

Országos Tudományos Diákköri Konferencia

**Platinakatalizált hidroformilezés
regio- és enantioszelektivitásának meghatározása
kvantumkémiai számítások segítségével**

Készítette:
Papp Tamara
kémia BSc. III.

Témavezető:
Dr. Kégl Tamás
tudományos főmunkatárs

PTE TTK
Szervetlen Kémia Tanszék

Pécs, 2012.

Tartalomjegyzék

Rövidítések	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos előzmények	7
2.1.2. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos számításos előzmények ..	9
2.2. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló korábbi munkák	13
2.2.1. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló néhány kísérleti munka	13
2.2.2. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló elméleti munkák	15
3. Célkitűzések	16
4. Számítási módszerek	17
5. Eredmények és értékelésük	18
5.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos kísérleti eredmények és azok értékelése	18
5.1.1. A szelektivitás meghatározására irányuló számításos eredmények	19
5.1.2. Az alkil-komplex kialakulásához vezető olefin beékelődés belső reakciókoordinátájának vizsgálata	23
5.2. <i>Para</i> -szubsztituált sztirol származékok platina-komplexeinek elektronszerkezeti vizsgálatai	24
6. Összefoglalás és kitekintés	32
6.1. Összefoglalás	32
6.2. Kitekintés	33
7. Irodalomjegyzék	34
Köszönetnyilvánítás	36

Rövidítések

DIOP = 2,2-dimetil-4,5-bisz(difenilfoszfinometil)-1,3-dioxolán

DPPP = 1,3-bisz(difenilfoszfino)-propán

DPPB = 1,4-bisz(difenilfoszfino)-bután

BDPP = 2,4-bisz(difenilfoszfino)-pentán

Xantphos = 4,5-bisz(difenilfoszfino)-9,9-dimetilxantén

Chiraphos = 2,3-bisz(difenilfoszfino)-bután

OAc = acetoxi

OH = hidroxil

NBO = Natural Bond Orbital

QTAIM = Quantum Theory of Atoms In Molecules

sEDA = σ -elektron donor-akceptor tulajdonság

pEDA = π -elektron donor-akceptor tulajdonság

BCP = kötéskritikus pont

EPN = elektrosztatikus potenciál az atommagban

IRC = belső reakciókoordináta

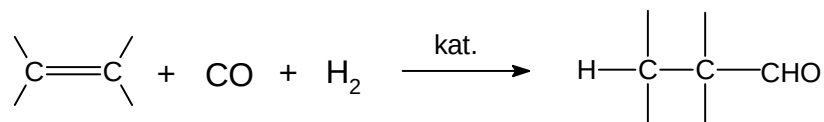
NLMO = természetes lokalizált molekulaorbitál

WBI = Wiberg-féle kötésindex

NPA = természetes populáció analízis

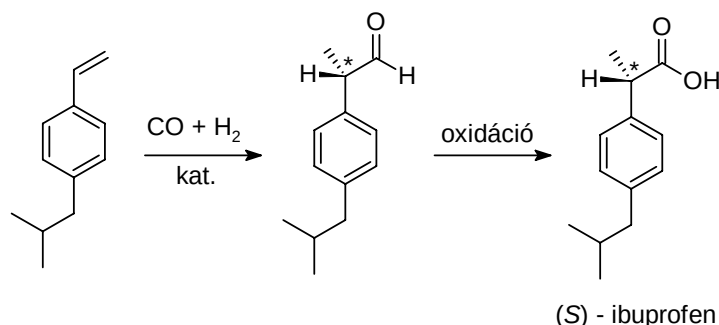
1. Bevezetés

Az első olefin karbonilezési reakció a hidroformilezés volt, amely a szén-monoxid és a hidrogén szén-szén kettős kötésre történő addícióját jelenti átmenetifém katalizátorok jelenlétében. E reakciót Otto Roelen fedezte fel, és ő is szabadalmaztatta 1938-ban.

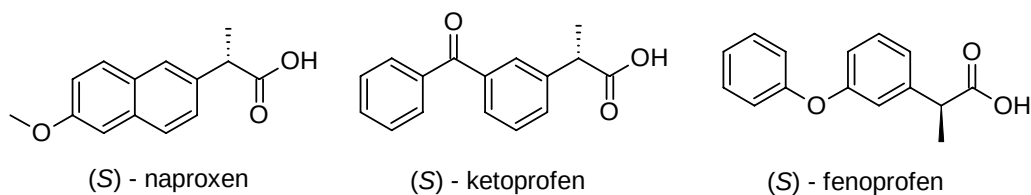


1. ábra. A hidroformilezés általános reakcióegyenlete

A hidroformilezés – más néven oxosintézis - olyan homogén katalitikus eljárás, mely kiemelkedő jelentőséggel bír az ipari szintézisekben és a kutatásokban egyaránt. A reakció eredményeképpen normál és elágazó aldehydeket nyerünk. Hagyományosan a lineáris izomerek előállítása a cél. A termékek felhasználási területe rendkívül színes és változatos. Legnagyobb részüket a műanyagipar használja fel, ugyanis a hidroformilezéssel szintetizálható C8 aldehyde a műanyaglágyítók előállításához szükséges oktil-alkoholok kiindulási anyagai. A természetes eredetű terpének hidroformilezése az illatszer iparban jelentős. Egyéb telítetlen vegyületek, mint például karbonsavak, amidok, észterek hidroformilezésével fontos intermedierek nyerhetők a gyógyszer- és növényvédőszer-kémiában. Kiemelkedő jelentőséggel bír a vinil-aromások enantioszelektív hidroformilezése, melynek során olyan farmakológiailag fontos vegyületeket szintetizálhatunk, mint az ibuprofen, a naproxen, a ketoprofen vagy a fenoprofen.



2. ábra. Az ibuprofen egy lehetséges előállítása



3. ábra. Farmakológiai szempontból jelentős 2-aryl-propionsav származékok

A hidroformilezési reakcióban kiemelt szerepe van az átmenetifém katalizátoroknak. A katalizátorok működésének lényege, hogy a fémkomplex központi fémionja koordinációs szférájában képes ligandumként kismolekulákat megkötni.

Kezdetben csak kobalt-katalizátorokat használtak viszonylag erélyes körülmények között. A donor ligandumok — mint például a foszfinok — használata, a lineáris termékek nagyobb arányban történő képződését eredményezték. A ródium-tartalmú katalizátorok viszont a megfelelő ligandumokkal kombinálva sokkal enyhébb körülmények alkalmazását tették lehetővé. Egyéb átmeneti fémek, mint a ruténium, palládium, platina és irídium szintén mutatnak aktivitást hidroformilezési reakciók katalizálására, de a legfontosabb és legjelentősebb szerep a ródium-tartalmú rendszerekre koncentrálódik.

