xrightarrow{kat.} ArCH_{2}CH_{2}CHO + H_{3}C \xrightarrow{H} H_{3}C \xrightarrow{$$

5.1. ábra. A hidroformilezés alaptípusai néhány olefin szubsztrátumból kiindulva.

Katalizátorként számos átmenetifém-komplex jöhet szóba kobalt,^[245] ródium,^[246–249] platina,^[250] és irídium^[251] központi fématomokkal.

A homogénkatalitikus eljárások közül a hidroformilezés a legnagyobb volumenű, évenként több mint 10 millió tonna oxo termék előállításával.^[252] Ennek mennyiségét tekintve a legnagyobb része az aldol dimerizációval 2-etil-hexanollá alakítható butiraldehid, mely a műanyaglágyítóként népszerű dioktil-ftalát egyik alapanyaga. Az aldehidek önmagukban is értékes termékek lehetnek, azonban (gyakran tandem, vagy dominó reakcióban^[253]) továbbalakíthatók alkoholokká, karbonsavakká, vagy aminokká. A királis aldehideket eredményező aszimmetrikus hidroformilezés az enantiomerikusan tiszta termékek iránt egyre nagyobb igénnyel fellépő gyógyszer- és növényvédőszer ipar számára válik jelentőssé.

A hidroformilezéssel kapcsolatos eredményeket az utóbbi időszakban is számos összefoglaló tanulmány dolgozta fel,^[254–267] a szűkebb részterületekre koncentráló művek közül csak az alternatív fémeket,^[268] az iparilag jelentős alkalmazásokat,^[269] és a hidroformilezéssel kapcsolatos elméleti számításokat^[270] összegyűjtő munkákat emelném itt ki.

A hidroformilezés általános mechanizmusát tekintve viszonylagos konszenzus alakult ki az elmúlt két évtizedben. A főbb elemi lépések megegyeznek, függetlenül attól, hogy a katalizátor kobalt,^[271–273] ródium,^[274] vagy platina^[275] központi atomra épül (5.2. ábra).

A tulajdonképpeni katalizátor a prekurzor komplex hidrogénezése során alakul ki, ^[276] majd a katalitikus reakció ennek átmenetifém-hidrido komplexre történő olefin koordinációjával indul.

A hidrogénezés $Co_2(CO)_8$ prekurzor esetében a H_2 addícióját követően két monomer komplex kialakulásához vezet, kloro ligandumot tartalmazó komplexeknél HCl elimináció megy végbe, míg a $\mathrm{Rh}(\mathrm{acac})(\mathrm{CO})_2$ komplexből az acetilaceton távozik. A reakció az alkén fém-hidrogén kötésbe történő formális beékelődésével folytatódik (olefin inzerció), mely valójában inkább a hidrido ligandum valamelyik (eredetileg alkén) szénatomra történő vándorlását jelenti. Ha az olefin az etilénnél nagyobb szénatomszámú, akkor itt elágazik a reakciómechanizmus, ugyanis at-



5.2. ábra. A hidroformilezés általános mechanizmusa.

tól függően, hogy a hidrid melyik szénatomra kerül át, alakul ki elágazó, vagy lineáris átmenetifém-alkil komplex. Ha az alkén prokirális, akkor az elágazó alkil komplexek között már megjelenik a két optikai izomer is. A koordinatíve telítetlen komplexre általában exoterm reakcióban koordinálódik egy szén-monoxid a külső gáztérből, majd ez karbonil ligandumként beékelődik a fém-alkil szén kötésbe, ily módon koordinatíve telítetlen acil-komplex izomerek alakulnak ki. A dihidrogén molekula oxidatív addíciója ezen acil-komplexekre történik meg, majd az így létrejövő dihidrido-komplexek egyik hidrogénje átkerül az acil szénre a reduktív eliminációs lépés során. A körfolyamat végeztével megkapjuk az aldehid termékeket, és visszakapjuk a hidrido-komplex katalizátort.

Noha a Pt/Sn rendszereken kívül kísérleti úton vizsgáltam ródium tartalmú katalizátorok hidroformilező aktivitását és szelektivitását is^[277–281], ezen eredmények a jelen disszertációban nem kerülnek tárgyalásra. Érdemes azonban röviden kitérni kobalt- és ródium-tartalmú rendszereknek néhány, a szakirodalomban található számításos vonatkozású eredményeire.

A kobalt-katalizált hidroformilezés katalizátoraként 1953-ban Wender és munkatársai a $\text{HCo}(\text{CO})_4$ hidrido-karbonil komplexet jelölték meg,^[276] melynek szerkezetét McNeill és Scholer határozta meg.^[282] A reakció teljes mechanizmusát Heck és Breslow írta le.^[283] Egy évtizeddel később Wermer és munkatársai mátrixizolációs spektroszkópiával azonosították a $\text{HCo}(\text{CO})_3$ komplexet is.^[284] Bizonyításra került az is, hogy a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hidrogénezése asszociatív mechanizmussal történik tetrakarbonil-kobalt gyök intermedieren keresztül.^[285,286] A dikobalt-oktakarbonil homolitikus disszociációját Barckholtz és Bursten vizsgálta BP86^[164] szinten, és az általuk számított disszociációs entalpia jelentős mértékben meghaladta (29,9 kcal/mol) a Klingler és Rathke által mért értéket (19 ± 2 kcal/mol).^[287,288]

Az egymagvú hidrido-kobalt-karbonil komplexek szerkezetét Ziegler és munkatársai BP86 szinten,^[289] míg Beller és munkatársai B3LYP funkcionállal^[290] számolták. A koordinatíve telítetlen $HCo(CO)_3$ számított szerkezete érdekes függést mutat az alkalmazott funkcionáltól: B3LYP szinten a C_{2v} , míg BP86 szinten a C_s szimmetriájú szerkezet bizonyult globális minimumnak.

Az etilén kobalt-hidrogén kötésbe történő beékelődését már a DFT-módszerek elterjedése előtt kiszámolták HF szinten^[272], később Goh és Marynick a karbonil csoport Co-C_{metil} kötésbe való inzercióját tanulmányozták a B3LYP funkcionál segítségével.^[291] Beller és munkatársai a teljes kobalt-karbonilokra épülő katalitikus ciklust vizsgálták a B3LYP/TZ kombinációval propén,^[273] acetilén,^[292] butadién^[293], majd allén és propin^[294] szubsztrátumokra.

A propén hidroformilezését magasabb elméleti szinten Harvey és munkatársai vizsgálták.^[295] Csatolt klaszter (CCSD(T)-F12) számítások segítségével komplex kinetikai modellt állítottak fel. Emellett meghatározták a propén hidroformilezésének entalpiáját, igen jó egyezést kapván a kísérleti értékkel.

Az egyszerű, halogeno és foszfin ligandumokat tartalmazó platinakomplexek ritkán mutatnak katalitikus aktivitást a hidroformilezés során. Ón(II)-halogenidek jelenlétében azonban hatékony katalizátorok alakulhatnak ki. A szakirodalomban először Hsu és Orchin 1975-ben egy rövid,^[296] majd Schwager és Knifton 1976-ban^[297] egy részletesebb közleményben számolt be Pt/Sn-tartalmú aktív hidroformilező rendszerekről.

A Pt-foszfin-ón-klorid rendszereket mind *in situ* $PtCl_2(P_2) + SnCl_2$, mind 'kipreparált' PtCl(SnCl_3)(P_2) (ahol P_2 két monofoszfint, vagy egy difoszfint jelöl) szokták alkalmazni. Bár a platinatartalmú katalizátorok aktivitása elmarad a ródiumtartalmú rendszerekétől, jelentőségük mégsem elhanyagolható, elsősorban az aszimmetrikus hidroformilezés területén, a jó kemoszelektivitás, azaz a hidrogénezett termékek csekély aránya, valamint számos esetben a jó enantioszelektivitás miatt.

Kokatalizátorként az ón
(II)-fluorid sikeres alkalmazására is találunk példát.
^[298] Az in situ [PtCl₂(P₂)] + SnF₂, rendszerek az ón-kloridos rendszerek
hez képest kisebb katalitikus aktivitással, ugyanakkor lényegesen jobb termikus stabilitással jellemezhetők. A rendszer másik előnyös tulajdonsága az alacsony hőmérsékleten elérhető nagyobb optikai hozam volt.

A Pt/Sn-katalizált hidroformilezési reakció aktív katalizátorához vezető lépés a prekurzor PtCl(SnCl₃)(P₂) komplex reakciója dihidrogénnel, mely HCl felszabadulásához és a PtH(SnCl₃)(P₂) hidrido komplex kialakulásához vezet. A PtCl(SnCl₃)(P₂) komplex viszont akár *in situ*, akár kipreparálva kerül felhasználásra, a megfelelő dikloro komplexből keletkezik az ón-halogenidnek a Pt-Cl kötésbe történő beékelődésével. A beékelődés mechanizmusát Rocha és Almeida számolta MP2/HF szinten és azt állapították meg, hogy a triklorosztannát ligandum kialakulása igen kis aktiválási energiagáttal megy végbe.^[299] Később Wasserscheid és munkatársai DFT módszerrel, a B3LYP funkcionál alkalmazásával pontosították a mechanizmust és megállapították, hogy az SnCl₂ inzerciót megelőzi egy addukt képződése a Pt-komplex kloro ligandumján keresztül.^[300]

Minden hidroformilező rendszer esetén a reakció szelektivitása, és persze az aktivitása alapvető módon szabja meg, hogy az adott katalizátor az ígéretes, a középszerű, vagy a reménytelen kategóriába tartozik. Az alacsony kemoszelektivitás, azaz amikor a hidrogénezett termékek jelentős mennyiségben vannak jelen az összes keletkezett termékhez viszonyítva, jelenti talán a legkisebb problémát, mivel a termékek ebben az esetben viszonylag könnyen elválaszthatók egymástól. A regioizomerek fizikai tulajdonságai viszont már többnyire elég közel vannak egymáshoz, így például a desztillációval történő elválasztás a legtöbb esetben nem jöhet szóba. A minél nagyobb regioszelektivitás természetesen az ipari rendszereknél is nagyon fontos, ott többnyire a lineáris aldehid a kívánatos termék. Királis katalízis esetében viszont az elágazó aldehidek minél nagyobb aránya a cél, természetesen a megcélzott sztereoizomer minél szelektívebb előállítása mellett.

Már a 90-es években megjelentek olyan törekvések, melyek arra irányultak, hogy a keletkező aldehid izomerek arányát előre lehessen jelezni a számításos kémia segítségével. A ródium-katalizált hidroformilezés ideális alanynak bizonyult a modellezésre, mivel az esetek jelentős részében az olefininzerció irreverzibilis és sebességmeghatározó lépés, így az összes elemi lépés vizsgálata helvett le lehetett szűkíteni a számításokat egyetlen lépésre. Úttörőnek számított Herrmann és munkatársai közleménye ahol a Rh-BINAPHOS-hidrid rendszer sztirollal történő reakcióját modellezték QM/MM módszerekkel, és a rendszer kiváló tulajdonságait a kedvező koordinációt lehetővé tevő sztérikus és elektronikus hatásokkal, az egynél több axiális kiralitással bíró fragmenssel és a binaftil csoportok előnyös konfigurációjával magyarázták. $^{[301]}$ A C2 szimmetriájú lig-

5.3. ábra. A BINAPHOS és néhány C_2 szimmetriájú ligandum.

andumokat tartalmazó komplexek kapcsán megállapították, hogy a királis indukció a kelátgyűrű méretétől és annak merevségétől függ.^[302] A BINAPHOS és néhány C₂ szimmetriájú ligandum a 5.3. ábrán látható. Egyszerűsített QM/MM módszerrel (a reakció centrumot befagyasztották) vizsgálták a regioszelektivitásért felelős, lineáris és elágazó alkil komplexekhez vezető irreverzibilis reakciócsatornákat.^[303] Mivel így a termékeloszlást kinetikai kontroll határozza meg, a normál/izo arány az alábbi összefüggés alapján számítható (5.1. egyenlet):

$$Sz_{n/iso} = \frac{R_n}{R_{iso}} = \frac{\sum_i k_{n,i}}{\sum_j k_{iso,j}} = \frac{\sum_i e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{n,i}}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{iso,j}}{RT}}} \approx \frac{\sum_i e^{-\frac{E^{\ddagger}_{n,i}}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{E^{\ddagger}_{iso,j}}{RT}}}$$
(5.1)

ahol $Sz_{n/iso}$ a kinetikailag kontrollált regioszelektivitás, R a reakciósebesség, k a sebességi állandó, ΔG^{\ddagger} az aktiválási szabadentalpia, E^{\ddagger} pedig az átmeneti állapotnak egy tetszőleges referenciaponthoz viszonyított energiája.

Alagona és munkatársai a "módosítatlan" $\text{HRh}(\text{CO})_4$ katalizátor hidroformilezésben mutatott szelektivitását vizsgálták meg a legkülönfélébb szubsztrátumokkal. Arra a következtetésre jutottak, hogy viszonylag alacsony elméleti szint (B3P86 vagy B3LYP funkcionál dupla- ζ bázissal kombinálva) is meglepő pontossággal reprodukálja a kísérleti eredményeket.^[304–309]

Noha a Rh-alkil komplexek arányát sztérikus hatások is befolyásolják, általános szabályként elmondható, hogy a ródium központi atomhoz viszonyított α helyzetű szénatom parciális töltésének kitüntetett szerepe van.^[310]

5.4. ábra. Az olefinen található szubsztituens regioszelektivitásra gyakorolt leegyszerűsített elektronikus hatása.

Elektronszívó csoportok (EWG), vagy π -akceptor jellegű ligandumok, mint például az alkoxi és aril szubsztituensek, kedvezőbb töltéseloszlást képesek kiváltani elágazó alkil komplexek esetében. Elektronküldő csoportok esetén ugyanakkor a lineáris alkil intermedierek tűnnek kedvezményezettnek (5.4. ábra).

A regioszelektivitás számításos úton történő értelmezéséhez a deuteroformilezéses kísérletek is értékes segítséget nyújthatnak, így ugyanis megállapítható, hogy az olefininzerciós lépés reverzibilis-e

vagy sem.^[311–314] Érdekes viselkedést mutatott az 1,1-difeniletilén szubsztrátum, itt ugyanis a lineáris és elágazó útvonalak jelentősen különböztek. Előbbi terméknél az olefininzerció irreverzibilis volt, utóbbinál azonban a CO inzerció lassabbnak bizonyult, mint az alkil komplex β -hidrogén eliminációja, így az újra kialakuló olefinből hosszabb reakcióidő alatt egyre nagyobb arányban keletkezik az egyenesláncú termék.

Carbó és munkatársai ródium-difoszfin rendszereket vizsgáltak QM/MM számítások segítségével. Megállapították, hogy a xantphos tartalmú komplexeknél is az olefininzerció a regioszelektivitást meghatározó lépés, és a nagy lineáris szelektivitásért a nagy kelátszögön kívül a difenilfoszfino csoportok megfelelő elhelyezkedése is felelős.^[315] A szerzők vizsgálták a teljes mechanizmust is, és megállapították, hogy a reakciósebesség szempontjából a xantphos ligandum axiális-ekvatoriális koordinációja a kedvezőbb.^[316] Szintén ródium-xantphos rendszereket vizsgált Landis és Uddin és propén hidroformilezésére az általuk meghatározott regioszelektivitás jó egyezést mutatott a kísérleti normál/izo aránnyal.^[317]

A jó elágazó regioszelektivitást és kitűnő enantiszelektivitást produkáló Rh-(S,S,S)-Bis-Diazaphos rendszer szelektivitásának értelmezésére Watson és Landis egy, már a nyolcvanas éveke elején bevezetett kvalitatív modellt alkalmazott, mely a koordinációs övezetet kvadránsokra osztja.^[318] Maga az ábrázolásmód Consiglio és Pino összefoglaló munkájában jelent meg először,^[319] de tőlük valószínűleg függetlenül Knowles is alkalmazta ezt a kvalitatív modellt a királis diszkrimináció szemléltetéséhez.^[320]

A modellnél feltételezzük, hogy az olefininzerciós átmeneti állapotban a C=C kötés nagyjából párhuzamos a fém-hidrogén kötéssel. Ha (pl. sztirol esetén) a fenil szubsztituens az I. vagy a II. kvadránsokban helyezkedik el, úgy lineáris, ha a III-ban akkor az elágazó S, míg ha a IV-ben, úgy az elágazó R alkil komplex keletkezik. Természetesen a lehetséges átmeneti állapotok

5.5. ábra. Az olefininzerciós átmeneti állapotok csoportosítása aszerint, hogy az alkénen található szubsztituens melyik kvadránsban helyezkedik el.

sokszorozódhatnak, hiszen pl. HRh(CO)(difoszfin) jellegű komplexeknél a foszforok térállása alapján kétféle axiális-ekvatoriális és egy diekvatoriális átmeneti állapottal kell számolni.

A platinakatalizált hidroformilezés mechanizmusát elsőként a monofoszfin tartalmú rendszerekre vizsgáltuk meg egy egyszerűsített, PH_3 ligandumokat tartalmazó modellen keresztül. Szubsztrátumként a propént választot-

5.6. ábra. Propén hidroformilezése $PtCl_2(PPh_3)_2 + SnCl_2$ katalizátorral.^[297]

tuk, így a reakció során normál és izobutanal keletkezésével kell számolni (5.6. ábra). Az egyes reakciócsatornák feltérképezésén túl célunk az volt, hogy vizsgáljuk és modellezzük a regioszelektivitást meghatározó lépést. Támpontként Schwager és Knifton úttörőnek számító kísérleti munkája szolgált, ahol többek között vizsgálták a propén hidroformilezését is $PtCl_2(PPh_3)_2 + SnCl_2$ rendszer jelenlétében.^[297] A számításokhoz a B3LYP funkcionált használtuk, a platinán és az ónon az effektív törzspotenciált (ECP) tartalmazó SBKJC bázissal (platinán 'small core' és tripla- ζ , az ónon 'large core' és dupla- ζ), míg a hidrogénhez, szénhez és oxigénhez a 6-31G(d,p) bázist alkalmaztuk.

A mechanizmus feltárására irányuló részletesebb vizsgálatok előtt meghatároztuk a propén hidroformilezésének nettó entalpiáját. A reakció exoterm, a reakcióentalpia 30,4 kcal/mol a lineáris és 31,5 kcal/mol az elágazó aldehidre nézve, tehát utóbbi 1,1 kcal/mol-lal stabilisabb.

A katalitikus ciklus aktív komplexei a *cisz*- és *transz*-PtH(PH₃)₂(SnCl₃) komplexek, melyeknél a termodinamikai stabilitásbeli különbség 0,9 kcal/mol az előbbi javára. Az olefin koordinációját követően formálisan trigonális bipiramis szerkezetű adduktok jönnek létre, a reakció minden esetben exergonikus. Az olefininzerció során az axiális helyzetű hidrid ligandum átvándorol valamelyik sp² szénre, így a belső szénatom esetén lineáris, a terminális szénatom esetén elágazó alkil komplexek jönnek létre. A reakció meglehetős komplexitása abban rejlik, hogy foszfin ligandumok és a triklorosztannát pozíciójától függően eleve hat addukt keletkezhet, és ezekből elvben összesen 11 átmeneti állapoton keresztül mehet végbe az alkil komplexek kialakulása. A legalacsonyabb és a legmagasabb aktiválási szabadentalpia között 4,9 kcal/mol különbség volt, ezek mindegyikét figyelembe vettük a regioszelektivitás 5.1. egyenlet alapján történő kiszámításához. Az egyes reakciócsatornákhoz tartozó legalacsonyabb szabadentalpiájú átmeneti állapotok az 5.7. ábrán láthatók.

5.7. ábra. A propén inzercióhoz rendelhető átmeneti állapotok az ekvatoriális-axiális elágazó (**eab**), ekvatoriális-axiális lineáris (**eal**), diekvatoriális elágazó (**eeb**) és diekvatoriális lineáris (**eel**) reakcióútvonalakra.

A reakció során négy alkil komplex keletkezik, két lineáris és két elágazó, egy-egynél a foszfin ligandumok egymáshoz képest *cisz*, a másiknál *transz* pozícióban vannak. A lineáris

komplexeknél számolni kell még az alkil csoport gyors rotációjával, mely után a termodinamikailag legstabilisabb alkil komplexek jönnek létre.

A következő lépésben a külső gáztérből egy szén-monoxid koordinálódik a koordinatíve telítetlen platina komplexhez így különféle sztereoizomer $Pt(SnCl_3)(CO)(PH_3)_2(C_3H_7)$ trigonális bipiramis komplexek alakulnak ki. A koordináció minden esetben enyhén endergonikus, így a CO beépülés relatív sebessége nem értelmezhető önmagában a CO inzerció aktiválási szabadentalpiája segítségével. A karbonil beékelődés azon szerkezeteknél megy végbe kisebb aktiválási szabadentalpiával, ahol mind a CO, mind az SnCl₃ ligandum ekvatoriális pozícióban van. A kinetikai szempontból legkedvezőbb lineáris és elágazó reakciócsatornák esetében (5.8. ábra) a részlépés aktiválási szabadentalpiája rendre 22,7 és 19,2 kcal/mol. Az alkil komplex β -hidrogén eliminációja ezzel szemben 23,1, illetve 20,4 kcal/mol a két útvonalnál, így megállapítható, hogy mind kinetikai, mind termodinamikai szempontból az acil komplex keletkezése a kedvezményezett az olefin irányába történő visszaalakulással szemben. Érdekes sajátsága a CO inzerciónak a konfiguráció váltás, azaz minden esetben a *cisz* alkil komplexből *transz*, a *transz*ból *cisz* acil komplex lesz.

reakciókoordináta

5.8. ábra. Propilén platinakatalizált hidroformilezésének kinetikailag preferált, lineáris (fent), illetve elágazó (lent) butanal keletkezéséhez vezető útvonalak.

A hidroformilezés következő elemi lépése a molekuláris dihidrogén reakciója a platinaacil komplexszel. Az addíció során a a négyes koordinációjú Pt(II) komplexből oktaéderes Pt(IV) dihidrid komplex keletkezik. A reakció minden esetben endergonikus; a lépés reakciószabadentalpiája a 8 reakciócsatorna közül csak kettő esetében kisebb, mint 10 kcal/mol (a legalacsonyabb érték 6,2 kcal/mol) két esetben viszont a 20 kcal/mol-t is meghaladja (a maximális szabadentalpia 23,2 kcal/mol). Mindez, tehát hogy a Pt(IV)-dihidridek nagy energiájú köztitermékek, összhangban van azzal, hogy kísérleti úton ilyen jellegű intermediereket még nem sikerült detektálni. Az oktaéderes komplexek termodinamikai stabilitása jelentős mértékben függ a ligandumok pozíciójától; a két stabilis komplexben a hidrido ligandumokhoz képest *transz* helyzetben a két foszfin van, a termodinamikai stabilitási sorrendben következő két komplexnél a foszfin és a triklorosztannát, ezt követi az a kettő, ahol a foszfin és az acil, végül a két nagyenergiájú intermediernél az acil és a triklorosztannát ligandumok foglalják el a *transz* pozíciót.

A reakció zárólépése az aldehid reduktív eliminációja, melynek során visszakapjuk a kiindulási síknégyzetes Pt(II)-hidrido komplexeket. Mind a lineáris, mind az elágazó kinetikailag preferált reakciócsatornában a foszfinhoz képest *transz* helyzetű ekvatoriális hidrid reagál az acil szénnel, ez azonban annak tudható be, hogy itt a kiindulási komplexek jóval stabilisabbak a többi dihidridhez képest. Maga az eliminációs lépés akkor a leggyorsabb, ha a triklorosztannáthoz képest *transz* pozícióban levő hidrid reagál az acil karbonil szénnel, azonban a teljes, hidrogenolízisre vonatkozó aktiválási szabadentalpiák meghaladják a 5.8. ábrán látható értékeket.

Érdemes megjegyezni, hogy mind a preferált lineáris és elágazó útvonalnál a hidrogénezés *transz* acil komplexből indul ki, végeredményként is a *transz* hidrido komplexet kapjuk vissza, és az olefin inzerció is a *transz* hidrido komplexekből kiindulva megy végbe. A reakció lefutását megfigyelve figyelemre méltó még az acil komplexek jelentős termodinamikai stabilitása a többi közti termékhez képest. Noha hidrogén jelenlétében a reakció irreverzibilis és nem túl magas energiagáttal jellemezhető, a számítások szerint hidrogén távollétében a kipreparált acil komplex stabilisnak mondható, ami egybevág a kísérleti tapasztalatokkal.^[321]

A regioszelektivitás meghatározásához elsőként tisztázandó a reakció sebességmeghatározó és a szelektivitásért felelős lépése. Valamennyi reakcióútvonalnál az olefininzerció bizonyult sebességmeghatározó lépésnek, és megállapítható, hogy az acil komplexből az oxidatív addíció/reduktív elimináció kinetikailag preferált a dekarbonileződéssel és az azt követő β -eliminációval szemben. A normál/izo arányt az 5.1. egyenlet alapján határoztuk meg valamennyi olefininzerciós átmeneti állapot figyelembevételével. A számított érték így 83%-nak adódott (gázfázisban 81%), mely kitűnő egyezést jelent a Schwager és Knifton által publikált 85%-os szelektivitással.^[297]

A hidroformilezés néhány elemi lépését közelebbről is megvizsgáltuk különféle elektronszerkezeti módszerekkel, hogy mélyebb betekintést nyerjünk a reakció kimenetelét befolyásoló tényezőkkel kapcsolatban. Az átmeneti állapotok mindegyikén belső reakciókoordináta (IRC) számításokat végeztünk, elsődlegesen azért, hogy megbizonyosodjunk arról, hogy azok a megfelelő intermedierek közti átmenetet írják le. Ezen felül a lineáris alkil komplex felé vezető diekvatoriális olefininzerciós átmeneti állapotnál (**eel**) kiszámítottuk az NPA töltések eloszlását is a reakciókoordináta mentén (5.9. ábra).

A platina központi atom parciális töltése lassan csökken, ahogy az elektronsűrűséget vesz át a hidrid ligandumtól. A hidridé viszont nem változik az átmeneti állapotig, onnantól viszont hirtelen növekedésnek indul, ahogy kezd kialakulni a szén-hidrogén kötés. Ennek megfelelően, a hidrogénről az elektronsűrűség elsődlegesen a metin (C1) szénatomra kerül át. A másik sp² szén (C2) minimálisan pozitív az átmeneti állapot előtt, majd negatívvá

5.9. ábra. A propén Pt-H kötésbe történő beékelődésének belső reakciókoordinátája (IRC) az **eel** átmeneti állapoton keresztül (fent) és az atomi parciális töltések (NPA) változása a reakcióko-ordináta mentén (lent).

válik az alkilkomplex felé vezető út során. Az ónatom egy kevés elektronsűrűséget veszít az átmeneti állapot környezetében, egyébként a parciális töltése nem nagyon változik.

A legérdekesebb a foszforatomok viselkedése az olefininzerció során. A két lokális minimum közelében nincs jelentős változás a parciális töltésekben, azonban az átmeneti állapot közelében a P1 atomon csökken, a P2-n nő az elektronsűrűség. Így megállapítható, hogy a foszfin ligandumoknak töltéskiegyensúlyozó szerepük van a reakcióban, ami végeredményben a stabilizáció révén az aktiválási energia csökkenéséhez vezethet.

A QTAIM analízis segítségével vizsgáltuk az olefin adduktokban fellépő platina-szénszén háromcentrumos kölcsönhatást. A gyűrűkritikus pontok (RCP) és a Laplace-eloszlással $(\nabla^2 \rho(\mathbf{r}))$ nyomon követhető elektronsűrűség koncentrációk alapján látható, hogy az SnCl₃ ligandum pozíciója észrevehető torzító hatással van az elektronsűrűségre is, ha a ligandum ekvatoriális helyzetben van. A torzulás kihat a kötéstávolságra is; a platina-metin szén kötés 0,019 Åmel nyúlik meg a triklorosztannát ligandumot axiális helyzetben tartalmazó komplexhez képest. A torzulás hatására a gyűrűkritikus pont is nem elhanyagolható mértékben elmozdul a platinametin szén kötés felé. Érdekes ugyanakkor, hogy az olefines szén-szén kötéstávolságban elhanyagolható a különbség a két komplexnél, ugyanakkor a kötésellipticitást megvizsgálva a kettős kötés jelleg észrevehető csökkenése (0,215 a 0,225 helyett) figyelhető meg az ekvatoriális SnCl₃ esetében.

Úgyszintén érdekes a SnCl_3 többi ligandumhoz viszonyított helyzete az oktaéderes Pt(IV) hidrid komplexek esetében (5.11. ábra). A Pt-C kötéstávolság kisebb, ha a triklorosztannát elrendeződése *transz* az acil ligandumhoz képest, ugyanakkor itt a karbonil szénatom parciális töltése jelentősen nagyobb a *cisz* komplexben található szénatoménál. Ebben a másik két ekvatoriális pozíciót a hidrid ligandumok foglalják el, melyek parciális töltése jóval negatívabb, az Sn és a foszfor ato-

5.10. ábra. PtH(PH₃)₂(SnCl₃)(C₃H₆) adduktok Laplace-térképe ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) az olefin-platina π -donor π -akceptor kötésének síkjában a triklorosztannát ligandum ekvatoriális és axiális elrendeződése mellett.

5.11. ábra. Oktaéderes Pt-dihidrido-acil komplexek számított szerkezete. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva. Az NBO módszerrel számított parciális töltések dőlt betűkkel vannak jelölve.

moké pozitívabb az ekvatoriális komplex
hez viszonyítva. Mindezekből azt a következtetést lehet levonni, hogy ha az
 ${\rm SnCl}_3$ és az acil ligandumok elhelyezkedése egymáshoz képes
ttransz, akkor az egyenletesebb töltéseloszlás jelentős termodinamikai stabilitás növekedést okoz
hat; az 5.11. ábrán látható komplexneknél ez az energiakülönbség 13,9 k
cal/mol.

A platinakatalizált hidroformilezés mechanizmusa mélyebb megismerésének következő lépése a sztirol aszimmetrikus hidroformilezése volt. Királis foszfinként a chiraphosH-t választottuk, mely a chiraphos ((2S,3S)-2,3-bisz(difenilfoszfino)bután) ligandumból származtatható a foszforon található fenil szubsztituensek hidrogénekre történő cseréjével. A nagyszámú lehetséges reakcióútvonal, intermedier és átmeneti állapot miatt tiszta GGA funkcionált választottunk (PBEPBE). Báziskészletként a platinán továbbra is tripla- ζ Stuttgart-Dresden "SDD" bázis szolgált a megfelelő 'small-core' pszeudopotenciállal, az ónon ugyancsak SDD bázis, mely itt dupla- ζ és 'large-core', az összes többi atomon pedig 6-31G(d,p) bázis. Az oldószerhatást a CPCM modellel vettük figyelembe, benzol oldószerrel (ε =2,2706).

Csakúgy, mint a monofoszfin tartalmú rendszernél, a katalitikusan aktív komplex ebben az esetben is a hidrido-triklorosztannáto komplex (1). Ennek, valamint a koordinálatlan sztirolnak a számított szerkezete az 5.12. ábrán látható.

5.12. ábra. A $PtH(chiraphosH)(SnCl_3)$ komplex és a sztirol számított szerkezete PBEPBE szinten. A kötéstávolságok Å-ben vannak megadva.

A sztirol koordinációja során trigonálisbipiramis olefin adduktok alakulnak ki. Elvileg jelentős számú addukt jöhet létre, ezek közül legfontosabb a **21S**, mely mind a kinetikailag preferált lineáris, mind az *S* alkil komplexhez, valamint a **2R**, mely az *R* alkil komplexhez vezető lépés kiindulási állapota (5.13. ábra). A koordináció következtében a Pt-H kötés megrövidül, míg a sztirol olefines C-C kötése megnyúlik (kb. 0,08 Å-mel) a csökkenő kötésrenddel összhangban. A sztirol komplex képződése endergonikus,

a reakció szabadentalpiája 8,7 kcal/mol a **21S** és 9,4 kcal/mol a **2R** adduktra.

5.13. ábra. Az olefin beékelődéshez tartozó intermedierek és átmeneti állapotok számított szerkezetei. A kötéstávolságok Å-ben, az átmeneti állapotok karakterisztikus imaginárius frekvenciái cm⁻¹-ben vannak megadva.

A kinetikailag preferált reakciócsatornákon a **41** lineáris, valamint a **4S** és **4R** elágazó királis platina-alkil komplexekhez jutunk a **3TS1**, **3TSS** és **3TSR** átmeneti állapotokon keresztül. Az aktiválási szabadentalpia ebben a három esetben rendre 21,0, 20,5 és 19,7 kcal/mol, a **41**, **4S** és **4R** alkil komplexek keletkezéséhez rendelhető reakcióentalpia alapján (3,0, 4,3 és 4,0 kcal/mol) ez a lépés enyhén endergonikus. Ennek alapján arra lehet következtetni, hogy amennyiben nincs jelen H₂ vagy CO, melyekkel az alkil komplexek tovább tudnának reagálni, úgy azok β -eliminációval visszaalakulnak a hidrid komplexszé (**1**) a sztirol disszociációja mellett. Ez egybevág azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy β -hidrogént tartalmazó platina-difoszfin komplexeket még nem sikerült ezidáig előállítani, ugyanakkor a trifenilfoszfin tartalmú alkil komplexek ismertek a szakirodalomban.^[321]

Szén-monoxid jelenlétében az alkil komplexek ötös koordinációjú alkil-karbonil komple-

5.14. ábra. Az R útvonalon a szén-monoxid beékelődéshez tartozó intermedierek és átmeneti állapotok számított szerkezetei. A kötéstávolságok Å-ben, az átmeneti állapotok karakterisztikus imaginárius frekvenciái cm⁻¹-ben vannak megadva.

xekké alakulnak (51, 5S és 5R), és ez a lépés már mind a lineáris, mind az R, mind az S reakciócsatornában exergonikus -4,3, -3,5 és -5,0 kcal/mol reakciószabadentalpiával.

Az 5-ös számú karbonil komplexek intramolekuláris beékelődési rekcióban acil komplexekké 7 alakulnak. A folyamat valójában az alkilcsoport vándorlásával megy végbe, melynek során a platina-szén kötés felhasad és szén-szén kötés jön létre a háromcentrumos 6TS átmeneti állapotokon keresztül. A lineáris esetben az aktiválási szabadentalpia 20,4 kcal/mol, az elágazóknál ennél alacsonyabb: 16,3 kcal/mol az S és mindössze 13,2 kcal/mol az R acil komplexekhez vezető útvonalakon. A lépés minden esetben exergonikus, a 7l, 7S és 7R komplexek kialakulásához rendelhető ΔG rendre -7,7, -5,8 és -4,4 kcal/mol. Ha a CO inzerciót az alkilkomplex kialakulásával együttesen vesszük figyelembe, úgy a két egymást követő részlépés már jelentősen exergonikusnak tekinthető -9.3 és -12.0 kcal/mol közötti reakciószabadentalpiával. A lineáris 71 acil komplex tehát több mint 2 kcal/mollal stabilisabb az elágazó komplexeknél. Az 5.14. ábra a szén-monoxid koordinációhoz és beékelődéshez tartozó átmeneti állapot és az

5.15. ábra. A hidrogenolízis lehetséges útvonalai az R acil komplexből (7R) kiindulva. A szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva. Zölddel a preferált útvonal van kiemelve

intermedierek szerkezetét mutatja be az R reakciócsatorna esetében.

A platina/ón-klorid rendszer által katalizált hidroformilezés következő lépése a síknégyzetes acil komplex reakciója molekuláris dihidrogénnel. Elvben a beérkező H_2 orientációja a 7 komplex Pt-C_{acil} kötéséhez viszonyítva kétféle lehet, kétféle Pt(IV) oktaéderes dihidrid komplexszel, melyekben vagy az SnCl₃, vagy az acil csoport kerül axiális pozícióba (5.15. ábra). Valamennyi esetben a dihidrogén Pt-C kötésre merőleges orientációja a kedvezményezett mind kinetikailag, mind termodinamikailag. Az oxidatív addíció minden esetben endergonikus; a lépéshez tartozó ΔG 2,6 és 2,9 kcal/mol az S és R elágazó komplexeknél és 4,3 kcal/mol a lineáris komplexnél. A szabadentalpiagát mindhárom esetben viszonylag alacsony (15,6, 14,6 és 15,2 kcal/mol). Az oktaéderes **9** komplexekből a reduktív elimináció végbemehet az axiális és az ekvatoriális hidrido ligandum és a karbonil szén összekapcsolódásából. Az előbbihez tartozó aktiválási szabadentalpia 13,6, 14,4 és 13,1, míg az utóbbinál 24,5, 26,7 és 26,2 kcal/mol az S és R és a lineáris reakcióútvonalaknál. Látható, hogy a dihidrid komplexekben a két hidrido ligandum közül az SnCl₃ ligandumhoz képest *transz* helyzetű lesz lényegesen reaktívabb. A 3-fenilpropanalt az (R)-2fenilpropanalt, valamint az utóbbihoz vezető átmeneti állapotok és a **9R** komplex szerkezete az 5.16 ábrán láthatók. Az acil komplex hidrogénnel történő reakciója tehát irreverzibilis és a hidrogenolízis két lépése közül a reduktív elimináció a lassabb.

Mind a lineáris, mind az elágazó útvonalnál megállapítható, hogy a sebességmeghatározó lépés az olefin beékelődése a Pt-H kötésbe. Noha ez a lépés enyhén endergonikus, az ezt követő gyorsabb CO koordinációs és CO inzerciós lépések együttesen már irreverzibilisnek tekinthetők.

5.16. ábra. Az R útvonalon a hidrogén oxidatív addíciójához és az aldehid reduktív eliminációjához tartozó intermedier és átmeneti állapotok, valamint a 3-fenilpropanal és az (R)-2-fenilpropanal számított szerkezetei. A kötéstávolságok Å-ben, az átmeneti állapotok karakterisztikus imaginárius frekvenciái cm⁻¹-ben vannak megadva.