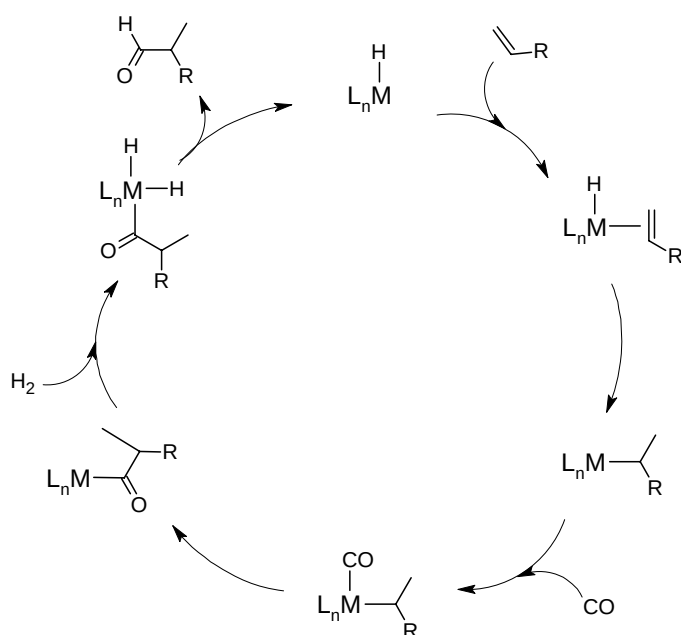
A platinakatalizált hidroformilezés előnye, hogy általában kisebb arányban keletkezik a hidrogénezett melléktermék. A platina-komplexek katalitikus aktivitása viszonylag csekély, azonban megfelelő kokatalizátor alkalmazásával az aktivitás nagymértékben növelhető.

Tudományos diákköri munkámban a katalizátor szerkezetének szelektivitásra gyakorolt hatását vizsgáltam platinakatalizált hidroformilezési reakciók esetében, kvantumkémiai számítások segítségével. A jelen dolgozatomban feltüntetett eredményeimet alapvetően két témakör köré csoportosíthatjuk. Egyrészt a hidroformilezés reakciómechanizmusát, másrészt *para*-szubsztituált sztirol származékok platina komplexeinek elektronszerkezetét vizsgáltam. Munkám célja volt meghatározni a reakció sebesség-, illetve szelektivitás-meghatározó lépését, kiszámítani a szelektivitás értékeket és megállapításokat tenni arra vonatkozóan, hogy *para*-szubsztituált sztirol származékok platina komplexei esetében a *para*-helyzetű szubsztituens milyen hatással van a platina és a hozzá kapcsolódó többi atom elektronszerkezetére, és arra, hogy mindez a szubsztituens Hammett-konstans értékével milyen összefüggés szerint változik. Mindezek mellett az acetoxi-szubsztituensre az elvégzett számítások segítségével új Hammett-konstans értéket javasoltam.

2. Irodalmi áttekintés

A hatvanas évek közepén Wilkinson, Slaugh és Mullineaux mutatott rá jó szelektivitású, ám csekély katalitikus aktivitású platina-tartalmú katalizátorok alkalmazhatóságára a hidroformilezési reakciókhoz. E katalizátorok alacsony aktivitásának növelésére Schwager és Knifton számos másodfajú fém halogenidje közül ón-klorid adalékot használt nagy sikerrel, és bár a ródium-tartalmú katalizátorokhoz képest a komplexek hatásfoka így is jóval kisebb volt, kiváló optikai hozamuk miatt a platina-foszfín-ón(II)-halogenid rendszerek, mint megfelelő aktivitású és szelektivitású hidroformilező katalizátorok, egyre nagyobb jelentőséggel és népszerűséggel bírnak. [1] Hatékonyságukat jól mutatják különböző egyszerű és funkcionizált olefinek hidroformilezési reakciói.

A platinakatalizált hidroformilezés feltételezett reakciómechanizmusa a kobalt- és ródium-tartalmú rendszerekhez hasonlítható. Az olefin koordinatíve telítetlen, katalitikusan aktív fém-hidrido-komplexhez koordinálódik, így jön létre az olefin-komplex. Ebből az olefin fém-hidrogén kötésbe történő beékelődése után megkapjuk az alkil-komplexet. Ehhez koordinálódik a szén-monoxid, az alkil-karbonil-komplexet eredményezve. Ezt a lépést a szén-monoxid beékelődése követi a fém-szén kötésbe, kialakítva ezzel az acil-komplexet, amely a dihidrogén oxidatív addíciója után dihidrido-komplexszé alakul. Végül az aldehid redukzív eliminációja során megkapjuk a termék aldehideket és visszkapjuk a kiindulási fém-hidrido-komplexet.



4. ábra: A hidroformilezés általános reakciómechanizmusa

2.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos előzmények

2.1.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos kísérleti előzmények

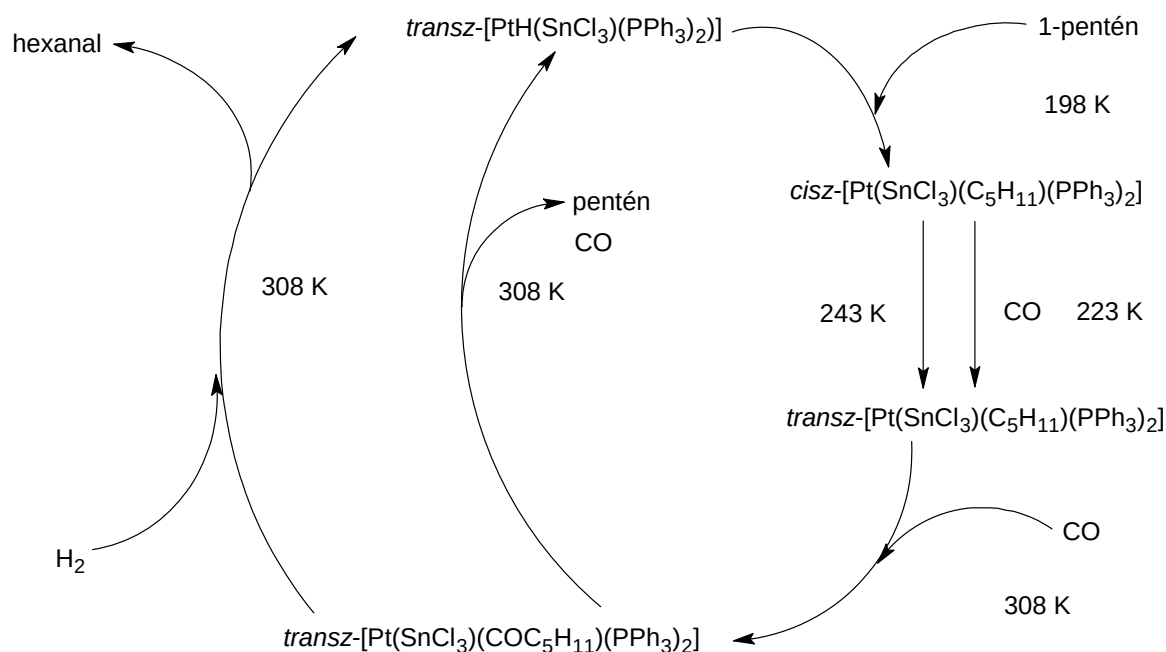
Már évtizedek óta ismert, hogy platina(II)-komplexek képesek molekuláris hidrogén aktiválására, [2] illetve szabad olefin koordinálására, [3-6] valamint szén-monoxiddal karbonil-, illetve acil-komplexek képzésére. [6-8] A jelenség leírására több kísérleti munka is született.