Hidrogén jelenlétében az acil komplex hidrogenolízise határozottan gyorsabb, mint a dekarbonileződés és az azt követő β -elimináció. Az R útvonalnál például az aldehidhez és a kiindulási hidrid komplexhez vezető lépés szabadentalpiagátja 17,3 kcal/mol, míg a dekarbonilezésé 19,1 kcal/mol. A regioszelektivitást és az enantioszelektivitást tehát az alkil komplex kialakulásának kinetikája fogja meghatározni. A kinetikailag legkedvezőbb lineáris, valamint az S és R elágazó reakciócsatornák szabadentalpiaprofilját az 5.17. ábra foglalja össze.

5.17. ábra. A 3-fenilpropanal (fent), az (S)-2-fenilpropanal (középen) és az (R)-2-fenilpropanal (lent) **1**-es komplex által katalizált reakciójának szabadentalpiaprofilja.

A szelektivitásnak az általunk alkalmazott modell segítségével történő meghatározásához elégséges tehát az olefininzerciós lépést, annak kinetikáját közelebbről megvizsgálni. A difoszfin (chiraphosH) és a triklorosztannát ligandumok összes lehetséges orientációja elvben 8 olefin addukthoz vezet, ezekből 16 átmeneti állapot származtatható le attól függően, hogy a sztirol fenil csoportja melyik kvadránsba esik. Az átmeneti állapotok között azonban volt öt olyan, melyek ugyanazon folyamatot írták le, mint már valamelyik meglevő átmeneti állapot. A maradék 11 átmeneti állapot szerkezetét és relatív szabadentalpiáját kiszámítottuk és az eredmények sematikusan az 5.18. ábrán kerültek feltüntetésre.

A triklorosztannát ligandum helyzete alapján az átmeneti állapotok két csoportba sorolhatók. Ha az SnCl₃ axiális helyzetben van, azaz elrendeződése a hidridhez képest *transz* (ezek a **3TSl3**, a **3TSl4**, a **3TSl5**, a **3TSS3** és a **3TSR3**), akkor az aktiválási szabadentalpia (azaz itt az **1** komplexet és sztirolt tartalmazó disszociált állapothoz viszonyított szabadentalpia) minden esetben nagyobb, mint 24,5 kcal/mol. Közülük a legstabilisabb a **3TSR3** (24,6 kcal/mol) ahol a fenil csoport a jobb alsó kvadránsban található. Az ekvatoriális helyzetű SnCl₃ ligandumot tartalmazó átmeneti állapotoknál az aktiválási szabadentalpia 24,3 kcal/mol (**3TSS2-**nél) vagy ennél alacsonyabb (**3TSR2**-nél és **3TSl2**-nél is 22,0 kcal/mol).

5.18. ábra. Az olefininzerciós átmeneti állapotok egyszerűsített, a kvadráns modellen alapuló ábrázolásmódja. Az aktiválási szabadentalpia értékek kcal/mol-ban vannak megadva. A PBEPBE funkcionállal kapott eredmények feketével, míg az MP4(SDQ) módszerrel korrigált szabadentalpiák szürkével vannak ábrázolva.

Noha a 24,0 kcal/mol feletti relatív szabadentapiájú átmeneti állapotok szinte elhanyagolható mértékben szólnak bele az aldehid izomerek összetételébe, a teljesség kedvéért a szelektivitás meghatározásához az összes átmeneti állapotot figyelembe vettük. A regioszelektivitást az 5.1. egyenlettel, az enantioszelektivitást az annak analógjaként felírható 5.2. egyenlettel határoztuk meg.

$$Sz_{R/S} = \frac{R_R}{R_S} = \frac{\sum_{i} k_{R,i}}{\sum_{j} k_{S,j}} = \frac{\sum_{i} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{R,i}}{RT}}}{\sum_{i} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{S,j}}{RT}}}$$
(5.2)

Enantioszelektivitásra így e
e=51%-ot kaptunk, mely jó egyezésnek tekinthető a Consiglio és munkatársai által kapott kísérleti adattal (e
e=45%). $^{[322]}$ A regioszelektivitás azonban nagyobb eltérést mutatott a 62%-os irodalmi értékhez képest. Az általunk számított 86% elágazó regioszelektivitás kevésbé pontos, mint a propilén hidroformilezésének modellezésére kapott eredményünk.

Hogy a regio- és enantioszelektivitásra DFT szinten kapott becslésünket ellenőrizzük, az átmeneti állapotokon újra számoltuk magasabb szinten is az energiákat. Irodalmi előzmények alapján az MP4(SDQ) módszerre esett választásunk, mely a számítási igény és a második és harmadik sor átmenetifém komplexek relatív energiáira adott pontosság tekintetében jó kompromisszumnak tűnt.^[323] A legtöbb esetben az aktiválási szabadentalpia (azaz MP4(SDQ) energia szolvatációs korrekcióval, és PBEPBE szinten számolt termikus korrekciók) nagyobb volt a tisztán DFT szinten kapott értékeknél, az eltérés 0,9 és 3,2 kcal/mol között mozgott. A regioszelektivitás így azonban még nagyobb eltérést mutatott (96%) a kísérleti adathoz képest. Enantioszelektivitásra azonban 47%-ot kaptunk, ami kitűnő egyezésnek számít.

Az enantioszelektivitás terén kapott nagy és a regioszelektivitás terén kapott mérsékelt pontosság feltételezésünk szerint annak tudható be, hogy a modellünkhöz használt chiraphosH ligandum nem tartalmaz aromás gyűrűket így azok π - π kölcsönhatást sem tudnak kialakítani a sztirol aromás gyűrűjével. Ilyen kölcsönhatásra elsősorban akkor van lehetőség, ha a sztirol fenil szubsztituense a felső két kvadránsban tartózkodik, amik a lineáris alkil komplexek felé vezető átmeneti állapotoknál fordulnak elő. A két alsó kvadránsnál kisebb szerepe lehet a szubsztrátum és a foszfin ligandumok aromás gyűrűi közötti gyenge kölcsönhatásoknak, illetve azok nagyjából hasonló nagyságúak a két enantiomer alkil komplexhez vezető átmeneti állapot esetében. Abból, hogy az egyszerűsített modellel is az enantiomertöbbletre pontos eredményt kaptunk, arra lehet következtetni, hogy a királis indukcióért elsősorban a foszfin királis váza felelős, nem pedig a difenilfoszfino csoportok királis elrendeződése.

A munka folytatásaként számoljuk az olefininzerció mechanizmusát immáron a teljes rendszerre, azaz az egyszerűsítés nélküli chiraphos ligandumra. Itt jelentős nehézségként lép fel a másodlagos, π - π kölcsönhatások viszonylag összetett hálózata, melynek kezelésére a hagyományos DFT módszerek nem alkalmasak, diszperzió korrigált változataik pedig jelentősen túlbecsülik azokat.

6. Szubsztituenshatás a platinakatalizált hidroformilezésben

A platinakatalizált hidroformilezéshez köthető egyik érdekes jelenség az enantioszelektivitás hőmérsékletfüggése, mely bizonyos esetekben a keletkező királis aldehid abszolút konfigurációjának megváltozásával is járhat. A konfigurációváltás jelenségét Kollár és munkatársai írták le először, tolulolban elvégzett kísérletek alapján.^[324]

6.1. ábra. Az optikai hozam hőmérsékletfüggése az ón(II)-fluoriddal módosított BDPP tartalmú katalizátorrendszer esetében

A jelenséget sikerült reprodukálni kloroform oldószerben, és akkor is, ha kokatalizátorként SnCl_2 helyett SnF_2 szolgált.^[298] A rendszer specialitása volt még az igen jelentős termikus stabilitás; a katalizátor még 220 °C hőmérsékleten is aktív maradt ellentétben az ón-klorid tartalmú katalizátorral, mely 150 °C-on már semmilyen katalitikus aktivitást nem mutatott.

Casey és munkatársai sztirol deuteroformilezésével a PtCl(SnCl₃)[(2S,4S)-BDPP] prekurzor által katalizált reakciót vizsgálták meg részletesen.^[325] Megállapították, hogy a sztirol beékelődése a Pt-H kötésbe irreverzibilis alacsony (40 °C), de reverzibilis magasabb (100 °C) hőmérsékleten; feltételezésük szerint ez magyarázza meg az optikai hozam reakcióhőmérséklettől való függését.

A szerkezet-hatás katalitikus reakciókban történő összefüggések feltérképezéséhez leggyakrabban az alkalmazott P-donor ligandum katalitikus aktivitásra és szelektivitásra gyakorolt hatását szokták vizsgálni. Emellett fontos lehet azonban a szubsztrátum elektronszerkezetének hatását is figyelembe venni; ily módon az adott katalizátorrendszer szubsztituens toleranciáját lehet előre jelezni. Mi a jól ismert Pt/SnCl₃/BDPP rendszer esetében vizsgáltuk meg a sztirol *para* szubsztituensének hatását (6.2. ábra).

6.2. ábra. 4-Szubsztituált sztirolok hidroformilezése $PtCl(SnCl_3)BDPP + SnCl_2$ katalizátorral.

Általános trendként megfigyelhető, hogy a kemoszelektivitás a hőmérséklet emelésével csökken (6.3. ábra, balra fent). Ennek egy kvalitatív magyarázata lehet a konkurrens lépésnél, azaz az alkil komplexre történő CO addíció és hidrogénezés közötti versengésnél fellépő különbség az entrópia változásban. A szén-monoxid beépülése a $Pt-C_{alkil}$ kötésbe nagyobb entrópiacsökkenéssel jár,

mint a H₂ addíciója, így a $-T\Delta\Delta S$ entrópiatagok különbségével fémjelzett "olló" a hőmérséklet emelésével nyílik egyre jobban. Jóval nagyobb mértékű a regioszelektivitás hőmérsékletfüggése is (6.3. ábra, jobbra fent). A 40 °C-on 35-50 %-os elágazó regioszelektivitás 120

°C-on 23-32 °C-ra csökken.

Az enantioszelektivitás függése a hőmérséklettől hasonló jellegű valamennyi szubsztituens esetében (6.3. ábra, balra lent). Az (S)-2-arilpropanalok keletkezése alacsony hőmérsékleten kedvezményezett volt, míg a hőmérséklet emelésével egyre nagyobb arányban keletkezett az R enantiomer. Az 6.3. ábrán (jobbra lent) az a hőmérséklet látható, ahol az abszolút konfiguráció éppen előjelet vált. Megfigyelhető, hogy az elektronszívó szubsztituenseknél ez a konfigurációváltás határozottan nagyobb hőmérsékleten megy végbe (pl. a CF₃ szubsztituensek lensnél 107 °C-on), míg az elektronküldő funkciós csoportoknál és a hidrogénnél mindez 100 °C alatt következik be. Noha általánosságban se lehet egy Hammmett-konstanssal korreláltatott lineáris összefüggést felírni, az irodalmi Hammett-konstans alapján az acetoxi szubsztituens különösen erőteljes eltérést mutat a többitől.

6.3. ábra. A hőmérséklet hatása a kemo- (balra fent) és regioszelektivitásra (jobbra fent) és az optikai hozamra (balra lent). Jobbra lent (kékkel kiemelve) a keletkező királis aldehid abszolút konfigurációjának megváltozásához tartozó hőmérsékletek láthatók.

Az egyszerű, trifenilfoszfin helyett PH_3 ligandumot tartalmazó modellrendszeren megvizsgáltuk az olefin koordináció és inzerció energiaprofiljának a függését a sztirol paraszubsztituensétől. A szubsztituensek kiválasztását az motiválata, hogy a viszonylag teljes para Hammett skála minél jobban lefedésre kerüljön, így a szubsztituens sorozat némi eltérést mutatott a kísérletes eredményekben alkalmazottól, ahol azok kiválasztását az szabta meg, hogy mely 4-szubsztituált sztirolokat lehet a kereskedelemből beszerezni. A vizsgált részlépés az 6.4. ábrán látható.

A kisméretű foszfinok kiválasztása a sztérikus és elektronikus hatások szétválasztását is szolgálják, ugyanis a PH_3 esetén a 4-szubsztituensek sztérikus hatásában mutatkozó különbségek elhanyagolhatók, szóval így a vizsgált összefüggések tisztán az elektronikus hatásoktól függenek.

Az elektronküldő csoportok az olefines kettős kötésen is növelik az elektronsűrűséget, ilyenkor a ligandum donor ereje is nő, ami abszolút értékben nagyobb kötési energiát eredményez a platinával. Elektronszívó csoportoknál ezzel ellentétes hatás érvényesül. A hatás

X = NMe₂, NH₂, OH, OMe, Me, Ph, H, F, Cl, COOMe, Ac, CF₃, CN, NO₂

6.4. ábra. Az olefininzerciós elemi lépés 4-szubsztituált sztirolból és cisz-PtH(SnCl₃(PH₃)₂ modell komplexből kiindulva.

6.5. ábra. A 4-szubsztituált sztirolok kötési energiájának (balra) és az olefininzerciós elemi lépés aktiválási szabadentalpiájának függése a szubsztituens *para* Hammett-konstansától.

lineárisan változik a szubsztituens konstanssal; a kötési energia és a σ_p közötti korrelációs koefficiens figyelemre méltóan magas ($r^2 = 0.970$).

Ha a vinil csoporton növeljük az elektronsűrűséget, az az olefin beékelődésének sebességére is jótékony hatással van. Az inzerció aktiválási szabadentalpiája 18 kcal/mol alatt van a dimetilamino szubsztituensnél, ugyanakkor a skála másik végén található nitro csoportra $\Delta G^{\ddagger} = 22,1$ kcal/mol. Az aktiválási szabadentalpia és a σ_p közötti összefüggés a kötési energiához képest valamivel kevésbé lineáris (r² = 0,934).

A koordináció során a szabad sztirolban számított olefines szénatomok közti távolság (1,348 Å) jelentősen megnő a koordináció hatására (1,433 Å). A Wiberg-féle kötésindex ezzel összhangban 1,885-ről 1,358-ra csökken. A *para*-szubsztituált sztirolok terminális olefines szénatomján az atommagban számított elektrosztatikus potenciál (V_{C1}) nagyon jó lineáris korrelációt mutat a σ_p szubsztituens konstanssal. A linearitás kielégítő az olefin komplexekben is ($r^2 = 0,961$), de valamivel jobb a koordinálatlan sztirolnál ($r^2 = 0,978$). Maguk a potenciál értékek negatívabbak a koordinált esetben, ami annak a következménye, hogy a koordinálódó C=C kettős kötés elektronsűrűséget ad át a platina központi atomnak ($\pi_{CC} \rightarrow n^*_{Pt}$ kölcsönhatás).

A koordinációs övezetben a többi atom atommagjában mért elektrosztatikus potenciál is hasonlóan jó korrelációt mutat a Hammett-konstanssal. A korrelációs koefficiens valamennyi esetben eléri vagy meghaladja a 0,95-ös értéket. A Pt központi atomnál a V_{Pt} diagramot az 6.7. ábra (balra) mutatja be. Ugyanazon ábra jobb oldala a triklorosztannát ón atommagjában számolt elektrosztatikus potenciált ábrázolja a σ_p függvényében. Érdekes módon a korrelációs tényező ebben az esetben még nagyobb, mint a platinánál (r² = 0,972), pe-

6.6. ábra. A Hammett *para* szubsztituens konstans és a terminális olefines szén elektrosztatikus potenciálja közötti összefüggés a koordinálatlan esetben és a $PtH(SnCl_3)(PH_3)_2(olefin)$ komplexben.

dig maga az Sn atom az aromás gyűrű *para* pozíciójától viszonylag távol helyezkedik el. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a 4-szubsztituensek változtatása által kifejtett elektronikus hatás a komplexen belül gyakorlatilag mindenhol érvényesül, nem szorítkozik csupán az olefin ligandumra és a központi fématomra.

6.7. ábra. A Hammett *para* szubsztituens-konstans és a platina (balra), valamint az ón (jobbra) elektrosztatikus potenciálja közötti összefüggés a PtH(SnCl₃)(PH₃)₂(olefin) komplexben.

Az atommagban számolt elektrosztatikus potenciál σ_p függését megvizsgáltuk a kísérleti szempontból érdekesebb PtH(SnCl₃)(PPh₃)₂(olefin) komplexre is, hogy meg tudjuk becsülni a sztérikus hatást, pontosabban azt, hogy a sztérikus effektusok milyen mértékben képesek befolyásolni az elektronikus hatásokat. A komplex belsejében, a Pt atomra, ahol a sztérikus hatások legkevésbé érvényesülnek, ott még kismértékben nőtt is a korrelációs tényező (r² = 0,972) az ón atomra már csökkent (r² = 0,916). A hidridnél, ahol közvetlenül érvényesül a trifenilfoszfin ligandumok sztérikus hatása, már elég jelentős mértékben csökken a linearitás (r² = 0,569).

Mind az elektrosztatikus potenciál diagramoknál, mind az abszolút konfiguráció megváltozásának hőmérsékletfüggésénél látható, hogy az acetoxi szubsztituens az irodalmi σ_p alapján^[326] meglehetősen távol esik a trendvonalaktól. Korábban a 6-szubsztituált naftokinonok és a transz-1-metoxi-3-metil-1,3-butadién Diels-Alder reakciójában mutatott reaktivitás alapján^[327] az OAc csoportot szintén az enyhén elektronküldő kategóriába kellett volna sorolni, mely ellentétben van a rá megadott $\sigma_p = 0,31$ értékkel^[326,328,329], ugyanakkor összhangban van a Swain és Lupton által közölt erős mezomer hatással.^[330]

Magát a Hammett para szubsztituens-konstanst (σ_p) a para-szubsztituált benzoesavak

ionizációs potenciáljából számítják^[331,332] (6.1. egyenlet):

$$\sigma_p = \lg K_p - \lg K_H = p K_H - p K_p \tag{6.1}$$

ahol $K_{\rm H}$ a benzoesav, $K_{\rm P}$ pedig a megfelelő *para*-szubsztituált benzoesav disszociációs egyensúlyi állandója vízben, 25 °C-on.

A számítások célja az volt, hogy meghatározzuk az acetoxi szubsztituens σ_p konstansát korrigálván az irodalmi értéket. Ehhez elsőként olyan kvantumkémiai deszkriptorokat alkalmaztunk, melyek minél szorosabb kapcsolatban vannak a Hammett-konstansok eredeti definíciójával, azaz a szubsztituált benzoesavak relatív savasságával. Két deszkriptor a karboxil csoport hidrogénje körüli elektronsűrűséget írja le, míg a másik kettő a hidroxil csoport kötéserősségével hozható összefüggésbe.

6.8. ábra. Az acetoxi oxigén magános párjait leíró természetes lokalizált molekulaorbitálok (fent) és a megfelelő NBO donorakceptor kölcsönhatások.

Az összefüggések felállításához 18 paraszubsztituált benzoesav szerkezetét számoltuk ki PBEPBE/6-31G(d,p) szinten, mely a rendelkezésre álló kísérleti adatok esetében kellő pontossággal reprodukálta kötéstávolságokat. Az elektronszerkezeti számításokhoz szintén a PBEPBE funkcionált használtuk a def2-TZVP báziskészlettel kombinálva. Érdekesség, hogy a funkcionál változtatása eleve nagyon kis mértékben változtatja meg a számított paramétereket, a korrelációs tényezőkben viszont már elhanyagolható eltérés mutatkozik.

Az acetoxi csoport elektronikus hatását jól lehet szemléltetni az NBO módszer segítségével. A viszonylag nagy rezonancia konstans alapján^[330] okkal lehetett feltételezni, hogy az

acetoxi oxigénnek mind a σ -, mind π -szimmetriájú magános párja részt vesz az aromás gyűrűvel történő donor-akceptor kölcsönhatásban. Az 6.8. ábrán az ezekhez rendelhető, egy-egy elektronpárt reprezentáló természetes lokalizált molekula orbitálok (NLMO-k) láthatók. Mindkét NLMO-nál megfigyelhető, hogy formájukat tekintve a megfelelő σ - és π -szimmetriájú egycentrumos NBO-kból (az sp³ oxigén magános párjai) származnak és delokalizálódnak a szerves karbonil csoport és az aromás gyűrű *ipso* szénatomja felé. A domináns donor-akceptor kölcsönhatások alapján megállapítható, hogy az no $\rightarrow \pi^*_{CC}$ kölcsönhatás majdnem háromszor olyan erős, mint az no $\rightarrow \sigma^*_{CC}$ (20,1, illetve 6,9 kcal/mol).

A savas hidrogénatom természetes parciális töltése (NPA) a $Q_H = 0,4844$ (NMe₂ csoport) és $Q_H = 0,4929$ a.u. (NO₂ csoport) közötti tartományba esik, a lineáris korreláció a Hammett *para* konstanssal $r^2 = 0,966$ (6.9. ábra, balra). A *para*-OAc benzoesavnál a hidrogén $Q_H = 0,4883$ a.u., mely majdnem megegyezik a szubsztituálatlan benzoesavra kapott értékkel ($Q_H = 0,4884$ a.u.). Az egyenes alapján az acetoxi csoportra számított Hammett-konstans értéke $\sigma_p = -0,04$.

Az 6.10. ábra a V_H deszkriptort hasonlítja össze a 4-OMe, 4-OAc és 4-Ac benzoesavakban, továbbá szemlélteti az elektrosztatikus potenciáltérképet konstans a $\rho = 0,1$ konstans elektronsűrűségre vetítve. A pirosabb részek a negatívabb, míg a zöldek a pozitívabb régiókat

6.9. ábra. A Hammett σ_p konstans és az NPA töltés (balra) valamint az *para*-szubsztituált benzoesavak karboxil hidrogénjében számított elektrosztatikus potenciál (jobbra) közötti összefüggés. Az acetoxi szubsztituens az irodalmi σ_p -vel szürkével van jelölve.

6.10. ábra. A para-OMe, para-OAc és para-Ac benzoesav elektrosztatikus potenciál térképe $\rho = 0,1$ sűrűségre vetítve, valamint a hidroxilcsoport protonjában számított elektrosztatikus potenciál. Az acetoxi-benzoesavnál az irodalmi Hammett σ_p konstans piros, a V_H alapján számított zöld színnel van feltüntetve.

emelik ki.

A savas hidrogénben számolt elektrosztatikus potenciál (V_H) értéke -0.9741 és -0.9373a.u. közé esik, a lineáris korreláció a σ_p -vel r² =0.970 (6.9. ábra, jobbra). Az acetoxi csoportnál V_H = -0.9571 a.u., ami a *para*-fenil benzoesavra kapott σ_p -hez áll legközelebb (-0.9581a.u.). Az elektrosztatikus potenciálra meghatározott egyenes alapján az acetoxi csoportra számított érték $\sigma_p = -0.04$.

A savas hidroxilcsoport kötéserősségét először a természetes atomorbitál bázison számolt Wiberg-féle kötésindexszel (WBI) becsültük meg. Nem meglepő módon a WBI az erősen elektronszívó nitro csoportnál volt a legkisebb (0,7337) és a dimetilamino csoportnál a legnagyobb (0,7410). A lineáris korreláció itt r² = 0,970 volt (6.11. ábra, balra), az OAc csoportra kapott kötésindex pedig 0,7376, ami a SiMe₃ és a H szubsztituensekre kapott értékekhez állt legközelebb. A Wiberg kötésindex alapján a szubsztituens konstansra így $\sigma_p = -0.02$ értéket határoztunk meg.

A benzoesavakon a Bader-analízist is lefuttattuk, meghatározván a karboxilcsoport OH atomok közötti kötésútvonalakat és rajta a kötéskritikus pontokat. Noha a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség ($\rho_{\rm BCP}$) eléggé szűk tartományban mozog, (0,34273 a nitro és 0,34407 a dimetilamino csoportra) a lineáris koefficiens mégis kielégítő ebben az esetben is (r² = 0,967, 6.11. ábra, jobbra). Az OAc csoportra kapott $\rho_{\rm BCP} = 0,34345$ sűrűség a 4-fenil benzoesavéhoz van legközelebb, a $\rho_{\rm BCP}$ alapján a σ_p várható értékére -0,08 adódott.

6.11. ábra. A Hammett σ_p konstans és a *para*-szubsztituált benzoesavak karboxil OH kötésében számított Wiberg kötésindex (balra) és a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség (jobbra) közötti összefüggés. Az acetoxi szubsztituens az irodalmi σ_p -vel szürkével van jelölve.

6.12. ábra. A para szénben számított elektrosztatikus potenciál (V_C) és a Hammett σ_p közötti összefüggés 4-szubsztituált benzolokban.

Galabov és munkatársai nyomán^[42] a benzoesavakhoz hasonló módon kiszámítottuk a 4-szubsztituált benzolok szerkezetét is, és meghatároztuk az elektrosztatikus potenciált a *para* szén magjában. Az acetoxi szubsztituensre számított potenciál $V_{\rm C} = -14,7666$ a.u.volt, mely a bifeniléhez volt a legközelebb. Az így kapott lineáris összefüggés segítségével az acetoxi szubsztituens *para* Hammett konstansára $\sigma_p = -0,02$ értéket kaptunk, mely igen jó egyezést adott a benzoesavakra különféle deszkriptorokból kapott értékekkel.

A következő lépésben a Hammett szubsztituens konstansok eredeti definíciója alapján kíséreltük meg meghatározni az acetoxi szubsztituenshez rendelhető σ_p értéket. A termodinamikai körfolyamaton alapuló pK_a definíció két ionos fragmens keletkezésével jár, ami a szolvatációs energia számításából fakadó bizonytalanság miatt igen jelentős hibát eredményezhet. Így inkább azt az utat választottuk, ahol a benzoesavhoz képest kapott relatív pK_a kiszámítása a cél, az 6.13. ábrán látható izodezmikus reakció segítségével.

6.13. ábra. Protoncsere a szubsztituált és a szubsztituálatlan benzoesavak között.

Az elektronszerkezeti számításokhoz képest a vizsgált szubsztituensek számát csökkentettük. Kihagytuk azokat a funkciós csoportokat, melyek aktív hidrogént tartalmaznak (NH₂, OH és COOH), ezáltal a további hidrogénkötésekből származó energiatagokkal befolyásolnák a tiszta protonátviteli szabadentalpiát. A maradék szubsztituensek esetében arra számítottunk, hogy az elméleti módszerben rejlő hibák azonos módon jelentkeznek, így nagyrészt

kioltják egymást. A számításokat M06-L/6-31+G(d,p) szinten végeztük el, az SMD szolvatációs módszer alkalmazásával, vizes közeget modellezve ($\epsilon = 78,3553$), egy explicit víz hozzáadásával. Noha a tisztán implicit modell által biztosított pontosság is elfogadható volt, a klaszter kontinuum modell érezhető mértékben növelte a lineáris korrelációs tényezőt. Az

explicit víz szerepét látványosan szemlélteti az 6.14. ábra, ahol a karboxil-hidroxil csoport delokalizációs indexét hasonlítjuk össze a benzoesav, a 4-hidroxi benzoesav és a benzoesav-víz komplex esetén.

6.14. ábra. A $\delta(O, H)$ delokalizációs index a benzoesav-víz komplex, a benzoesav és a 4-hidroxibenzoesav esetében.

Ha a helyettesítetlen és a 4-OAc benzoesav geometriáját összehasonlítjuk, a kötéstávolságok csak kis mértékű változását figyelhetjük meg (6.15. ábra). Figyelemre méltó viszont az O-H kötés megnyúlása a benzoát-víz komplexekben; a benzoesavban például a vízben számított egyik 0,965 Å kötéstávolság a benzoátban, a karboxilát csoporttal való kölcsönhatás következtében 0,989 Å-re nő. Szintén említésre érdemes, hogy a benzoesav-víz komplexben a H-kötés hossza (1,686 Å) rövidebb, mint a víz dimerben (1,848 Å), ugyanolyan elméleti szinten számítva.

6.15. ábra. A AcO–C₆H₄–COOH, a C₆H₅–COO[–], a AcO–C₆H₄–COO[–] és a C₆H₅–COOH szerkezete M06-L szinten. A kötéstávolságok Å-ben vannak megadva.

Az 6.16. ábrán a Hammett-konstans protoncseréjének a szabadentalpiájától való függését ábrázolom a kiválasztott 15 4-szubsztituált-benzoesav és a benzoát anion között. Jó lineáris korrelációt kaptunk a $\sigma_p \Delta G$ -től való függésére (r² =0,980). Az egyenes meredeksége -0,378, a metszéspont +0,05915. Az acetoxi csoportra $\sigma_p = -0,02$ Hammett konstanst kaptunk, melyhez $\Delta G = 0,20$ kcal/mol protonátadási szabadentalpia tartozik.

A ΔG skála két végpontján 2,19 és -1,99 kcal/mol szerepel a dimetilamino, illetve a nitro csoportokra, így az egyenes meredeksége csak fele a kísérletileg várható -1-nek. A

Szubsztituens	σ_p	ΔG_{solv}	Szubsztituens	σ_p	ΔG_{solv}
NMe_2	-0.83	2.19	$4-C_6H_4F$	0.06	-0.05
OMe	-0.27	1.04	Cl	0.23	-0.45
tBu	-0.20	0.56	COOMe	0.45	-1.23
CH_3	-0.17	0.82	Ac	0.50	-0.79
$SiMe_3$	-0.07	0.37	CF_3	0.54	-1.26
Ph	-0.01	0.07	CN	0.66	-1.57
F	0.06	0.04	NO ₂	0.78	-1.99

6.1. táblázat. A *para*-szubsztituált benzoesavak és a benzoát anion közötti protoncsere szabadentalpiája (kcal/mol-ban) vizes fázisban.

többi reakciószabadentalpia a 6.1. táblázatban látható.

6.16. ábra. A *para* Hammett-konstans és a protonátadás szabadentalpiája közötti összefüggés.

Ehhez hasonló módon Kelly és munkatársai 0,87/RT ln(10) meredekséget kaptak amikor 57 karbonsav disszociációs szabadentalpiáját vizsgálták az SM6 szolvatációs modellel.^[333] Chipman a savak disszociációs szabadentalpiájára implicit modellel 0,87/RT ln(10) meredekséget állapított meg.^[334] Kicić és munkatársai 121 sav alapján 0,53/RT ln(10) értéket kaptak. Klamt és munkatársai a COSMO-RS módszer segítségével 64 szerves és szervetlen sav pK_aját állapították meg és kaptak 0,58/RT ln(10) meredekséget.^[335] Több szerző is

arra hívta fel a figyelmet, hogy az egynél kisebb meredekség nem a számítási módszer hiányosságát jelzi, hanem annak a jelenségnek tudható be, hogy a kísérleti pK_a skála máshogy függ a disszociációs szabadentalpiától az általánosan feltételezetthez képest.^[335,336] A kísérleti pK_a értékek ugyanis nem a savak végtelenül híg vizes oldatában kapott disszociációs szabadentalpiára vonatkoznak, ellentétben a számításos úton nyert pK_a eredményekkel.

Végeredményben a szubsztituált benzoesavak protoncsere reakcióinak szabadentalpiája és a kvantumkémiai deszkriptorok alapján, azokat átlagolva, az acetoxi szubsztituens *para* Hammett konstansára az általunk javasolt érték -0.05 ± 0.03 . A metoxi csoporthoz képest pozitívabb σ_p , véleményünk szerint, az OMe csoport nagyobb csoportelektronegativitásának tudható be.^[337]

7. A triklorosztannát ligandum elektronszerkezeti sajátságai

Az ón(II)-halogenidek hidroformilezésben betöltött szerepe régóta számos közlemény tárgyát képezi. Egyszerű katalitikus modellreakciók alapján bizonyítást nyert, hogy az SnCl₂ messze a legjobb kokatalizátor a Lewis savak közül.^[338] Az ón-klorid hidroformilezésben betöltött szerepéről számos analitikai és koordinációs kémiai kísérletes munka látott napvilágot.^[250,339–344] Nagynyomású NMR vizsgálatokkal igazoltuk korábban azt is, hogy a triklorosztannát ligandum mint jó távozó csoport könnyen képes anionná disszociálni. Az így keletkező komplexek ionpár jellege könnyen igazolható a Pt-Sn csatolások hiányával.^[345,346].

Pt-foszfin komplexek vizsgálatáról szóló korai tanulmányaikban Chatt and Wilkins megállapították, hogy a cisz-[PtCl₂(PEt₃)₂] szabadentalpiát tekintve 1,5 kcal/mol-lal stabilisabb, mint a *transz* izomer.^[347] A stabilitásbeli különbséget akkor még azzal magyarázták, hogy a cisz komplex esetén a platina és a foszfor d orbitáljai könnyebben át tudnak fedni egymással egy π -jellegű kölcsönhatásban.

Parshall ¹⁹F NMR vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutott, hogy a SnCl₃⁻ ligandum nagyon gyenge σ -donor és erős π -akceptor. Ezen kívül még azt is feltételezték, hogy a viszontkoordinációért az ón 5*d* orbitáljai felelősek, melyek szintén π -típusú kölcsönhatást alkotnak a platinával.^[348] (7.1. ábra).

7.1. ábra. A síknégyzetes transz-[Pt(Ph)(SnCl₃)(PR₃)₂] komplexekben a Pt és az Sn d orbitáljai között feltételezett kölcsönhatás Parshall szerinti vázlatos ábrázolása.

A főcsoportbeli elemek esetében, mint foszfor,^[15,16,349] vagy kén^[350,351] megdőlt a d orbitálok, mint viszontkoordinációban résztvevő pályák elmélete, ugyanez az SnCl₃⁻ ligandum esetében sokáig tartotta magát.^[352] Mivel sem ezt, sem a ligandum donor-akceptor besorolását nem éreztük megalapozottnak, így célul tűztük ki a Pt-Sn kötés vizsgálatát különféle elektronszerkezeti módszerek alkalmazásával. Ezen felül még megvizsgáltuk a foszfin ligandum bázicitása és a triklorosztannát koordinációs sajátsága közötti összefüggést is. A legegyszerűbb esetében (PH₃ foszfinnal) az SnCl₃⁻ ligandumot összehasonlítottuk a sok esetben analógnak tekintett^[348] ciano ligandummal a *cisz*- és *transz*-[PtH(PH₃)(CN)] (1) komplexeken keresztül. A számításokhoz a PBEPBE funkcionált^[20] használtunk, a geometria optimalizáláshoz vegyes báziskészlettel (Ahlrichs-féle^[353] def2-TZVP a fémeken, def2-SVP az összes többi atomon). Az elektronszerkezeti számításoknál minden atomra tripla- ζ +diffúz függvényeket alkalmaztunk (def2-TZVPD^[354]).

Valamennyi PtHL₂(SnCl₃) típusú komplex (L=PH₃ (**2**); L=PMe₃ (**3**); L=PPh₃ (**4**); L=PF₃ (**5**);) síknégyzeteshez közeli geometriával írható le, ahol a kötésszögeket elsősorban a koordinálódó foszfin ligandumok határozzák meg. A Pt-H és a Pt-Sn kötéstávolságokat a foszfinok elektronikus sajátságai befolyásolják, csakúgy mint a Pt-H kötés vegyértékrezgésének frekvenciáját, elsősorban a hidridhez képest *transz* helyzetben. Ilyenkor a növekvő *transz*-hatással ν (Pt-H) csökken.

A komplexek lényegesnek tekinthető kötéstávolságait és a ν (Pt-H) frekvenciákat a 7.1.

Komplex	$ m r(Pt\!-\!H)$	$ m r(Pt\!-\!Sn)$	$ m r(Pt-P_{cisz})$	$ m r(Pt-P_{transz})$	$\nu(\text{Pt-H})$
cisz-1	1,608(1,604)	n.a.	2,336(2,362)	2,264(2,294)	2085 (2102)
transz-1	$1,\!629\ (1,\!631)$	n.a.	2,264(2,286)	n.a.	2030 (2026)
cisz-2	1,611(1,610)	$2,601 \ (2,604)$	$2,353\ (2,350)$	2,289(2,290)	2082 (2096)
transz-2	1,601 (1,605)	2,665(2,671)	2,302(2,294)	n.a.	2070 (2068)
cisz-3	1,618(1,622)	2,612(2,613)	2,375(2,367)	2,300(2,298)	2029(2025)
transz-3	1,599(1,602)	2,670(2,675)	2,335(2,328)	n.a.	2068 (2057)
cisz-4	1,607(1,607)	2,619(2,620)	$2,386\ (2,382)$	2,312(2,314)	2071 (2074)
transz-4	1,579(1,583)	$2,705\ (2,700)$	2,337(2,334)	n.a.	$2196\ (2175)$
cisz-5	1,616(1,619)	2,608(2,614)	2,270(2,266)	2,231 (2,238)	2080 (2079)
transz-5	$1,\!615\ (1,\!617)$	$2,\!673\ (2,\!675)$	2,233 $(2,232)$	n.a.	2021 (2040)

7.1. táblázat. A PtHP₂(L) típusú komplexekben (L=CN, SnCl₃) számított Pt-H, Pt-Sn és Pt-P kötéstávolságok (Å-ben) és ν (Pt-H) frekvenciák (cm⁻¹-ben). Zárójelben a toluolban számított értékek szerepelnek.

táblázat foglalja össze. A Pt-Sn kötéstávolságok a foszfinok inkább sztérikus, mintsem elektronikus sajátságaitól függenek. Így például mind a *cisz*, mind a *transz* PF₃ és PMe₃ komplexekben a platina-ón távolságok csaknem megegyeznek. Minden esetben viszont a Pt-Sn kötéshossz nagyobb a *transz*, mint a megfelelő *cisz* komplexekben, aminek oka a hidrid ligandum erősebb *transz*-hatása a foszfinéhoz képest. A foszfin ligandum a Pt-H kötés távolságára viszonylag csekély hatással van, a hatás ugyanakkor a Pt-H kötés vegyértékrezgésére jóval erősebb. A PMe₃ tartalmú *transz* komplexekben a rezgési hullámszám 128 cm⁻¹ értékkel kisebb a PPh₃ komplexhez képest. A *cisz* komplexeknél ez az érték 42 cm⁻¹, mely arra enged következtetni, hogy az $n_P \rightarrow \sigma^*_{Pt-H}$ donor-akceptor kölcsönhatás erősebb a foszfin és a hidrid *cisz* elrendeződése esetén.