Schwager és Knifton szerint a katalitikusan aktív $\text{PtH(X)(CO)(PR}_3\text{)}$ olefinnel történő reakciója során $\text{PtH(X)(alkil)(CO)(PR}_3\text{)}$ alkil-komplex keletkezik. [1] A reakció további folytatására két út kínálkozik. Az egyik lehetséges reakcióút szerint a szén-monoxid beékelődése után acil-komplex, majd abból hidrogén hatására dihidrido-komplex, végül pedig aldehid keletkezik. A másik úton molekuláris hidrogén aktiválásával hidrogénezett terméket kapunk.

Pino és munkatársai az optikailag aktív DIOP-tartalmú katalizátor jelenlétében lejátszódó reakció mechanizmusát két eltérő intermedier megjelenésével magyarázzák. [9] A hidrogénezési ciklusban a szén-monoxid koordinációja nem játszódik le, a $\text{PtH(SnCl}_3\text{)(DIOP)}$ aktív kiindulási komplex, $\text{Pt(SnCl}_3\text{)(alkil)(DIOP)}$ intermedier formán keresztül hidrogéneződve alkánt eredményez. A hidroformilezési ciklusban, az olefin és a szén-monoxid koordinálódása után, a pentakoordinált $\text{Pt(SnCl}_3\text{)(alkil)(CO)(DIOP)}$ forma kialakulása feltételezett. Az ebből keletkező acil-komplex redukciója aldehidet és a kiindulási komplexet eredményezi.

A spanyol Gomez és munkatársai Pt-Sn katalizátorok alkalmazásával az 1-pentén hidroformilezése során feltételezett elemi lépéseket, az olefin és a szén-monoxid beékelődését, valamint a hidrogenolízist vizsgálták. [10] A reakció folyamán a *transz*- $[\text{PtH(SnCl}_3\text{)(PPh}_3\text{)}_2]$ reagál 1-penténnel, és termékként n-pentil *cisz*-komplex keletkezik, amely szén-monoxid jelenlétében, 243 K-en *transz*-származékká izomerizálódik. A keletkezett komplex szobahőmérsékleten szén-monoxiddal reagál, így kapjuk meg a karbonil-komplexet. A következő lépés a szén-monoxid beékelődése, amely az acil-komplex kialakulását eredményezi. Ebből, molekuláris hidrogénnel történő reakció után, végül n-

hexanal képződik, illetve visszkapjuk az eredeti, kiindulási komplexet is. Az általuk alkalmazott reakciókörülmények mellett a hidrogenolízis kvantitatíve nem játszódik le. A reakció feltételezett mechanizmusa a következő:



5. ábra: 1-pentén hidroformilezésének feltételezett reakciómechanizmusa Gomez szerint

Scrivanti és munkatársai $\text{PtCl}_2(\text{difoszfín})/\text{SnCl}_2$ katalizátor prekursorból kiindulva modellezték a hidroformilezési reakciót, difoszfínként DPPP-t és DPPB-t használtak. [11] A $\text{cis-PtCl}(\text{difoszfín})(\text{C}_2\text{H}_5)$ alkil-komplex és az SnCl_2 reakciója során alakul ki a $\text{Pt}(\text{difoszfín})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)$. Az utóbbi vegyület etilén-atmoszféra távollétében bomlik, s dikloro-komplex keletkezik. A kloro- és a triklorosztannáto-komplex egyaránt reakcióba lép a szén-monoxiddal, termékként $\text{PtX}(\text{difoszfín})(\text{COC}_2\text{H}_5)$ acil-kompleket eredményezve. Hidrogénnel viszont már csak az SnCl_3 tartalmú komplex reagál. A reakció végén propanalt és oligomerizálódó hidrido-karbonil kompleket nyertek.

Rocha és de Almeida mutatott rá a P-Pt-P kötésszögének változására az olefin koordinációja során. [12] A négyzetes planáris $\text{PtH}(\text{L})_2(\text{SnCl}_3)$ szerkezetű komplex 180° -os P-Pt-P kötésszöggel rendelkezik. Az olefin koordinációja során azonban pentakoordinált formává alakul, s a kötésszög 120° -ra változik. Az ehhez hasonló, ródiummal végzett megfigyelések vezettek a van Leeuwen által kifejlesztett, Xantphos típusú „merek” ligandumok megjelenéséhez, azzal a reménnyel, hogy meggyorsítják az alkén inzercióját.

A CO beékelődését Garrou vizsgálta nagy részletességgel. [8] Egy szén-monoxid megkötése során az alként a koordinációs szférában tartalmazó, platina-komplex

pentakoordinált formává alakul, ami disszociatív úton, első lépésként egy P-ligandumtól megszabadulva alakul át acil-komplexszé. Ez az út stabil kelátgyűrűt tartalmazó, kétfogú ligandumok (Xantphos) esetében asszociatív egylépéses mechanizmussal jobban magyarázható.

Kollár László munkatársaival a síknégyzetes geometriájú $\text{Pt}(\text{Me})(\text{Cl})\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}$ és $\text{Pt}(\text{Me})(\text{SnCl}_3)\{(\text{S,S})\text{-BDPP}\}$ metil-platina-*cisz*-difoszfín komplexek reakcióját vizsgálta szén-monoxiddal, valamint szén-monoxid és hidrogén 1:1 arányú elegyével, különböző hőmérsékleten, nagy nyomású NMR spektroszkópiával. [13] Eredményeik rámutattak a Pt-difoszfín-katalizált olefin hidroformilezési reakciók esetében az ön-halogenid kiemelten fontos szerepére a CO beékelődés és a hidrogenolízis során. Alacsony hőmérsékleten (193-213 K) a síknégyzetes geometriájú, ionos $[\text{Pt}(\text{Me})(\text{CO})(\text{BDPP})]^+\text{X}^-$ *cisz*-metil-karbonil-platina-difoszfín vegyület (ahol $\text{X} = \text{Cl}$ és SnCl_3) vizsgálatát hajtották végre. Tanulmányozták, hogy a növekvő CO nyomás mely vegyület kialakulását könnyíti meg. Az SnCl_3 -ot tartalmazó komplex keletkezése gyors és kvantitatív, míg a kloro-komplex kialakulása lassú reakció marad akkor is, mikor a CO nyomása eléri az 50 bar-t. Az egyes komplexekre történő CO beékelődés eredményezi a $\text{Pt}(\text{COMe})(\text{Cl})(\text{BDPP})$ kovalens, illetve a $[\text{Pt}(\text{COMe})(\text{CO})(\text{BDPP})]^+\text{SnCl}_3^-$ ionos acetil-komplexek kialakulását. Szobahőmérsékleten az ionos komplex tovább reagál a hidrogénnel acetaldehidet és egy ismeretlen platina-difoszfín vegyületet eredményezve. Megállapították, hogy a Pt-BDPP rendszer által katalizált hidroformilezés ionos reakciómechanizmuson keresztül játszódik le.

2.1.2. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos számítási előzmények

Az irodalomban számos olyan elméleti munka található, mely a hidroformilezés reakciómechanizmusával, illetve az egyes elemi lépések tanulmányozásával foglalkozik.

Matthias Beller és munkatársai aktív katalizátorként $\text{HCo}(\text{CO})_3$ komplexet alkalmazva vizsgálták meg a propén hidroformilezésének teljes katalitikus ciklusát B3LYP sűrűségfukcionál segítségével. [14] Azt találták, hogy a legstabilisabb $\text{HCo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHCH}_3)$ π -komplex C=C kettős kötése ekvatoriális pozícióban helyezkedik el. A kísérleti eredményekkel megegyezően az ezt követő olefin beékelődés (alkilezés) reverzibilis folyamat. Az alkén hidrid-ligandum vándorlással történő beékelődését a $\text{Co}(\text{CO})_3$ komplex pszeudorotációja kíséri, és ez vezet az alkil-ligandumot axiális pozícióban tartalmazó, Co---

H-C agosztikus kölcsönhatással stabilizált $(C_3H_7)Co(CO)_3$ izopropil-komplexhez. A regioszelektivitást az alkil-kobalt-trikarbonil-komplexhez történő, exoterm és reverzibilis szén-monoxid addícióból származó alkil-kobalt-tetrakarbonil-komplexek relatív stabilitása határozza meg, emiatt ez egy termodinamikailag kontrollált folyamat. A CO beékelődése (karbonilezés) két $Co(CO)_3$ pszeudorotációs átmeneti állapoton és egy $Co\cdots H-C$ agosztikus kölcsönhatással stabilizált intermedieren keresztül megy végbe. Ellentétben az általánosan elfogadott következtetéssel, az acil-komplekre történő hidrogén koordináció a sebesség meghatározó lépés, és nem az oxidatív addíció.

Decker és Cundari az etilén $HRh(PH_3)_2$ által katalizált hidroformilezésének potenciális energia hiperfelületét vizsgálták CCSD(T)//B3LYP és B3LYP//B3LYP elméleti szinteken, pszeudopotenciálokat alkalmazva. [15] Kombinálva az egyes elemi lépésekre kapott eredményeket, több, az aktív katalizátor *cisz*-, illetve *transz*-izomerétől származó lehetséges reakcióutat kaptak a hidroformilezés katalitikus ciklusára. Ezen útvonalakat megvizsgálva, az aktív katalizátor *transz*-izomerétől származókat részesítették előnyben. A *cisz*-izomer alternatív útvonalait elvetették a fellépő két vándorló beékelődéses reakcióból származó magas aktiválási energia miatt, amely az ekvatoriális helyzetű foszfin ligandumok és a vándorló axiális ligandum között jelentkező kedvezőtlen kölcsönhatásokból eredeztethető. A szerzők megvizsgálták azokat a reakcióutakat, amelyek az aktív katalizátor *transz*-izomeréből indulnak ki, és megállapították, hogy a hidrogén oxidatív addíciója a telítetlen Rh-acil komplex acil-csoportjával azonos oldalon kisebb aktiválási energiával megy végbe, mint a szemközti oldalon. A szén-monoxidhoz képest *transz*-helyzetű hidrid-ligandum vándorlása energetikailag kedvezőbb az aldehid redukzív eliminációja során, ebben az esetben viszont a *cisz*- és nem a *transz*-katalizátor keletkezik. A reakció részlépései közül a szén-monoxid beékelődését jósolták meg sebességhatározó-lépésnek, 20,4 és 14,9 kcal/mol feltételezett aktiválási energiagáttal CCSD(T)//B3LYP, illetve B3LYP//B3LYP elméleti szinteken. A hidroformilezés kísérleti entalpia értéke (-28 kcal/mol) a termék aldehid és a reaktánsok közti energiakülönbségnek feleltethető meg. Ezt az értéket, B3LYP//B3LYP szinten, hozzávetőlegesen 7 kcal/mollal túlbecsülték. A számításokat CCSD(T)-módszerrel újra elvégezve olyan energiaértéket (-24,4 kcal/mol) kaptak, ami már jobban összeegyeztethető a kísérleti eredményekkel.

Alagona és munkatársai számos vinil-szubsztrátum, mint például propén, 2-metilpropén, 1-hexén, 3,3-dimetilbutén, fluoroetén, vinilmetiléter, allilmetiléter, sztirol, 3,3,3-trifluoropropén, különböző módosítatlan ródium-katalizátorokkal történő hidroformilezésére vonatkozó, kísérleti és számításos úton meghatározott regioszelektivitás értékek

összehasonlítását végezték el. [16] Munkájuk során különböző $\text{HRh}(\text{CO})_3$ -olefin komplexeket B3P86/3-21G és B3P86/6-31G* szinteken vizsgálták. A számított geometriák a röntgen geometriákkal kielégítő egyezést mutattak.

Rocha és Almeida a platínakatalizált hidroformilezés több lépését vizsgálták kvantumkémiai számítások segítségével. Az első általuk vizsgált elemi lépés az SnCl_2 beékelődése volt a $\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{PH}_3)_2$ komplex Pt-Cl kötésébe. [17] A komplexek geometriáját Hartree-Fock módszerrel optimalizálták, az egyes energiákat pedig MP2 módszerrel határozták meg. Az átmeneti állapot, amely az egyik Pt-Cl kötés felszakadásával és a Pt-Sn kötés kialakulásával jön létre, 4,4 kcal/molalacsonyabb energiával rendelkezik, mint a reagensek energiáinak összege. A reakció terméke a *cisz*- $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2\text{SnCl}_3$. Az SnCl_3 *transz*-aktiváló hatását bizonyítja, hogy abban az esetben, ha a foszfin ligandum az SnCl_3 -hoz képest *transz*-pozícióban van, hosszabb a Pt-P kötés.