A foszfin ligandumok transz-hatását a transz-2–5 komplexek Pt-P kötéstávolságai alapján becsültük meg. A legkisebb kötéshosszt a transz-5-ben számoltuk (2,233 Å), ezt követte a PH₃ ligandumot tartalmazó transz-2 (2,264 Å). A transz-3 és transz-4 komplexekben a Pt-P távolság csaknem megegyezik (2,335 és 2,337 Å), azonban itt mindenképpen figyelembe kell venni a trifenilfoszfin jóval nagyobb sztérikus gátlását. Mindezek alapján a foszfinok transz-hatására a következő sorrendet állapítottuk meg: $PMe_3 \ge PPh_3 > PF_3$.

A SnCl₃⁻ és az CN⁻ ligandumok transz-hatását a transz-[PtH(PH₃)₂(CN)] és a transz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] komplexek platina-hidrogén kötéstávolságain és rezgési frekvenciáin keresztül vizsgáltuk meg. A Pt-H kötés némileg hosszabb (0,028 Å) transz-1-ben, és itt a ν (Pt-H) nem kevesebb, mint 40 cm⁻¹-rel kisebb. A hidrid és a ciano ligandumok transzhatásának különbségéhez összehasonlítottuk a Pt-P távolságokat a cisz-[Pt(PH₃)₂(CN)₂] komplexben és cisz-1-ben. Erre az előbbiben 2,311 Å, utóbbiban 2,336 Å távolságot kaptunk. Mindezek alapján az anionos ligandumok transz-hatására a következő sorrendet lehet felállítani: SnCl₃⁻ < CN⁻ < H⁻.

Az oldószerhatás figyelembe vételéhez az SMD implicit modellt^[70] választottuk toluol oldószerrel ($\varepsilon = 2,37$). Mind a Pt-Sn (ciano komplex esetén Pt-C), mind a Pt-H, mind a Pt-P kötéstávolságok toluolban csekély mértékben változtak. A Pt-H kötés vegyértékrezgése viszont néhány esetben nagyobb változást mutatott. A *cisz* PH₃ komplexekben, valamint a *transz* PF₃ komplexben a rezgés hullámszáma felfelé, ugyanakkor a *transz* PMe₃ és PPh₃ komplexekben lefelé tolódott el.

A különálló ligandumok elektronszerkezetét megvizsgálva (7.2. ábra) megállapítható, hogy a két anionos ligandum HOMO pályája mutat némi hasonlóságot, mindkettő megfelel egy Lewis-bázis karakterű σ -donor ligandum HOMO-jának, ahol az orbitál fő komponense a donoratom magános párja.

7.2. ábra. HOMO (a), az elektrosztatikus potenciál konstans elektronsűrűség mellett (b), az elektrosztatikus potenciál burkolófelülete adott érték mellett (c), a Laplace-eloszlás ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) (d) a SnCl_3^- (fent) és a CN^- (lent) ligandumok esetében.

Az elektronsűrűség-eloszlás azonban már kihangsúlyozza a két ligandum közötti különbséget. A molekuláris elektrosztatikus potenciál mind konstans elektronsűrűség mellett (7.2. ábra (b)), mind burkolófelületes ábrázolásmódban (c) igazolja, hogy a CN⁻ ligandumban a molekula tengelye mentén, a szénatomnál, de attól viszonylag távol van a molekula legnegatívabb pontja. A Laplace-eloszlás ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, d) is a szénatom magános párjához rendeli a maximális elektronsűrűséget. A triklorosztannát ligandum legnegatívabb pontjai ezzel szemben a klóratomok közelében vannak, az ón magános párjának körenyezetében nem nagyon található töltéssűrűsödés, ami egyébként a σ -donor ligandumok mindegyikénél (P-donor és N-donor ligandumok, szén-monoxid) megfigyelhető.

Említést érdemel még, hogy a CN⁻ izoelektronos a CO-val, de attól eltérően nemcsak a szén, hanem a nitrogén atom környezetében is található töltéssűrűsödés. Ennek elektronsű-rűség eloszlása ugyanakkor kompaktabb, mint a karbonil ligandumé, kevésbé hangsúlyos a σ -donor sajátságért felelős töltéskoncentráció.^[355]

7.3. ábra. A *cisz*-1 és *transz*-1 (balra), valamint a *cisz*-2 és *transz*-2 (jobbra) komplexek Laplaceeloszlása. A szaggatott vonallal jelölt területek töltéssűrűsödést ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$), a folyamatos vonalak töltésritkulásos régiókat ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$) jelölnek.

A platina-triklorosztannát komplexek esetében elvileg nem zárható ki, hogy a központi atom és a ligandum ón atomja között a kölcsönhatás nem donor-akceptor, hanem "klasszikus" kovalens kötés jellegű, azaz a kötést alkotó elektronpár nem a ligandumtól származik, hanem a kötésben résztvevő atomok a kötéshez egy-egy elektronnal járulnak hozzá. A Bader-analízis keretén belül több lehetőség is rendelkezésre áll a kétféle kötéstípus azonosításához.

7.2.	táblázat.	А	Pt-C	és	Pt-Sn	kötés	kötéskr	itikus	(BCP)	pontjaiban	számított	QTAIM	adatok
7.2.	tablazat.	А	Pt-C	es	Pt-Sn	Kotes	KOTESKL	itikus	(BCP)	pontjaiban	szamitott	QIAIM	adatok

Komplex	$ abla^2 ho({f r})$	$\delta(\mathrm{Pt},\mathrm{B})^a$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$
cisz-[PtH(PH ₃) ₂ (CN)]	0,230	1,047	-0,214	$0,\!136$	1,574
transz-[PtH(PH ₃) ₂ (CN)]	0,263	0,981	-0,192	$0,\!129$	$1,\!488$
cisz-[PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)]	$0,\!055$	$0,\!840$	-0,063	$0,\!039$	$1,\!615$
transz-[PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)]	$0,\!051$	0,778	-0,054	$0,\!034$	1,588
cisz-[PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)]	0,068	0,816	-0,062	0,039	1,589
transz-[PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)]	$0,\!070$	0,768	-0,053	$0,\!035$	1,514
cisz-[PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)]	$0,\!061$	0,794	-0,061	0,039	1,564
transz-[PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)]	0,064	0,726	-0,048	0,032	1,500
cisz-[PtH(PF ₃) ₂ (SnCl ₃)]	$0,\!074$	0,801	-0,062	$0,\!037$	$1,\!676$
transz-[PtH(PF ₃) ₂ (SnCl ₃)]	0,065	0,771	-0,052	0,032	$1,\!625$

Az elektronsűrűség második deriváltja a kötéskritikus pontban, azaz a Laplace-érték töltéssűrűsödés esetben negatív értéket vesz fel, így a "klasszikus" ('shared shell') kovalens kötések kötéskritikus pontjában (BCP) is negatív érték várható. Donor-akceptor kötéseknél ('closed shell') viszont a BCP környezete az elektronritkulásos régióhoz tartozik ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$). A PtH(PH₃)₂(CN) és PtH(PH₃)₂(SnCl₃) komplexek Laplace-térképeit megvizsgálva (7.3. ábra) megállapítható, hogy a Pt-H kötéseknél a kötéskritikus pontban a $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ (7.3. táblázat), ugyanakkor a Pt-P kötéseknél $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$. A CN⁻ és az SnCl₃⁻ ligandumról is elmondható, hogy az elektronsűrűség eloszlásuk a platinához koordinálódva szinte elhanyagolható mértékben változik. Megemlítendő, hogy noha a ciano ligandumban $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ a kötéskritikus ponthoz közel vált előjelet, értéke mégis pozitívabb, mint az összes triklorosztannát-tartalmú rendszer esetében. A Laplace-eloszlás alapján tehát a platina-hidrid kötések polarizált kovalens kötésként értelmezhetők, a platina és a többi atom közötti kölcsönhatás pedig donor-akceptor jellegű kötésnek.

7.3. táblázat. A Pt-H kötésre vonatkozó QTAIM adatok a kötéskritikus pontban

Komplex	$ abla^2 ho({f r})$	$\delta({\rm Pt,H})$	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	$ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$
transz-[PtH(PH ₃) ₂ (CN)]	-0,008	0,934	-0,185	$0,\!091$	2,033
transz-[PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)]	-0,019	0,929	-0,193	$0,\!090$	2,144
transz-[PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)]	-0,053	0,934	-0,194	$0,\!090$	$2,\!156$
transz-[PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)]	-0,071	0,901	-0,206	0,094	2,191
transz-[PtH(PF ₃) ₂ (SnCl ₃)]	-0,058	0,867	-0,184	$0,\!085$	2,165

A kétféle anionos ligandum között szintén észrevehető különbséget jelent a nagyobb delokalizációs index ($\delta(\text{Pt}, \text{C}) > \delta(\text{Pt}, \text{Sn})$, minden esetben.). Szintén általános tendencia, hogy δ alapján a ligandum és a fém közötti kölcsönhatás erősebb a *cisz*, mint a *transz* komplexekben.

A lokális kinetikus $(G(\mathbf{r}))$ és potenciális $(V(\mathbf{r}))$ energiasűrűség abszolút értékben nagyobb a ciano, mint a triklorosztannát komplexekben, a kettő hányadosa azonban a platinaligandum kötésre 1,5 körül alakul, ami a donor-akceptor karakterre utal. A Pt-H kötésekre azonban $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) > 2$, így azok az energiasűrűségek alapján is klasszikus kovalens kötésként karakterizálhatók.

A Dapprich és Frenking által kidolgozott töltésdekompozíciós analízis (CDA)^[62] alapján mind a *cisz*-, mind a *transz*-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] komplexben a triklorosztannát ligandum erős σ -donor karaktert mutat, mely még hangsúlyosabb, amennyiben a diklórmetán oldószert toluolra cseréljük. A domináns donor kölcsönhatásért az SnCl₃⁻ HOMO-ja és [HPt(PH₃)₂]⁺ fragmens LUMO-ja a felelős leginkább. (7.4. ábra) Ezen fragmens orbitálok a fő alkotóelemei a *cisz*-**2** komplex HOMO-1 orbitáljának.

7.4. ábra. A legnagyobb elektronátmenettel járó donor (balra) és akceptor (jobbra) orbitál kölcsönhatások a cisz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (cisz-**2**) komplexben.

A platinatartalmú fragmensről kiinduló viszontkoordináció ezzel szemben jóval gyengébb és gyakorlatilag nem mutat oldószerhatást. Az elektronok a HOMO-2 és HOMO-3 orbitálokról indulnak ki és az SnCl₃⁻ LUMO+2, illetve LUMO+1 (mely a LUMO-val degenerált) orbitáljaira érkeznek. Mindkét virtuális orbitálról megállapítható, hogy jelentős részben az Sn-Cl σ^* pályákból épülnek fel.

Az ETS-NOCV módszerrel megvizsgálva a CN^- és SnCl_3^- -tartalmú komplexeket megállapítható, hogy a kölcsönhatási energia a *cisz*-**1** komplexben 16 kcal/mol-lal nagyobb, mint *transz*-**1**-ben. Összehasonlítva a Loschen és Frenking által vizsgált $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CN})_2$ komplexekkel^[356] megállapítható, hogy azokban az elektrosztatikus komponens (ΔE_{elstat}) valamivel kisebb, a kölcsönhatási energia valamivel nagyobb. A *cisz*- és *transz*-[Fe(CO)₄(CN)₂] komplexekben az energiakomponensek között alig van különbség nem úgy, mint a platina-ciano komplexekben, ahol abszolút értékben mindhárom komponens *cisz*-**1**-ben nagyobb (7.4. táblázat).

Az 7.4. táblázat és a 7.5 ábra alapján megfigyelhető, hogy az orbitálenergia döntö hányada a σ -donor kölcsönhatásból származik, 68%-ban a *cisz* és 69,4%-ban a *transz* komplex esetében. A deformációs sűrűség és a negatív sajátértékkel bíró NOCV orbitál is azt erősíti meg, hogy az elektron átmenet a koordináció során a ciano csoport szénatomján található magános párról indul ki. Az átmenet célpontjául szolgáló ψ_1 NOCV orbitál fő komponensei pedig a Pt 6s pályája, valamint a $\sigma^*_{\rm Pt-H}$ orbitál. A hangsúlyos elektron transzfer összhangban van a ciano ligandum erős *transz*-hatásával, amí így a 7.5 ábra szerint is értelmezhető.

A viszontkoordinációt a C_s szimmetriájú komplexben két deformációs sűrűség komponens írja le, ezek egymásra merőlegesek és közel azonos, kb. 7 kcal/mol kölcsönhatási energia

7.5. ábra. A *transz*–[PtH(PH₃)₂(CN)] (*transz*-1) komplex NOCV deformációs sűrűségei (balra) és a megfelelő komplementer NOCV orbitáljai (jobbra).

rendelhető hozzájuk. Az NOCV orbitálokat megvizsgálva belátható, hogy a kölcsönhatások főleg a Pt d pályáiról indulnak ki a C \equiv N ligandum π^* pályái felé. A két viszontkoordinációs kölcsönhatás együttesen 16% arányt jelent a teljes kölcsönhatási energiából, ami igen közel van a transz-[Fe(CO)₄(CN)₂] komplexre számított értékhez.^[356]

A kölcsönhatási energia a triklorosztannát komplexekre alacsonyabb a ciano komplexekre számítottakhoz képest, ugyanakkor nagyobb a *cisz*, mint a *transz* komplexekben. Ugyanez érvényes az orbitál energia komponensre ($\Delta E_{\rm orb}$) és ellentétes $\Delta E_{\rm Pauli}$ és a $\Delta E_{\rm elstat}$ komponensekre.

Ha a hidrido-triklorosztannát komplexekben a Pt-Sn távolságokat összevetjük a sztérikus energia komponenssel (mely a Pauli és az elektrosztatikus komponensek összege: $\Delta E_{\text{steric}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}}$) akkor ugyanazt a tendenciát kapjuk. A ΔE_{steric} összetevő értéke a *cisz*-**2**, *cisz*-**3** és *cisz*-**4** komplexekre rendre -49,9, -38,6 és -24,2 kcal/mol volt, azaz abszolút értékben csökkent a foszfin ligandum térkitöltésének növekedésével.

A deformációs sűrűség összetevőket és a hozzájuk tartozó NOCV orbitálokat a 7.6. ábra mutatja be. Mivel a viszontkoordinációt tekintve a *cisz* és a *transz* komplex között vizuálisan szinte elhanyagolható különbség van, ezért a *cisz*-**2** komplexhez csak a donor kölcsönhatás szerepel az ábrán. Ennél az elektronátmenet forrásául szolgáló ψ_{-1} NOCV orbitál meglehetős hasonlóságot mutat az SnCl₃⁻ ligandum HOMO-jával (7.2. ábra). Az akceptor NOCV-t tekintve viszont a *cisz* és *transz* ψ_1 formájában látható némi eltérés. Lényegét tekintve viszont
Komplex	ΔE_{orb}^{σ}	$\Delta E_{orb}^{\pi_1}$	$\Delta E_{orb}^{\pi_2}$	$q_{\rm H}$
cisz-1	-68,2(0,73)	-8,2(0,25)	-8,2(0,23)	-0,748
transz-1	-60,9(0,67)	-7,4 (0,24)	-6,8(0,22)	-0,775
cisz-2	-69,6(0,92)	-3,6(0,18)	-3,2(0,17)	-0,603
transz-2	-58,1 (0,85)	-3,1 (0,18)	-3,3(0,16)	-0,658
cisz-3	-55,5(0,84)	-4,5(0,20)	-3,3(0,18)	-0,671
transz-3	-42,6(0,71)	-3,8(0,19)	-3,2(0,19)	-0,750
cisz-4	-59,0 (0,91)	-4,9(0,21)	-2,8(0,18)	-0,614
transz-4	-43,8(0,74)	-3,0 (0,18)	-2,6(0,17)	-0,717
cisz-5	-92,8(1,04)	-4,0 (0,18)	-3,6(0,16)	-0,488
transz-5	-73,5(0,94)	-3,5(0,17)	-3,1 (0,15)	-0,564

7.4. táblázat. Orbitál energia dekompozíciók, melyek a lényeges donor-akceptor kölcsönhatásokat jellemzik. Az NOCV sajátértékek zárójelben láthatók. A Hirshfeld töltések (q_H) a CN⁻ vagy SnCl₃⁻ ligandumokra vonatkoznak. Az energia értékek kcal/mol-ban vannak megadva.

mindkét szerkezeti izomernél az átmenet elsődlegesen az $n_{Sn} \rightarrow \sigma^*_{PtH}$ kölcsönhatáson alapul ez azonban valamivel (11,5 kcal/mol) erősebb a *cisz* pozícióban található hidrid ligandum esetén, feltehetően azért, mert itt a triklorosztannáthoz képes *transz* helyzetű foszfin is részt vesz a kölcsönhatásban.

A transz CN^- és SnCl_3^- komplexeket összehasonlítva látható, hogy a σ -donor kölcsönhatáshoz rendelhető energia kisebb az utóbbinál, azonban a sajátértékekből becsült elektronátmenet erőssége a triklorosztannát komplexben a nagyobb. Mindkét komplexnél mind a CDA, mind az NOCV számítások arra engednek következtetni, hogy a domináns molekulaorbitál kölcsönhatás is az ionos fragmens HOMO-ja és a $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]^+$ fragmens LUMO-ja között megy végbe. Míg az utóbbi fragmens orbitál energiája azonos a két komplexben (-10,750 eV), a HOMO energiája a ciano komplexben magasabb (0,729 eV), mint a triklorosztannát komplexben (-2,751 eV) így a határorbitál kölcsönhatás a *transz*-1 komplexnél jelentősebb energianyereséggel járhat együtt, összhangban a CN⁻ ligandum erősebb *transz*-hatásával.

A σ -donor kölcsönhatáshoz rendelhető töltésátmenet rendre 0,92 és 0,85 a *cisz*-2 és transz-2 komplexnél, ami a triklorosztannát ligandum erősebb σ -donor hatását mutatja a ciano ligandumhoz képest. A trimetilfoszfin tartalmú komplexekben (*cisz*- és transz-3) a $\Delta \rho_{orb}^{\sigma}$ komponenssel társított, és az elektronátmenettel arányos sajátértékek csökkenést mutatnak a megfelelő PH₃ komplexekhez képest. A trifenilfoszfint tartalmazó rendszerek közül a transz-4 komplexnél a sajátérték növekszik, ugyanakkor a *cisz*-4 komplex esetében nincs lényegi változás a PH₃ komplexekhez viszonyítva.

A viszontkoordinációs kölcsönhatásoknál a töltésátmenet forrásai főleg a platina d_{xz} és d_{xy} orbitálok, melyet *cisz*-**2**-nél a Pt-H kötés, míg ahol az átmenet a molekula síkjába esik, ott a foszfor magános párjai egészíti ki. A töltésátmenet célállomása $\pi_{\text{Pt-Sn}}$ kötésre emlékeztet, azonban az ón d pályái nélkül. A deformációs sűrűséget szimmetria-adaptált fragmens orbitálokra (SFO) felbontva azt találtuk, hogy a $\Delta \rho_{orb}^{\pi}$ fő összetevői a LUMO+1 és LUMO+2 orbitálok. Így az ETS-NOCV módszer is ugyanahhoz a konklúzióhoz vezet, mint a CDA dekompozíciós eljárás, vagyis az Pt-Sn kötés viszontkoordinációért felelős orbitáljai elsősorban a $\sigma^*_{\text{Sn-Cl}}$ pályák kombinációjaként írhatók le.

Az orbitál kölcsönhatási energia (ΔE_{orb}) legnagyobb részben a σ -donor kölcsönhatásból származik (-69,6 és -58,1 kcal/mol), ez rendre 83% és 81% arányt jelent a *cisz*-**2** és *transz*-



7.6. ábra. A cisz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (cisz-**2**) komplex σ -donor (legfelső sor) és a transz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (transz-**2**) σ -donor és π -akceptor NOCV deformációs sűrű-ség komponensei (balra) és a megfelelő NOCV orbitáljai (jobbra).

2 komplexek esetén. Ez az arány a többi foszfin jelenlétében is nagyjából 80% körül van, a legalacsonyabb a trimetilfoszfinnál (76%, illetve 71%), ami arra utalhat, hogy a bázikusabb foszfin erősebb σ -donor karaktere a viszontkoordinációt erősíti a donor kölcsönhatás rovására.

A Hirshfeld töltésanalízis segítségével látható a fragmensek közötti összesített töltésáramlás iránya az anionos ligandumok felől a platinatartalmú fragmens felé. A formálisan -1-es töltéshez képest a negatív értékben mutatott csökkenés szintén megerősíti, hogy a Pt-Sn (és a Pt-C) kötést a σ -donor kölcsönhatás dominálja. A teljes töltésátmenet a ciano komplexeknél kisebb, mint a triklorosztannát komplexeknél, és általánosságban véve korrelál a donor és akceptor kölcsönhatásokra számított NOCV sajátértékek arányaival.

A transz-hatás eredetét Ziegler és munkatársai korábban NiCl₂(NH₃)L komplexeken belül vizsgálták az ETS dekompozíciós séma segítségével.^[357] Azt találták, hogy a ΔE_{orb} komponens megfelelő módon írja le kvantitatíve a transz-hatást, és jó korrelációt mutat a Ni-N kötési energiával. Ennek alapján a összehasonlítva a transz-2-5 komplexeket azt tapasztalhatjuk, hogy ΔE_{orb} értéke szerint (-77,5, -78,6, -85,1, -88,2) a transz-hatás sorrendje foszfinoknál a PMe₃, PH₃, PPh₃, PF₃ sorrendben csökken.



7.7. ábra. A fontosabb DAFH sajátvektorok a megfelelő sajátértékekkel a transz-[PtH(PH₃)₂(CN)] (transz-1) (fent); transz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (transz-2) (középen); és cisz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (cisz-2) (lent) komplexekre. A A sajátvektor felületek 0,03-as értékkel készültek. A beágyazott ábra a π viszontkoordinációnak megfeleltethető sajátvektort ábrázolja 0,03, 0,01 és 0,005 burkolófelület értékekkel a transz-2 kompex esetében.

A 7.7. ábra bal oszlopában a CN^- és a SnCl_3^- fragmenseken átlagolt Fermi-lyukak sajátvektorai láthatók. Ezek minden esetben a magános párokból kiinduló σ -donor kölcsönhatásoknak feleltethetők meg. A sajátvektorokhoz rendelhető 1,25, 1,32 és 1,27 sajátértékek arra utalnak, hogy az elektronpárok a platinatartalmú fragmensek irányába rendre 37,5%, 34% és 36,5% arányban polarizáltak. A sajátvektorok alakján nyomon lehet követni a másodlagos donor-akceptor kölcsönhatások okozta torzulásokat. Ilyen például a *cisz*-komplexnél a $n_{\text{Sn}} \rightarrow \sigma_{\text{Pt-H}}^*$ kölcsönhatás mely kinyúlik a hidrid ligandum irányába. A *transz*-SnCl₃⁻ komplexnél ugyanakkor egy ellentétes fázisú lebeny jelenik meg a hidrid körül.

A viszontkoordinációt megjelenítő sajátvektorok (elektronpárok) meglehetős hasonlóságot mutatnak a platina vegyérték d orbitáljaival. Ha a burkolófelülethez tartozó határértéket csökkentjük, akkor láthatóvá válik, hogy a viszontkoordinációban a $\sigma_{\text{Sn-Cl}}^*$ orbitálok vesznek részt. Az ón felé történő torzulás hiányából és a kettőhöz igen közeli sajátértékekből arra lehet következtetni, hogy a viszontkoordinációért felelős elektronpárok igen erősen a platinatartalmú fragmens felé polarizáltak. Ez az eredmény, összhangban az NOCV számítások alapján megfigyeltekkel, az SnCl₃⁻ és CN⁻ fragmensek gyenge π -akceptor jellegét támasztja alá.

Az NBO módszer egyik előnye abban rejlik, hogy a perturbációs elmélet segítségével az egyes fragmensek között a viszonylag gyenge donor-akceptor kölcsönhatások is számszerűsíthetők. A 7.8. ábrán a *cisz*- és *transz*-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] komplexekben létrejövő jellemző viszontkoordinációs kölcsönhatások láthatók. Az akceptor NBO-k a $\sigma_{\text{Sn-Cl}}^*$ orbitálok, ahol is a donor NBO-k a platina d_{xz} és d_{xy} természetes atomorbitáljaiból indulnak ki, rendre 1,1 és 1,2 kcal/mol kölcsönhatási energiával. A tisztán *d* pályákról kiinduló kölcsönhatáson kívül létezik egy valamivel erősebb, 3,4 kcal/mol energiájú kölcsönhatás is a $\sigma_{\text{Pt-H}}$ és a $\sigma_{\text{Sn-Cl}}^*$ orbitálok között.

A transz-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] komplexnél szintén létezik egy 1,9 kcal/mol energiával jellemezhető $n_{\rm Pt} \rightarrow \sigma_{\rm Sn-Cl}^*$ elektronátmenet, melynek fő komponense a platina részéről a d_{xz} pálya (7.8. ábra, balra lent). A domináns kölcsönhatás azonban a $\sigma_{\rm Pt-H} \rightarrow \sigma_{\rm Sn-Cl}^*$ átmenet, 9,4 kcal/mol stabilizációs energiával.



7.8. ábra. Az NBO-k közötti legfontosabb viszontkoordinációt leíró donor-akceptor kölcsönhatások a *cisz*-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (*cis*-2, fent) és *transz*-[PtH(PH₃)₂(SnCl₃)] (*transz*-2, lent) komplexekben.

A CN⁻ és SnCl₃⁻ ligandumokról kiinduló leglényegesebb donor kölcsönhatások a ligandum magános párja és a platinatartalmú fragmens σ^*_{PtH} orbitálja között találhatók meg. A $n_{\rm C} \rightarrow \sigma^*_{PtH}$, illetve $n_{\rm Sn} \rightarrow \sigma^*_{PtH}$ donor-akceptor stabilizációs energiák összevetésével így NBO alapon is össze lehet hasonlítani a ligandumok *transz*-hatását. A kölcsönhatásokhoz rendelhető ΔE a *transz*-1 komplexnél 301,6, a *transz*-2-nél 202,9 kcal/mol. Ez a geometriai paraméterekkel és az NOCV eredményekkel összhangban azt igazolja, hogy a CN⁻ ligandum *transz*-hatása erősebb a SnCl₃⁻ liganduménál.

A transz triklorosztannáto komplexeken belül a foszfinok transz-hatását szintén sorrendbe lehet állítani a $n_{\rm Sn} \rightarrow \sigma^*_{\rm PtH}$ donor-akceptor kölcsönhatások ismeretében. Ha az $n_{\rm Sn} \rightarrow \sigma^*_{\rm PtH}$

 $\sigma_{\rm PtH}^*$ kölcsönhatásokhoz tartozó ΔE -ket összehasonlítjuk, azt figyelhetjük meg, hogy az 538,1 kcal/mol a bázikus PMe₃ foszfin jelenlétében, és 586,6 kcal/mol-ig nő az erősen elektronszívó PF₃ ligandumnál. A trimetilfoszfinhoz képest kevésbé bázikus, ugyanakkor lényegesen nagyobb térkitöltésű trifenilfoszfin esetében viszont 120,2 kcal/mol-ig csökken a kölcsönhatási energia.

A transz-hatás NBO módszeren való értelmezése Weinhold és Landis nevéhez fűződik.^[358] Itt a 3-centrumos/4-elektronos kölcsönhatások (ω -kötések) egyfajta delokalizációt eredményeznek az egymáshoz képest transz-helyzetű ligandumok között, melynek kötésmegnyúlás a következménye. A ciano és triklorosztannát ligandumok esetében azonban azt találtuk, hogy a H:⁻ M⁺-L határszerkezetnek túl kicsi a valószínűsége a H-M: L határszerkezethez képest.

Régóta ismert spektroszkópiai megfigyelések alapján, hogy az ón-fém kötésnek jelentős s-karaktere van. Ezt támasztja alá a transz-[PtCl(SnCl₃)(PPh₃)₂] komplexekben mért nagy ¹J(Pt–Sn) csatolási állandó^[359], vagy az izomereltolódás határozott növekedése a síknégyzetes [PtCl(SnCl₃)(difoszfin)] komplexek Mössbauer spektrumában.^[360] Az NBO számítások segítségével meghatározható a Pt-Sn kötés karaktere a kölcsönhatásért felelős ón magános párt (egycentrumos NBO) alkotó s/p/d természetes atomi orbitálok százalékos összetétele alapján. A transz-4 komplex esetében az s-karakter értékére 90%-ot kaptunk, mely érték összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal.

Az eredményeket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a transz-hatás a ciano ligandum esetében erősebb a triklorosztannáto ligandumhoz viszonyítva. A számítások során vizsgált különféle ligandumokra az alábbi sorrendet lehet felállítani: $H^- > CN^- > SnCl_3^- > PMe_3 > PPh_3 > PH_3 > PH_3 > PH_3$

A $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ és $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ QTAIM paraméterek arra engednek következtetni, hogy a Pt-Sn kötés 'closed-shell' donor-akceptor jellegű és nem klasszikus (azaz 'shared-shell') kovalens kötés. A triklorosztannáto ligandum erős σ -donor és gyenge π -akceptor jellegű. Az SnCl₃⁻ fragmens akceptor pályái a $\sigma_{\text{Sn-Cl}}^*$ orbitálok, az ón 5*d* orbitáljainak semmi szerepük nincs a viszontkoordinációban. A viszontkoordináció erőssége növelhető a bázikusabb foszfin ligandumok (jelen esetben trimetilfoszfin) alkalmazásával. A ciano ligandum szintén erős σ -donor, viszont a triklorosztannátnál erősebb π -akceptor a $\pi_{C\equiv N}^*$ orbitálok jobb akceptor karaktere miatt.

dc_1579_18

8. Palládiumkatalizált karbonilezési reakciók

A palládiumkatalizált keresztkapcsolási reakciók akár különböző hibridállapotú szénatomok, vagy szén- és heteroatomok közti kötések kialakítására is alkalmasak. A reakciók a bennük rejlő hatalmas szintetikus kémiai potenciál miatt hihetetlen népszerűségre tettek szert az elmúlt néhány évtizedben.^[361–366] A szén-szén kötés kialakítása mindig is a szerves kémia alapvető kérdései közé tartozott, az átmenetifémek segítségével végbemenő homogénkatalitikus reakciók terén elért fejlődés paradigmaváltást jelentett. Az áttörést a Mizoroki által elsőként leírt^[367] és Richard F. Heck és munkatársai által továbbfejlesztett^[368–371] kapcsolási reakció hozta el. Általános értelmezés szerint a Heck-reakció alkenil- vagy alkil-halogenidek (vagy triflátok) olefinekhez palládium-katalizátor jelenlétében történő kapcsolása, melynek eredményeképpen formálisan az alkén egyik hidrogénatomjának szubsztitúciójával létrejövő helyettesített alkénhez jutunk. A Stille-reakcióban az elektrofil ágens szerves ónvegyületekkel reagál, többnyire diaril vegyületeket eredményezve.^[372] Hasonló termékekhez vezet a gyakorta csak Suzuki-reakcióként emlegetett Suzuki-Miyaura reakció,^[373,374] melynél a szerves halogenid boronsav-származékkal reagál szintén Pd(0) katalizátor jelenlétében. Alkinek funkcionalizálására alkalmas a Sonogashira reakció,^[375] mely többnyire úgyszintén Pd katalizátort használ, azonban itt szükség van réztartalmú (általában réz(I)-jodid) kokatalizátorra is. Cinkorganikus vegyület és aril, alkenil, allil, alkinil, vagy propargil halogenid, vagy triflát reakciójával változatos kapcsolt termékek állíthatók elő Negishi-reakcióban.^[376] Palládiumkomplexek mellett ennél a reakciónál időnként a nikkel-katalizátorok is hatásosnak bizonyulnak.

A kapcsolási reakciók külön kategóriáját képviselik mindazok, melyek szénmonoxid beépüléssel járnak. Az 8.1. ábra néhány olyan figyelemreméltó példát vonultat fel, melyek kellően szelektívek, emellett szintetikus szempontból jelentősek. A karbonilatív Suzuki reakció diaromás ketonok előállítására alkalmas, változatos szerkezetű aril-halogenidekből (vagy triflátokból) és boronsavakból kiindulva (a).^[377] Beller és munkatársai jódaromás vegyületekből és sztirol származékokból aromás enonokat szintetizáltak (b).^[378] Mori és munkatársai α, β -alkinil ketonokat állítottak elő fenilacetilén és jódaromások reakciójában réz(I)-jodid, szénmonoxid és ammónia jelenlétében (c).^[379] Szintén a Beller-féle kutatócsoport nevéhez fűződik a karbonilatív Negishi-reakció egy szelektív alkalmazása, melynek segítségével 1,2diaril-etanonokat preparáltak helyettesített jódaromásokból és benzil-kloridokból kiindulva (d).^[380]

A fenti példákon túl, ahol szén-karbonil szén-szén kapcsolás történik, említésre érdemesek azon reakciók, ahol szén-karbonil szén-heteroatom kötések kerülnek kialakításra. Erre a kategóriára egy jellemző példa az alkoxikarbonilezés, mely alkoholokból kiindulva észterek szintézisére nyújt lehetőséget. A 8.1 ábrán (e) egy olyan példát láthatunk, melynél katalizátorként magnetit hordozóra felvitt palládium nanorészecskék szolgáltak katalizátorként.^[381]

A fenti példák jól illusztrálják a karbonilatív kapcsolási reakciókban rejlő hatalmas szintetikus lehetőségeket. Kutatócsoportunkban azonban elsősorban a jódaromások, vagy jódalkének N-nukleofilekkel, időnként O-nukleofilekkel, CO jelenlétében történő reakciói kerültek alkalmazásra, igen változatos formában.^[382–390] Előbbit többnyire aminokarbonilezés, utóbbit alkoxikarbonilezés néven emlegetik a szakirodalomban. A 80-as évek óta, elsősorban Yamamoto és munkatársai által ismeretes, hogy aminok, mint N-nukleofilok esetében két



8.1. ábra. Néhány példa palládium-katalizált karbonilatív kapcsolási reakciókra: karbonilatív Suzuki^[377] (a), Heck^[378] (b), Sonogashira^[379] (c) és Negishi^[380] (d) reakciók, valamint jódaromások alkoxikarbonilezése^[381] (e).

molekula szénmonoxid is be tud épülni, így a reakció vegyesen eredményez karboxamid és 2-ketokarboxamid termékeket.^[391,392]

Mind az elméleti, mind a kísérleti munkák célja részben arra irányult, hogy összefüggést keressen a jódaromáson található para-szubsztituens és a katalitikus rendszer reaktivitása között. A disszertáció írásának időpontjában a reaktivitást és a mechanizmust az oxidatív addíciós elemi lépés esetében már tisztáztuk, de jelenleg is folyamatban van a teljes katalitikus ciklus felderítése.

8.1. 4-Szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése

Az általánosan elfogadott mechanizmus szerint a jódaromások aktiválásához palládium(0) komplex szükséges.^[382,393,394]

A katalitikusan aktív komplex kialakulhat tetrakisz(trifenilfoszfin)palládium(0) komplexből két trifenilfoszfin disszociációjával, ^[395,396] Pd₂dba₃ komplexből, ^[397–399] de létrejöhet Pd(II)-acetátból is, ebben az esetben redukáló ágensként a feleslegben levő és foszfin-oxiddá alakuló PPh₃ szolgál. ^[400–402]

A vártnak megfelelően, a 4-szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése során (8.2. ábra) a megfelelő amidok és 2-ketoamidok elegye keletkezett a legtöbb esetben. N-Nukleofilként terc-butilamint alkalmazva a katalizátor aktivitása viszonylag szűk sávon belül maradt (2,7 \leq TOF \leq 4,9), kivéve a 4-OH-jódbenzolt, ahol 4 óra alatt teljes konverziót értünk el. Számos 4-szubsztituált karboxamid és ketokarboxamid (pl. a 4-hidroxi és 4-amino származékok) analitikailag tiszta formában is kinyerhető volt hagyományos oszlopkromatográfia segítségével.



8.2. ábra. 4-Szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése terc-butilaminnal és n-butilaminnal.

Az aktivitáshoz képest erőteljesebb szubsztituens-függést találtunk a kemoszelektivitást illetően. Általánosságban kijelenthető, hogy az alkil-, aril-csoportokat, vagy halogenideket para-helyzetben tartalmazó jódbenzolok a ketoamidok keletkezéséhez vezetnek nagyobb arányban. Az elektronszívó csoportok jelenléte 4-helyzetben viszont a karboxamidok irányába tolja el a termékarányt. A nitro szubsztituens esetében a kemoszelektivitás már 100% volt. Megemlítendő még, hogy a hosszabb reakcióidő elősegítheti a NO₂ csoport redukcióját, amit a 4-amino-származékok termékelegyben történő felbukkanása (5% arányban) igazolt.

Ha a reakciót autoklávban, 40 bar CO nyomás alkalmazásával végezzük el, akkor minden esetben a ketokarboxamidok keletkezése kedvezményezett. A 4-nitro-jódbenzol ebben az esetben is hajlamos redukcióra, azonban itt már a 4-amino-ketokarboxamid bizonyult főterméknek. A negatív Hammett-konstanssal jellemzett 4-szubsztituensek a jódbenzolhoz viszonyítva ebben az esetben is csökkentik a reaktivitást; a 4 óra reakcióidő alatt elért maximális konverzió *terc*-butilaminnal 56% volt (a 4-izopropil-jódbenzol esetében). Noha lineáris korrelációt nem sikerült felállítani, általános szabályként annyit lehet megállapítani, hogy a ketokarboxamidokra vonatkozó regioszelektivitás a Hammett-konstans abszolút értékével csökken.