A *cisz-transz* izomerizáció mechanizmusát is tanulmányozták MP4(SDQ)//MP2 módszerrel. [18] A reakció kiindulási vegyülete a sík négyzetes szerkezetű *cisz*- $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)$ komplex, mely torzult tetraédres szerkezetű átmeneti állapoton keresztül alakul át *transz*-kompleksszé. Az átmeneti állapotban az SnCl_3 -hoz képest *transz*-pozícióban lévő foszfin *cisz*-helyzetbe kerül, megüresedett pozícióját pedig a kloro-ligandum foglalja el. Gázfázisban az energiagát 26,9 kcal/mol. Az SnCl_3 -ligandum *transz*-aktiváló hatása miatt a *transz*-izomer 7 kcal/mol értékkel stabilisabbnak mutatkozott. A szerzők az oldószerhatást is figyelembe vették és megállapították, hogy a töltés-polarizáció miatt a *cisz*-izomer 2,1 kcal/mol értékkel alacsonyabb energiával rendelkezik.

Rocha és Almeida az SnCl_3 -ligandum hatását is tanulmányozták az olefin *transz*- $\text{Pt}(\text{H})(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)$ katalizátor Pt-H kötésébe történő beékelődése során. [12] A számításokat elvégezték a fenti, $\text{Pt}(\text{H})(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)$ és $\text{Pt}(\text{H})(\text{PH}_3)_2\text{Cl}$ katalizátorral is. Megállapították, hogy ha az SnCl_3 a hidrido-ligandumhoz képest *transz*-helyzetben van, akkor a Pt-H és Pt-etilén távolság hosszabb, mint amikor a Cl foglalja el ezt a pozíciót. Mindebből az következik, hogy az SnCl_3 lazítja a Pt-H és Pt- $\text{C}_{\text{etilén}}$ kötések, kedvező körülményeket biztosítva ezzel az átmeneti állapotok kialakulásának. A Pt-H kötés felszakadását és a C-H kötés kialakulását leíró átmeneti állapot során hosszabb C-C kötés alakul ki SnCl_3 jelenlétében, ami kedvez a kettős kötés felszakadásának. Az aktiválási energia ebben az esetben 11,8 kcal/mol volt, míg a kloro-ligandumnál 33,9 kcal/molra nőtt az energiagát. Eredményeik alapján arra következtettek a szerzők, hogy az SnCl_3 -ligandum stabilizálja a trigonális bipiramis szerkezetű állapotokat, valamint a hozzá képest *transz*-helyzetben lévő Pt-H kötés lazításával elősegíti az olefin beékelődését.

$\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$ komplex esetén a szén-monoxid beékelődést is vizsgálták MP4(SDQ)//MP2 szinten. [19] Azt tapasztalták, hogy a metil-csoport elmozdult a CO felé, míg az alig változtatott a helyzetén. Az átmeneti állapot eléréséhez szükséges aktiválási energia 26,4 kcal/mol volt. A reakció során a Pt-CH₃ kötés felszakad és kialakul az acetil-csoport, az SnCl₃-hoz képest a *transz*-pozíció pedig üresen marad. Ezután az SnCl₃-hoz képest továbbra is üres *transz*-pozícióval egy trigonális bipiramishoz hasonló szerkezetű intermedier alakul ki. A reakció termékeként sík-négyzetes szerkezetű *cisz*- $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{COMe})$ jön létre.

A dihidrogén addíciót és az aldehid eliminációt is tanulmányozták, szintén MP4(SDQ)//MP2 módszerrel. [20] A reakció kiindulási vegyülete a koordinatív telítetlen $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2$ acil-komplex, melyhez molekuláris hidrogén koordinálódik. Így kapjuk a trigonális bipiramis szerkezetű $\eta^2\text{-H}_2$ adduktot, mely 11,5 kcal/mollal magasabb energiájú, mint a reagensek. Ebből egy alacsony energiagáttal bíró átmeneti állapoton keresztül jutunk el a dihidrido-komplexig. Az átmeneti állapot a H-H kötés felszakadását és két a Pt-H kötés kialakulását írja le. Végül létrejön a $\eta^2\text{-H}_2$ adduktnál 10,4 kcal/mollal stabilisabb dihidrido-komplex. Mindezeket összevetve arra a megállapításra jutottak, hogy a kobalt- és ródium- katalizátorokhoz képest a hidrogén oxidatív addíciójának rendkívül kicsi az energiagátja, a reakció során nyert energia pedig nagyobbak bizonyult.

Az aldehid eliminációja az előzőekben taglalt reakció termékéből indul ki oly módon, hogy az acil-csoport mozdul el és ékelődik be valamelyik Pt-H kötésbe. Az átmeneti állapot során a Pt-H kötés felszakad, a H-C kötés pedig kialakul. A reakció a két hidrogén különböző helyzetéből adódóan kétféleképpen mehet végbe. Ha az SnCl₃-hoz képest *transz*-helyzetben lévő hidrogén vesz részt a reakcióban, *cisz*, míg ellenkező esetben *transz* konformációban kapjuk vissza az eredeti katalizátort. A reakció mindkét esetben endoterm. Az SnCl₃ *transz*-aktiváló hatása miatt a *cisz*-izomer 2,9 kcal/mollal stabilisabb, és a kialakulásához alacsonyabb aktiválási energia szükséges (19 kcal/mol). Ezt a reakcióutat azonban akadályozza a *cisz-transz* izomerizáció magas energiagátja. A *transz*-izomer esetében a szükséges aktiválási energia értéke 22,9 kcal/mol.

Kégl Tamás és munkatársai a propén hidroformilezésének mechanizmusát vizsgálták *cisz*-, illetve *transz*-PtH(SnCl₃)(PH₃)₂ katalizátorok jelenlétében. Sűrűségfunkcionál módszerrel tanulmányozták a katalitikus ciklus valamennyi elemi lépését, illetőleg megvizsgálták a termék kialakulását, a dihidrogén aktiválódását és az aldehid eliminálódását is. [21] Azt találták, hogy a hidroformilezés regioszelektivitását az olefin beékelődés határozza meg. A lineáris regioizomer (n-butanal) esetében, a szolvatációs korrekciók

alkalmazásával számított szelektivitás arány 81 %-ra tehető, mely a kísérleti értékekkel igen jó egyezést mutatott (83 %).

2.2. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló korábbi munkák

Az elektronikus, szterikus, hidrofób, hidrofil és a hidrogén-kötésből eredeztethető paraméterek kombinációjából adódó kvantitatív szerkezet-aktivitás összefüggések (QSAR) széles körű alkalmazással bírnak a szerves- és biokémiában. A szerkezet-hatás összefüggésekre vonatkozó módszerek közül a Hammett-egyenlet tekinthető az egyik legrégebbi és legelterjedtebb módszernek. A σ_p és σ_m szubsztituens konstansokat a *para*- és *meta*-szubsztituált benzooesavak ionizációs állandója alapján, a következő képletek szerint határozhatjuk meg:

$$\sigma_p = \lg K_p - \lg K_H = pK_H - pK_p \quad (1)$$

$$\sigma_m = \lg K_m - \lg K_H = pK_H - pK_m \quad (2)$$

Az egyes szubsztituens konstans értékek meghatározására több példát találunk az irodalomban. McDaniel és Brown, [22] Hansch és Leo, [23] valamint Hansch, Leo és Taft [24] munkásságában is fellelhetők a témával foglalkozó publikációk. A Hammett-konstansokat a szubsztituensek induktív és mezomer hatásai együttesen befolyásolják. Emiatt olyan kísérleteket végeztek, amelyek az elektronikus hatások szétválasztására irányulnak, és amelyek a szubsztituens konstansokat külön induktív és mezomer hatásokra szétbontva foglalják össze. [25]

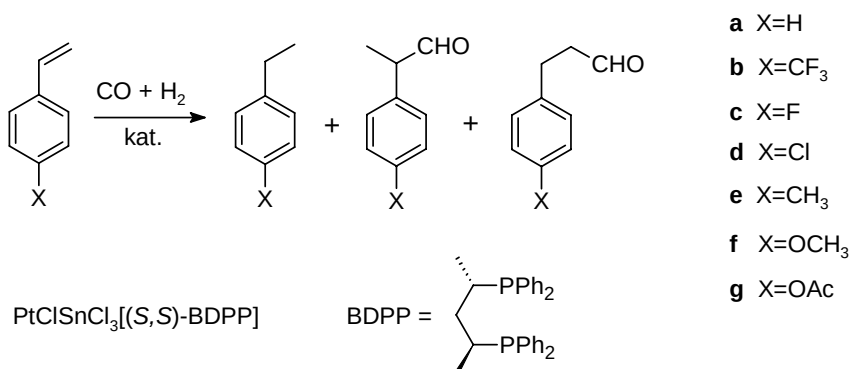
2.2.1. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló néhány kísérleti munka

Amerikai kutatók 6-os pozícióban helyettesített naftokinonok Diels-Alder reakcióját vizsgálták. [26] Megállapításaik, a feltételezéseknek megfelelően, azt mutatták, hogy az acetoxi-szubsztituens, a hidroxil- és metoxi-csoportokhoz hasonlóan, gyenge elektrondonornak

tekinthető. A különböző forrásokban fellelhető Hammett-konstans értéke azonban nem erre enged következtetni.

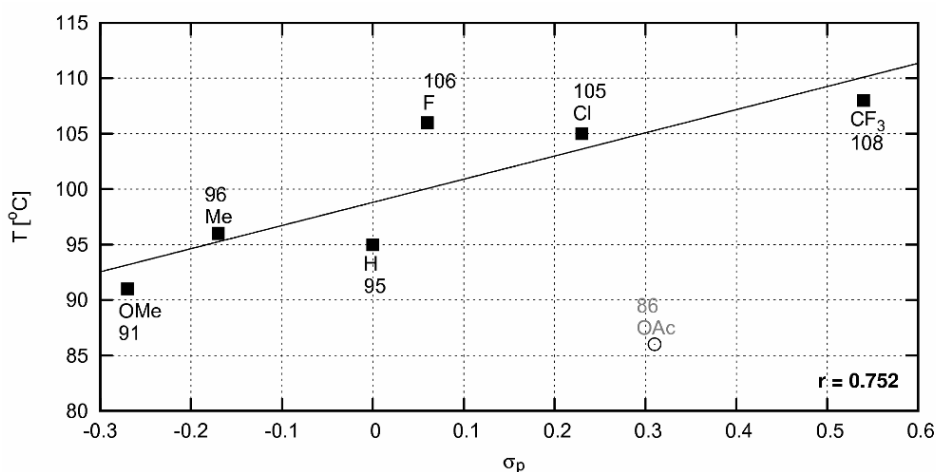
Swain és Lupton kísérleti úton szétválasztották az induktív és mezomer hatásokat, és megállapították, hogy az acetoxi-szubsztituens π -elektron-donornak tekinthető. [27]

Kollár László és munkatársai *para*-szubsztituált sztirol származékok hidroformilezését vizsgálták $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(\text{S},\text{S})\text{-BDPP}]$ katalizátor-rendszer alkalmazása mellett (6. ábra). [28]



6. ábra. *Para*-szubsztituált sztirol származékok hidroformilezése platina-BDPP katalizátorrendszer alkalmazása mellett

A korábbi, sztirollal végzett kísérletekhez hasonlóan megállapítást nyert, hogy az enantioszelektivitás függ a hőmérséklettől. Alacsonyabb hőmérsékleten az *S*-, magasabb hőmérsékleten az *R*-enantiomerek képződnek nagyobb arányban. [29] Van azonban egy olyan hőmérséklet érték, ahol az optikai hozam nulla. Ezt a hőmérsékletet ábrázolták a *para*-helyzetben lévő szubsztituens Hammett-konstans értékének függvényében, és így olyan egyenest kaptak, amely arra enged következtetni, hogy az acetoxi-szubsztituens jelenlegi Hammett-konstans értéke nem megfelelő.



7. ábra. A *para*-szubsztituált 2-fenil-propanalok abszolút konfiguráció változásának hőmérsékletfüggése

2.2.2. A szubsztituens-hatás vizsgálatára irányuló elméleti munkák

Exner és Böhm alapvető modellvegyületeket, *meta*- és *para*-szubsztituált benzoésavakat vizsgáltak DFT-módszerekkel, és a relatív savasságukat izodezmikus reakciókkal határozták meg. [30]

Osminski és Dobrowolski a gyűrűs szén-atomok természetes populációi alapján a szubsztituens-hatást σ - és π -komponensekre bontották. [31] Az így kapott, szubsztituens hatásokat leíró deskriptorokat, az sEDA-t és a pEDA-t, természetes populáció analízissel határozták meg. A deskriptorok 32 monoszubsztituált benzol molekula, nagy molekulás rendszerekre is könnyedén alkalmazható, B3LYP/6-31G** szinten számított paraméterein alapulnak.

Popelier *para*- és *meta*-szigmákkal hasonlította össze az általa Bader-analízis segítségével kiválasztott deskriptorokat különböző szubsztituált benzoésavak esetében, és ezekből absztrakt matematikai teret képezett. [32] Az új módszer gyakorlati alkalmazhatósága kitűnően szemléltethető *para*- és *meta*-szubsztituált benzoésavak Hammett-egyenletén keresztül. Az általuk definiált BCP-tér segítségével lehetőség nyílik a kísérleti sáverőségek reprodukálására. Munkatársaival további karbonsavakat is megvizsgáltak, és az egyéb Hammett-konstans értékekre is jó eredményeket kaptak. [33]

Schaefer és munkatársai sűrűségfunkcionál elméleten alapuló számításokat végeztek B3LYP/6-311+G(2d,2p) és BPW91/6-311G(d,p) szinteken, 15 monoszubsztituált benzol származékra. [34] Egy olyan alapos és hatékony számításos közelítést vázoltak, amellyel a szubsztituált benzol rendszerek σ^0 szubsztituens konstansa meghatározható. A σ^0 szubsztituens konstans az adott szubsztituens izolált hatása, leválasztva a molekulában esetlegesen előforduló egyéb szubsztituensek hatásától. Munkájuk alapjául a kísérleti reaktivitás konstansok és a *para*- illetve *meta*-pozícióban elhelyezkedő szénatom elméleti elektrosztatikus potenciál értéke (EPN) közti kiváló lineáris korreláció szolgált. Eredményeik kiemelik az elektrosztatikus potenciál, mint lokális reaktivitás deskriptor hasznosságát és jelentőségét. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a σ^0 konstans relatív értékét leginkább az intramolekuláris kölcsönhatások szabják meg.