Amennyiben N-nukleofilként *terc*-butil-amin helyett *n*-butil-amint használunk, úgy atmoszférikus nyomáson minden esetben növekedett a reakciósebesség, az elektronküldő 4szubsztituensek esetében jelentős mértékben. A kemoszelektivitás is nőtt mindhárom esetben, az elektronszívó 4-CH₃ szubsztituensnél továbbra is az amid, míg a 4-trifluormetiljódbenzolból kiindulva a ketoamid volt a főtermék. Ha a nyomást 40 bar-ra emeltük, akkor viszont jódbenzolnál és -4-metil-jódbenzolnál csökkent a kemoszelektivitás, ugyanakkor 4-trifluormetil-jódbenzolnál a *terc*-butilaminhoz képest abszolút értékben ugyanakkora kemoszelektivitást mértünk, ám ellentétes előjellel, azaz itt a karboxamid volt a kedvezményezett termék.

Szubsztituens	σ_p	Amin	Konv. [%]	TOF [%]	Amid: keto	amid arány [%]
Н	0	$t \operatorname{BuNH}_2$	35	$_{3,5}$	22	78
Н	0	$n \mathrm{BuNH}_2$	> 98	>98	19	81
NH_2	$-0,\!66$	$t \operatorname{BuNH}_2$	27	2,7	60	40
OH	$-0,\!37$	$t \operatorname{BuNH}_2$	>98	>98	80	20
t Bu	-0,20	$t \operatorname{BuNH}_2$	35	$_{3,5}$	27	73
CH_3	$-0,\!17$	$t \operatorname{BuNH}_2$	46	$4,\!6$	30	73
CH_3	$-0,\!17$	$n\mathrm{BuNH}_2$	>98	>98	19	81
$i \Pr$	$-0,\!15$	$t \operatorname{BuNH}_2$	39	$3,\!9$	26	74
Ph	-0,01	$t \operatorname{BuNH}_2$	43	$4,\!3$	36	64
F	$0,\!06$	$t \operatorname{BuNH}_2$	40	$4,\!0$	20	80
Cl	$0,\!23$	$t \operatorname{BuNH}_2$	42	4,2	25	75
Br	$0,\!23$	$t \mathrm{BuNH}_2$	47	4,7	24	76
COOCH_3	$0,\!45$	$t \operatorname{BuNH}_2$	39	$3,\!9$	51	49
$C(O)CH_3$	$0,\!50$	$t \mathrm{BuNH}_2$	45	4,5	53	47
CF_3	$0,\!54$	$t \operatorname{BuNH}_2$	46	$4,\!6$	51	49
CF_3	$0,\!54$	$n\mathrm{BuNH}_2$	>98	>98	91	9
CN	$0,\!66$	$t \mathrm{BuNH}_2$	46	$4,\!6$	60	40
NO_2	0,78	$t\mathrm{BuNH}_2$	49	$4,\!9$	100	0

8.1. táblázat. 4-Szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése atmoszférikus CO nyomáson, $Pd(OAc)_2/2 PPh_3$ 'in situ' katalizátor, valamint $tBuNH_2$ vagy $nBuNH_2$, mint N-nukleofil jelenlétében.

8.2. Az elméleti módszer kiválasztása

Míg a kisebb térkitöltésű ligandumok esetében a homogénkatalitikus reakciók energiaprofilja viszonylag csekély függést mutat az alkalmazott DFT funkcionáloktól (néha még a bázis-készletektől is), addig a sztérikusan gátolt ligandumoknál komoly problémaként jelentkezik a gyenge kölcsönhatások többé-kevésbé problémás kezelése. Norrby és munkatársai^[403] több funkcionál esetében is megvizsgálták a $Pd(PPh_3)_4 \rightarrow Pd(PPh_3)_3 + PPh_3$ reakció szabad-entalpiáját és arra a következtetésre jutottak, hogy a szterikus gátlás miatt a diszperziós energia nem megfelelő kezelése jelentős hibát eredményezhet.

Első körben mi is a $Pd(PPh_3)_4$ komplex trifenilfoszfin disszociációját választottuk viszonyítási pontnak, ugyanis erről a reakcióról, noha pontos ΔG vagy egyensúlyi állandó nem áll rendelkezésre, ³¹P NMR spektroszkópiai adatok segítségével elég pontosan megbecsülhető a disszociáció szabadentalpiája. Toluolban feloldva ugyanis a komplexet $Pd(PPh_3)_3$ és PPh_3 keletkezik csaknem 100%-ban, azonban nagy foszfin felesleggel az egyensúly visszatolható a koordinatíve telített komplex irányába.^[406] A disszociáció szabadentalpiáját az NMR adatok alapján így -1 kcal/mol-ra becsültük.

A második hasonló referencia reakciónk a Ni(PPh₂Me)₄ \rightleftharpoons Ni(PPh₂Me)₃ + PPh₂Me reakció volt, melyre Tolman is munkatársai ³¹P NMR mérések alapján +1,8 kcal/mol disszociációs szabadentalpiát állapítottak meg. A számítások során az oldószerhatást a Truhlar-féle SMD módszerrel vettük figyelembe a Ni-komplexeknél benzol, míg a Pd-komplexeknél toluol oldószerrel.^[70] A szolvatációs hatások jelentősége a Pd-foszfin rendszerek disszociációja

Szubsztituens	σ_p	Amin	Konv. [%]	TOF [%]	Amid: ketoar	nid arány [%]
Н	0	$t\mathrm{BuNH}_2$	53	$5,\!3$	7	93
Н	0	$n\mathrm{BuNH}_2$	67	6,7	19	81
NH_2	$-0,\!66$	$t \mathrm{BuNH}_2$	0	0	-	-
OH	-0,37	$t \operatorname{BuNH}_2$	27	2,7	20	80
$t\mathrm{Bu}$	-0,20	$t \mathrm{BuNH}_2$	39	$3,\!9$	9	91
CH_3	-0,17	$t \operatorname{BuNH}_2$	50	5,0	7	93
CH_3	-0,17	$n\mathrm{BuNH}_2$	72	7,2	10	90
$i \Pr$	$-0,\!15$	$t\mathrm{BuNH}_2$	56	5,6	13	87
Ph	-0,01	$t \mathrm{BuNH}_2$	81	8,1	8	92
F	$0,\!06$	$t Bu NH_2$	62	6,2	7	93
Cl	$0,\!23$	$t \mathrm{BuNH}_2$	90	$_{9,0}$	9	91
Br	$0,\!23$	$t Bu NH_2$	83	8,3	8	92
COOCH_3	$0,\!45$	$t \mathrm{BuNH}_2$	>98	>9,8	15	85
$C(O)CH_3$	$0,\!50$	$t\mathrm{BuNH}_2$	>98	>9,8	15	85
CF_3	$0,\!54$	$t \operatorname{BuNH}_2$	> 98	>9,8	15	85
CF_3	$0,\!54$	$n\mathrm{BuNH}_2$	88	8,8	85	15
CN	$0,\!66$	$t \operatorname{BuNH}_2$	>98	>9,8	20	80
NO_2	0,78	$t \mathrm{BuNH}_2$	>98	>9,8	$35; 5^a$	60^a

8.2. táblázat. 4-Szubsztituált jódbenzolok aminokarbonilezése 40 bar CO nyomáson, $Pd(OAc)_2/2$ PPh₃ 'in situ' katalizátor, valamint $tBuNH_2$ vagy $nBuNH_2$, mint N-nukleofil jelenlétében.

 $^a\overline{\mathrm{A}}$ 4-nitro csoport redukciója miat
t5%4-amino-karboxamid és60%4-amino-ketokarboxamid kelet
kezik.

esetében régóta ismeretes. $^{[408]}$ A fémeken def2-TZVP, míg a többi atomon def2-SVP bázist alkalmaztunk. $^{[353]}$

A módszerek keresése során első körben kizártuk a hibrid DFT funkcionálokat azok lényegesen nagyobb számításigénye miatt, ami a későbbi mechanizmus számítások során elfogadhatatlanul nagy futásidőket jelentett volna. A "tiszta" GGA funkcionálok diszperzió-korrigált változatait teszteltük elsőként, azonban meglepetésünkre ezek a kísérleti adatoktól eltérően a 18-elektronos komplexek stabilitását jelezték előre, a trifenilfoszfin disszociációja jelentősen endergonikus volt. A palládium tartalmú rendszerre a PBEPBE-D3 funkcionál esetében volt a legkisebb disszociációs szabadentalpia (8,3 kcal/mol), azonban még ez is jelentős mértékben eltér az irodalmi értéktől. A Ni(0) komplexek disszociációjánál a B97-D3 funkcionál eredményezte a legkisebb hibát (12,0) a diszperziókorrigált módszerek közül. Ebben az esetben is a reakciószabadentalpia lényegesen nagyobb volt az elvárhatónál. Feltételezésünk szerint a hiba oka abban keresendő, hogy amíg az egy-egy aromás gyűrű között létrejövő gyenge kölcsönhatást az empirikus diszperziókorrekciós módszerek pontosan képesek kezelni, addíg a kumulálódó eseteknél túlhangsúlyozzák az aromás $\pi - \pi$ kölcsönhatások erősségét. Hasonló jelenséget figyeltünk meg mélyített kavitandok karok közötti intramolekuláris kölcsönhatása

A diszperziókorrekció nélküli GGA funkcionálok szintén jelentős hibát eredményeznek, azonban ellentétes előjellel, ami visszavezethető a DFT módszerek gyenge kölcsönhatások számításának pontossága terén mutatott fogyatékosságára. Meglepetésnek számított viszont a TPSS^[410] meta-GGA funkcionál igen gyenge szereplése. Szintén meglepő, összességében

	$Ni(PPh_2Me)_4$	$\longrightarrow Ni(PPh_2Me)_3$	$Pd(PPh_3)_4$ -	$\rightarrow \mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_3$
Módszer	ΔG	r(Ni–P)	ΔG	r(Pd–P)
	$[\rm kcal/mol]$	[Å]	[kcal/mol]	[Å]
TPSS	-13,5	2,231	-30,4	2,472
PBEPBE	-9,7	2,232	-24,6	2,476
PBEPBE-D3	15,7	2,204	8,3	$2,\!413$
BP86	-18,0	2,235	-33,7	$2,\!485$
BP86-D3	24,3	$2,\!188$	$25,\!3$	2,382
B97-D3	12,0	$2,\!216$	14,9	$2,\!421$
B3LYP-D3//B97-D3	10,2	2,216	8,03	2,421
PBE0//B97-D3	-9,8	2,216	-27,6	2,421
PBE0-D3//B97-D3	10,7	2,216	$5,\!3$	2,421
$\omega \mathrm{B97X}//\mathrm{B97} ext{-}\mathrm{D3}$	-1,5	2,216	-10,8	2,421
$\omega \mathrm{B97X} ext{-}\mathrm{D3}//\mathrm{B97} ext{-}\mathrm{D3}$	$7,\!5$	2,216	$4,\!6$	2,421
M11//B97-D3	$4,\!9$	2,216	$1,\!25$	$2,\!421$
MN12SX//B97-D3	3,5	2,216	-5,8	2,421
M06//B97-D3	2,1	2,216	-0,9	2,421
exp.	$1,8^{[404]}$	$2,199^{[405]}$	\simeq -1,0 ^[406]	$2,443^{[407]}$

8.3. táblázat. Fém-foszfor kötéstávolság a koordinatíve telített komplexekben (Å), valamint a $Ni(PPh_2Me)_4$ és $Pd(PPh_3)_4$ komplexek foszfin disszociációs szabadentalpiája (kcal/mol) különféle DFT szinteken számolva

véve, hogy sztérikusan zsúfolt $Pd(PPh_3)_4$ fémkomplexnél a diszperziós energia igen jelentős, 32,9 a PBEPBE és 59,0 kcal/mol a BP86 funkcionálnál. Ugyanez természetesen kisebb (25,4, illetve 42,3 kcal/mol) a kevésbé zsúfolt Ni $(PPh_2Me)_4$ komplexnél.

Geometriai paraméterként a fém-foszfor kötéstávolságokat vettük figyelembe, mivel mindkét referencia komplexnél rendelkezésre állnak röntgendiffrakciós mérésekből származó kötéstávolságok. Ahogy erre számítani lehetett, a "tiszta" GGA módszerek túlbecsülték a Pd-P távolságot, míg a diszperziókorrigált funkcionáloknál túl rövid kötéseket kaptunk. A kísérleti értékhez a B97-D3 funkcionál adta a legjobb egyezést. A B97-D3 geometria ugyanakkor jó egyezést adott a *transz*-PdI(PPh₃)₂(Ph) komplex röntgenkrisztallográfiával kapott kötéstávolságaival is.^[411] A Pd-P kötés esetén például mindössze 0,001 Å volt az eltérés.

Következő lépésként megvizsgáltuk, hogyan változik a reakciószabadentalpia, ha a B97-D3 geometrián néhány hibrid és hibrid meta GGA funkcionállal számítjuk az energiakomponenst. Az M06^[76] funkcionál igen jó egyezést adott mindkét tesztreakcióra. Meglepő módon ennél gyengébb eredményt kaptunk a későbbi Minnesota funkcionálokra (MN11^[412] és MN12SX^[413]). Az ismert hibrid funkcionálok esetében hasonló jelenséggel találkoztunk, mint a GGA funkcionáloknál, vagyis az irodalmi disszociációs szabadentalpia értékekhez képest a korrekció nélküli PBE0^[72] funkcionál alul, a PBE0-D3 és a B3LYP-D3 funkcionálok pedig túlbecsülik az intramolekuláris $\pi - \pi$ kölcsönhatások erősségét.

A Pd-komplexeket érintő számításokhoz kiválasztott M06//B97-D3(SMD) modellt még egy rendelkezésre álló irodalmi kísérleti érték reprodukálásval teszteltük. Fauvarque és munkatársai a jódbenzol és a Pd(PPh₃) komplex reakciójának kinetikáját vizsgálták,^[414] és azt találták, hogy THF-ben 300K-en az aktiválási szabadentalpia értéke 17,7 kcal/mol. Ez elfo-

gadható egyezést jelent a mi DMF-ben kapott ΔG^{\ddagger} értékünkkel (19,8 kcal/mol).

8.3. CO és trifenilfoszfin ligandumok cserereakciói Pd(0) komplexek koordinációs övezetében

A Pd-trifenilfoszfin rendszer által katalizált "hagyományos" keresztkapcsolási reakcióknál viszonylag kevés komplex jöhet szóba aktív katalizátorként. A 16 elektronos $Pd(PPh_3)_3$ az erős sztérikus gátlás miatt már nem képes a jódaromás, vagy jódalkén szubsztrátum aktiválására, legtöbben a $Pd(PPh_3)_2$,^[415] néhányan a $Pd(PPh_3)$ komplexet^[416] javasolják katalitikusan aktív komplexként. Noha a katalizátort gyakran kényelmesebb palládium(II)-acetátból 'in situ' előállítani foszfin felesleg jelenlétében (miközben foszfin-oxid keletkezik),^[402] katalizátor prekurzorként a $Pd(PPh_3)_4$ ^[376] vagy $Pd_2(dba)_3$ ^[399] Pd(0) komplexek is szóba jöhetnek. A karbonilatív körülmények között előforduló komplexek vizsgálatához viszont a könnyebb áttekinthetőség és a korábbi kísérleti adatokkal való jobb összevethetőség miatt a $Pd(PPh_3)_4$ komplexet (1) választottuk referenciapontnak.



8.3. ábra. CO és PPh₃ ligandumok cseréjének és disszociációjának szabadentalpiája (kcal/mol) Pd(0) komplexekben, M06//B97-D3 szinten számolva az SMD szolvatációs módszer alkalmazásával. A zárójeles szabadentalpia értékek toluol oldószerre vonatkoznak.

A koordinatíve telített (18 elektronos) komplexeket összehasonlítva azt tapasztalhatjuk, hogy a trifenilfoszfin karbonil ligandumra történő cseréje exergonikus mind a $Pd(PPh_3)_3(CO)$ (2), mind a $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$ (3), mind a $Pd(PPh_3)(CO)_3$ (4) komplexekhez vezető lépésekben, toluolban és DMF-ben egyaránt. A logikailag utolsó, $Pd(CO)_4$ komplexet (5) eredményező ligandumcsere viszont már endergonikus, azonban a reakció szabadentalpia meglepően alacsony, mindössze 1,3 kcal/mol DMF-ben. A telített 5 komplexből a CO vesztés viszont exergonikus, ami magyarázatot ad arra, hogy a $Pd(CO)_4$ (és a $Pt(CO)_4$) a $Ni(CO)_4$ komplexszel szemben miért nem stabilis.



8.4. ábra. Három-, kettő- és egyligandumos Pd(0) komplexek szerkezete trifenilfoszfin és karbonil ligandumokkal. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva, az NPA töltéseket szürkével jelöltem.

A koordinatíve telítetlen 16 elektronos komplexek kialakulása a megfelelő telített komplexekből történik az egyik ligandum disszociációjával. A $Pd(PPh_3)_3$ (6) komplex keletkezése kísérletileg is igazolt. ³¹P NMR spektroszkópia segítségével, toluol oldatban $Pd(PPh_3)_3$ és szabad PPh₃ jelenlétét mutatták ki, ugyanakkor a trifenilfoszfint nagy feleslegben alkalmazva az egyensúly visszatolható a 1 komplex irányába.^[406] A kísérleti tapasztalattal teljesen egyezően a disszociáció szabadentalpiájára -0.9 kcal/mol értéket számoltunk, toluolban. DMF-ben, ugyanakkor, a folyamat endoterm, a hozzá köthető szabadentalpia 3.9 kcal/mol.

A 16 elektronos komplexek termodinamikai stabilitása meglepően közel van egymáshoz. A $Pd(PPh_3)_2(CO)$ difoszfin-monokarbonil komplex (7) keletkezése exoterm, oldószertől függetlenül. A következő trifenilfoszfin karbonil ligandumra történő cseréje, így a $Pd(PPh_3)(CO)_2$ komplex (8) képződése szintén kedvezményezett a szabadentalpia profil alapján. Még a palládium trikarbonil komplexhez (9) vezető ligandumcseréhez is meglepően kicsi (1 kcal/mol) reakciószabadentelpia rendelhető hozzá toluolban, ugyanakkor DMF-ben a folyamat teljesen egyensúlyi.

Fauvarque és Pflüger elektrokémiai és kinetikai vizsgálatai egyértelművé tették, hogy oldatfázisban a koordinatíve erősen telítetlen, 14 elektronos bisz-trifenilfoszfin palládium(0) komplexszel (10) is számolni kell, sőt, elsősorban ezt a komplexet tekintették aktív katalizátornak a jódbenzol oxidatív addíciójában.^[414] Számításaink alapján a disszociációs szabadentalpiát illetően itt is némi különbség mutatható ki az oldószerhatás miatt; toluolban a trifenilfoszfin disszociációjához rendelhető ΔG mindössze +0,2 kcal/mol, míg ugyanez DMF oldószerre számolva +4,2 kcal/mol. A **10** komplex viszonylagos stabilitását Norrby és munkatársai a 3 centrumos 4 elektronos kötés általi stabilizációval magyarázzák.^[403]

Az egyik trifenilfoszfin ligandum karbonilra történő cseréje energetikailag kedvezményezett folyamat (-5,0 kcal/mol DMF-ben), itt az oldószerhatás nem játszik jelentős szerepet. Ha az így keletkező **11** komplexből a második trifenilfoszfint is karbonil ligandumra cseréljük, úgy a képződő dikarbonil komplex (**12**) majdnem azonos szabadentalpia nívón helyezkedik el, mint a **10** komplex. Hogy a meglepően nagy relatív stabilitású tri- és dikarbonil komplexeket mégsem lehet hagyományos spektroszkópiai módszerekkel kimutatni, az valószínűleg a palládium karbonilok klaszterképződésre való hajlamának köszönhető.

A ligandum disszociációs sor utolsó lépései már energetikailag kedvezőtlen folyamatok, +20 kcal/mol feletti reakció szabadentelpiával. A szakirodalom alapján azonban nem zárható ki a 12 elektronos komplexek jelenléte és katalitikus szerepe sem, ezért ezen komplexeket sem zártuk ki az aktív katalizátorok köréből. Némileg meglepő, hogy a palládium(0)-trifenilfoszfin (13) és a palládium(0)-monokarbonil komplex (14) komplex relatív stabilitása között mindössze 0,4 kcal/mol a különbség DMF-ben, az előbbi javára.



8.5. ábra. A 10 és 11 komplexek NCI burkolófelületei (a-b) és Laplace-térképei (c-d), valamint a 12 komplex Walsh diagramja a C_{2v} szimmetriájú valódi minimummal és a $D_{\infty h}$ szimmetriájú másoderendű nyeregponttal.

A trifenilfoszfin karbonilra történő cseréje mind a Pd-C, mind a Pd-P kötés esetében a kötéstávolság növekedéséhez vezet, ami a karbonil ligandum nagyobb π -akceptor sajátságával függ össze. Több karbonil ligandum a palládium-karbonil szén távolság növekedését hozza maga után, mivel a több karbonil ligandum az elektronok iránti versengést fokozza, így csökkenti az egy ligandumra jutó viszontkoordinációt. A foszfinok növekvő száma viszont nem meglepő módon a karbonil ligandum CO kötésének gyengüléséhez (így ν (CO) csökkenéséhez) vezet az erősödő viszontkoordináció miatt. A számított kötéstávolság a karbonil ligandumokban viszont érdekes módon nem mutatott jelentős különbséget a **8** és a **11** komplexek között.

A 14 elektronos két ligandumos komplexek esetében 180 fokos kötésszöget várnánk el a 3 centrumos 4 elektronos (ω) kötések valószínű kialakulása miatt, azonban a három komplex

közül csak a foszfin-karbonil komplex (11) lineáris. A minimum körüli potenciálenergiafelület azonban rendkívül lapos mindkét homoleptikus komplex esetében. Ha a kötésszöget 180 fokban rögzítjük, az így kapott szerkezetnél mindössze 0.2 kcal/mol-lal stabilisabb a 10 és 0.8 kcal/mol-lal a 12, melyek P-Pd-P, illetve C-Pd-P kötésszögei rendre 159° és 154°. A homoleptikus 14 elektronos 10 komplexben a kötésszög csökkenésért az aromás gyűrűk közötti π - π kölcsönhatások felelősek, melyeket a 8.5. ábra illusztrál. A nemkovalens kölcsönhatásokat (NCI) ábrázoló burkolófelület (a) és a Bader-analízis segítségével előállított Laplace-térkép ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, c) alapján a geometriai torzulásért a két trifenilfoszfin egy-egy fenil csoportja között létrejövő kölcsönhatás a felelős, mely jellemezhető kötésútvonallal és kötéskritikus ponttal is.

A 12 dikarbonil komplexnél a lineáristól eltérő szerkezetnek elektronikai okai vannak (8.5. ábra, e). A lineáris $D_{\infty h}$ szerkezettel ellentétben a C_{2v} komplexnél a palládium két egymásra merőleges d orbitálja részt tud venni a karbonil ligandumok felé irányuló viszontkoordinációban, amennyiben a kötésszög kisebb, mint 180°. Ugyanakkor a lineáris szerkezetnél a d_{xy} és $d_{x^2-y^2}$ orbitálok inertek maradnak, azaz semmilyen orbitál kölcsönhatásban nem vesznek részt. A $D_{\infty h}$ pontcsoport következménye, hogy a lineáris dikarbonil komplex másodrendű nyeregpont, mivel két degenerált imaginárius frekvenciájának kell lennie (51i cm⁻¹).

8.4. Az oxidatív addíció mechanizmusa szénmonoxid jelenlétében

A jódbenzol oxidatív addíciójának reakció és aktiválási szabadentalpiáját a három-, két- és egyligandumos palládium komplexek jelenlétében a 8.4. táblázat foglalja össze. Mindegyik esetben a reakció koncertikus mechanizmussal megy végbe, a megfelelő Pd(II)-jodo-fenil komplexeket eredményezve. Az addíció egy koordinációs lépéssel kezdődik, melynek során exergonikus folyamatban Pd(0)-jódbenzol adduktok keletkeznek, a katalizátor komplextől függően változatos geometriával. Ha a háromligandumos 7, 8, vagy 9 szerkezetből indulunk ki, trigonális bipiramis szerkezetű Pd(II)-benzoil komplexhez jutunk, mely feltehetőleg síknégyzetes Pd(II) komplexszé alakul át a következő lépésben. Sztérikus zsúfoltság miatt a 6 komplextől nem várható katalitikus aktivitás, így annak a jódbenzollal történő reakcióját nem vettük figyelembe.



8.6. ábra. A Pd(PPh₃)(PhI) (a) Pd(PPh₃)₂(PhI) (b) és Pd(PMe₃)₂(PhI) (c) adduktok Laplacetérképe. A kötéstávolságok (Å) fekete, a delokalizációs indexek (δ (Pd,C)) kék, a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűségek (ρ_{BCP} (Pd-C)) piros színnel vannak jelölve.

Az addíció induló lépése a jódbenzol koordinációja a palládium központi atomra. Az így

keletkező PhI adduktok szabadentalpiái 9,0 és 16,1 kcal/mol közötti értékkel haladják meg a kiindulási állapotot, leszámítva az egyligandumos komplexeket, ahol a jódbenzol komplexek keletkezése exergonikus. A jódbenzol ligandumfüggő koordinációja jól megfigyelhető a megfelelő komplexek Laplace-térképe segítségével (8.6. ábra). A koordináció erősségében mutatkozó különbségek jól nyomon követhetők mind a Pd-C távolság, mind a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség, mind a Pd-C delokalizációs index alapján. Alapvető különbség, hogy a Pd-monofoszfin komplexre a η^1 , míg a két trifenilfoszfint tartalmazó adduktra a η^2 -(C,C) koordináció jellemző. Előbbi esetben megfigyelhető a jódbenzol geometriájának torzulása; a gyűrű síkja és a Pd-I kötés által kijelölt szög 166°-ra csökken. Érdemes megemlíteni, hogy ha a trifenilfoszfinokat a bázikusabb trimetilfoszfinokra cseréljük, akkor a koordináció szintén exergonikussá válik, ráadásul a geometriai torzulás még erősebb is (151°) a Pd(PPh₃)(PhI) adduktnál számítotthoz képest.^[417]



8.7. ábra. Az oxidatív addíciót leíró három-, két- és egyligandumos átmeneti állapotok számított szerkezete trifenilfoszfin és karbonil ligandumokkal. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva.

A koncertikus mechanizmust követő reakció egy-egy háromcentrumos átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Ezek szerkezetei a 8.7. ábrán láthatók, a reakció- és aktiválási szabad-

entalpiákat pedig a 8.4. táblázatban foglaltam össze. A háromligandumos (16 elektronos) komplexek mindegyikénél a jódbenzol addíciója endergonikus és a számítások alapján kis reakciósebességgel megy végbe. A 7 komplex esetében a szabadentalpia gát éppen meghaladja a 30 kcal/mol-t, a 9 és 8 komplexeknél a ΔG^{\ddagger} már közelíti, illetve meg is haladja a 40 kcal/mol értéket.

8.4. táblázat. Jódbenzol oxidatív addíciójának szabadentalpiái (ΔG_r) és aktiválási szabadentalpiái (ΔG^{\ddagger}) különféle katalizátorok esetében (kcal/mol) a kiindulási 1 komplexhez és a jódbenzolhoz viszonyítva. Zárójelben vannak megadva a jódbenzolhoz és a megfelelő prekurzorokhoz viszonyított relatív értékek. A ΔG_1 értékek a Pd(PPh₃)₄ (1) komplexhez viszonyított szabadentalpiák, míg ΔG_2 a jódbenzol adduktok (szintén 1-hez viszonyított) relatív szabadentalpiái.

Komplex	ΔG_1	ΔG_2	ΔG^{\ddagger}	ΔG_r
$\overline{\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_2(\mathrm{CO})}$ (7)	0,6	11,2(10,6)	30,8(30,2)	17,0(16,4)
$Pd(PPh_3)(CO)_2$ (8)	$0,\!6$	$9,\! 6 (9,\! 0)$	42,7(42,1)	$17,0\ (16,4)$
$Pd(CO)_3$ (9)	$0,\!6$	$10,7\ (10,1)$	39,5~(38,9)	28,4(27,8)
$Pd(PPh_3)_2$ (10)	8,1	20,3 (12,2)	23,7 (15,6)	2,2 (-5,9)
$Pd(PPh_3)(CO)$ (11)	3,1	$18,9\ (15,8)$	23,2 (20,1)	8,7(5,6)
$Pd(CO)_2$ (12)	7,3	23,4 (16,1)	29,7(22,4)	12,9(5,6)
$Pd(PPh_3)$ (13)	$27,\!8$	22,3 (-5,5)	24,6 (-3,2)	23,2 (-4,6)
Pd(CO) (14)	28,2	15,3 (-12,9)	24,6 (-3,6)	23,9 (-4,3)

A korábbi feltételezésekkel összhangban^[415] mi is azt találtuk, hogy az addíció a kétligandumos palládium(0) komplexekre megy végbe a leggyorsabban. A nem karbonilatív esetekhez képest viszont itt a koordinálódó CO miatt több lehetséges reakcióútvonalat kell megvizsgálni. Viszonylag kisebb reakciósebesség várható a homoleptikus **12** karbonil komplex esetében (29,7 kcal/mol), noha ezen komplex termodinamikai stabilitása még kicsit meg is haladja a homoleptikus 14 elektronos trifenilfoszfin komplexét. Azonban ez a szerkezet könnyen szóba jöhet, mint aktív katalizátor, a foszfin mentes rendszerek esetében, mint például az ionos folyadék hordozóban immobilizált $Pd_2(dba)_3$ komplex.^[397]

Trifenilfoszfin jelenlétében mind a homoleptikus **10**, mind a **11** keletkezésével számolni kell, ezek közül a vegyes ligandumos rendszer stabilisabb termodinamikailag. Így, noha a nettó aktiválási szabadentalpia nagyobb, az effektív (azaz a **1** referenciaponthoz viszonyított) ΔG^{\ddagger} mindössze 0,5 kcal/mol-lal kisebb (23,2 kcal/mol), mint a **10** komplex (23,7 kcal/mol) esetében.

Az egyligandumos komplexek szabadentalpia profiljai a telítettebb komplexekhez képest lényeges különbséget mutatnak. A PhI addukt képződése erősen exergonikus a Pdmonokarbonil (14) komplexből kiindulva (-12.9 kcal/mol) és mérsékelten exergonikus (-5.5 kcal/mol) a trifenilfoszfin komplex (13) esetében. Maga az inzerciós lépés endergonikus ugyan, ám a teljes oxidatív addíciós lépés még így is exergonikus marad. Mivel a 13aTS és 14aTS átmeneti állapotok relatív szabadentalpiája még így is a 12 elektronos 13 és 14 komplexek szabadentalpiái alatt marad, így az addíció sebességét az ezen komplexek keletkezéséhez vezető ligandumdisszociációs lépés sebessége fogja meghatározni.

8.5. Szubsztituenshatás vizsgálata

Ismeretes, hogy a helyettesített jódbenzolok Pd(0) komplexekre történő addíciója során a reakciósebesség nagymértékben változhat a 4-helyzetű szubsztituens függvényében.^[418] Az elektronszívó csoportokkal szubsztituált aromás gyűrű nagyobb reakciósebességét a csökkenő C_{ipso} –I kötéserősséggel szokták magyarázni.^[414,419–421] Ehhez hasonló tendenciát figyeltünk meg mi is katalitikus kísérleteink során (8.1. fejezet). Számításaink célja annak kiderítése volt, hogy pusztán az oxidatív addíciós lépés sebessége és a reakció szabadentalpiája mennyire mutat lineáris korrelációt a *para* Hammett konstanssal. A részlépést a számítások során figyelembe vett szubsztituensekkel a 8.8. séma mutatja be.



8.8. ábra. 4-Szubsztituált jódbenzolok oxidatív addíciója Pd(0) komplexekre.



8.9. ábra. A Hammett *para* konstans valamint a reakciószabadentalpia és az aktiválási szabadentalpia közötti korreláció a **10**, a **11** és a **7** katalizátorok esetében.

Az aktiválási és reakciószabadentalpiák σ_p konstanstól való függését a 8.9. ábra jeleníti

meg három katalizátor, nevezetesen a 10, a 11 és a 7 esetében. Figyelemre méltó, hogy a reakciószabadentalpiákat illetően nem figyelhetünk meg különösebb lineáris korrelációt, azonban általános tendenciaként megállapítható, hogy az elektronszívó szubsztituensek 4-helyzetben a ΔG_r csökkenéséhez vezetnek. Az aktiválási szabadentalpia is csökken minden esetben a σ_p függvényében, azonban az amúgy kevéssé aktív Pd(PPh₃)₂(CO) komplexből kiindulva meglepően erős (r²=0,971) korrelációs összefüggés tapasztalható, ami arra enged következtetni, hogy nagyobb sztérikus zsúfoltság esetében jobban érvényesülhet a helyettesített jódbenzolon változtatott elektronikus hatás.



8.10. ábra. A Hammett para-konstans, valamint a Pd atm
magban számított elektrosztatikus potenciálja közötti korreláció a
 $[\rm Pd(\rm PPh)_2\rm PhI]^\ddagger$ és a $[\rm Pd(\rm PPh)(\rm CO)\rm PhI]^\ddagger$ átmeneti állapotok esetében.

Az atommagban számított elektrosztatikus potenciál több atom esetében is jó lineáris korrelációt mutatott a Hammett *para* konstansokkal. A legjobb linearitás a monofoszfinmonokarbonil komplexre adódott (0,953), míg a legrosszabb (0,851) a bisz-monofoszfin tartalmú rendszerekre. A vártnak megfelelően a negatívabb értékeket az elektrondonor szubsztituensekre kaptuk a Pd környezetében megnövelt elektronsűrűséggel össszefüggésben.

Megvizsgáltuk a kétligandumos katalizátorok parciális töltéseloszlását az oxidatív addíció reakciókoordinátája mentén. Mivel a trifenilfoszfin PH_3 ligandumra történő cseréje a nettó (tehát a kétligandumos katalizátorhoz viszonyított) oxidatív addíciós lépés aktiválási szabadentalpiáját csak nagyon kis mértékben befolyásolja (kevesebb, mint 0,5 kcal/mol), ezért az IRC számításoknál a $Pd(CO)_2$ (12) komplex mellett az egyszerűsített modellt használtuk a $Pd(PH_3)_2$ (15) és a $Pd(PH_3)(CO)$ (16) katalizátorokkal.

Minden esetben a palládium oxidációs száma nulláról +2-re változik, így a parciális töltésének pozitív írányba várható az elmozdulása. A jodid ligandumnak viszont -1 a formális parciális töltése, így a jód körüli elektronsűrűségnek növekednie kell, amíg a jódbenzolból eljutunk a termék PdI(Ph)L₂ komplexekig. Ezekben a Pd(II) komplexekben a jodo ligandum parciális töltése a bisz-foszfin komplex esetében a legnagyobb (-0.545), ez csökken ha az egyik (-0.493) illetve ha mindkét (-0.439) foszfin ligandumot karbonilra cseréljük. A jód irányába a töltésátvitel könnyebben elképzelhető egy negatívabb parciális töltéssel bíró palládium központi atomtól, melyhez előnyös, ha a kapcsolódó ligandumok erősebb donor és gyengébb akceptor sajátsággal bírnak. Így két PH₃ ligandumot tartalmazó jódbenzol addukt esetében a palládium parciális töltése -0.257, míg a foszfin-karbonil adduktnál -0.011, a dikarbonil analógnál pedig 0,089.

A reakció hőszínezete szintén összefüggést mutat a ligandumok donor sajátságával. Ha a **15** komplex egyik foszfinját karbonilra cseréljük, úgy a jódbenzollal történő reakció exoterm jellege csökken, a **12** komplex esetében pedig már endotermmé változik. Ezek az eredmények



8.11. ábra. Az oxidatív addíció belső reakcióko
ordináta diagramjai és a fém, valamint a ligandumok NPA töltései a
 $\rm Pd(\rm CO)_2$ (lent) , valamint az egyszerűsítet
t $\rm Pd(\rm PH_3)(\rm CO)$ (16, középen) és $\rm Pd(\rm PH_3)_2$ (15, f
ent) katalizátorok jelenlétében.

összhangban vannak Fazaeli és munkatársai megfigyelésével, miszerint Pd-komplexek esetében a foszfin elektrondonor sajátságának növelése az oxidatív addíciós lépés exotermicitását növeli.^[422]

Az IRC számításokban szereplő három átmeneti állapot esetében megvizsgáltam az addícionáló jódbenzol és a Pd(0) komplex közötti donor-akceptor kölcsönhatásokat az ETS-NOCV és az NBO módszerek segítségével (8.12. ábra). Itt a donáció a jódbenzol fragmensről a palládium tartalmú fragmensre történő elektronátmenetet jelenti, míg a viszontkoordináció ennek a fordítottját. Megvizsgálva az elektronátmenetekhez rendelhető kölcsönhatási energiát, minden esetben megállapítható, hogy a **15TS**, **16TS** és a **12TS** átmeneti állapotok esetében a viszontkoordináció a domináns. A különbség körülbelül négyszeres, mind a köl-



8.12. ábra. A NOCV deformációs sűrűség burkolófelületek (0.001 a.u), valamint a domináns NBO donor-akceptor kölcsönhatások.

csönhatási energiakomponensek, mind a töltésátmenettel összefüggésbe hozható sajátértékek szempontjából.

A domináns deformációs sűrűségeket közelebbről megvizsgálva kézenfekvőnek tűnt azok hozzávetőleges felbontása NBO donor-akceptor komponensekre. A ligandumról palládiumra irányuló donor kölcsönhatások mindegyikénél a Pd alacsony betöltöttségű, főleg az 5s természetes atomi orbitálra (NAO) épülő egycentrumos pályája az akceptor, míg a donor orbitálok közül a jód magános párja, a szén-jód σ és az aromás gyűrű egyik π kötése emelendő ki. A domináns viszontkoordinációs kölcsönhatások mindegyike a Pd 4 d_{z^2} NAO-ra épülő magános párja valamint a π és a σ NBO-k között megy végbe.