3. Célkitűzések

Alapvető célom volt az enantioszelektív, platinakatalizált hidroformilezési reakció mechanizmusának egy viszonylag egyszerű modellen keresztül történő modellezése.

Cél volt még a hidroformilezési folyamat regio- és enantioszelektivitásának, valamint sebesség- és szelektivitás-meghatározó lépésének kiszámítása, meghatározása.

További tervem volt még megvizsgálni, hogy *para*-szubsztituált sztirol származékok esetében a *para*-pozícióban lévő szubsztituens milyen hatással van a kiválasztott platina-komplex elektronszerkezetére. A számításaim, illetőleg irodalmi előzmények alapján célkitűzés volt az is, hogy az acetoxi-szubsztituensre egy új, elfogadhatóbb Hammett-konstans értéket javasoljak.

4. Számítási módszerek

Az átmeneti állapotnak a potenciálfelület egy elsőrendű nyeregpontja felel meg, ebben az állapotban az erőállandóknak, így a harmonikus rezgési frekvenciáknak egy kivételével pozitívnak kell lenniük. Vibrációs analízis segítségével igazoltam, hogy az optimált geometria a potenciál energiafelületen valódi minimum (nincs imaginárius frekvencia), vagy átmeneti állapot-e (egy imaginárius frekvencia). Ezen felül belső reakciókoordináta (IRC) számításokkal [35] igazoltam, hogy az átmeneti állapotok a megfelelő lokális minimumokat kötik össze. A számítások során PBEPBE funkcionált [36] alkalmaztam SDD (Stuttgart-Dresden) [37] báziskészlettel kombinálva, mely a platinára tripla-zéta, az ónra dupla-zéta, előbbire a (8s, 7p, 6d)→[6s, 5p, 3d], utóbbira pedig a (4s, 4p)→[2s, 2p] kontrakciós sémával. Az összes többi atomra a 6-31G(d,p) báziskészletet alkalmaztam. A para-szubsztituált benzoésavak geometriáját PBEPBE/6-31G(d,p) elméleti szinten számoltam, az elektronszerkezeti számításokat a def2-TZVP báziskészlet segítségével végeztem el. [38]

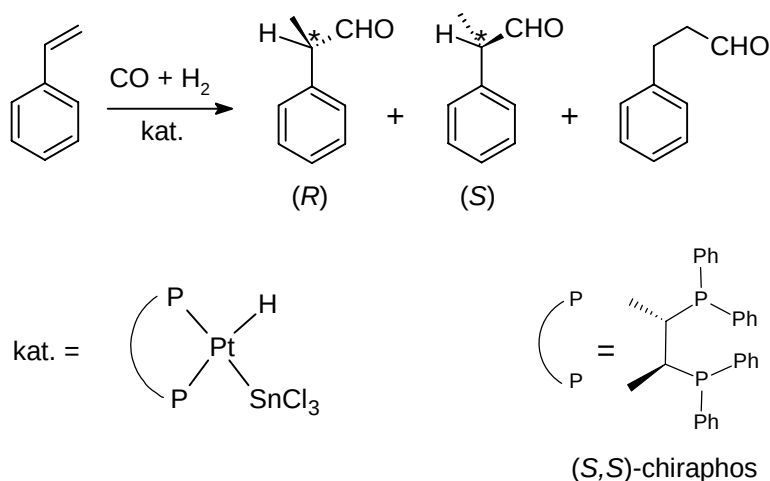
A számításokhoz a GAMESS-US [39] programot, illetve annak részben hibrid sűrűségfunkcionálokra optimalizált Firefly 8.0 [40] változatát alkalmaztam.

Az NBO (Natural Bond Orbital) [41] számításokat az NBO 5.G modul segítségével végeztem. A QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) [42] hullámfüggvény analízis alkalmazásával az egyes optimált szerkezetek elektronsűrűségét vizsgáltam, amihez az AIM2000 szoftvert [43] használtam.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos kísérleti eredmények és azok értékelése

Annak érdekében, hogy az enantioszelektív, platinakatalizált hidrformilezés mechanizmusát modellezsem, a sztirol hidroformilezését vizsgáltam $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{chiraphos})$ katalizátorrendszerrel alkalmazva. A reakciót Consiglio és munkatársai kísérleti úton tanulmányozták. [44] A chiraphos-ligandum nemcsak azért bizonyult ideális választásnak, mert az irodalomban nem talákoztunk még olyan hidroformilezési reakcióval, melyet Pt-chiraphos rendszer alkalmazása mellett írtak volna le elméleti szinten, hanem azért is, mert, például BDPP-ligandumot használva, egy olyan eggyel nagyobb gyűrűtagszámú (hattagú) metallaciklust kapnánk, amely az így létrejövő gyűrűkonformerek miatt még több lehetséges reakció útvonalat eredményezne.