A jódbenzolok szén-monoxid jelenlétében végbemenő palládiumkatalizált oxidatív addíciójáról tanulságként elmondható, hogy a reakció katalizátoraként számos komplex felelős lehet ezek viszonylag kicsi relatív stabilitásbeli különbsége miatt. A lehetséges aktív katalizátorok száma már leszűkül, de így is megemlítendő, hogy a 14-elektronos bisz-trifenilfoszfin és trifenilfoszfin-monokarbonil komplexeken keresztül végbemenő reakcióútvonalakhoz várhatóan közel azonos aktiválási szabadentalpia rendelhető hozzá. Karbonilezési reakciókra összpontosítva azonban az első útvonal zsákutcának bizonyul, mivel a soron következő karbonil inzerciós lépés csak asszociatív úton, ötös koordinációjú intermedieren keresztül következhet be, ami az entrópianövekedésre alapozott előzetes becsléseink, és a már végrehajtott számításaink szerint sem kedvezményezett. Az aminokarbonilezés mechanizmusának feltérképezése kutatócsoportunkban jelenleg is zajlik.

9. P-donor ligandumok elektronikus és sztérikus hatásai

A foszfinok, foszfitok és egyéb P-donor ligandumok kulcsszerepet töltenek be a különféle átmenetifémek (TM) által katalizált homogénkatalitikus reakciókban.^[423–426] A ligandumok helyes megválasztásával, azok változtatásával az átmenetifém komplexek katalitikus tulajdonságai jelentős mértékben befolyásolhatók. Ilyen jellemző például a fémkomplex katalízis során mutatott aktivitása, melyet alapvetően határoznak meg a fémhez koordinált ligandumok sztérikus és elektronikus tulajdonságai.^[427–431] A ligandumokon keresztül az aktivitáson túl a kemo-, regio-, és enantioszelektivitás növelésére is számos példát találunk.^[432–441] Régóta ismert, hogy a ligandumon található szubsztituenseken keresztül a ligandumokon kívül azok fémekhez való koordinációs sajátságai is változtathatók. A komplexeken belül ezért a fém-foszfor kölcsönhatás karakterizálása kulcsfontosságú a katalitikus hatás megértése és a katalizátortervezés szempontjából, ezért a ligandumok kvantitatív és kvalitatív kategorizálásának igénye már igen korán megjelent.

9.1. Nikkel-trikarbonil-monofoszfin rendszerek vizsgálata

Strohmeier és munkatársai az 1960-as években különféle ligandumtípusok (nitrilek, izonitrilek, szulfoxidok, foszfinok) σ -donor és π -akceptor sajátságait vizsgálták.^[442] A C₅H₅Mn(CO)₂L, C₅H₅V(CO)₃L, Fe(CO)₄L és Ni(CO)₃L komplexek közös vonása, hogy karbonil ligandumokat is tartalmaznak, így a karbonil vegyértékrezgések változásán keresztül a foszfinokat további négy kategóriába sorolták. A vizsgált frekvenciatartomány a négy komplexre rendre 1927-1996, 1946-1982, 2045-2101 és 2060-2110 cm⁻¹ volt.

Jelentős mértékben Strohmeier tanulmányaira alapozva Tolman az 1970-es években a Ni(CO)₃(monofoszfin) komplexekre alapozva új rendszert állított fel. Hetven L=PR¹R²R³ általános képlettel jellemezhető foszfin elektronikus hatását vizsgálta meg az A₁ karbonil vegyértékrezgések összehasonlításával.^[424,443] Úgy találta, hogy a foszforon lévő funkciós csoportok hatásai külön-külön értelmezhetők és azok együttes hatása alakítja ki hatását a CO rezgésre. A hozzájárulások a χ_i (cm⁻¹) jelölést kapták, és a leginkább bázikus ligandum, a (tri-*t*-butilfoszfin), mely a legerősebb σ -donor és a leggyengébb π -akceptor, volt kijelölve a skála egyik végpontjának (9.1. egyenlet).

$$\nu(CO)_{Ni} = 2056.1 + \Sigma \chi_j$$
 (9.1)

Itt érdemes megjegyezni, hogy noha az eredeti közleményben és a szakirodalomban az azt hivatkozó legtöbb cikkben is A₁ ν (CO) rezgésről szoktak beszélni, ilyen szigorúan véve csak a PH₃ és PMe₃ ligandumokat tartalmazó Ni-karbonil komplexekben van, melyek valóban C_{3v} szimmetriával rendelkeznek. Így például a C₃ szimmetriájú Ni(CO)₃(PPh₃) komplex esetén, már csak A rezgésről lehetne beszélni.

A NiL(CO)₃ komplexhez tartozó vegyértékrezgések, vagyis a TEP (Tolman-féle elektronikus paraméter) jól korreláltatható a Strohmeier-féle CpMnL(CO)₂ rendszerrel (9.2. egyenlet).^[430,444]

$$\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = 0.711 \cdot \nu(\text{CO})_{\text{Mn}} + 692 \quad (\text{cm}^{-1}) \qquad \text{R} = 0.970$$
(9.2)

A TEP skála segítségével azonban kelátképző ligandumok, például difoszfinok, már nem értelmezhetők. Crabtree és munkatársai a kétmagvú ligandumok leírására is alkalmas modellvegyületet javasoltak. A $MoL_2(CO)_4$ komplexek (L₂: egy kétfogú vagy két egyfogú foszfin

ligandum) CO vegyértékrezgéseiből egy univerzálisabban alkalmazható elektronikus paramétert vezettek be.^[445] Tizenegy, a TEP skálát lefedő monofoszfinnal szintetizálták a megfelelő molibdén-karbonil komplexeket és megállapították, hogy a kétféle elektronikus paraméter skála között erős lineáris korreláció áll fenn (9.3. egyenlet). Ebből, és a Strohmeier skálából is egyre inkább az a tapasztalati összefüggés kezdett körvonalazódni, hogy az átmenetifém karbonil komplexekben kimutatható elektronikus hatások "kompatibilisek" egymással, vagyis a hatás szinte független az adott karbonil-komplex típusától.

$$\nu(\text{CO})_{\text{Ni}} = 0.593 \cdot \nu(\text{CO})_{\text{Mo}} + 871 \qquad \text{R} = 0.996$$
(9.3)

Egy ezt követő tanulmányban Otto és a Roodt Rh-Vaska és a NiL(CO)₃ komplexek között kezdetben négyzetes összefüggést állítottak fel.^[446] A későbbiekben több, eltérő bázicitású ligandum bevonásával finomították az összefüggést és a teljes ν (CO) tartományt két lineáris szakaszra bontották fel.^[447] A ligandumokat egy bázikusabb és egy kisebb bázicitású csoportba osztva két különböző meredekségű egyenest határoztak meg.

Az elektronikus hatásokat a foszfinokéhoz hasonló módon vizsgálták arzin és sztibin ligandumoknál is.^[447] Az arzén és az antimon foszfortól való eltérését az 9.1. egyenlethez képest egy további tag bevezetésével hidalták át (C_L; L = P, Sb vagy As). (9.4. egyenlet, C_P = 0)

$$\nu(\rm CO)_{Ni} = 2056, 1 + \Sigma \chi_j + C_L \tag{9.4}$$

Az utóbbi három évtizedben egyre több elméleti tanulmány célozta meg a foszfinok és egyéb, főleg P-donor ligandumok karakterizálását. Ezen elméleti munkák alapvetően két csoportba oszthatók. Az első alapvetően csak az izolált ligandumokkal, azok sztérikus és elektronikus hatásával foglalkozik.^[430,448] Az átmenetifém tartalmú fragmens elhanyagolása nem feltétlenül jelent problémát; Suresh és Koga megállapította, hogy a foszfinok magános párja helyén számolt elektrosztatikus potenciál minimuma jól korrelál a TEP skálával.^[36] Említésre méltó még a ligandumhatások kvalitatív analízise (QALE) nevű modell, mely ismert ligandumokból kísérleti úton meghatározott adatokra épül.^[449–455]

Az elméleti eljárások második csoportja már az egész átmenetifém komplexet helyezi górcső alá, így a ligandumok egymás közti kölcsönhatásai is tanulmányozhatók.^[456] A számos, P-donor ligandumok karakterizálására alkalmazott elektronszerkezeti modell közül itt csak az ETS-NOCV eljárást^[65,66,457,458] és a QTAIM módszert^[459] emeljük ki.

Crabtree és munkatársai számos semleges, anionos és kationos ligandum esetén számították ki a karbonil vegyértékrezgést NiL(CO)₃ modell komplexekben.^[460] Azt általuk számításos úton meghatározott elektronikus paraméterek (CEP) jó korrelációt mutattak az eredeti Tolman féle elektronikus paraméterekkel, sőt, néhány anionos ligandumnál még a Hammett *meta* szubsztituens konstanssal is.

Noha a TEP skála a katalízishez köthető foszfinkémiában széles körben elfogadott, nem árt megemlíteni a módszer néhány hiányosságát is. A ligandum koordináció során mutatott tulajdonságait a σ -donor és π -akceptor tulajdonságok együttesen határozzák meg, míg a TEP, és az összes ugyanazon elvre épülő módszer csak a nettó donor erőt veszi figyelembe. Néhány esetben a karbonil vegyértékrezgéseket a téren keresztül kialakuló gyenge kölcsönhatások is befolyásolják, mint ahogy ezt Sierra és munkatársai leírták mangán-félszendvics komplexek esetében.^[461] Lineáris arany-karbonil komplexeknél a nikkel karbonil komplexekhez képest alapvetően eltérő viselkedést tapasztaltak, itt ugyanis a ligandum donor erőssége helyett az aranyról a ligandum
ra történő viszontkoordináció befolyásolta a karbonil rezgéseket.
 $^{[462]}$

Az elektronikus paraméterek mellett Tolman a sztérikus hatás kategorizálása terén is úttörőnek bizonyult. Az általa megtervezett rendszer mechanikus CPK modellen alapult; a megépített szerkezetekre illesztett kúpszög adta meg az adott ligandum sztérikus paramétereit. Azoknál a ligandumoknál ahol több konformerrel kell számolni, ott a szubsztituenseket úgy állította be, hogy a térkitöltés minimális legyen.^[424] A kúpszög kiszámításának egy kézenfekfő módja a ligandum röntgenszerkezete alapján történő meghatározás^[463]. Ahol ez nem lehetséges, ott jól használható a Bartik és munkatársai által talált érdekes összefüggés. A kérdéses ligandum transz-[PdCl₂L₂] komplexének ³¹P NMR kémiai eltolódása ugyanis jó korrelációt ad a Tolman-féle kúpszöggel (9.5. egyenlet).^[464,465]

$$\hat{\theta} = 0.474 \cdot \delta({}^{31}\mathrm{P}_{transz-[PdCl_2L_2]}) + 122.1$$
(9.5)

A számításos munkánk egyik célja olyan elektronszerkezeti számításokból származó deszkriptorok keresése volt, melyek a Tolman féle kísérleti elektronikus paraméterekkel minél jobb lineáris korrelációt ad. Ehhez különféle NiL(CO)₃ típusú komplexnél megvizsgáltuk a Ni-P atom AO bázison számított Wiberg-féle kötésindexét, az Ni-P kötésútvonalon kapott kötéskritikus pont elektronsűrűségét és a nikkel és foszfor atomi medencék közötti delokalizációs indexet. Emellett, figyelembe vettük még az ETS-NOCV számításokból nyert foszfin és fémtartalmú fragmensek közti kötési energiát, valamint az orbitálkölcsönhatási energia σ -donor komponensét. A számításokhoz a PBEPBE funkcionált használtuk, a geometriaszámításokhoz vegyes bázissal (a nikkelen def2-TZVP, a többi atomon def2-SVP), míg az elektronszerkezeti számításokhoz teljesen tripla- ζ (def2-TZVP) bázissal. Az ETS-NOCV számításokhoz szintén tripla- ζ Slater-típusú orbitálokat alkalmaztunk.



9.1. ábra. Foszfitok lehetséges konformációi a Ni(CO)₃L komplexekben.

A számításokhoz olyan egyszerű egyfogú ligandumokat választottunk ki, melyek lefedik a teljes TEP skálát az erősen bázikus jellegűektől az elektronszívókig. A foszfinoknál nem okozott gondot a globális minimum kiválasztása, a foszfit komplexek esetében azonban konformáció-analízist kellett végezni, elsősorban a P-O kötés alacsony rotációs energiagátja miatt. A lehetséges foszfit konformerek a 9.1. ábrán láthatók, ezek közül mind a $P(OMe)_3$, mind a $P(OPh)_3$ ligandumnál az '**A**' szerkezet volt a legkevésbé stabilis, míg a $Ni(CO)_3(P(OPh)_3)$ komplexnél a '**C**', a $Ni(CO)_3(P(OMe)_3)$ -nál a '**B**' konformer bizonyult globális minimumnak.

A ligandumok körét kiegészítettük a $P(o-Tol)_3$ foszfinnal, hogy meg tudjuk becsülni a sztérikus és elektronikus hatások közti összefüggést a $P(p-Tol)_3$ foszfinnal történő összehasonlítást követően. Az 1,3,5-triaza-7-foszfaadamantán (PTA) pedig a sajátos jellege miatt, miszerint egyszerre bázikus, kis térigényű és vízoldható.^[466]

Az 9.1. táblázat alapján látható, hogy a Ni-P távolság és a TEP között nem lehet egyértelmű összefüggést felállítani, ennek oka, hogy a sztérikus hatások is nagyobb mértékben képesek befolyásolni a kötéstávolságot. Ugyanakkor az elektronszívó ligandum rövidebb kötéseket eredményezhet, mint ahogy ez látható a Ni(CO)₃(P(CF₃)₃) (2.167 Å) esetében ellentétbe állítva a megfelelő trimetilfoszfin komplexszel (2.239 Å).



9.2. ábra. NPA töltések és a Laplace eloszlás Ni(CO)₃(PMe₃) (a) and Ni(CO)₃(P(CF₃)₃) (b) komplexekben. A töltéskoncentrációs régió ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$) szaggatott vonallal van ábrázolva.

A két komplex Laplace térképe ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) alapján (9.2. ábra) látható a trifluormetil csoportok hatása a töltéskoncentrációs régióra, mely egyrészt kicsivel vékonyabb és közelebb helyezkedik el a foszfor atomhoz, másrészt valamennyi formai torzulást is mutat a Ni(CO)₃(PMe₃) komplexben láthatóhoz képest. A trifluormetil-foszfin komplexben megfigyelhető kompaktabb elektronsűrűség következménye a foszforatom jóval kisebb parciális töltése is. A P(CF₃)₃ ligandum emellett elektronsűrűséget szív el a karbonil ligandumokról is, ez mind a szén, mind az oxigén parciális töltésében jelentkezik. A karbonil ligandumokról hiányzó elektronsűrűség érdekes módon a nikkelen jelenik meg, ugyanis a parciális töltés ott 0,300, míg a trimetilfoszfin tartalmú komplexnél 0,321. A számított ν (CO) rezgések hullámszáma jó egyezést ad a kísérleti karbonil sávokéval; a módszeres hiba +6 és +12 cm⁻¹ közé esik, kivéve a Ni(CO)₃(P(CF₃)₃) komplexnél, ahol az eltérés mindössze +3 cm⁻¹.



9.3. ábra. A delokalizációs index (jobbra), illetve a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség (balra) és a számított totálszimmetrikus karbonil vegyértékrezgések közötti összefüggés Ni(CO)₃L komplexekben. A P(o-Tol)₃ ligandum, és az azzal együtt kapott lineáris korrelációs koefficiens értéke szürkével van ábrázolva.

A nikkel-foszfor kötésre számított delokalizációs indexet ($\delta(Ni,P)$) a számított $\nu(CO)$

számításokból nyert donor energia komponens és a fragmensek közti kötési energia.									
Lig.	$\nu(CO)_{ourp}$	$\nu(CO)_{abla}$	r(Ni-P)	Θ		$\delta(Ni,P)$	WBI	E,	E1
 	2111	2117	2.131	104	0.102	0.908	0.399	-19.3	-30.8
PMe ₂	2066	2073	2.239	121	0.087	0.751	0.240	-28.7	-38.4
PMe ₃ Ph	2067	2074	2,245	147	0.086	0,743	0.235	-28,1	-37.8
PPh_{3}^{2}	2070	2077	2,259	166	0,083	0,717	0,219	-25,9	-34,8
$P(p-Tol)_3$	2067	2075	2,261	166	0,083	0,714	0,217	-26,5	-35,5
$P(o-Tol)_3$	2067	2073	2,301	202	0,077	$0,\!677$	0,200	-24,8	-31,0
PCy ₃	2060	2066	2,284	169	0,081	0,702	0,211	-40,1	-30,6
$P^i Pr_3$	2062	2069	2,284	186	0,080	0,705	0,222	-29,7	-37,2
$P^t Bu_3$	2056	2064	2,321	188	0,075	$0,\!686$	0,220	-28,7	-36,9
$P(CF_3)_3)$	2107	2110	2,167	140	0,097	0,869	0,290	-19,0	-30,2
PTA	n.a.	2079	2,228	115	0,086	0,781	0,236	-27,7	-37,0
$P(OMe)_3$	2080	2088	$2,\!186$	168	0,095	0,800	0,312	-26,0	-36,4
$P(OPh)_3$	2087	2095	$2,\!175$	185	0,095	0,821	0,319	-22,6	-33,6

9.1. táblázat. A Ni(CO)₃L komplexek kísérleti és számításos úton meghatározott CO vegyértékrezgései, a Ni-P kötéshossz, a Tolman-féle kúpszög, a Ni-P kötés kötéskritikus pontjában számított elektronsűrűség, a delokalizációs index és a Wiberg-féle kötésindex, valamint az ETS-NOCV számításokból nyert donor energia komponens és a fragmensek közti kötési energia.

függvényében meghatározva jó lineáris korrelációt kaptunk (r²=0,946). A lineáris korrelációs együttható lényegesen rosszabb volt (r²=0,844) a kötéskritikus pontban számított elektronsűrűségre ($\rho_{\rm BCP}$). Különösen a foszfit ligandumokkal képzett komplexek, a P^tBu₃ és a P(CF₃)₃ nikkel komplexei tértek el jelentősebben a lineáristól (9.3. ábra). A Wiberg-féle kötésindexet a ν (CO) függvényében ábrázolva (9.4. ábra) még rosszabb lineáris korrelációt kaptunk (r²=0,806), elsősorban a P(CF₃)₃ foszfin miatt.



9.4. ábra. A Wiberg-féle kötésindex és a számított totálszimmetrikus karbonil vegyértékrezgések közötti összefüggés $Ni(CO)_3L$ komplexekben. A P(o-Tol)₃ ligandum, és az azzal együtt kapott lineáris korrelációs koefficiens értéke szürkével van ábrázolva.

A P-donor ligandumok σ -donor tulajdonságainak leírásához az ETS-NOCV módszert hívtuk segítségül. A példaként kiválasztott Ni(CO)₃(PMe₃) komplexnél a megfelelő deformációs sűrűség $(\Delta \rho_{orb}^{\sigma})$, és annak komplementer NOCV orbitáljai a 9.5. ábrán láthatók. A P-donor ligandumok és a Ni(CO)₃ fragmens közti kölcsönhatási energiákat, valamint az orbitálenergia σ -donor kölcsönhatáshoz tartozó komponensét a 9.1. táblázat tartalmazza. A deformációs sűrűség a komplementer NOCV pályák (ψ_{-k} és ψ_{k}) összegeként foghatók fel, melyek sajátértékei ellentétes előjelűek, de abszolút értékben megegyeznek. A komplementer párok kijelölik azt a csatornát, ahol az elektronátmenet megtörténik a molekulafragmensek között.

Az átmenet jól látható a deformációs sűrűséget illusztráló diagramon is; az elektronsűrűség a foszfor magános párjáról indul (arany szín) és a karbonil ligandumok π^*_{CO} orbitáljainak kombinációjára érkeznek (zöld szín).



9.5. ábra. A Ni(CO)₃(PMe₃) komplex donor kölcsönhatását leíró NOCV deformációs sűrűség $(\Delta \rho_{orb}^{\sigma})$ és a megfelelő komplementer NOCV orbitálok $(\psi_{-1} \text{ és } \psi_1)$.



9.6. ábra. A fragmensek közötti kötési energia (balra), illetve az orbitálenergia σ -donor komponenséhez tartozó energia (jobbra) és a számított totálszimmetrikus karbonil vegyértékrezgések közötti összefüggés Ni(CO)₃L komplexekben. A P(o-Tol)₃ ligandum, és az azzal együtt kapott lineáris korrelációs koefficiens értéke szürkével van ábrázolva.

A σ -donor kölcsönhatás energiakomponense és a számított ν (CO) között jó lineáris korreláció írható fel (r²=0,931). A teljes kölcsönhatási energia és a karbonil vegyértékrezgés között viszont viszonylag gyenge lineáris összefüggést találunk (r²=0,836), mely még rosszabb akkor, ha a P(o-Tol)₃ foszfint is bevesszük a vizsgált ligandumok közé (r²=0,614). Így a $\Delta \rho_{orb}^{\sigma}$ deformációs sűrűséghez tartozó ΔE_{orb}^{σ} energiakomponens jó deszkriptor lehet a Tolman-féle elektronikus paraméter előrejelzésére, a teljes kölcsönhatás energiájából viszont nem vonható le messzebb menő következtetés a σ -donor és π -akceptor, valamint a sztérikus hatások keveredése miatt. Hasonló következtetésre jutottak Chen és munkatársai is, akik a Hirshfeld partícionálási séma segítségével állítottak fel jó lineáris összefüggést.^[458]

Egy, Mika László Tamással (Budapesti Műszaki Egyetem) közös együttműködés keretében vizsgáltuk az elektronikus és sztérikus hatásait különféle vízoldható ligandumoknak, melyek ruténium komplexei hatékony katalizátornak bizonyultak levulinsav γ -valerolaktonná történő katalitikus hidrogénezésének. A PBEPBE funkcionál segítségével kiszámítottuk néhány vízoldható foszfin CEP paraméterét, valamint a Tolman-féle kúpszöget és összehasonlítottuk a megfelelő kísérleti értékekkel. A számításokat (a geometriaoptimálást és a frekvencia számításokat is) a CPCM módszer alkalmazásával hajtottuk végre, oldószerként vizet feltételezve (ε =78,355), 6-31G(d,p) bázis (nikkelen SBKJC) alkalmazásával. Az eredményeket a 9.2. táblázat tartalmazza. A kísérleti sztérikus paraméterek ebben az esetben a *transz*-[PdCl₂L₂] ³¹P kémiai eltolódásaiból lett közvetett úton meghatározva.^[464]

Szulfonált foszfin	$\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{exp}} [\mathrm{cm}^{-1}]$	$\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{calc}} [\mathrm{cm}^{-1}]$	Θ_{\exp} [°]	Θ_{calc} [°]
$MeP(C_6H_4-m-SO_3Na)_2$	2068	2060	140	173
$Me_2P(C_6H_4-m-SO_3Na)$	2065	2056	127	143
$\Pr(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_2$	2067	2056	151	177
$Pr_2P(C_6H_4-m-SO_3Na)$	2063	2052	144	137
$BuP(C_6H_4$ - m - $SO_3Na)_2$	2067	2055	153	177
$\mathrm{Bu}_{2}\mathrm{P}(\mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{4}\text{-}m\text{-}\mathrm{SO}_{3}\mathrm{Na})$	2063	2052	133	136
$i \Pr(C_6H_4\text{-}m\text{-}SO_3Na)_2$	2066	2056	183	178
$i \mathrm{Pr}_{2} \mathrm{P}(\mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{4}\text{-}m\text{-}\mathrm{SO}_{3}\mathrm{Na})$	2062	2052	196	179
$CpP(C_6H_4-m-SO_3Na)_2$	2066	2056	172	172
$Cp_2P(C_6H_4-m-SO_3Na)$	2062	2049	177	174
TPPTS	2070	2063	173	167

9.2. táblázat. Szulfonált foszfinok elektronikus és sztérikus paraméterei

Megemlítendő, hogy a leggyakoribb vízoldható foszfin, a trifenilfoszfin-trisz-*m*-szulfonát (TPPTS) kúpszögére a szakirodalomban meglehetősen változatos értékeket lehet találni (145-183°).^[463] Az általunk a nátriumsóra kapott 173° mért és 167° számított érték jó egyezést mutat a korábbi, szintén ³¹P NMR kémiai eltolódásból kapott (166°),^[465] illetve a TPPTS guanídiumsójából röntgenszerkezet alapján nyert (szintén 166°)^[467] értékkel. A kísérleti és számított vegyértékrezgések között jellemzően 10 cm⁻¹ körüli eltérés volt. A kísérleti és számított kúpszögek között egy esetben kaptunk nagyobb eltérést; a metil-diaril esetben a számított érték 33 fokkal haladta meg a kémiai eltolódásból nyert értéket.

9.2. Elektronikus paraméterek meghatározása difoszfin tartalmú rendszerekben

A munka folytatásaként megvizsgáltuk, hogy a késői átmenetifémek karbonil komplexei segítségével felállíthatók-e olyan összefüggések, melyek jól korrelálnak a kísérleti TEP skálával, ugyanakkor alkalmasak kelátképző ligandumok donor sajátságának (Lewis-bázicitásának) leírására. A Crabtree-skála véleményünk szerint azért szorult még kiegészítésre, mert ott a $Mo(CO)_4(PP)$ torzult oktaéderes komplex négy karbonil liganduma a difoszfint (eltekintve az egészen kis térkitöltésűektől) a természetesnél kisebb kelátszögre kényszeríti, emellett a nagyobb ligandumoknál a téren keresztül létrejövő kölcsönhatások sem zárhatók ki. A koordinatíve telítetlen $Pd^{(0)}L_2(CO)$ és $HRh^{(1)}L_2(CO)$ komplexek sztérikusan jóval kevésbé gátoltak, így elvárásunk szerint a sztérikus és elektronikus hatások közti csatolásra kisebb mértékben kerül sor. A tanulmány másik célja a *transz*-hatás és a kelátszög közötti összefüggés felderítése volt, mely a ródium komplex Rh-H kötésén keresztül volt nyomon követhető. Megjegyzendő, hogy a két modellkomplex esetében csak az elméleti számításokkal végrehajtott vizsgálatok jöhetnek szóba, mivel ezek spektroszkópiai karakterizálása a nagy reakcióképesség miatt nem lehetséges.

A számításokhoz a báziskészlet kiválasztása a fenti, nikkel komplexeken elvégzett számításokkal megegyezően történt, azonban a PBEPBE funkcionálon kívül továbbiakat is megvizsgáltunk, hogy a kísérleti TEP skálával való jó lineáris korreláció mennyiben érzékeny a DFT funkcionál kiválasztására. A teszteléshez használt monofoszfinok megegyeztek a Crabtree és munkatársai által kiválasztottakkal, azaz PEt₃ (1), PEt₂Ph (2), PMe₃ (3), PMe₂Ph (4), PPh₃ (5), P(OMe)₃ (6), P(OPh)₃ (7), PCl₂(OEt) (8), PCl₃ (9), PF₃ (10) és PF₂(CF₃) (11) (9.4. táblázat). A teszthez kizárólag tiszta GGA funkcionálokat választottunk ki, azaz olyanokat, ahol a "density fitting" jelentős sebességnövekedést képes elérni, kimaradtak így a különféle hibrid-GGA és hibrid-meta-GGA funkcionálok. A monofoszfin sorozaton a $Pd^{(0)}L_2(CO)$ modell komplexen az r^2 értéke a PBEPBE funkcionálra 0,968 volt, a BP86-nál 0,962, az M06-L-nél 0,971, a TPSS-nél 0,961 és a B97-D3-nál 0,971 volt. A HRh^(I)L₂(CO) komplex esetében a korrelációs együttható 0,949, 0,973, 0,971, 0,971 és 0,975 volt. Noha a különbség minimális az egyes módszerek között, választásunk a B97-D3 funkcionálra esett. Megjegyzendő, hogy a két meta-GGA funkcionál szintén kellően pontosnak bizonyult, azonban azoknál az átmenetifém komplexek számításakor néhány esetben konvergencia problémát tapasztaltunk. A palládium- és ródium-karbonil komplexek és a kísérleti TEP paraméterek közötti összefüggésre az alábbi egyenleteket állítottuk fel (9.6. és 9.7.):

$$\nu(\rm CO)_{Ni,exp} = \rm CEP_{Pd} = 0.5144 \cdot \nu(\rm CO)_{PdL_2(\rm CO)} + 1002.2$$
(9.6)

$$\nu(\rm CO)_{\rm Ni,exp} = \rm CEP_{\rm Rh} = 0.5744 \cdot \nu(\rm CO)_{\rm HRhL_2(\rm CO)} + 874.0$$
(9.7)

A monofoszfinok Pd és Rh komplexeire B97-D3 szinten számított értékeket a 9.3. táblázat foglalja össze és a 9.7. ábra szemlélteti.

9.3. táblázat. A NiL(CO)₃ komplex
re vonatkozó kísérleti CO vegyértékrezgések^[443] és a PdL₂(CO) valamint a HRhL₂(CO) komplexe
kre B97-D3 szinten számított karbonil rezgések. Az IR rezgések cm⁻¹ mértékegységben vannak megadva.

Ligandum	$\nu(\rm CO)_{NiL(CO)_3}$	$\nu(\rm CO)_{PdL_2(CO)}$	$\nu(\rm CO)_{\rm HRhL_2(\rm CO)}$
$\operatorname{PEt}_3(1)$	2061,7	$2059,\!6$	2065,3
PEt_2Ph (2)	2063,7	2062,2	2066,5
PMe_3 (3)	2064,1	2068,2	2074,7
PMe_2Ph (4)	2065,3	2068,4	$2074,\! 6$
PPh_3 (5)	2068,9	2068,9	$2078,\!8$
$P(OMe)_3$ (6)	2079,5	2096,5	2107,2
$P(OPh)_3$ (7)	2085,3	2100,2	2109,7
$PCl_2(OEt)$ (8)	2092,5	$2127,\! 6$	2124,5
$\mathrm{PCl}_3(9)$	2097,0	2140,4	2134,5
$\mathrm{PF}_{3}(10)$	2110,8	2148,9	2152,8
$P(CF_3)F_2$ (11)	2112,1	2149,0	2144,4

A TEP skálával való összefüggés felállítását követően kerítettünk sort a kelátképző ligandumok elektronikus hatásainak feltérképezésére. A számításokhoz kiválasztott ligandumok a 9.8. ábrán a fémkomplexeikkel kapott eredmények a 9.4. táblázatban láthatók. A ligandumok kiválasztása olyan megfontolások alapján történt, hogy a különféle geometriai és elektronikus tényezők hatását külön-külön is vizsgálni lehessen. A **12-15** foszfinok a P-M-P kelátszög befolyását hivatottak szemléltetni (ahol M ródium vagy palládium). A **16-18** etándifosz szerkezetű foszfinok a foszforatomokon elhelyezett szubsztituensek elektronikus hatását illusztrálják. A **19-21** foszfinok a királis váz, a **22-24** ligandumok pedig az axiális kiralitással rendelkező ligandumok szerkezetében mutatkozó változások és a karbonil rezgések közötti összefüggés felderítését célozták meg. Végezetül, a **25** és a **26** különösen nagy kelátszögük miatt került kiválasztásra.



9.7. ábra. A $PdL_2(CO)$ és $HRhL_2(CO)$ komplexekben B97-D3 elméleti szinten számított karbonil vegyértékrezgések és a kísérleti Tolman paraméter közötti kapcsolat. Az egyes pontokhoz tartozó frekvencia értékek a 9.3. táblázatban találhatók.



9.8. ábra. Az elektronikus paraméterek számításához alkalmazott kelátképző foszfinok.

A kelátszög változtatására a Pd és Rh komplexek eltérő módon reagálnak. A dppm ligandumnál majdnem 10 cm⁻¹ a különbség a Pd(0) rendszer javára. A különbség 6 cm⁻¹ a dppe, és már csak 0,5 cm⁻¹ a dppm foszfinoknál. A héttagú kelátgyűrűt kialakító dppb esetén már a Rh komplex karbonil rezgése nagyobb 4 cm⁻¹-rel. Tehát ha növeljük a kelátszöget a dppm \rightarrow dppe \rightarrow dppp \rightarrow dppb irányban, akkor ν (CO) csökken a palládium és nő a ródium komplexeknél. Az etándifoszfin származékoknál a szubsztituensek cserélgetése nagyjából a várt hatást eredményezi, azaz a dppe-hez képest jelentős hullámszám növekedést az elektronszívó, trifluormetil csoportot tartalmazó **18** és viszonylag nagy hullámszám csökkenést az elektrondonor dcpe ligandumoknál. Érdekes módón a dmpe esetében nőtt a ν (CO) a ródium komplexben, míg a Pd komplexben kis mértékben csökkent, és ugyanez a jelenség volt megfigyelhető, ha a metil csoportok a foszfor helyett a királis vázon voltak (dppe \rightarrow chiraphos).

Az axiális kiralitással rendelkező foszfinoknál a kondenzált gyűrű elhagyása gyakorlatilag nem eredményez változást az elektronikus paraméterekben. A nagy kelátszög hatása elsősorban a háromligandumos Pd komplexnél tud érvényesülni. Itt a 100 °feletti P-Pd-P kelátszögű komplexek közül a DIOP és dppf komplexekben szinte megegyezik a ν (CO), a Pd(xantphos)(CO) komplexben 4 cm⁻¹-rel kisebb.

9.4. táblázat. A difoszfin tartalmú $PdL_2(CO)$ és $HRhL_2(CO)$ komplexekben számított CO vegyértékrezgések, P-M-P kelátszögek (θ_{PPdP} és θ_{PRhP} , fokban) és a megfelelő számított Tolman paraméterek (CEP), melyek a 9.6. és 9.7. egyenletek alapján lettek meghatározva. A vegyértékrezgéseket cm⁻¹-ben adtuk meg.

Ligandum	$\nu(\rm CO)_{PdL_2(\rm CO)}$	$\operatorname{CEP}_{\operatorname{Pd}}$	$\theta_{\rm PPdP}$	$\nu(\rm CO)_{\rm HRhL_2(\rm CO)}$	$\operatorname{CEP}_{\operatorname{Rh}}$	θ_{PRhP}
dppm (12)	2080,8	$2072,\! 6$	$69,\!8$	2069,8	2062,9	71,0
dppe (13)	2076,1	2070,1	85,1	2071,9	2064,1	84,7
dppp (14)	2068,4	2066, 2	90,5	$2074,\! 6$	2065,7	88,7
dppb (15)	2064,5	2064,2	96,2	2079,0	2068,2	$94,\! 6$
dmpe (16)	$2073,\!5$	2068, 8	86,0	2075,1	2065, 9	$85,\!5$
dcpe (17)	$2058,\! 6$	2061,1	86,2	2060, 6	$2057,\! 6$	85,3
dtfmpe (18)	2123,1	2094,3	86,3	2125,8	2095,1	$84,\!9$
CHIRAPHOS (19)	2074,3	2069,2	85,1	2076,3	2066, 6	$84,\!6$
BDPP (20)	2067,7	2065,8	89,0	2071,2	2063,7	87,7
DIOP (21)	$2069,\! 6$	2066, 8	101,5	2077,4	2067,3	$95,\!5$
BINAP (22)	2069,0	2066,5	93,7	2075,9	2066, 4	$92,\!8$
BIPHEP (23)	$2069,\! 6$	2066, 8	96,4	2076, 8	2066,9	$93,\!8$
SEGPHOS (24)	2067,5	2065,7	94,3	2073,9	2065,2	$92,\!8$
xantphos (25)	2065,0	2064,4	105,9	2070,1	2063,1	102,8
dppf (26)	2069,3	2066, 6	$103,\! 6$	$2078,\! 6$	2067,9	97,8

9.5. táblázat. A HRhL₂(CO) komplexekben számított Rh–H vegyértékrezgések (cm⁻¹), Rh-H kötéstávolságok (Å), P-Rh-P kötésszögek (fokban), delokalizációs indexek és elektronsűrűségek a kötéskritikus pontban.

Ligandum	$\nu({\rm RhH})$	$\mathrm{r}_{\mathrm{RhH}}$	$ heta_{ m PRhP}$	$\delta(\mathrm{Rh},\mathrm{H})$	$\rho_{\rm BCP}({\rm RhH})$
$\operatorname{PEt}_3(1)$	1920,8	1,618	100,4	0,858	0,131
$PEt_2Ph(2)$	$1931,\! 6$	$1,\!615$	$95,\! 6$	$0,\!873$	0,132
PMe_3 (3)	$1927,\!3$	$1,\!618$	100,9	$0,\!860$	0,131
PMe_2Ph (4)	1948,3	$1,\!611$	98,4	$0,\!876$	$0,\!133$
PPh_3 (5)	1964,7	$1,\!606$	$102,\! 6$	$0,\!849$	$0,\!135$
$P(OMe)_3$ (6)	1949,0	$1,\!618$	100,7	$0,\!844$	0,132
$P(OPh)_3$ (7)	1984,5	$1,\!607$	106, 9	$0,\!831$	$0,\!135$
$PCl_2(OEt)$ (8)	2014,5	$1,\!598$	96,4	0,866	0,139
$\mathrm{PCl}_3(9)$	$1993,\!0$	$1,\!602$	101,2	$0,\!837$	$0,\!135$
$\mathrm{PF}_{3}(10)$	$1970,\! 6$	$1,\!614$	$99,\!9$	$0,\!841$	$0,\!134$
$P(CF_3)F_2 (11)$	1967,5	$1,\!617$	100,2	0,829	$0,\!133$

A négyes koordinációs, torzult síknégyzetes szerkezetű $\text{HRhL}_2(\text{CO})$ komplexekben a *transz*hatás formálisan egy $n_P \rightarrow \sigma^*_{\text{RhH}}$ donor-akceptor kölcsönhatásra vezethető vissza és elviekben nyomon követhető a ródium-hidrogén vegyértékrezgéssel, a Rh-H távolsággal és jelen esetben két QTAIM paraméterrel (delokalizációs index és kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség).

A $\rho_{BCP}(RhH)$ értékek az elektronikus hatás függvényében nagyon szűk tartományon belül mozognak (9.5. táblázat). A delokalizációs indexekből jelenleg nem lehet egyértelmű következtetéseket levonni. Ennek oka valószínűleg abban rejlik, hogy az atomi medencék közötti delokalizációt jobban befolyásolják a koordinációs övezetben található egyéb atomok, mint a hidridhez képest *transz* helyzetű foszfin önmagában.

A ν (RhH) frekvenciák viszont jobban követik a donor erősség alapján elvárt elektronikai paramétereket. A legbázikusabb ligandumnál (PEt₃) kapjuk a legalacsonyabb hullámszámot, az elektronszívó ligandumoknál azonban nem teljesen a TEP által elvárt sorrend érvényesül, ami arra utal, hogy a foszfin irányába történő viszontkoordináció itt már jelentős mértékben befolyásolja a többi ligandummal történő kölcsönhatást.



9.9. ábra. A HRh(dppm)(CO) (balra) és HRh(dppe)(CO) (jobbra) komplexekben számított Laplace eloszlás ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$). A töltéskoncentrációs régió ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$) szaggatott vonallal van ábrázolva. A néhány kiválasztott kötéstávolság Å-ben van megadva.

A transz-hatás kelátszög függését a komplex geometriájával és a Laplace eloszlással együtt a 9.9. ábrán láthatjuk. A dppm ligandum kis kelátszöge miatti geometriai torzulás torzítja az elektronsűrűség eloszlását is. A kisebb Rh-H kötéstávolság a HRh(dppm)(CO) komplexben az analóg dppe komplexhez viszonyítva jól szemlélteti, hogy még ha a difenilfoszfino-csoportok bázicitása nagyon hasonló is a két ligandumban, a H-Rh-P kötésszög csökkenése a transzhatás érezhető csökkenését eredményezheti. Megjegyzendő, hogy a dppm komplexben a dppe komplexhez képest számított alacsonyabb ν (RhH) visszavezethető a foszfin magános párja és a CO akceptor pályája n_P $\rightarrow \pi^*_{CO}$ kölcsönhatás számára kevésbe kedvező orientációjára.

A Ni(CO)₃L komplexekkel kapcsolatban említésre került, hogy a QTAIM paraméterek közül a delokalizációs index jó egyezést ad a Tolman féle elektronikus paraméterekkel. A HRh(monofoszfin)₂(CO) komplexekre megvizsgáltuk az elektron lokalizációs függvényt (ELF), azon belül a foszfinok donor sajátságai és a C \equiv O kötéssel összefüggésbe hozható diszinaptikus V(C,O) medence populációja közötti kapcsolatot.

Az ELF medencéket a 9.10. ábra szemlélteti a $\text{HRh}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})$ és a $\text{HRh}(\text{PF}_3)_2(\text{CO})$ komplex esetében. A V(Rh,H) medence térbeli eloszlása hasonló a gyakorta látható H-C kötések medencéihez, mivel az itt is a hidrogén környezetében összpontosul, nem pedig a kovalens kötés mentén. Ezzel ellentétben a V(C,O) medencék szinte pontosan a karbonil szén és oxigén között félúton találhatók.

A kísérleti TEP paraméterek és a V(C,O) medence populációja között elfogadható lineáris korrelációt találtunk (r²=0,915, 9.11. ábra, balra). A $\bar{N}(\Omega)$ szélsőértékei 2,62 (a PEt₂Ph ligandumnál) és 2,83 (PF₃) találhatók; a populáció nagyságrendje azt erősíti meg, hogy a karbonil ligandumban továbbra is hármas kötés van, azonban ennek elektronsűrűsége kisebb,



9.10. ábra. A HRh(PMe₃)₂(CO) (balra) és a HRh(PF₃)₂(CO) (jobbra) komplexek néhány ELF medencéje η =0,84 burkolófelület érték mellett ábrázolva. A sárga és kék felületek a diszinaptikus V(Rh,H), illetve V(C,O) medencéket jelölik.

mint a szabad szén-monoxidnak. A Rh-H kötéshez tartozó populáció és a TEP között azonban rosszabb korrelációt találtunk ($r^2=0.823$). Csak általános trend figyelhető meg, miszerint a *transz*-hatás erősödik a a P-donor ligandum Lewis bázicitásának növekedésével.



9.11. ábra. A V(C,O) (balra) és V(Rh,H) (jobbra) ELF medencék és a Tolman féle kísérleti paraméterek közötti összefüggések. A diagramhoz tartozó konkrét frekvencia értékek a 9.3. táblázatban találhatók.

9.3. A kelátszög hatása az elektronikus paraméterekre

Noha az egyszerűség kedvéért a sztérikus és elektronikus paramétereket külön szokták kezelni, a kettő valójában nem választható el egymástól teljes mértékben. Ez elvi szempontból is belátható egy egyszerű példán keresztül: ha a PPh₃ fenil csoportjai által bezárt szöget fokozatosan növeljük, mondjuk mert vizsgáljuk az inverzió teljes reakciókoordinátáját, úgy a foszfor természetes hibridizációja sp³-ról indulva fokozatosan csökken, a planáris átmeneti állapotnál eléri az sp²-t, mivel ilyenkor az egycentrumos hibrid magános párból egy hibridizációban nem résztvevő p_z atomorbitál lesz.

A merev és nagy kelátszöggel rendelkező ligandumok, mint a xantphos és különféle variánsai az elmúlt két évtizedben rendkívüli karriert futottak be.^[468,469] Alkalmazásukkal például a ródium katalizált hidroformilezés során igen nagy lineáris szelektivitást értek el,^[470] de kapcsolási reakciókban, például anilin és aril bromidok katalitikus kapcsolásában, is kimagasló hatékonyságról tettek tanúbizonyságot.^[471]

A kelátszög elektronikus hatásának további értelmezéséhez megvizsgáltuk, hogy a *cisz*-[HCo(PPh₃)₂(CO)] (**27**) modellvegyületben a P-Co-P kötésszög mennyiben befolyásolja a geometriai és bizonyos elektronszerkezeti paramétereket. A számításokhoz a kötésszöget 5 fokos különbségekkel fixen tartottuk a 98,5°–138,5°tartományban, míg a többi belső koordinátán teljes geometriaoptimálást hajtottunk végre az egyensúlyi szerkezetből két irányba elindulva (9.12. ábra). Érdekes megfigyelni, hogy a 98,5°-os szerkezet és a valódi minimum között csupán 1,5 kcal/mol az energiakülönbség – ez feltehetően a két trifenilfoszfin fenil gyűrűinek a π - π kölcsönhatásaiból származó stabilizációnak tudható be. Találunk egy lokális minimumot 113,5°-nál is, ez mindössze 0,9 kcal/mol-lal kisebb stabilitású, mint **27**.



9.12. ábra. A potenciális energia P-Co-P kötésszög függése a *cisz*-[HCo(CO)(PPh₃)₂] komplexben.

A két minimum között nem határoztuk meg pontosan az átmeneti állapotot, de az a potenciálenergia felületen kb. 108,5°-nál található és a konformációváltozás becsült aktiválási energiája 1,2 kcal/mol. A nagyobb kelátszöggel rendelkező minimum jól közelíti a *cisz*-[HCo(CO)(xantphos)] komplexet (**28**), melyben a P-Co-P szög 112,8°. (Megjegyzendő, hogy a nagy kelátszög miatt a xantphos jellegű ligandumok képesek bizonyos esetben a *transz* koordinációra is.^[472]) A kötésszög további emelésével a potenciális energia már viszonylag meredekebben növekszik; a 138,5°-os szerkezet relatív energiája már 7,6 kcal/mol a **27** komplexéhez képest.

A 9.6. táblázat alapján látható, hogy a P-Co-P szög növelésével csökken a kobalt-hidrogén távolság, míg a karbonil ligandumban számított C-O kötéshossz változatlan marad. A xantphos komplexben számolt H-Co kötéstávolság a bisz-PPh₃ szerkezetek közül a 118,5° és 123,5° szögek közé esik. A Bader-paraméterek közül vizsgáltuk a kötéskritikus pontokban számított elektronsűrűséget és a delokalizációs indexeket, itt most csak az utóbbi deszkriptorral kapott eredményeket emeljük ki. A $\delta(H,Co)$ nem mutat olyan egyértelmű trendet, mint r(H-Co). A minimuma (0,755) az egyensúlyi szerkezetben van, 106,5°-nál, a maximuma (0,796) pedig Θ =123,5°-nál. Érdekes, hogy a **28** komplexben (melyben a P-Co-P kötésszög 112,8°) a H és a Co atomi medencék közti delokalizációs index csaknem megegyezik a 113,5°-os bisz-PPh₃ szerkezete esetében kapott értékkel. Egyfajta laza összefüggés van tehát Θ és $\delta(H,Co)$ között, azonban feltételezésünk szerint az egyéb atomi medencékkel történő kölcsön-

hatások miatt nem állítható fel egy lineárishoz közeli korreláció.

A kobalt-szén delokalizációs index érezhetően nagyobb a xantphos komplexben, mint a **27**-ben, függetlenül annak P-Co-P szögétől. A két trifenilfoszfin ligandum esetében viszont $\delta(\text{Co}, \text{C})$ egyenletesen csökken ahogy haladunk a nagyobb Θ szögek felé. A $\delta(\text{C}, \text{O})$, delokalizációs index, mely a foszfin elektronikus hatásával függ össze, szintén fokozatosan egyre kisebb lesz a 98,5°-133,5°szögtartományban, egyedül Θ =138,5°-nél nő meg kis mértékben. A **28**-hoz köthető érték ($\delta(\text{H},\text{Co})$ =1,497) körülbelül a Θ =130°-nak feleltethető meg.

9.6. táblázat. A HCoL₂(CO) komplexekben, valamint a *cisz*-[HCo(CO)(PPh₃)₂] komplexben rögzített P-Co-P kötésszög mellett számított Co-H és C-O kötéstávolságok (Å), valamint a kobalt-hidrid, kobalt-szén, szén-oxigén delokalizációs indexek.

Szerkezet	r(H-Co)	r(C-O)	$\delta(\mathrm{H,Co})$	$\delta(Co,C)$	$\delta(C,O)$
cisz-[HCo(CO)(xantphos)] (28)	1,505	$1,\!175$	0,767	1,411	1,497
cisz-[HCo(CO)(PPh ₃) ₂] (27)	1,503	$1,\!180$	0,748	$1,\!383$	1,506
$f 27:\Theta{=}98{,}5$	1,504	$1,\!180$	0,764	$1,\!392$	1,509
$27:\Theta{=}103{,}5$	1,503	$1,\!180$	0,755	$1,\!386$	1,508
$27:\Theta{=}108{,}5$	$1,\!498$	$1,\!180$	0,771	$1,\!374$	1,508
$27:\Theta{=}113{,}5$	$1,\!496$	$1,\!180$	0,768	$1,\!374$	1,506
$27:\Theta = 118,5$	$1,\!496$	1,181	0,754	1,372	1,503
27 : Θ =123,5	$1,\!486$	1,181	0,796	$1,\!370$	1,502
27 : Θ =128,5	$1,\!485$	1,181	0,790	$1,\!371$	$1,\!499$
27 : Θ =133,5	1,484	1,181	0,785	1,367	1,496
$27:\Theta {=} 138{,}5$	$1,\!481$	$1,\!180$	0,789	$1,\!355$	1,500



9.13. ábra. Jódaromások Pd-katalizált imidoilezése szimpla és dupla izocianid beékelődéssel

A karbonilatív kapcsolási reakciók analógjainak tekinthetők azok, ahol a CO helyett izoelektronos izocianidok kerülnek beépítésre (9.13. ábra). A *terc*-butil izocianid/jódbenzol arány növelésével a ketimin-amidin terméket palládiumkatalizált reakcióban 100% kemoszelektivitással tudtuk előállítani. A katalitikus aktivitás erősen függött az alkalmazott foszfin szerkezetétől. Azonos körülmények között (105 °C hőmérséklet, 72 h reakcióidő, szubsztrátum/katalizátor arány = 20) dppe ligandummal 55%, dppp-vel 60%, dppf-fel 90%, míg xantphos-szal gyakorlatilag teljes konverziót értünk el. A ligandumok elektronikus hatása és a konverzió közötti összefüggésre DFT számításokkal kíséreltünk meg válaszokat találni.

A Pd-P kötés kötéskritikus pontjában számított elektronsűrűség a dppe \rightarrow dppp \rightarrow dppf irányban csökkenő tendenciát mutat (0,0211, 0,0119, 0,0089). A Pd(xantphos) komplexnél Pd-P kötésre vonatkozó ρ_{BCP} érték 0,0134, azonban itt található egy újabb kötésútvonal a Pd és az oxigén között. Az ehhez tartozó ρ_{BCP} kicsivel nagyobb, mint a Pd-P útvonalhoz



9.14. ábra. Pd(difoszfin) komplexek számított szerkezete, valamint a Pd(dppe) és Pd(xantphos) komplexek Laplace eloszlása ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$). Az NPA töltések szürkével, a kötésszögek kékkel vannak jelölve.

tartalmazó érték, természetesen, itt a kötésútvonalak által kijelölt hálózatban két gyűrűkritikus pont (RCP) is megjelenik (9.14. ábra), ami egyértelműen Pd-O közötti kölcsönhatásra utal, azonban a viszonylag nagy távolság (3,058 Å) természetesen kizárja a kovalens kötés lehetőségét.

Szintén közvetlen összefüggés állítható fel a konverzió és a palládium parciális töltése (NPA) között. A dppe, dppp, dppf és xanphos komplexekben a palládium NPA töltése rendre -0,004, -0,082, -0,139 és -0,126. Látható, hogy a nagyobb elektronsűrűség a palládiumon kedvező hatással van a komplex reakciókészségére.
10. Összefoglalás

Doktori értekezésem az utóbbi 15 év kutatómunkájának eredményeit mutatja be, melyek a diazokarbonilezés, a hidroformilezés, valamint aril-jodidok szén-monoxid jelenlétében történő oxidatív addíciójának mechanizmusát írják le, továbbá feltérképezik néhány, katalitikus szempontból jelentősnek tekinthető átmenetifém komplex elektronszerkezetét. Mindezen témakörök alapkutatásnak tekinthetők, ám reményeink szerint a jelenlegi ismeretanyagra alapozva, a munka folytatásaként eljuthatunk nagy szelektivitású, ipari alkalmazásra is alkalmas katalitikus rendszerekhez. Az eredmények, a disszertáció öt témaköre szerint csoportosítva, az alábbiak szerint foglalhatók össze.

10.1. Diazokarbonilezés és annak mechanizmusa

10.1.1. Kobalt-karbonil-karbén komplexek szerkezete

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 egy- és kéthidas karbén komplexeknél a terminális karbonil ligandumok relatív pozíciójának megváltozása háromlábrotációval történik. Az egyhidas karbén és a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ esetében a hídhelyzetű és a terminális CO ligandumok is helyet tudnak cserélni, az ehhez szükséges aktiválási szabadentalpia még kisebb, mint a háromláb-rotáció esetében.^[S2] Dikobalt-oktakarbonilra az általunk számolt CO disszociációs szabadentalpia megfelelő egyezést adott az irodalomból ismert kísérleti értékkel.^[S3] Ehhez viszonyítva a karbonil ligandum lehasadása az egyhidas karbén komplexnél könnyebben, míg a kéthidas esetében nehezebben megy végbe, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal.

10.1.2. Dikobalt-oktakarbonil által katalizált reakció mechanizmusa

Trimetilszilil-diazometánból $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jelenlétében igen enyhe reakciókörülmények mellett (10 °C, atmoszférikus CO nyomás) tudtunk előállítani trimetilszilil-ketént, illetve dominó reakcióban, etanol jelenlétében dietil-malonátot. ^[S4] A reakció sebessége elsőrendű a trimetilszilil-diazometánra és a dikobalt-oktakarbonilra, ugyanakkor negatív elsőrendű a szén-monoxidra.

A reakció 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 szén-monoxidot vesz fel a külső gáztérből. A telített μ^2 - η^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]

10.1.3. Foszfintartalmú kobalt katalizátorok vizsgálata

Előállítottuk és spektroszkópiailag karakterizáltuk 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 alacsonyabb aktiválási szabadentalpiával mehetnek végbe. A CO csere mechanizmusa is egy átrendeződést követően megy végbe; az így létrejövő, valamivel kisebb termodinamikai stabilitással rendelkező komplex ugyanis lényegesen gyorsabban képes az egyik terminális karbonil ligandumát disszociálni.^[S6]

Az egyhidas karbén komplexek trifenilfoszfin analógjai szintén fluxionálisak, ami megmagyarázza a ¹³CO 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 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 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_N2 mechanizmuson keresztül.^[S8]

10.1.4. β -laktámok keletkezésének és továbbalakulásának vizsgálata

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 gyűrű-záráson keresztül eredményezi a megfelelő β -laktám diasztereomereket. A diasztereoszelektivitást tehát kinetikai kontroll irányítja, a számított érték jól közelíti a kísérletileg kapott szelektivitást.^[S9]

Ferrocénvázas imineket alkalmazva a keletkező β -laktámok nem maradnak stabilisak; gyűrűfelnyílással 2-(1-ferrocenil-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]

10.1.5. Nikkel-katalizált diazokarbonilezés

Az első fémkatalizált diazokarbonilezési reakciót Rüchardt és Schrauzer írta le 1960-ban katalizátorként nikkel-tetrakarbonilt alkalmazva.^[110] A reakció vizsgálatával az volt a célunk, hogy a Ni(CO)₄ hatékonyságát össze tudjuk hasonlítani a kobalt-tartalmú rendszerekével. A mechanizmus nagyon hasonlónak bizonyult az egymagvú kobalt-karbonilok esetében tapasztalttal: a sebességmeghatározó dinitrogén-kihasadást 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]

10.1.6. Diazovegyületek aktiválása krómtartalmú katalizátorokkal

Trimetilszilil-diazometán a $\cdot \operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_3(\operatorname{C}_5\operatorname{R}_5)$ (R=H, CH₃) gyökös komplexekkel reagálva koordinált trimetilszilil-keténné alakulhat 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 $\cdot \operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_2(\operatorname{C}_5\operatorname{R}_5)$ 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]

10.1.7. Katalizátor-mentes diazokarbonilezés

A tankönyvekből ismert Staudinger-mechanizmus szerint a diazometán CO jelenlétében keténné történő átalakulásának a mechanizmusa dinitrogén kihasadással kezdődik, majd a keletkező szingulett karbén egy gyors reakcióban reagál szén-monoxiddal. Egyszerű határorbitál kölcsönhatásokkal azonban felvázolható egy koncertikus mechanizmus is, melyet a CO HOMO és a diazometán LUMO orbitáljának megfelelő átfedése tesz lehetőve. Számításaink szerint kb. 100 °C alatti hőmérsékleten a koncertikus, míg efelett a disszociatív mechanizmus dominál. Trimetilszilil-diazometán CO jelenlétében történő átalakulását megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy 50 °C-on a konverzió nyomásfüggést mutat, mely az asszociatív mechanizmus dominanciáját erősíti meg.

10.2. Kumulált kettős kötést tartalmazó molekulák koordinációja

10.2.1. Szén-dioxid koordinációs sajátságai

A szén-dioxid koordinációját a Ni(PH₃)₂(η^2 -CO₂) modellvegyületen tanulmányoztuk számos elektronszerkezeti módszer alkalmazásával, mint a töltésdekompozíciós analízis (CDA), Bader-analízis (QTAIM), elektronlokalizációs függvény (ELF), doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis (DAFH), a természetes kötőorbitál módszer (NBO), továbbá a természetes vegyér-tékorbitálokon végrehajtott energiadekompozíciós analízis (EDA-NOCV). 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.^[S14]

10.2.2. Egyéb kumulált kettős kötést tartalmazó ligandumok koordinációja

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 $(PH_3)_2(L)$ 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 5,1 kcal/mol-lal 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); az így kialakuló Ni(PH₃)₂(N=N=CH₂) komplex és a η^1 -N species között 8,4 kcal/mol a szabadentalpia-különbség, mivel utóbbi komplexben lényegesen gyengébb viszontkoordináció jöhet létre. A kumulált kettős kötést tartalmazó Ni(0)-komplexek közös tulajdonsága, hogy a viszontkoordináció lényegesen erősebb a σ -donor kölcsönhatásnál.

10.3. Platina-katalizált hidroformilezés

10.3.1. Mechanizmus és szelektivitás

A teljes katalitikus ciklust megvizsgáltuk mind monofoszfin, mind királis difoszfin alkalmazásával. Mindkét esetben sebességmeghatározó lépésnek az olefin beékelődését találtuk. Propén Pt-monofoszfin rendszer által katalizált hidroformilezése során, a lehetséges reakciócsatornák sebességi állandói alapján, oldószerhatás figyelembe vételével számolt lineáris regioszelektivitás (83%) igen jó egyezést mutatott a kísérleti értékkel (85%). Az olefin inzerció reakciókoordinátájának vizsgálatával 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 regioszelektivitást a kombinált, MP4(SDQ)//PBEPBE számítások ugyan túlbecsülték (96% az irodalmi 62%-kal szemben), azonban az (R)-2-fenilpropanalra vonatkozó 47%-os enantioszelektivitás igen jól reprodukálta a katalitikus kísérletek során kapott adatot (45%).^[S17]

10.3.2. Az ón(II)-klorid szerepe

A platinatartalmú hidroformilező katalizátorok döntő többségénél az $SnCl_2$ kokatalizátor jelenléte elengedhetetlen, azonban a katalitikus körülmények között kialakuló triklorosztannát ligandum szerepe nem tisztázott. A mechanizmus feltérképezését megcélzó számításaink mind a monofoszfin,^[S16] mind a királis difoszfin^[S17] tartalmú rendszerekre azt igazolták, hogy az $SnCl_3^-$ ligandumnak a reakció összes elemi lépése során kulcsszerepe van, elsősorban a hozzá képest *transz* pozíciójú ligandumok aktiválásával.

A triklorosztannáto ligandum elektronikus sajátosságait többféle elektronszerkezeti módszerrel (QTAIM, CDA, ETS-NOCV, DAFH, NBO) vizsgáltuk. ^[S18] 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 a $n \to \sigma_{Pt-H}^*$ donor-akceptor kölcsönhatás felelős. A vizsgált ligandumok *transz* hatására az alábbi sorrendet állítottuk fel: H⁻ > CN⁻ > SnCl₃⁻ > PMe₃ > PH₃ > PH₃ > PF₃.

A Pt-Sn kötés jellegéről elmondható, hogy elsősorban "zárthéjú" donor-akceptor kölcsönhatásról és nem "klasszikus" kovalens kötésről van szó. A korábbi feltételezésekkel ellentétben az ón 5d orbitáljai semmilyen szerepet nem játszanak a viszontkoordinációban, mivel viszontkoordinációt 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 triklorosztannáto ligandum erős σ -donor és gyenge π -akceptor karakterű. A ciano ligandum σ -donor ereje a tri-klorosztannáto liganduméhoz hasonló, azonban a viszontkoordináció az előbbiben erősebb az átmenetifém d pályáival jóval erősebb donor-akceptor kölcsönhatást kialakítani képes $\pi^*_{C=N}$ orbitálok miatt.

10.3.3. Szubsztituenshatás vizsgálata

Régóta ismert, hogy a Pt/Sn rendszerek által katalizált aszimmetrikus hidroformilezés bizonyos királis ligandumok esetében (mint a (2S,4S)-BDPP) jelentős hőmérsékletfüggést mutat, azaz alacsony hőmérsékleten az S, míg magas hőmérsékleten az R abszolút konfiguráció-jú elágazó aldehidek keletkeznek nagyobb mennyiségben. Katalitikus kísérletek segítségével megállapítottuk, hogy a konfigurációváltozás 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 (r^2 =0.933) 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) állapítottunk meg.^[S20]

10.4. Palládium-katalizált karbonilatív kapcsolási reakciók

10.4.1. Pd(0)-trifenilfoszfin-karbonil komplexek relatív stabilitása

Az esetek jelentős részében a karbonilatív kapcsolási reakciók Pd(0)-komplexek jelenlétében játszódnak le. Még a "hagyományos" (azaz nem karbonilatív) keresztkapcsolások esetében sincs teljes konszenzus a katalitikusan aktív komplex(ek) mibenlétét illetően. Nem tisztázott például, hogy hány foszfin jelenléte optimális a palládium koordinációs övezetében, illetve hogy lehet-e szó explicit oldószer koordinációról. Szén-monoxid jelenlétében a helyzet még bonyolultabbá válhat a kétféle, erősen koordinálódó ligandum miatt.

Számításaink azt mutatják, hogy rendkívül szerteágazó egyensúlyi rendszer alakul ki a trifenilfoszfint és/vagy karbonil ligandumot tartalmazó Pd(0)-komplexek között. A Pd(PPh₃)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.

10.4.2. Oxidatív addíció lejátszódása CO jelenlétében

A jódbenzol oxidatív addíciója több trifenilfoszfin és/vagy karbonil ligandumot tartalmazó Pd(0) komplexen is végbe mehet. Kinetikailag a $Pd(PPh_3)(CO)$ komplexen keresztül leját-

szódó reakció útvonal a legvalószínűbb, azonban alacsony CO nyomás esetében a $[\mathrm{Pd}(\mathrm{PPh}_3)_2]$ komplex szerepe is felértékelődhet. Noha kisebb sebességgel, a reakció lejátszódhat foszfinmentes környezetben is, a $\mathrm{Pd}(\mathrm{CO})_2$ komplexen keresztül. $^{[\mathrm{S21}]}$

10.4.3. Szubsztituenshatás vizsgálata

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]

10.5. P-donor ligandumok elektronikus hatásai

10.5.1. Egyfogú ligandumok vizsgálata

Foszfinok, foszfitok és egyéb P-donor ligandumok elektronikus sajátságainak nyomon követésére a Tolman-féle elektronikus paraméterek a legelterjedtebbek, melyek a [Ni(CO)₃L] komplex totálszimmetrikus karbonil sávján alapulnak. 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 ν (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.^[S457] Elfogadható lineáris korrelációt számoltunk a TEP és a V(C,O) ELF medencék populációi között.^[S25]

10.5.2. Kelátképző ligandumok elektronikus hatásai

A nagy kelátszögű foszfinok (mint pl. a xantphos) elektronikus hatását 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]

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

dc_1579_18

különféle foszfinok Rh-komplexekben tapasztalt *transz*-hatása nem mutatott jelentős eltérést, ugyanakkor a H-Rh-P kötésszög csökkenése a *transz*-hatás csökkenését okozza.

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 triphenylphosphane-substituted 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. Triphenylphosphanemodified 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

 $M(PH_3)_2(\eta^2-L)(M=Ni, Pd, Pt; L=CO_2, COS, CS_2)$: A Theoretical Study. *ChemistrySelect* **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.
- [S457] 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.

Hivatkozások

- Roelen, O. (to Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H.). German Patent DE 849548, 1938/1952; U.S. Patent 2327066, 1943.
- [2] 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.
- [18] Shaik, S. The Lewis legacy: The chemical bond-A territory and heartland of chemistry. J. Comput. Chem. 2007, 28, 51–61.
- [19] Fleming, I. Frontier orbitals and organic chemical reactions; Wiley, London, 1977; pp 24–109.
- [20] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [21] Bader, R. F. W.; Beddall, P. M. The spatial partitioning and transferability of molecular energies. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 29–36.
- [22] Bader, R. F. W.; Beddall, P. M.; Cade, P. E. Partitioning and characterization of molecular charge distributions. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 3095–3107.
- [23] Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. Spatial Localization of the Electronic Pair and Number Distributions in Molecules. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 7391–7399.
- [24] Bader, R. F. W. Atoms in Molecules A Quantum Theory; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [25] Bader, R. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. *Phys. Rev.*

B **1994**, *49*, 13348.

- [26] Bader, R.; Nguyen-Dang, T. Quantum theory of atoms in molecules–Dalton revisited. Adv. Quantum Chem. 1981, 14, 63–124.
- [27] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. J. Chem. Phys. 1990, 92, 5397–5403.
- [28] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; von Schnering, H. G. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187–188.
- [29] Krokidis, X.; Noury, S.; Silvi, B. Characterization of elementary chemical processes by catastrophe theory. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 7277–7282.
- [30] Náray-Szabó, G.; Ferenczy, G. G. Molecular electrostatics. Chem. Rev. 1995, 95, 829-847.
- [31] Scrocco, E.; Tomasi, J. The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. *Fortschr. Chem. Forsch.* 1973, 42, 95–170.
- [32] Scrocco, E.; Tomasi, J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. Adv. Quantum Chem. 1978, 11, 115–193.
- [33] Berthod, H.; Pullman, A. The molecular electrostatic potential of the dimethyl phosphate anion: An ab initio study. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 233–235.
- [34] Dive, G.; Dehareng, D. Polarization correction of the electrostatic potential for aromatic compounds: Study of the nucleophilic attack. Int. J. Quantum Chem. 1993, 46, 127–136.
- [35] Politzer, P.; Murray, J. S. Relationships between Lattice Energies and Surface Electrostatic Potentials and Areas of Anions. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1018–1020.
- [36] Suresh, C. H.; Koga, N. Quantifying the electronic effect of substituted phosphine ligands via molecular electrostatic potential. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1573–1578.
- [37] Suresh, C. H.; Gadre, S. R. Electrostatic potential minimum of the aromatic ring as a measure of substituent constant. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 710–714.
- [38] Mehta, G.; Khan, F. A.; Gadre, S. R.; Shirsat, R. N.; Ganguly, B.; Chandrasekhar, J. Electrostatic vs. Orbital Control of Facial Selectivities in π Systems: Experimental and Theoretical Study of Electrophilic Additions to 7-Isopropylidenenorbornanes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 1390–1392.
- [39] Suresh, C. H.; Koga, N. A molecular electrostatic potential bond critical point model for atomic and group electronegativities. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 1790–1797.
- [40] Galabov, B.; Bobadova-Parvanova, P. Molecular electrostatic potential as reactivity index in hydrogen bonding: Ab initio molecular orbital study of complexes of nitrile and carbonyl compounds with hydrogen fluoride. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 6793–6799.
- [41] Galabov, B.; Bobadova-Parvanova, P.; Ilieva, S.; Dimitrova, V. The electrostatic potential at atomic sites as a reactivity index in the hydrogen bond formation. J. Mol. Struct. THEOCHEM 2003, 630, 10–112.
- [42] Galabov, B.; Ilieva, S.; Schaefer, H. F., III An efficient computational approach for the evaluation of substituent constants. J. Org. Chem. 2006, 71, 6382–6387.
- [43] Mathew, J.; Suresh, C. H. Assessment of stereoelectronic effects in Grubbs first-generation olefin metathesis catalysis using molecular electrostatic potential. Organometallics 2011, 30, 1438–1444.
- [44] Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 633–662.
- [45] von Neumann, J. Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik. Göttinger Nachrichten 1927, 1, 245–272.

- [46] Löwdin, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. *Phys. Rev.* 1955, 97, 1474–1489.
- [47] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899–926.
- [48] Ponec, R. Electron pairing and chemical bonds. Chemical structure, valences and structural similarities from the analysis of the Fermi holes. J. Math. Chem. 1997, 21, 323–333.
- [49] Ponec, R. Electron pairing and chemical bonds. Molecular structure from the analysis of pair densities and related quantities. J. Math. Chem. 1998, 23, 85–103.
- [50] Ponec, R.; Duben, A. J. Electron pairing and chemical bonds: Bonding in hypervalent molecules from analysis of Fermi holes. J. Comput. Chem. 1999, 20, 760–771.
- [51] Ponec, R.; Roithová, J. Domain-averaged Fermi holes-a new means of visualization of chemical bonds. Bonding in hypervalent molecules. *Theor. Chem. Acc.* 2001, 105, 383–392.
- [52] Ponec, R.; Gironés, X. Chemical structures from the analysis of domain-averaged Fermi holes. Hypervalence and the nature of bonding in isocoordinated molecules SF₆ and CLi₆. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 9506–9511.
- [53] Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Carbó-Dorca, R. Chemical structures from the analysis of domainaveraged Fermi holes: Multiple metal-metal bonding in transition metal compounds. J. Comput. Chem. 2003, 24, 1829–1838.
- [54] Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Gironés, X.; Frenking, G. Chemical Structures from the Analysis of Domain-Averaged Fermi Holes. The Nature of Ga–Ga Bonding in PhGaGaPh^{2–} and (PhGaGaPh)Na₂. Organometallics **2004**, 23, 1790–1796.
- [55] Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Sundberg, M. R. Chemical structures from the analysis of domainaveraged fermi holes. Nature of the Mn–Mn bond in bis(pentacarbonylmanganese). J. Comput. Chem. 2005, 26, 447–454.
- [56] Sundberg, M. R.; Ponec, R. The nature of M–O bond in MOX₄ compounds (M=Os, Ru; X=F, Cl, Br, I). *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 899–906.
- [57] Ponec, R.; Yuzhakov, G. Metal-metal bonding in Re₂Cl₈⁽²⁻⁾ from the analysis of domain averaged fermi holes. *Theor. Chem. Acc.* 2007, 118, 791–797.
- [58] Calhorda, M. J.; Krapp, A.; Frenking, G. A new look at the ylidic bond in phosphorus ylides and related compounds: Energy decomposition analysis combined with a domain-averaged Fermi hole analysis. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 2859–2869.
- [59] Ponec, R.; Lendvay, G.; Chaves, J. Structure and bonding in binuclear metal carbonyls from the analysis of domain averaged Fermi holes. I. Fe₂(CO)₉ and Co₂(CO)₈. J. Comput. Chem. 2008, 29, 1387–1398.
- [60] Ponec, R.; Lendvay, G.; Sundberg, M. R. Structure and Bonding in Binuclear Metal Carbonyls from the Analysis of Domain Averaged Fermi Holes. 2. Fe₂(CO)²⁻₈ and Fe₂(CO)₈. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 9936–9945.
- [61] Ponec, R.; Bucinsky, L.; Gatti, C. Relativistic Effects on Metal- Metal Bonding: Comparison of the Performance of ECP and Scalar DKH Description on the Picture of Metal–Metal Bonding in Re₂Cl²⁻₈. J. Chem. Theory Comput. **2010**, 6, 3113–3121.
- [62] Dapprich, S.; Frenking, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. J. Phys. Chem. 1995, 99, 9352–9362.
- [63] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 962–975.
- [64] Michalak, A.; Mitoraj, M.; Ziegler, T. Bond orbitals from chemical valence theory. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 1933–1939.

- [65] Mitoraj, M. P.; Michalak, A. σ -donor and *pi*-acceptor properties of phosphorus ligands: an insight from the natural orbitals for chemical valence. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 578–582.
- [66] Mitoraj, M.; Michalak, A. Donor-Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence. Organometallics 2007, 26, 6576–6580.
- [67] Li, X.; Frisch, M. J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 835–839, PMID: 26626690.
- [68] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. An improved algorithm for reaction path following. J. Chem. Phys. 1989, 90, 2154–2161.
- [69] Barone, V.; Cossi, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1995–2001.
- [70] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 6378–6396.
- [71] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648–5652.
- [72] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. J. Chem. Phys. 1999, 110, 6158–6159.
- [73] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098–3100.
- [74] Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822–8824.
- [75] Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. J. Comput. Chem. 2011, 32, 1456–1465.
- [76] Zhao, Y.; Truhlar, D. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. J. Chem. Phys. 2006, 125, 194101–194118.
- [77] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. J. Comput. Chem. 1993, 14, 1347–1363.
- [78] Granovsky, A. A. Firefly version 8.0, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- [79] Neese, F. The ORCA program system. WIREs Comput. Mol, Sci. 2012, 2, 73–78.
- [80] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision D.01. 2009; Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [81] ADF2012. 2012; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com.
- [82] Faas, S.; Snijders, J.; Van Lenthe, J.; Van Lenthe, E.; Baerends, E. The ZORA formalism applied to the Dirac-Fock equation. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 632–640.
- [83] Biegler-König, F. W.; Schönbom, J. AIM2000, 2.0 ed.; Büro für Innovative Software: Bielefeld, Germany, 2002.
- [84] Keith, T. A. AIMAll (Version 15.05.18), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com). 2015.
- [85] Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. NBO 5.0. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison. 2001.
- [86] Gironés, X.; Ponec, R.; Roithová, J. Program WinFermi, v. 2.0, Prague, Czech Republic. 2002.
- [87] Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. Computational tools for the electron localization

function topological analysis. Computers & chemistry 1999, 23, 597–604.

- [88] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions. J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 625–632.
- [89] Basolo, F.; Wojcicki, A. Metal Carbonyls. I. Carbon Monoxide Exchange with Nickel Tetracarbonyl and Dicobalt Octacarbonyl. J. Am. Chem. Soc. 1961, 520–525.
- [90] Breitschaft, S.; Basolo, F. Carbon Monoxide Exchange with Some Metal-Metal Bonded Metal Carbonyls. J. Am. Chem. Soc. 1966, 2702–2706.
- [91] Absi-Halabi, M.; Atwood, J. D.; Forbus, N. P.; Brown, T. L. The mechanism of substitution of dicobalt octacarbonyl. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 6248–6254.
- [92] Tidwell, T. T. Ketenes; John Wiley & Sons, 2006.
- [93] Borrmann, D. Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Ketenen; G. Thieme Verlag Stuttgart, 1968; Vol. 7; pp 94–95.
- [94] Tidwell, T. T. Ketene chemistry: the second golden age. Acc. Chem. Res. 1990, 23, 273–279.
- [95] Tidwell, T. T. The first century of ketenes (1905–2005): the birth of a versatile family of reactive intermediates. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5778–5785.
- [96] Tidwell, T. T. Ketene chemistry after 100 years: ready for a new century. Eur. J. Org. Chem. 2006, 2006, 563–576.
- [97] Seikaly, H. R.; Tidwell, T. T. Addition reactions of ketenes. *Tetrahedron* 1986, 2587–2613.
- [98] Allen, A. D.; Tidwell, T. T. New Directions in Ketene Chemistry: The Land of Opportunity. Eur. J. Org. Chem. 2012, 1081–1096.
- [99] Staudinger, H.; Kupfer, O. Über Reaktionen des Methylens. III. Diazomethan. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1912, 45, 501–509.
- [100] Staudinger, H.; Anthes, E.; Pfenninger, F. Diphenyl-diazomethan. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1916, 49, 1928–1941.
- [101] McCarney, C. C.; Ward, R. S. An improved method for the preparation of monoalkylketens. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1600–1603.
- [102] Sander, W. W. Effects of electron-withdrawing groups on carbonyl O-oxides. Trifluoroacetophenone O-oxide and hexafluoroacetone O-oxide. J. Org. Chem. 1988, 53, 121–126.
- [103] Qiao, G. G.; Wong, M. W.; Wentrup, C. Synthesis of N-Confused Porphyrin Analogues by β-Azafulvenone Tetramerization. J. Org. Chem. 1996, 61, 8125–8131.
- [104] Sander, W.; Müller, W.; Sustmann, R. 4-Oxo-2, 5-Cyclohexadienylidene–a Carbene with a Stable Triplet and Metastable Singlet State? Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 572–574.
- [105] Hayes, R. A.; Hess, T. C.; McMahon, R. J.; Chapman, O. L. Photochemical Wolff rearrangement of a triplet ground state carbene. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7786–7787.
- [106] Sander, W.; Hübert, R.; Kraka, E.; Gräfenstein, J.; Cremer, D. 4-Oxo-2, 3, 5, 6tetrafluorocyclohexa-2, 5-dienylidene–A Highly Electrophilic Triplet Carbene. *Chem.–Eur. J.* 2000, 6, 4567–4579.
- [107] Ammann, J. R.; Subramanian, R.; Sheridan, R. S. Dicyclopropylcarbene: direct characterization of a singlet dialkylcarbene. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7592–7594.
- [108] Dixon, D. A.; Arduengo III, A. J.; Dobbs, K. D.; Khasnis, D. V. On the proposed existence of a ketene derived from carbon monoxide and 1, 3-di-1-adamantylimidazol-2-ylidene. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 645–648.
- [109] Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadieu, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. CO fixation to stable acyclic and cyclic alkyl amino carbenes: stable amino ketenes with a small HOMO–LUMO gap. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3488–3491.

- [110] Rüchardt, C.; Schrauzer, G. N. Über die Carbonylierung von Carbenen und die katalytische Zersetzung von Diazoalkanen mit Nickelcarbonyl. Chem. Ber. 1960, 93, 1840–1848.
- [111] Dorrer, B.; Fischer, E. O. Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXVI. Reaktion von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom (0) mit N-Alkenylpyrrolidonen unter CO-Einschiebung über ein Keten zu Cyclobutanonen und Enaminoketon-Analogen. Chem. Ber. 1974, 107, 2683– 2690.
- [112] Dötz, K. H. Preparation of Stable Vinylketenes by Metal Complex-Induced Olefination and Carbonylation of Alkynes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 954–955.
- [113] Dötz, K. H.; Fügen-Köster, B. Vinylketene, II. Stabile silylsubstituierte Vinylketene. Chem. Ber. 1980, 113, 1449–1457.
- [114] Dötz, K.; Mühlemeier, J. Bis[bis(trimethylsilyl)acetylene]dicarbonylchromium. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982, 21, 929–929.
- [115] Fischer, H. Intramolecular Carbene-Carbon Monoxide Coupling in Chromium and Tungsten Complexes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983, 22, 874–875.
- [116] Herrmann, W. A. Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, V. Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit thermolabilen Mangan-Komplexen. Chem. Ber. 1975, 108, 486–499.
- [117] Herrmann, W. A. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen. Angew. Chem. 1974, 86, 556–557.
- [118] Herrmann, W. A.; Plank, J. High-Pressure Carbonylation of Metal-Coordinated Carbenes and Hydrogenolysis of the Ketene Complexes. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978, 17, 525–526.
- [119] Herrmann, W. A.; Plank, J.; Ziegler, M. L.; Weidenhammer, K. Complex chemistry of reactive organic compounds. 28. Carbene addition to metal carbonyls-a novel reaction in organometallic chemistry. Direct synthesis of. η²-ketene complexes from diazoalkanes. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 3133–3135.
- [120] Gallop, M. A.; Roper, W. R. Carbene and carbyne complexes of ruthenium, osmium, and iridium. Adv. Organomet. Chem. 1986, 25, 121–198.
- [121] Werner, H.; Schwab, P.; Bleuel, E.; Mahr, N.; Steinert, P.; Wolf, J. A New Family of Carbenerhodium(I) Complexes: Ligand Variation as The Key to Success. *Chem.-Eur. J.* 1997, 3, 1375–1384.
- [122] Werner, H.; Schwab, P.; Bleuel, E.; Mahr, N.; Windmüller, B.; Wolf, J. Carbenerhodium Complexes of the Half-Sandwich-Type: Synthesis, Substitution, and Addition Reactions. *Chem.-Eur. J.* 2000, 6, 4461–4470.
- [123] Grotjahn, D. B.; Collins, L. S. B.; Wolpert, M.; Bikzhanova, G. A.; Lo, H. C.; Combs, D.; Hubbard, J. L. First Direct Structural Comparison of Complexes of the Same Metal Fragment to Ketenes in Both C,C- and C,O-Bonding Modes. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8260–8270.
- [124] Grotjahn, D. B.; Bikzhanova, G. A.; Collins, L. S.; Concolino, T.; Lam, K.-C.; Rheingold, A. L. Controlled, reversible conversion of a ketene ligand to carbene and CO ligands on a single metal center. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5222–5223.
- [125] Urtel, H.; Bikzhanova, G. A.; Grotjahn, D. B.; Hofmann, P. Reversible Carbon-Carbon Double Bond Cleavage of a Ketene Ligand at a Single Iridium(I) Center: A Theoretical Study. *Organometallics* 2001, 20, 3938–3949.
- [126] Cooke, J.; Cullen, W.; Green, M.; Stone, F. Reaction of bis(trifluoromethyl)diazomethane with transition-metal complexes. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968, 170–171.
- [127] Cooke, J.; Cullen, W.; Green, M.; Stone, F. Reactions of bis (trifluoromethyl) diazomethane with transition-metal complexes. J. Chem. Soc. A 1969, 1872–1874.
- [128] Tuba, R.; Ungváry, F. Octacarbonyl dicobalt-catalyzed selective transformation of ethyl diazo-

acetate into organic products containing the ethoxycarbonyl carbene building block. J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 203, 59–67.

- [129] Sweany, R. L.; Brown, T. L. Infrared spectra of matrix-isolated dicobalt octacarbonyl. Evidence for the third isomer. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 415–421.
- [130] Aullón, G.; Alvarez, S. The $[M_2(CO)_8]$ complexes of the cobalt group. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 3031–3038.
- [131] Hanson, B. E.; Sullivan, M. J.; Davis, R. J. Direct evidence for bridge-terminal carbonyl exchange in solid dicobalt octacarbonyl by variable-temperature magic angle spinning ¹³C NMR spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 251–253.
- [132] Band, E.; Muetterties, E. L. Mechanistic features of metal cluster rearrangements. Chem. Rev. 1978, 78, 639–658.
- [133] Sweany, R. L.; Brown, T. L. Matrix isolation spectra of the thermal and photochemical decomposition products of dicobalt octacarbonyl. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 421–424.
- [134] Imming, P.; Klar, B.; Dix, D. Hydrolytic stability versus ring size in lactams: Implications for the development of lactam antibiotics and other serine protease inhibitors. J. Med. Chem. 2000, 43, 4328–4331.
- [135] Staudinger, H. Zur Kenntniss der Ketene. Diphenylketen. Justus Liebigs Ann. Chem. 1907, 51–123.
- [136] Tidwell, T. T. Hugo (Ugo) Schiff, Schiff Bases, and a Century of β -Lactam Synthesis. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 1016–1020.
- [137] Tuba, R. Synthesis of β -lactams by transition metal promoted Staudinger reactions: alternative synthetic approaches from transition metal enhanced organocatalysis to in situ, highly reactive intermediate synthesis and catalytic tandem reactions. Org. Biomol. Chem. 2013, 11, 5976–5988.
- [138] France, S.; Weatherwax, A.; Taggi, A. E.; Lectka, T. Advances in the catalytic, asymmetric synthesis of β-lactams. Acc. Chem. Res. 2004, 37, 592–600.
- [139] Sordo, J. A.; Gonzalez, J.; Sordo, T. L. An ab initio study on the mechanism of the keteneimine cycloaddition reaction. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6249–6251.
- [140] Assfeld, X.; Ruiz-lopez, M. F.; Gonzalez, J.; Lopez, R.; Sordo, J. A.; Sordo, T. Theoretical analysis of the role of the solvent on the reaction mechanisms: One-step versus two-step ketene– imine cycloaddition. J. Comput. Chem. 1994, 15, 479–487.
- [141] Cossio, F. P.; Arrieta, A.; Lecea, B.; Ugalde, J. M. Chiral Control in the Staudinger Reaction between Ketenes and Imines. A Theoretical SCF-MO Study on Asymmetric Torquoselectivity. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 2085–2093.
- [142] Kirmse, W.; Rondan, N. G.; Houk, K. Stereoselective substituent effects on conrotatory electrocyclic reactions of cyclobutenes. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 7989–7991.
- [143] Rondan, N. G.; Houk, K. Theory of stereoselection in conrotatory electrocyclic reactions of substituted cyclobutenes. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2099–2111.
- [144] Cossio, F. P.; Arrieta, A.; Sierra, M. A. The Mechanism of the Ketene- Imine (Staudinger) Reaction in Its Centennial: Still an Unsolved Problem? Acc. Chem. Res. 2008, 41, 925–936.
- [145] Yamabe, S.; Minato, T.; Osamura, Y. Dual one-centre frontier-orbital interactions in [2+2] cycloadditions of ketenes. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 450–452.
- [146] Fang, D.-C.; Fu, X.-Y. Ab initio studies on the mechanism of the fluoroketene-imine cycloaddition reaction: Via a gauche or trans intermediate. Int. J. Quantum Chem. 1996, 57, 1107–1114.
- [147] Bongini, A.; Panunzio, M.; Piersanti, G.; Bandini, E.; Martelli, G.; Spunta, G.; Venturini, A. Stereochemical Aspects of a Two-Step Staudinger Reaction- Asymmetric Synthesis of Chiral

Azetidine-2-ones. Eur. J. Org. Chem. 2000, 2000, 2379–2390.

- [148] Lopez, R.; Sordo, T.; Sordo, J.; Gonzalez, J. Torquoelectronic effect in the control of the stereoselectivity of ketene-imine cycloaddition reactions. J. Org. Chem. 1993, 58, 7036–7037.
- [149] Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Lecea, B. New Insights on the Origins of the Stereocontrol of the Staudinger Reaction:[2+2] Cycloaddition between Ketenes and N-silylimines. J. Org. Chem. 2000, 65, 8458–8464.
- [150] López, R.; Suárez, D.; Ruiz-López, M. F.; González, J.; Sordo, J. A.; Sordo, T. L. Solvent effects on the stereoselectivity of ketene–imine cycloaddition reactions. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 1677–1678.
- [151] Biot, C.; Daher, W.; Chavain, N.; Fandeur, T.; Khalife, J.; Dive, D.; De Clercq, E. Design and synthesis of hydroxyferroquine derivatives with antimalarial and antiviral activities. J. Med. Chem. 2006, 49, 2845–2849.
- [152] Edwards, E. I.; Epton, R. GB 1470210 Pat. 1977.
- [153] Scutaru, D.; Tataru, L.; Mazilu, I.; Vata, M.; Lixandru, T.; Simionescu, C. Contributions to the synthesis of some ferrocene-containing antibiotics. *Appl. Organomet. Chem.* 1993, 7, 225–231.
- [154] Ghatak, A.; Becker, F. F.; Banik, B. K. Indium-mediated facile synthesis of 3-unsubstituted ferrocenyl β-lactams. *Heterocycles* 2000, 53, 2769–2773.
- [155] Bonini, B. F.; Femoni, C.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Varchi, G. One Pot Synthesis of New β-Lactams Containing the Ferrocene Moiety. Synlett 2001, 2001, 1092–1096.
- [156] Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Vicente, R.; Gómez-Gallego, M. Synthesis of ferrocenesubstituted 2-azetidinones. J. Org. Chem. 2001, 66, 8920–8925.
- [157] Poljak, T.; Molčanov, K.; Višnjevac, A.; Habuš, I.; Kovač, V.; Rapić, V. Synthesis and structure of trans-(+)-(3S, 4S)-3-amino-4-ferrocenyl-1-p-methoxyphenylazetidin-2-one. J. Mol. Struct. 2005, 751, 60–64.
- [158] Bernardi, L.; Bonini, B. F.; Comes-Franchini, M.; Dessole, G.; Fochi, M.; Ricci, A. One-pot synthesis of novel enantiomerically pure and racemic 4-ferrocenyl-β-lactams and their reactivity in acidic media. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 2005, 3326–3333.
- [159] Fukumoto, T.; Matsumura, Y.; Okawara, R. Some cobalt carbonyl complexes of ligands containing the ECH₂E (E= Sb, As, P) moiety. J. Organomet. Chem. 1974, 69, 437–444.
- [160] Hanson, B. E.; Fanwick, P. E.; Mancinila, J. S. Reactions of the linked cobalt dimer Co₂(CO)₆(Ph₂PCH₂PPh₂). Molecular structure of (μ-H)(μ-PPh₂)Co₂(CO)₄(Ph₂PCH₂PPh₂). *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3811–3815.
- [161] Lisic, E. C.; Hanson, B. E. Solution structure and dynamics of Co2 (CO) 6 (LL) and Co4 (CO) 8 (LL) 2 molecules. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 812–815.
- [162] Hieber, W.; Freyer, W. Zur Kenntnis der Reaktionen des Kobalttetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen, VI. Über triphenylphosphinhaltige Kobaltcarbonyle. Chem. Ber. 1958, 91, 1230–1234.
- [163] Vohler, O. IR-Absorptionsmessungen an Kobaltcarbonyl-Phosphin-Verbindungen. Chem. Ber. 1958, 91, 1235–1238.
- [164] Barckholtz, T. A.; Bursten, B. E. Density functional calculations of dinuclear organometallic carbonyl complexes. Part I: metal-metal and metal-CO bond energies. J. Organomet. Chem. 2000, 596, 212–220.
- [165] Fachinetti, G.; Funaioli, T. Mutual catalysis of neutral and anionic cobalt carbonyls in their CO scrambling reactions. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 1596–1599.
- [166] Dartiguenave, M.; Menu, M. J.; Deydier, E.; Dartiguenave, Y.; Siebald, H. Crystal and mo-

lecular structures of transition metal complexes with N-and C-bonded diazoalkane ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 623–663.

- [167] García-Gómez, G.; Moretó, J. M. Cyclopentenones from carbonylative cycloaddition of Mackenzie's allyl nickel complexes and acetylenes. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 878–879.
- [168] Gomez, G. G.; Camps, X.; Cayuela, A. J.; Moretó, J. M. Ni(COD)₂: an efficient promoter in the construction of 5-cyclopent-2-enone derivatives from allyl halides, alkynes and carbon monoxide. *Inorg. Chim. Acta* 1999, 296, 94–102.
- [169] Stevens, A. E.; Feigerle, C.; Lineberger, W. Laser photoelectron spectrometry of Ni(CO) $_n^-$, n= 1-3. J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5026–5031.
- [170] Cohen, R.; Rybtchinski, B.; Gandelman, M.; Rozenberg, H.; Martin, J. M.; Milstein, D. Metallacarbenes from diazoalkanes: an experimental and computational study of the reaction mechanism. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6532–6546.
- [171] Waterman, R.; Hillhouse, G. L. Group Transfer from Nickel Imido, Phosphinidene, and Carbene Complexes to Ethylene with Formation of Aziridine, Phosphirane, and Cyclopropane Products. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 13350–13351.
- [172] Waterman, R.; Hillhouse, G. L. η²-Organoazide Complexes of Nickel and Their Conversion to Terminal Imido Complexes via Dinitrogen Extrusion. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12628– 12629.
- [173] Harrold, N. D.; Waterman, R.; Hillhouse, G. L.; Cundari, T. R. Group-Transfer Reactions of Nickel-Carbene and -Nitrene Complexes with Organoazides and Nitrous Oxide that Form New C=N, C=O, and N=N Bonds. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12872–12873.
- [174] Anderson, J. S.; Iluc, V. M.; Hillhouse, G. L. Reactions of CO₂ and CS₂ with 1,2-Bis(di-tertbutylphosphino)ethane Complexes of Nickel(0) and Nickel(I). *Inorg. Chem.* 2010, 49, 10203– 10207.
- [175] Iluc, V. M.; Miller, A. J. M.; Anderson, J. S.; Monreal, M. J.; Mehn, M. P.; Hillhouse, G. L. Synthesis and Characterization of Three-Coordinate Ni(III)-Imide Complexes. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13055–13063.
- [176] Iluc, V. M.; Miller, A. J.; Hillhouse, G. L. Synthesis and characterization of side-bound aryldiazo and end-bound nitrosyl complexes of nickel. *Chem. Commun.* 2005, 5091–5093.
- [177] Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. Synthesis, Structure, and Reactions of a Three-Coordinate Nickel-Carbene Complex, {1,2-Bis(di-tert-butylphosphino)ethane}NiCPh₂. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9976–9977.
- [178] Messerle, L.; Curtis, M. D. Reaction of diaryldiazomethanes with a metal-metal triple bond: synthesis, structural characterizations, and reactivity of novel bridging diazoalkane and alkylidene complexes. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 7789–7791.
- [179] Klingler, R. J.; Butler, W. M.; Curtis, M. D. Molecular structure of dicyclopentadienyltetracarbonyldimolybdenum (Mo. tplbond. Mo). Semibridging carbonyls as four-electron donors in complexes with metal-metal multiple bonds. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 5034–5039.
- [180] Adams, R. D.; Collins, D. E.; Cotton, F. A. Unusual structural and magnetic resonance properties of dicyclopentadienylhexacarbonyldichromium. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 749– 754.
- [181] McLain, S. J. Equilibrium between [CpCr(CO)₃]₂ and CpCr(CO)₃. Thermodynamics of chromium-chromium single-bond cleavage. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 643–644.
- [182] Watkins, W. C.; Jaeger, T.; Kidd, C. E.; Fortier, S.; Baird, M. C.; Kiss, G.; Roper, G. C.; Hoff, C. D. An investigation of the homolytic dissociation of [η⁵-C₅Me₅Cr(CO)₃]₂ and related complexes. The role of ligand substitution on the solution thermochemistry of metal-metal bond cleavage. J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 907–914.

- [183] Hoff, C. D. Thermodynamic and kinetic studies of stable low valent transition metal radical complexes. Coord. Chem. Rev. 2000, 206, 451–467.
- [184] Adams, R.; Collins, D.; Cotton, F. Molecular structures and barriers to internal rotation in bis(η^5 -cyclopentadienyl)hexacarbonylditungsten and its molybdenum analog. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1086–1090.
- [185] Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3703–3727.
- [186] Arakawa, H. et al. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. *Chem. Rev.* 2001, 101, 953–996.
- [187] Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chem. Rev.* 2018, 118, 372–433.
- [188] Kégl, T. Computational aspects of carbon dioxide coordination to transition metals. Global J. Inorg. Chem. 2010, 2, 286–303.
- [189] Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. Chem. Rev. 1995, 95, 259–272.
- [190] Leitner, W. Carbon dioxide as a raw material: the synthesis of formic acid and its derivatives from CO₂. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2207–2221.
- [191] Farlow, M. W.; Adkins, H. The hydrogenation of carbon dioxide and a correction of the reported synthesis of urethans. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2222–2223.
- [192] Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions. *Chem. Lett.* 1976, 5, 863– 864.
- [193] Denise, B.; Sneeden, R. Hydrogenate CO₂. Chemtech **1982**, 12, 108–112.
- [194] Denise, B.; Sneeden, R. Hydrocondensation of CO₂. J. Organomet. Chem. 1981, 221, 111– 116.
- [195] Leitner, W.; Dinjus, E.; Gaßner, F. Activation of carbon dioxide: IV. Rhodium-catalysed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. J. Organomet. Chem. 1994, 475, 257–266.
- [196] Hutschka, F.; Dedieu, A.; Leitner, W. σ Metathesis as a Critical Step for the Transition Metal Catalyzed Formation of Formic Acid from CO₂ and H₂? An Ab Initio Investigation. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 1742–1745.
- [197] Hutschka, F.; Dedieu, A.; Eichberger, M.; Fornika, R.; Leitner, W. Mechanistic Aspects of the Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid. A Theoretical and Kinetic Study. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4432–4443.
- [198] Pomelli, C. S.; Tomasi, J.; Sola, M. Theoretical study on the thermodynamics of the elimination of formic acid in the last step of the hydrogenation of CO₂ catalyzed by rhodium complexes in the gas phase and supercritical CO₂. Organometallics **1998**, 17, 3164–3168.
- [199] Musashi, Y.; Sakaki, S. Theoretical study of rhodium(III)-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide into formic acid. Significant differences in reactivity among rhodium(III), rhodium(I), and ruthenium(II) complexes. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7588–7603.
- [200] Huang, K.-W.; Han, J. H.; Musgrave, C. B.; Fujita, E. Carbon dioxide reduction by pincer rhodium η^2 -dihydrogen complexes: Hydrogen-binding modes and mechanistic studies by density functional theory calculations. *Organometallics* **2007**, *26*, 508–513.
- [201] Musashi, Y.; Sakaki, S. Theoretical study of ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide into formic acid. Reaction mechanism involving a new type of σ-bond metathesis. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3867–3877.
- [202] Ohnishi, Y.; Matsunaga, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Ruthenium(II)-catalyzed

hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. Theoretical study of real catalyst, ligand effects, and solvation effects. J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 4021–4032.

- [203] Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H. Hydrosilylation of carbon dioxide catalysed by ruthenium complexes. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 213–214.
- [204] Suess-Fink, G.; Reiner, J. Anionische rutheniumcluster als katalysatoren bei der hydrosilylierung von kohlendioxid. J. Organomet. Chem. 1981, 221, C36–C38.
- [205] Deglmann, P.; Ember, E.; Hofmann, P.; Pitter, S.; Walter, O. Experimental and theoretical investigations on the catalytic hydrosilylation of carbon dioxide with ruthenium nitrile complexes. *Chem.-Eur. J.* 2007, 13, 2864–2879.
- [206] Hoberg, H.; Schaefer, D. Nickel(0)-induzierte C-C-verknüpfung zwischen kohlendioxid und ethylen sowie mono- oder di-substituierten alkenen. J. Organomet. Chem. **1983**, c51–c53.
- [207] Schubert, G.; Pápai, I. Acrylate formation via metal-assisted C- C coupling between CO₂ and C₂H₄: reaction mechanism as revealed from density functional calculations. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14847–14858.
- [208] Pápai, I.; Schubert, G.; Mayer, I.; Besenyei, G.; Aresta, M. Mechanistic details of nickel (0)-assisted oxidative coupling of CO₂ with C₂H₄. Organometallics **2004**, 23, 5252–5259.
- [209] Li, J.; Jia, G.; Lin, Z. Theoretical studies on coupling reactions of carbon dioxide with alkynes mediated by nickel(0) complexes. Organometallics 2008, 27, 3892–3900.
- [210] Aresta, M.; Nobile, C. F. New Nickel-Carbon Dioxide Complex: Synthesis, Properties, and Crystallographic Characterization of (Carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine)nickel. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 636–637.
- [211] Calabrese, J.; Herskovitz, T.; Kinney, J. Carbon dioxide coordination chemistry. 5. The preparation and structure of the rhodium complex Rh(η¹-CO₂)(Cl)(diars)₂. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 5914–5915.
- [212] Sakaki, S.; Kitaura, K.; Morokuma, K. Structure and coordinate bonding nature of nickel (0) and copper (I) carbon dioxide complexes. An ab initio molecular orbital study. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 760–765.
- [213] Sakaki, S.; Dedieu, A. Coordination mode and bonding nature of carbon dioxide in d8 [Co(alcn)₂(CO₂)]⁻ (alcn= HNCHCHCHO⁻). An ab initio MO study. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3278–3284.
- [214] Galan, F.; Fouassier, M.; Tranquille, M.; Mascetti, J.; Pápai, I. CO₂ coordination to nickel atoms: matrix isolation and density functional studies. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 2626–2633.
- [215] Caballol, R.; Sanchez Marcos, E.; Barthelat, J. C. Theoretical study of the different coordination modes of copper-carbon dioxide complex. J. Phys. Chem. 1987, 91, 1328–1333.
- [216] Sirois, S.; Castro, M.; Salahub, D. R. A density functional study of the interaction of CO₂ with a Pd atom. Int. J. Quantum Chem. 1994, 52, 645–654.
- [217] Jeung, G. Activation of CO₂ coordinated to a Cr atom. Mol. Phys. **1988**, 65, 669–677.
- [218] Sodupe, M.; Branchadell, V.; Oliva, A. On the Bonding in Sc-CO₂. J. Phys. Chem. 1995, 99, 8567–8571.
- [219] Jeung, G. Activation of CO₂ coordinated to a Ti atom. Mol. Phys. 1989, 67, 747–756.
- [220] Pápai, I.; Mascetti, J.; Fournier, R. Theoretical Study of the Interaction of the Ti Atom with CO₂: Cleavage of the C-O Bond. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4465–4471.
- [221] Papai, I.; Hannachi, Y.; Gwizdala, S.;; Mascetti, J. Vanadium Insertion into CO2, CS2 and OCS: A Comparative Theoretical Study. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 4181–4186.
- [222] Mebel, A. M.; Hwang, D.-Y. Theoretical study on the reaction mechanism of nickel atoms with carbon dioxide. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 11622–11627.
- [223] Pidun, U.; Frenking, G. Theoretical Studies of Organometallic Compounds. XIX. Comple-

xes of Transition Metals in High and Low Oxidation States with Side-On-Bonded π -Ligands. Organometallics **1995**, 14, 5325–5336.

- [224] Yang, J.; N'Guessan, B. R.; Dedieu, A.; Grills, D. C.; Sun, X.-Z.; George, M. W. Experimental and theoretical investigation into the formation and reactivity of M(Cp)(CO)₂(CO₂) (M= Mn or Re) in liquid and supercritical CO₂ and the effect of different CO₂ coordination modes on reaction rates with CO, H₂, and N₂. Organometallics **2009**, 28, 3113–3122.
- [225] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, 2nd ed.; Elsevier, 1995.
- [226] Fradera, X.; Austen, M. A.; Bader, R. F. The Lewis model and beyond. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 304–314.
- [227] Ponec, R.; Cooper, D. L. Anatomy of bond formation. Bond length dependence of the extent of electron sharing in chemical bonds from the analysis of domain-averaged Fermi holes. *Faraday Discuss.* 2007, 135, 31–42.
- [228] Pandey, K. K. Reactivities of carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and carbon dioxide (CO₂) with transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37–114.
- [229] You, Y.-Z.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. A new strategy for the synthesis of polytrithiocarbonates using a polymeric support system. *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 776–780.
- [230] Nemoto, N.; Sanda, F.; Endo, T. Controlled cationic ring-opening polymerization of monothiocarbonate. *Macromolecules* 2000, *33*, 7229–7231.
- [231] Adachi, N.; Kida, Y.; Shikata, K. Copolymerization of propylene oxide and carbon disulfide with diethylzinc-electron-donor catalyst. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977, 15, 937–944.
- [232] Nakano, K.; Tatsumi, G.; Nozaki, K. Synthesis of sulfur-rich polymers: copolymerization of episulfide with carbon disulfide by using [PPN]Cl/(salph)Cr(III)Cl system. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15116–15117.
- [233] Luo, M.; Zhang, X.-H.; Darensbourg, D. J. Highly regioselective and alternating copolymerization of carbonyl sulfide with phenyl glycidyl ether. *Polym. Chem.* 2015, 6, 6955–6958.
- [234] Luo, M.; Zhang, X.-H.; Darensbourg, D. J. Poly(monothiocarbonate)s from the Alternating and Regioselective Copolymerization of Carbonyl Sulfide with Epoxides. Acc. Chem. Res. 2016, 49, 2209–2219.
- [235] Allen, D. L.; Green, M. L. H.; Bandy, J. A. Reactions of carbon dioxide with electron-rich trimethylphosphine compounds of rhenium and tungsten: crystal structure of [W(PMe₃)₄H₂(CO₃)]. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1990**, 541–549.
- [236] Gambarotta, S.; Fiallo, M. L.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. Reactivity of decamethylvanadocene with phenyl isothiocyanate and carbonyl sulfide: reactions related to the desulfurization of the thiocarbonyl group. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3532–3537.
- [237] Poppitz, W.; Uhlig, E. Reaktionen von Gemischtligand-Komplexen des Nickel(0) mit Kohlenstoffdichalcogeniden. Z. Anorg. Allg. Chem. 1982, 489, 67–76.
- [238] Massoudipour, M.; Tewari, S. K.; Pandey, K. K. Synthesis and spectral studies of metalloporphyrins of iron, cobalt, copper and rhodium with carbon, nitrogen and sulphur donor ligands. *Polyhedron* 1989, 8, 1447 – 1451.
- [239] Gaffney, T. R.; Ibers, J. A. Reactions of carbonyl sulfide and carbon disulfide with iron and ruthenium complexes. Synthesis and reactivity of dicarbonyl $(\eta^2$ -carbonyl sulfide) bis(triphenylphosphine) ruthenium(0). Inorg. Chem. **1982**, 21, 2851–2853.
- [240] Gaffney, T. R.; Ibers, J. A. Comparison of the stability of iridium- η^2 -carbon disulfide and iridium- η^2 -carbonyl sulfide complexes. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2854–2856.
- [241] Gaffney, T. R.; Ibers, J. A. Reactions of nickel, palladium, and platinum complexes with carbonyl sulfide. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 2860–2864.
- [242] Pandey, K. K.; Tewari, S. K. Reactions of carbonyl sulphide and carbon disulphide with

ruthenium complexes. Polyhedron 1989, 8, 1149 – 1155.

- [243] Cowan, R. L.; Pourreau, D. B.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J.; Trogler, W. C. Syntheses of photoactive complexes. Electronic spectra, electrochemistry, and SCF-Xα-DV calculations for bis(phosphine)palladium oxalate and dithiooxalate complexes. Crystal and molecular structures of (dithiooxalato-S,S')bis(trimethylphosphine)palladium(II) and (1,1-dithiooxalato-S,S')bis(µ₃-sulfido)-2,2,3,3-tetrakis(trimethylphosphine)-triangulo-tripalladium(II). Inorg. Chem. 1987, 26, 259–265.
- [244] Hartmann, N. J.; Wu, G.; Hayton, T. W. Reactivity of a Nickel Sulfide with Carbon Monoxide and Nitric Oxide. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 12352–12355.
- [245] Hebrard, F.; Kalck, P. Cobalt-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes: Generation and Recycling of the Carbonyl Species, and Catalytic Cycle. *Chem. Rev.* 2009, 109, 4272–4282.
- [246] van Leeuwen, P. W. N. M.; Casey, C. P.; Whiteker, G. T. In *Rhodium Catalyzed Hydroformy-lation*; van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands, 2000; pp 63–106.
- [247] Whiteker, G. T.; Cobley, C. J. Applications of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fragrance Industries. *Top. Organomet. Chem.* 2012, 42, 35–46.
- [248] Trzeciak, A. M.; Ziółkowski, J. Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190-192, 883–900.
- [249] Diéguez, M.; Pàmies, O.; Claver, C. Recent advances in Rh-catalyzed asymmetric hydroformylation using phosphite ligands. *Tetrahedron: Asymmetry* 2004, 15, 2113–2122.
- [250] van Duren, R.; van der Vlugt, J. I.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vogt, D. Platinum-catalyzed hydroformylation of terminal and internal octenes. *Dalton Trans.* 2007, 1053–1059.
- [251] Piras, I.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Spannenberg, A.; Franke, R.; Beller, M. A General and Efficient Iridium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 280–284.
- [252] Wiese, K.-D.; Obst, D. In Catalytic Carbonylation Reactions; Beller, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; Chapter Hydroformylation, pp 1–33.
- [253] Eilbracht, P.; F.ärfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B. E.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A. Tandem Reaction Sequences under Hydroformylation Conditions: New Synthetic Applications of Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329–3366.
- [254] Ungváry, F. Transition metals in organic synthesis: hydroformylation, reduction, and oxidation. Annual survey covering the year 1993. Coord. Chem. Rev. 1995, 141, 371–493.
- [255] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1994. Coord. Chem. Rev. 1996, 147, 547–570.
- [256] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1995. Coord. Chem. Rev. 1997, 160, 129–159.
- [257] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 1996. Coord. Chem. Rev. 1997, 167, 233–260.
- [258] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1997. Coord. Chem. Rev. 1998, 170, 245–281.
- [259] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation annual survey covering the year 1998. Coord. Chem. Rev. 1999, 188, 263–296.
- [260] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1999. Coord. Chem. Rev. 2001, 213, 1–50.
- [261] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the

year 2000. Coord. Chem. Rev. 2001, 218, 1-41.

- [262] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation annual survey covering the year 2001. Coord. Chem. Rev. 2002, 228, 61–82.
- [263] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation annual survey covering the year 2002. Coord. Chem. Rev. 2003, 241, 295–312.
- [264] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation annual survey covering the year 2003. Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 867–880.
- [265] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation annual survey covering the year 2004. Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 2946–2961.
- [266] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 2005. Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 2072–2086.
- [267] Ungváry, F. Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 2006. Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 2087–2102.
- [268] Pospech, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M. Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions. Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 52, 2852–2872.
- [269] Franke, R.; Selent, D.; Boerner, A. Applied Hydroformylation. Chem. Rev. 2012, 112, 5675– 5732.
- [270] Kégl, T. Computational aspects of hydroformylation. RSC Advances 2015, 5, 4304–4327.
- [271] Antolovic, D.; Davidson, E. R. Theoretical study of hydridocobalt carbonyls. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 977–985.
- [272] Antolovic, D.; Davidson, E. R. A theoretical study of some cobalt carbonyl complexes present in the catalytic cycle of hydroformylation. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5828–5840.
- [273] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. HCo(CO)3-Catalyzed Propene Hydroformylation. Insight into Detailed Mechanism. Organometallics 2003, 22, 4665–4677.
- [274] Decker, S. A.; Cundari, T. R. DFT Study of the Ethylene Hydroformylation Catalytic Cycle Employing a HRh(PH3)2(CO) Model Catalyst. Organometallics 2001, 20, 2827–2841.
- [275] da Silva, J. C. S.; Dias, R. P.; de Almeida, W. B.; Rocha, W. R. DFT study of the full catalytic cycle for the propene hydroformylation catalyzed by a heterobimetallic HPt(SnCl3)(PH3)2 model catalyst. J. Comput. Chem. 2010, 31, 1986–2000.
- [276] Wender, I.; Sternberg, H. W.; Orchin, M. EVIDENCE FOR COBALT HYDROCARBONYL AS THE HYDROFORMYLATION CATALYST. J. Am. Chem. Soc. **1953**, 75, 3041–3042.
- [277] Odinets, I.; Körtvélyesi, T.; Kégl, T.; Kollár, L.; Keglevich, G. Rh complexes of 1-(2, 4, 6-triisopropylphenyl-) 3-methyl-1H-phosphole: preparation and use as catalysts in the hydro-formylation of styrene. *Transition Met. Chem.* 2007, *32*, 299–303.
- [278] Odinets, I.; Kégl, T.; Sharova, E.; Artyushin, O.; Goryunov, E.; Molchanova, G.; Lyssenko, K.; Mastryukova, T.; Röschenthaler, G.-V.; Keglevich, G.; Kollár, L. Novel α-fluorinated cyclic phosphite and phosphinite ligands and their Rh-complexes as suitable catalysts in hydroformylation. J. Organomet. Chem. 2005, 690, 3456–3464.
- [279] Gladiali, S.; Medici, S.; Kégl, T.; Kollàr, L. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh (I) complexes with (S)-BINAPO, an axially chiral inducer capable of hemilabile P, Oheterobidentate coordination. *Monatsh. Chem.* 2000, 131, 1351–1361.
- [280] Keglevich, G.; Kégl, T.; Chuluunbaatar, T.; Dajka, B.; Mátyus, P.; Balogh, B.; Kollár, L. Hydroformylation of styrene in the presence of rhodium-2, 4, 6-trialkylphenyl-phosphole in situ catalytic systems. J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 200, 131–136.
- [281] Keglevich, G.; Kégl, T.; Odinets, I. L.; Vinogradova, N. M.; Kollár, L. Carbonylation reactions catalysed by rhodium(III) and palladium(II) complexes containing novel phosphine ligands. C. R. Chim. 2004, 7, 779–784.

- [282] McNeill, E. A.; Scholer, F. R. Molecular Structure of the Gaseous Metal Carbonyl Hydrides of Manganese, Iron, and Cobalt. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6243–6249.
- [283] Heck, R. F.; Breslow, D. S. The Reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins. J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 4023–4027.
- [284] Wermer, P.; Ault, B. S.; Orchin, M. Transient species of importance in the stoichiometric hydroformylation reaction I. Evidence for HCo(CO)3 by matrix isolation. J. Organomet. Chem. 1978, 162, 189–194.
- [285] Wegman, R. W.; Brown, T. L. Photochemical and thermal decomposition of hydridotetracarbonylcobalt(I). Evidence for a radical pathway involving octacarbonyldicobalt. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2494–2495.
- [286] Ungváry, F.; Markó, L. The effect of Co2(CO)8 on the decomposition of CoH(CO)4. J. Organomet. Chem. 1980, 193, 383–387.
- [287] Rathke, J. W.; Klingler, R. J.; Krause, T. R. Thermodynamics for the hydrogenation of dicobalt octacarbonyl in supercritical carbon dioxide. *Organometallics* 1992, 11, 585–588.
- [288] Klingler, R. J.; Rathke, J. W. High-Pressure NMR Investigation of Hydrogen Atom Transfer and Related Dynamic Processes in Oxo Catalysis. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 4772–4785.
- [289] Ziegler, T.; Cavallo, L.; Bérces, A. Density functional study on the electronic and molecular structure of the hydroformylation catalyst HCo(CO)3. Organometallics 1993, 12, 3586–3593.
- [290] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Wu, G.-S.; Beller, M.; Jiao, H. Structures and Energies of [Co(CO)n]m (m = 0, 1+, 1-) and HCo(CO)n: Density Functional Studies. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 12161–12169.
- [291] Goh, S. K.; Marynick, D. S. The Carbonylation Reaction of CH3Co(CO)4: A Detailed Density Functional Study. Organometallics 2002, 21, 2262–2267.
- [292] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. Acetylene Hydroformylation with HCo(CO)3 as Catalyst. A Density Functional Study. Organometallics 2004, 23, 765–773.
- [293] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. Regioselective Hydroformylation of Butadiene: Density Functional Studies. Organometallics 2005, 24, 3634–3643.
- [294] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. Hydroformylation and Isomerization of Allene and Propyne: A Density Functional Theory Study. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 889–902.
- [295] Rush, L. E.; Pringle, P. G.; Harvey, J. N. Computational Kinetics of Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroformylation. Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 8672–8676.
- [296] Hsu, C. Y.; Orchin, M. Hydridotrichlorostannatocarbonylbis(triphenylphosphine)platinum(II), PtH(SnCl3)(CO)(PPh3)2, as a selective hydroformylation catalyst. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3553–3553.
- [297] Schwager, I.; Knifton, J. Homogeneous olefin hydroformylation catalyzed by ligand stabilized platinum(II)-group IVB metal halide complexes. J. Catal. 1976, 45, 256–267.
- [298] Kollár, L.; Kégl, T.; Bakos, J. Pt-tin(II) fluoride. J. Organomet. Chem. 1993, 453, 155–158.
- [299] Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. Reaction Path for the Insertion Reaction of SnCl into the Pt-Cl Bond: An Ab Initio Study. Int. J. Quantum Chem. 1997, 65, 643–650.
- [300] Illner, P.; Zahl, A.; Puchta, R.; van Eikema Hommes, N.; Wasserscheid, P.; van Eldik, R. Mechanistic studies on the formation of Pt(II) hydroformylation catalysts in imidazoliumbased ionic liquids. J. Organomet. Chem. 2005, 690, 3567–3576, Ionic Liquids Organometallic Chemistry in Ionic Liquids.
- [301] Gleich, D.; Schmid, R.; Herrmann, W. A. A Molecular Model To Explain and Predict the Stereoselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. Organometallics 1998, 17, 2141– 2143.
- [302] Gleich, D.; Herrmann, W. A. Why Do Many C2-Symmetric Bisphosphine Ligands Fail in

Asymmetric Hydroformylation? Theory in Front of Experiment. Organometallics **1999**, 18, 4354–4361.

- [303] Gleich, D.; Schmid, R.; Herrmann, W. A. A Combined QM/MM Method for the Determination of Regioselectivities in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. Organometallics 1998, 17, 4828–4834.
- [304] Alagona, G.; Ghio, C.; Lazzaroni, R.; Settambolo, R. Olefin Insertion into the Rhodium-Hydrogen Bond as the Step Determining the Regioselectivity of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Vinyl Substrates: Comparison between Theoretical and Experimental Results. Organometallics 2001, 20, 5394–5404.
- [305] Alagona, G.; Ghio, C. The fate of branched and linear isomers in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 3,4,4-trimethylpent-1-ene. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1142–1161.
- [306] Alagona, G.; Ghio, C. Alkyl-rhodium transition state stabilities as a tool to predict regioand stereoselectivity in the hydroformylation of chiral substrates. J. Organomet. Chem. 2005, 690, 2339–2350.
- [307] Alagona, G.; Ghio, C.; Lazzaroni, R.; Settambolo, R. Markedly different selectivity in the rhodium catalyzed hydroformylation of vinyl olefins containing a chiral alkoxy or alkyl group: good agreement between theory and experiment. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 2980–2988.
- [308] Alagona, G.; Ghio, C.; Rocchiccioli, S. Computational prediction of the regio- and diastereoselectivity in a rhodium-catalyzed hydroformylation/cyclization domino process. J. Mol. Model. 2007, 13, 823–837.
- [309] Alagona, G.; Lazzaroni, R.; Rocchiccioli, S.; Settambolo, R. Complete 1,3-Asymmetric Induction into 3-Methyl-4-(3-Acetylpyrrol-1- yl)Butanal to 1-Acetyl-6-Methyl-8-Hydroxy-5,6,7,8-Tetrahydroindolizine Cyclization. Lett. Org. Chem. 2006, 3, 10–12.
- [310] Lazzaroni, R.; Settambolo, R.; Alagona, G.; Ghio, C. Investigation of alkyl metal intermediate formation in the rhodium-catalyzed hydroformylation: Experimental and theoretical approaches. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 696–706.
- [311] Lazzaroni, R.; Uccello-Barretta, G.; Benetti, M. Reversibility of metal-alkyl intermediate formation in the rhodium-catalyzed deuterioformylation of 1-hexene. Organometallics 1989, 8, 2323–2327.
- [312] Raffaelli, A.; Pucci, S.; Settambolo, R.; Uccello-Barretta, G.; Lazzaroni, R. Inter- and intramolecular protium-deuterium exchange in the rhodium-catalyzed deuterioformylation of styrene. Organometallics 1991, 10, 3892–3898.
- [313] Lazzaroni, R.; Settambolo, R.; Uccello-Barretta, G. beta.-Hydride Elimination and Regioselectivity in the Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Open Chain Unsaturated Ethers. *Organometallics* 1995, 14, 4644–4650.
- [314] Lazzaroni, R.; Uccello-Barretta, G.; Scamuzzi, S.; Settambolo, R.; Caiazzo, A. 2H NMR Investigation of the Rhodium-Catalyzed Deuterioformylation of 1,1-Diphenylethene: Evidence for the Formation of a Tertiary Alkyl-Metal Intermediate. Organometallics 1996, 15, 4657– 4659.
- [315] Carbó, J. J.; Maseras, F.; Bo, C.; van Leeuwen, P. W. N. M. Unraveling the Origin of Regioselectivity in Rhodium Diphosphine Catalyzed Hydroformylation. A DFT QM/MM Study. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7630–7637, PMID: 11480985.
- [316] Zuidema, E.; Escorihuela, L.; Eichelsheim, T.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. The Rate-Determining Step in the Rhodium–Xantphos-Catalysed Hydroformylation of 1-Octene. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 1843–1853.
- [317] Landis, C. R.; Uddin, J. Quantum mechanical modelling of alkene hydroformylation as catalyzed by xantphos-Rh complexes. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 729–742.

- [318] Watkins, A. L.; Landis, C. R. Origin of Pressure Effects on Regioselectivity and Enantioselectivity in the Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Styrene with (S,S,S)-BisDiazaphos. J. Am. Chem. Soc. 2000, 132, 10306–10317.
- [319] Consiglio, G.; Pino, P. Asymmetric hydroformylation. Top. Curr. Chem. 1982, 105, 77–123.
- [320] Knowles, W. S. Asymmetric hydrogenation. Acc. Chem. Res. 1983, 16, 106–112.
- [321] Gomez, M.; Muller, G.; Sainz, D.; Sales, J.; Solans, X. Stoichiometric model reactions in olefin hydroformylation by platinum-tin systems. *Organometallics* 1991, 10, 4036–4045.
- [322] Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. chiraphos. J. Organomet. Chem. 1985, 279, 193–202.
- [323] Rocha, W. R.; Xavier, E. S.; Da Silva, J. C. S.; Dias, R. P.; Dos Santos, H. F.; de Almeida, W. B. AN EVALUATION OF QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF REAC-TION ENERGIES FOR CATALYTIC ACTIVATION PROCESSES: THE ACTIVATION OF PROPANE BY A RHODIUM CATALYST REVISITED. J. Theor. Comput. Chem. 2012, 11, 297–312.
- [324] Kollár, L.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B. BDPP. J. Organomet. Chem. 1989, 370, 257-261.
- [325] Casey, C. P.; Martins, S. C.; Fagan, M. A. Reversal of Enantioselectivity in the Hydroformylation of Styrene with [2S,4S-BDPP]Pt(SnCl3)Cl at High Temperature Arises from a Change in the Enantioselective-Determining Step. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5585–5592.
- [326] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.* 1991, 91, 165–195.
- [327] Kelly, T. R.; Parekh, N. D.; Trachtenberg, E. N. Regiochemical control in the Diels-Alder reaction of substituted naphthoquinones. The directing effects of C-6 oxygen substitutents. J. Org. Chem. 1982, 47, 5009–5013.
- [328] McDaniel, D. H.; Brown, H. C. An Extended Table of Hammett Substitutent Constants Based on the Ionization of Substituted Benzoic Acids. J. Org. Chem. 1958, 23, 420–427.
- [329] Hansch, C.; Leo, A. Substituents Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology; Wiley-Interscience: New York, 1979.
- [330] Swain, C. G.; Lupton Jr., E. C. Field and Resonance Components of Substituent Effects. J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 4328–4337.
- [331] Hammett, I. P. Physical Organic Chemistry; McGraw-Hill Book Company inc., New York, 1940.
- [332] Hammett, I. P. Physical Organic Chemistry, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
- [333] Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. Adding Explicit Solvent Molecules to Continuum Solvent Calculations for the Calculation of Aqueous Acid Dissociation Constants. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 2493–2499.
- [334] Chipman, D. M. Computation of pKa from Dielectric Continuum Theory. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 7413–7422.
- [335] Klamt, A.; Eckert, F.; Diedenhofen, M.; Beck, M. E. First Principles Calculations of Aqueous pKa Values for Organic and Inorganic Acids Using COSMO-RS Reveal an Inconsistency in the Slope of the pKa Scale. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 9380–9386.
- [336] Eckert, F.; Klamt, A. Accurate prediction of basicity in aqueous solution with COSMO-RS. J. Comput. Chem. 2006, 27, 11–19.
- [337] Mullay, J. Calculation of group electronegativity. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7271–7275.
- [338] Kollár, L.; Sándor, P.; Szalontai, G.; Heil, B. The role of additives in platinum-catalyzed hydroformylation. J. Organomet. Chem. 1990, 393, 153–158.
- [339] Anderson, G. K.; Billard, C.; Clark, H. C.; Davies, J. A.; Wong, C. S. Role of the trichlorostannyl ligand in homogeneous catalysis. 4. Correlations of solution structu-

re with catalytic activity in cis-[PtCl₂(L)(PR₃)]/ tin chloride dihydrate (SnCl₂·H₂O) and [Pt₂(μ -Cl)₂Cl₂(PR₃)₂]/ tin dichloride dihydrate (SnCl₂·2H₂O)(L = PR₃, CO, thioether, amine; R = aryl, alkyl). Olefin hydrogenation and hydroformylation systems. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 439–443.

- [340] Ruegg, H.; Pregosin, P.; Scrivanti, A.; Toniolo, L.; Botteghi, C. Platinum(II) trichlorostannate chemistry. On the importance of the Pt-Sn linkage in hydroformylation chemistry and a novel PtC(OSnCl₂)R-carbene. J. Organomet. Chem. **1986**, 316, 233–241.
- [341] Graziani, R.; Cavinato, G.; Casellato, U.; Toniolo, L. The isolation and molecular structure of trans-[PtCl(COCH₂CH₂Ph)(PPh₃)₂]EtOH, an intermediate in the hydroformylation of styrene promoted by the cis-[PtCl₂(PPh₃)₂]/SnCl₂ catalytic system. J. Organomet. Chem. 1988, 353, 125–131.
- [342] Scrivanti, A.; Botteghi, C.; Toniolo, L.; Berton, A. On the mechanism of platinum(II)/SnCl₂ catalyzed hydroformylation of olefins. Studies of the reactivity of alkyl complexes containing chelating diphosphines. J. Organomet. Chem. 1988, 344, 261–275.
- [343] Cavinato, G.; Munno, G. D.; Lami, M.; Marchionna, M.; Toniolo, L.; Viterbo, D. Isolation and characterization of the acyl complexes trans-[Pt(PPh₃)₂(COR)Cl] (R =nBu or sBu) and their relevance to the hydroformylation of linear butenes catalyzed by platinum/tin/triphenylphosphine catalytic systems. Molecular structure of cis-[Pt(PPh₃)₂Cl(SnCl₃)]. J. Organomet. Chem. 1994, 466, 277–282.
- [344] Lofù, A.; Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Frediani, P.; Iggo, J. (Diphosphane monosulfide)platinum(II) Complexes for Hydroformylation Reactions: Their Catalytic Activity and a High-Pressure NMR Mechanistic Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2268–2276.
- [345] Tóth, I.; Kégl, T.; Elsevier, C. J.; Kollár, L. CO Insertion in Four-Coordinate cis-Methyl(carbonyl)platinum-Diphosphine Compounds. An Ionic Mechanism for Platinum-Diphosphine-Catalyzed Hydroformylation. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5708–5712.
- [346] Kégl, T.; Kollár, L.; Radics, L. High-pressure NMR investigation of the intermediates of platinum-phosphine hydroformylation catalysts. *Inorg. Chim. Acta* 1997, 265, 249–254.
- [347] Chatt, J.; Wilkins, R. G. 57. The nature of the co-ordinate link. Part V. The equilibrium between *cis*- and *trans*-bis(triethylphosphine)dichloroplatinum. J. Chem. Soc. 1952, 273–278.
- [348] Parshall, G. W. Electronic Character of Metal-Anion Bonds. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 704–708.
- [349] Gilheany, D. G. No d orbitals but Walsh diagrams and maybe banana bonds: chemical bonding in phosphines, phosphine oxides, and phosphonium ylides. *Chem. Rev.* 1994, 94, 1339–1374.
- [350] Hay, P. J. Generalized valence bond studies of the electronic structure of sulfur diffuoride, sulfur tetrafluoride, and sulfur hexafluoride. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 1003–1012.
- [351] Reed, A. E.; Weinhold, F. On the role of d orbitals in sulfur hexafluoride. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3586–3593.
- [352] Das, D.; Mohapatra, S. S.; Roy, S. Recent advances in heterobimetallic catalysis across a "transition metal-tin" motif. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 3666–3690.
- [353] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305.
- [354] Rappoport, D.; Furche, F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. J. Chem. Phys. 2010, 133, 134105.
- [355] Frenking, G.; Loschen, C.; Krapp, A.; Fau, S.; Strauss, S. H. Electronic Structure of CO-An Exercise in Modern Chemical Bonding Theory. J. Comput. Chem. 2007, 28, 117–126.
- [356] Loschen, C.; Frenking, G. Quantum Chemical Investigations and Bonding Analysis of Iron

Complexes with Mixed Cyano and Carbonyl Ligands. Inorg. Chem. 2004, 43, 778–784.

- [357] Mitoraj, M. P.; Zhu, H.; Michalak, A.; Ziegler, T. On the origin of the trans-influence in square planar d8-complexes: A theoretical study. Int. J. Quantum Chem. 2009, 109, 3379–3386.
- [358] Weinhold, F.; Landis, C. R. Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective; Cambridge University Press, 2005.
- [359] Carr, S.; Colton, R.; Dakternieks, D. Phosphorus-31, tin-119 and platinum-195 NMR studies on some platinum (II)-tin bonded compounds. J. Organomet. Chem. 1983, 249, 327–334.
- [360] Kégl, T.; Kollár, L.; Szalontai, G.; Kuzmann, E.; Vértes, A. Novel diphosphine platinum cations: NMR and Mössbauer spectra and catalytic studies. J. Organomet. Chem. 1996, 507, 75–80.
- [361] Diederich, F., de Mejiere, A., Eds. Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions; Wiley, New York, 2004.
- [362] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 4442–4489.
- [363] Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. Chem. Rev. 1995, 95, 2457–2483.
- [364] Johansson Seechurn, C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5062–5085.
- [365] Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners. *Chem. Rev.* 2011, 111, 1417–1492.
- [366] Fortman, G. C.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5151–5169.
- [367] Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 581–581.
- [368] Heck, R. F.; Nolley Jr, J. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. J. Org. Chem. 1972, 37, 2320–2322.
- [369] Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R. F. Palladium-catalyzed carboalkoxylation of aryl, benzyl, and vinylic halides. J. Org. Chem. 1974, 39, 3318–3326.
- [370] Schoenberg, A.; Heck, R. F. Palladium-catalyzed formylation of aryl, heterocyclic, and vinylic halides. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 7761–7764.
- [371] Schoenberg, A.; Heck, R. F. Palladium-catalyzed amidation of aryl, heterocyclic, and vinylic halides. J. Org. Chem. 1974, 39, 3327–3331.
- [372] Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508–524.
- [373] Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 866–867.
- [374] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladiumcatalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* 1979, 20, 3437–3440.
- [375] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [376] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective

synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 683–684.

- [377] Ishiyama, T.; Kizaki, H.; Hayashi, T.; Suzuki, A.; Miyaura, N. Palladium-catalyzed carbonylative cross-coupling reaction of arylboronic acids with aryl electrophiles: Synthesis of biaryl ketones. J. Org. Chem. 1998, 63, 4726–4731.
- [378] Wu, X.-F.; Neumann, H.; Spannenberg, A.; Schulz, T.; Jiao, H.; Beller, M. Development of a general palladium-catalyzed carbonylative Heck reaction of aryl halides. J. Am. Chem. Soc 2010, 132, 14596–14602.
- [379] Mohamed Ahmed, M. S.; Mori, A. Carbonylative sonogashira coupling of terminal alkynes with aqueous ammonia. Org. Lett. 2003, 5, 3057–3060.
- [380] Wu, X.-F.; Schranck, J.; Neumann, H.; Beller, M. Palladium-Catalyzed Carbonylative Negishi-type Coupling of Aryl Iodides with Benzyl Chlorides. *Chem. Asian J.* 2012, 7, 40–44.
- [381] Prasad, A. S.; Satyanarayana, B. Fe₃O₄ supported Pd(0) nanoparticles catalyzed alkoxycarbonylation of aryl halides. J. Mol. Catal. A: Chem. 2013, 370, 205–209.
- [382] Skoda-Földes, R.; Kollár, L. Synthetic Applications of Palladium Catalysed Carbonylation of Organic Halides. Curr. Org. Chem. 2002, 6, 1097–1119.
- [383] Kiss, M.; Takács, A.; Kollár, L. Highly Selective Synthesis of Carboxamides via Transition Metal Catalysed Aminocarbonylation. Curr. Green Chem. 2015, 2, 319–338.
- [384] Ács, P.; Takács, A.; Kiss, M.; Pálinkás, N.; Mahó, S.; Kollár, L. Systematic investigation on the synthesis of androstane-based 3-, 11- and 17-carboxamides via palladium-catalyzed aminocarbonylation. *Steroids* **2011**, *76*, 280–290.
- [385] Takács, A.; Farkas, R.; Kollár, L. High-yielding synthesis of 2-arylacrylamides via homogeneous catalytic aminocarbonylation of alpha-iodostyrene and alpha, alpha'-diiodo-1,4divinylbenzene. *Tetrahedron* 2008, 64, 61–66.
- [386] Takács, A.; Ács, P.; Kollár, L. Facile synthesis of 1,8-naphthalimides in palladium-catalysed aminocarbonylation of 1,8-diiodo-naphthalene. *Tetrahedron* 2008, 64, 983–987.
- [387] Carrilho, R. M.; Pereira, M. M.; Takács, A.; Kollár, L. Systematic study on the catalytic synthesis of unsaturated 2-ketocarboxamides: palladium-catalyzed double carbonylation of 1iodocyclohexene. *Tetrahedron* 2012, 68, 204–207.
- [388] Csók, Z.; Takátsy, A.; Kollár, L. Highly selective palladium-catalyzed aminocarbonylation and cross-coupling reactions on a cavitand scaffold. *Tetrahedron* 2012, 68, 2657–2661.
- [389] Carrilho, R.; Almeida, A. R.; Kiss, M.; Kollár, L.; Skoda-Földes, R.; Dąbrowski, J. M.; Moreno, M. J. S.; Pereira, M. M. One-Step Synthesis of Dicarboxamides through Pd-Catalysed Aminocarbonylation with Diamines as N-Nucleophiles. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 2015, 1840– 1847.
- [390] Mikle, G.; Boros, B.; Kollár, L. Asymmetric aminocarbonylation of iodoalkenes in the presence of α-phenylethylamine as an N-nucleophile. *Tetrahedron: Asymmetry* 2017, 28, 1733–1738.
- [391] Tae-il, S.; Hisayoshi, Y.; Fumiyuki, O.; Akio, Y. Palladium-Catalyzed Double-Carbonylation of Alkenyl Halides with Secondary Amines To Give α-Keto Amides. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 1251–1258.
- [392] Ozawa, F.; Sugimoto, T.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. Preparation of trans-Pd(COCOR)Cl(PMePh₂)₂ complexes (R = Ph and Me) and their reactivities relative to double carbonylation promoted by palladium. Organometallics **1984**, 3, 692–697.
- [393] Wu, X.-F.; Neumann, H.; Beller, M. Palladium-catalyzed carbonylative coupling reactions between Ar-X and carbon nucleophiles. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 4986–5009.
- [394] Wu, X.-F.; Neumann, H.; Beller, M. Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Carbonylations. Chem. Rev. 2013, 113, 1–35.

- [395] Bates, R. W.; Gabel, C. J.; Ji, J.; Rama-Devi, T. Synthesis of phenolic natural products using palladium catalyzed coupling reactions. *Tetrahedron* 1995, 51, 8199–8212.
- [396] Jackson, R. F.; Turner, D.; Block, M. H. Carbonylative coupling of organozinc reagents in the presence and absence of aryl iodides: synthesis of unsymmetrical and symmetrical ketones. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1997, 865–870.
- [397] Urbán, B.; Papp, M.; Srankó, D.; Skoda-Földes, R. Phosphine-free atmospheric carbonylation of aryl iodides with aniline derivatives in the presence of a reusable silica-supported palladium catalyst. J. Mol. Catal. A: Chem. 2015, 397, 150–157.
- [398] Papp, M.; Urbán, B.; Drotár, E.; Skoda-Földes, R. Mono-and double carbonylation of iodobenzene in the presence of reusable supported palladium catalysts. *Green Process. Synth*, 2015, 4, 103–115.
- [399] Papp, M.; Szabó, P.; Srankó, D.; Skoda-Földes, R. Solvent-free aminocarbonylation of iodobenzene in the presence of SILP-palladium catalysts. *RSC Adv.* 2016, 6, 45349–45356.
- [400] Amatore, C.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine. Organometallics 1992, 11, 3009–3013.
- [401] Amatore, C.; Carre, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A.; Meyer, G. Evidence for the Ligation of Palladium(0) Complexes by Acetate Ions: Consequences on the Mechanism of Their Oxidative Addition with Phenyl Iodide and PhPd(OAc)(PPh₃)₂ as Intermediate in the Heck Reaction. Organometallics 1995, 14, 5605–5614.
- [402] Csákai, Z.; Skoda-Földes, R.; Kollár, L. {NMR} investigation of Pd(II)-Pd(0) reduction in the presence of mono- and ditertiary phosphines. *Inorg. Chim. Acta* 1999, 286, 93–97.
- [403] Ahlquist, M. S.; Norrby, P.-O. Dispersion and Back-Donation Gives Tetracoordinate [Pd(PPh₃)₄]. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 123, 11794–11797.
- [404] Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, L. W. Formation of three-coordinate nickel(0) complexes by phosphorus ligand dissociation from NiL4. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 53–60.
- [405] Krieger, M.; Gould, R. O.; Harms, K.; Greiner, A.; Dehnicke, K. Phosphaniminato- und Phosphanimin-Komplexe von Nickel(II). Die Kristallstrukturen von [Ni(O3SCF3)(NPMe3)]4, [Ni4Br5NP(NMe2)33], [NiBr2HNP(NMe2)32] und [Ni(PMePh2)4]. Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 747–754.
- [406] Mann, B. E.; Musco, A. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of tertiary phosphine palladium(0) complexes: evidence for 14-electron complexes in solution. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1673–1677.
- [407] Andrianov, V. G.; Akhrem, I. S.; Chistovalova, N. M.; Struchkov, Y. T. Molecular structure of tetrakis(triphenylphosphine)palladium $Pd[P(C_6H_5)_3]_4 \cdot 0.5 C_6H_6$. J. Struct. Chem. **1976**, 17, 111–116.
- [408] Braga, A. A.; Ujaque, G.; Maseras, F. A DFT study of the full catalytic cycle of the Suzuki-Miyaura cross-coupling on a model system. Organometallics 2006, 25, 3647–3658.
- [409] Kégl, T.; Csekő, G.; Mikle, G.; Takátsy, A.; Kollár, L.; Kégl, T. The Role of Weak Interactions in Supramolecular Compounds: A Synthetic and Theoretical Study of Novel Elongated Cavitands. *ChemistrySelect* 2017, 8337–8345.
- [410] Tao, J. M.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* 2003, *91*, 146401.
- [411] Flemming, J. P.; Pilon, M. C.; Borbulevitch, O. Y.; Antipin, M. Y.; Grushin, V. V. The trans influence of F, Cl, Br and I ligands in a series of square-planar Pd (II) complexes. Relative affinities of halide anions for the metal centre in trans-[(Ph₃P)₂Pd(Ph)X]. *Inorg. Chim. Acta* 1998, 280, 87–98.

- [412] Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 2810–2817.
- [413] Peverati, R.; Truhlar, D. G. Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solidstate physics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 16187–16191.
- [414] Fauvarque, J.-F.; Pflüger, F.; Troupel, M. Kinetics of oxidative addition of zerovalent palladium to aromatic iodides. J. Organomet. Chem. 1981, 208, 419–427.
- [415] Goossen, L. J.; Koley, D.; Hermann, H. L.; Thiel, W. Mechanistic Pathways for Oxidative Addition of Aryl Halides to Palladium(0) Complexes: A DFT Study. Organometallics 2005, 24, 2398–2410.
- [416] Ahlquist, M.; Norrby, P.-O. Oxidative Addition of Aryl Chlorides to Monoligated Palladium(0): A DFT-SCRF Study. Organometallics 2007, 26, 550–553.
- [417] Kégl, T. R.; Kollár, L.; Kégl, T. DFT study on the oxidative addition of 4-substituted iodobenzenes on Pd (0)-phosphine complexes. Adv. Phys. Chem. 2015, 985268.
- [418] Ozawa, F.; Soyama, H.; Yanagihara, H.; Aoyama, I.; Takino, H.; Izawa, K.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. Palladium-catalyzed double carbonylation of aryl halides to give. alpha-keto amides. Mechanistic studies. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3235–3245.
- [419] Fitton, P.; Rick, E. The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0).J. Organomet. Chem. 1971, 28, 287–291.
- [420] Xue, L.; Lin, Z. Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon-carbon cross-coupling reactions. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 1692–1705.
- [421] Fey, N.; Ridgway, B. M.; Jover, J.; McMullin, C. L.; Harvey, J. N. Organometallic reactivity: the role of metal-ligand bond energies from a computational perspective. *Dalton Trans.* 2011, 40, 11184–11191.
- [422] Fazaeli, R.; Ariafard, A.; Jamshidi, S.; Tabatabaie, E. S.; Pishro, K. A. Theoretical studies of the oxidative addition of PhBr to Pd(PX₃)₂ and Pd(X₂PCH₂CH₂PX₂) (X = Me, H, Cl). J. Organomet. Chem. 2007, 692, 3984 – 3993.
- [423] McAuliffe, C. A. Transition metal complexes of phosphorus, arsenic and antimony ligands; Halsted Press, 1973.
- [424] Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. Chem. Rev. 1977, 77, 313–348.
- [425] Hartwig, J. F.; Collman, J. P. Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis; University Science Books Sausalito, CA, 2010.
- [426] Kollár, L.; Keglevich, G. P-heterocycles as ligands in homogeneous catalytic reactions. *Chem. Rev.* 2010, 110, 4257–4302.
- [427] Brown, T. L.; Lee, K. J. Ligand steric properties. Coord. Chem. Rev. 1993, 128, 89–116.
- [428] Dias, P. B.; de Piedade, M. E. M.; Simões, J. A. M. Bonding and energetics of phosphorus (III) ligands in transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1994, 135, 737–807.
- [429] Kamer, P. C.; van Leeuwen, P. W.; Reek, J. N. Wide bite angle diphosphines: Xantphos ligands in transition metal complexes and catalysis. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 895–904.
- [430] Kühl, O. Predicting the net donating ability of phosphines do we need sophisticated theoretical methods? Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 693 – 704.
- [431] de Vries, J. G.; Lefort, L. The combinatorial approach to asymmetric hydrogenation: phosphoramidite libraries, ruthenacycles, and artificial enzymes. *Chem.-Eur. J.* 2006, 12, 4722–4734.
- [432] Botteghi, C.; Paganelli, S.; Schionato, A.; Marchetti, M. The asymmetric hydroformylation in the synthesis of pharmaceuticals. *Chirality* 1991, *3*, 355–369.
- [433] Hayashi, T. Chiral monodentate phosphine ligand MOP for transition-metal-catalyzed asymmetric reactions. Acc. Chem. Res. 2000, 33, 354–362.

- [434] Knowles, W. S. Asymmetric hydrogenations (Nobel lecture). Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 1998–2007.
- [435] Colacot, T. J. A concise update on the applications of chiral ferrocenyl phosphines in homogeneous catalysis leading to organic synthesis. *Chem. Rev.* 2003, 103, 3101–3118.
- [436] Hoen, R.; van den Berg, M.; Bernsmann, H.; Minnaard, A. J.; de Vries, J. G.; Feringa, B. L. Catechol-based phosphoramidites: A new class of chiral ligands for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenations. Org. Lett. 2004, 6, 1433–1436.
- [437] Lefort, L.; Boogers, J. A.; de Vries, A. H.; de Vries, J. G. Instant ligand libraries. Parallel synthesis of monodentate phosphoramidites and in situ screening in asymmetric hydrogenation. Org. Lett. 2004, 6, 1733–1735.
- [438] Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; Lefort, L.; de Vries, J. G. Asymmetric Hydrogenation Using Monodentate Phosphoramidite Ligands. Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1267–1277.
- [439] Leeuwen, P. W. v.; Kamer, P. C.; Claver, C.; Pamies, O.; Dieguez, M. Phosphite-containing ligands for asymmetric catalysis. *Chem. Rev.* 2010, 111, 2077–2118.
- [440] Fernández-Pérez, H.; Etayo, P.; Panossian, A.; Vidal-Ferran, A. Phosphine- phosphinite and phosphine- phosphite ligands: preparation and applications in asymmetric catalysis. *Chem. Rev.* 2011, 111, 2119–2176.
- [441] Kégl, T.; Kollár, L. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications; Elsevier Ltd, 2013.
- [442] Strohmeier, W.; Müller, F.-J. Klassifizierung phosphorhaltiger Liganden in Metallcarbonyl-Derivaten nach der π-Acceptorstärke. Chem. Ber. 1967, 100, 2812–2821.
- [443] Tolman, C. A. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2953–2956.
- [444] Strohmeier, W.; Müller, F.-J. π-Acceptorstärke von Phosphinen als Liganden in Cyclopentadienylmangantricarbonyl und Nickelcarbonyl. Z. Naturforschg. 1967, 22b, 451–452.
- [445] Anton, D. R.; Crabtree, R. H. Metalation-resistant ligands: some properties of dibenzocyclooctatetraene complexes of molybdenum, rhodium and iridium. Organometallics 1983, 2, 621–627.
- [446] Roodt, A.; Otto, S.; Steyl, G. Structure and solution behaviour of rhodium(I) Vaska-type complexes for correlation of steric and electronic properties of tertiary phosphine ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 245, 121 – 137.
- [447] Otto, S.; Roodt, A. Quantifying the electronic cis effect of phosphine, arsine and stibine ligands by use of rhodium(I) Vaska-type complexes. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 1 – 10.
- [448] Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. Building ligand knowledge bases for organometallic chemistry: Computational description of phosphorus (III)-donor ligands and the metal-phosphorus bond. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 704–722.
- [449] Golovin, M. N.; Rahman, M. M.; Belmonte, J. E.; Giering, W. P. Quantitative separation of σ - and π -components of transition metal-phosphorus bonding and the application of ligand effects in organometallic chemistry. *Organometallics* **1985**, *4*, 1981–1991.
- [450] Rahman, M. M.; Liu, H. Y.; Prock, A.; Giering, W. P. Quantitative analysis of ligand effects. 2. Steric and electronic factors influencing transition-metal-phosphorus (III) bonding. Organometallics 1987, 6, 650–658.
- [451] Rahman, M. M.; Liu, H. Y.; Eriks, K.; Prock, A.; Giering, W. P. Quantitative analysis of ligand effects. Part 3. Separation of phosphorus (III) ligands into pure σ-donors and σ-donor/πacceptors. Comparison of basicity and σ-donicity. Organometallics 1989, 8, 1–7.
- [452] Liu, H. Y.; Eriks, K.; Prock, A.; Giering, W. P. Quantitative analysis of ligand effects (QALE). Systematic study of iron-phosphorus bond lengths and their relationship to steric thresholds.

Organometallics 1990, 9, 1758–1766.

- [453] Wilson, M. R.; Woska, D. C.; Prock, A.; Giering, W. P. The quantitative analysis of ligand effects (QALE). The aryl effect. Organometallics 1993, 12, 1742–1752.
- [454] Bartholomew, J.; Fernandez, A. L.; Lorsbach, B. A.; Wilson, M. R.; Prock, A.; Giering, W. P. Comments on Coupling Graphical and Regression Analyses of Ligand Effect Data. Organometallics 1996, 15, 295–301.
- [455] Fernandez, A. L.; Reyes, C.; Prock, A.; Giering, W. P. The stereoelectronic parameters of phosphites. The quantitative analysis of ligand effects (QALE). J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 2000, 1033–1041.
- [456] Gusev, D. G. Donor properties of a series of two-electron ligands. Organometallics 2009, 28, 763–770.
- [457] Kégl, T. R.; Kollár, L.; Kégl, T. Relationship of QTAIM and NOCV Descriptors with Tolman's Electronic Parameter. Adv. Chem. 2016, 4109758.
- [458] Couzijn, E. P.; Lai, Y.-Y.; Limacher, A.; Chen, P. Intuitive Quantifiers of Charge Flows in Coordinate Bonding. Organometallics 2017, 36, 3205–3214.
- [459] Kumar, A.; Gadre, S. R.; Mohan, N.; Suresh, C. H. Lone Pairs: An Electrostatic Viewpoint. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 526–532.
- [460] Perrin, L.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Loch, J.; Crabtree, R. H. Computed ligand electronic parameters from quantum chemistry and their relation to Tolman parameters, lever parameters, and Hammett constants. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5806–5811.
- [461] Valyaev, D. A.; Brousses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. Do ν(CO) Stretching Frequencies in Metal Carbonyl Complexes Unequivocally Correlate with the Intrinsic Electron-Donicity of Ancillary Ligands? *Chem.-Eur. J.* 2011, 17, 6602–6605.
- [462] Ciancaleoni, G.; Scafuri, N.; Bistoni, G.; Macchioni, A.; Tarantelli, F.; Zuccaccia, D.; Belpassi, L. When the Tolman Electronic Parameter Fails: A Comparative DFT and Charge Displacement Study of [(L)Ni(CO)₃]^{0/-} and [(L)Au(CO)]^{0/+}. Inorg. Chem. 2014, 53, 9907– 9916.
- [463] Snelders, D. J.; Van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. Steric, electronic, and secondary effects on the coordination chemistry of ionic phosphine ligands and the catalytic behavior of their metal complexes. *Chem.-Eur. J.* 2011, 17, 42–57.
- [464] Bartik, T.; Himmler, T. Bestimmung der raumerfüllung von tertiären phosphanen über ³¹P-NMR-spektroskopische daten von trans-L2PdCl2-komplexen. J. Organomet. Chem. 1985, 293, 343–351.
- [465] Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; Guo, I.; Tóth, I. Water-soluble electron-donating phosphines: sulfonation of tris(ω-phenylalkyl) phosphines. Organometallics 1993, 12, 164–170.
- [466] Darensbourg, D. J.; Decuir, T. J.; Stafford, N. W.; Robertson, J. B.; Draper, J. D.; Reibenspies, J. H.; Katho, A.; Joo, F. Water-Soluble Organometallic Compounds. 6.1 Synthesis, Spectral Properties, and Crystal Structures of Complexes of 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantane with Group 10 Metals. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4218–4226.
- [467] Gulyás, H.; Bényei, A. C.; Bakos, J. Catalytic properties of water-soluble rhodium and iridium complexes: the influence of the ligand structure. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 3094–3098.
- [468] van Leeuwen, P. W.; Kamer, P. C.; Reek, J. N.; Dierkes, P. Ligand bite angle effects in metal-catalyzed C- C bond formation. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2741–2770.
- [469] Birkholz, M.-N.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. Bite angle effects of diphosphines in C–C and C–X bond forming cross coupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1099–1118.
- [470] van der Veen, L. A.; Kamer, P. C.; van Leeuwen, P. W. Hydroformylation of internal olefins to linear aldehydes with novel rhodium catalysts. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 336–338.

- [471] Guari, Y.; van Es, D. S.; Reek, J. N.; Kamer, P. C.; van Leeuwen, P. W. An efficient, palladium-catalysed, amination of aryl bromides. *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 3789–3790.
- [472] Petőcz, G.; Berente, Z.; Kégl, T.; Kollár, L. Xantphos as *cis*-and *trans*-chelating ligand in square-planar platinum (II) complexes. Hydroformylation of styrene with platinum-xantphostin (II) chloride system. J. Organomet. Chem. 2004, 689, 1188–1193.