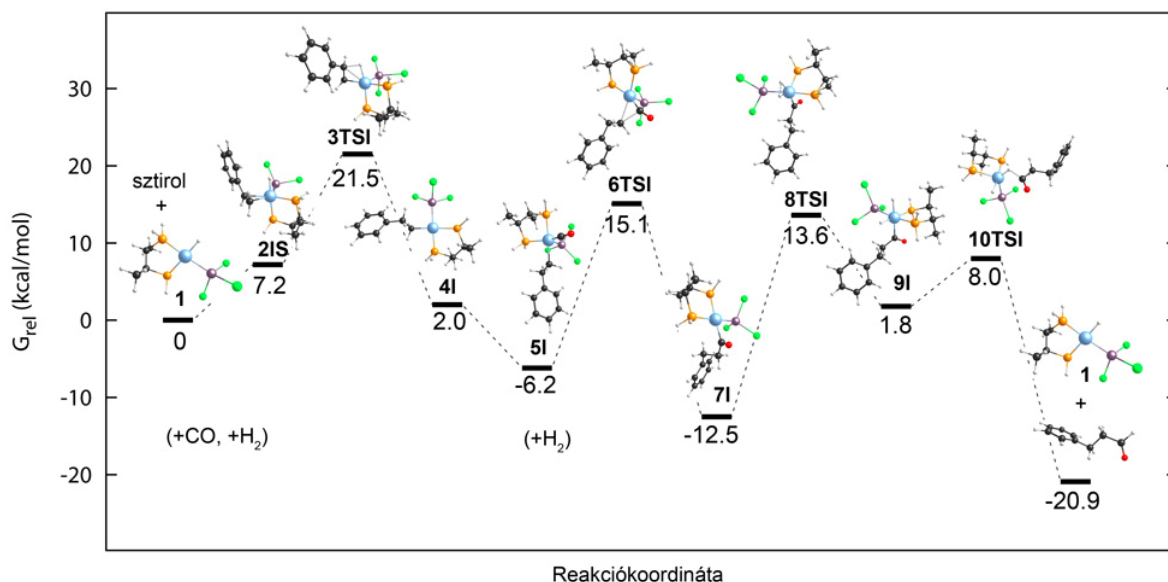


8. ábra. Sztírol hidroformilezése platina-chiraphos-ón(II)-klorid rendszerrel

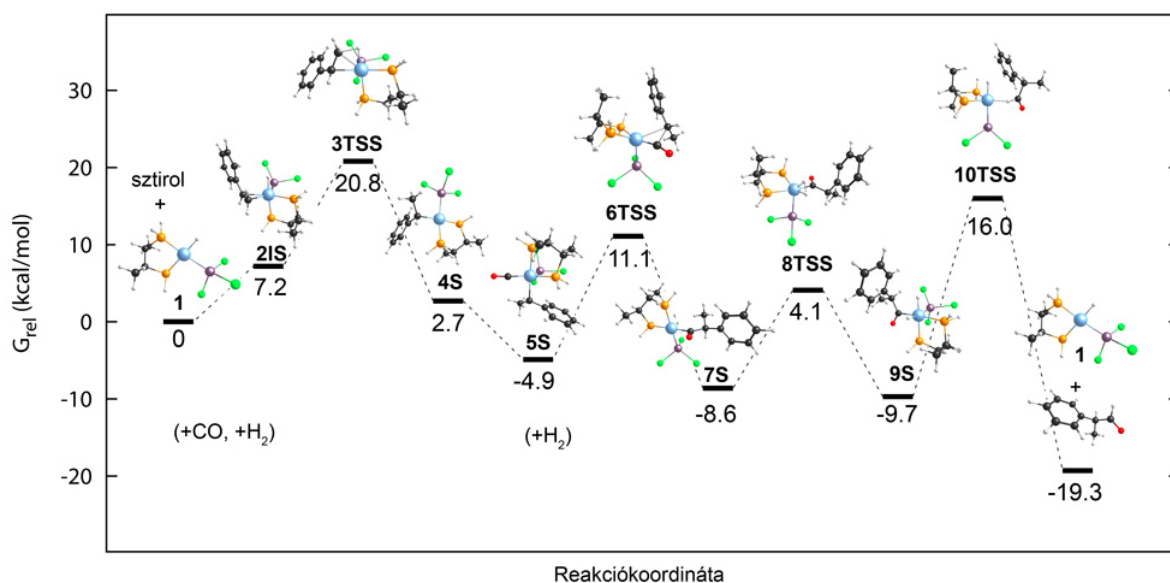
Megjegyzendő azonban, hogy munkám során a számítások meggyorsítása és leegyszerűsítése érdekében a „valódi” chiraphos molekulán lévő fenil-gyűrűket hidrogénnel helyettesítettem. Az elhanyagolás esetleges hátránya lehet, hogy a chiraphos fenil-gyűrűi és a sztirol fenil-csoportja között esetlegesen fellépő gyenge molekuláris π – π kölcsönhatásokat a számítások nem veszik figyelembe.

5.1.1. A szelektivitás meghatározására irányuló számításos eredmények

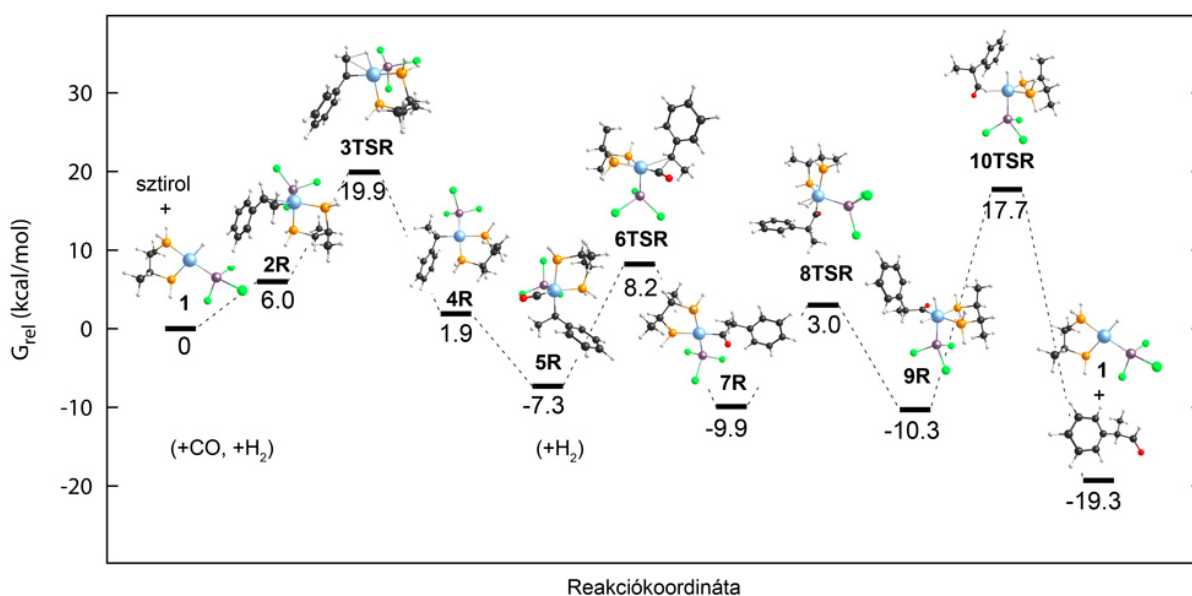
A 9., 10. és 11. ábrák a három lehetséges termék, így a lineáris aldehid és az elágazó aldehid regioizomer *S*-, illetve *R*-enantiomerének keletkezését mutatják be. Mindegyik esetben az **1**-gyel jelzett hidrido-triklorosztannáto-komplexből indultam ki. Ezt követi a **2**-vel jelölt, olefin koordináció során létrejövő olefin-komplex. Mivel a sztirol a hidroformilezésre nézve prokirális vegyület, ezért az elágazó termékek keletkezésénél két enantio-oldalról képes koordinálódni, ez eredményezi a kétféle komplex kialakulását. Az olefin-komplexeiből a **3TS** átmeneti állapoton keresztül alkil-komplex lesz, amelyet ábráimon a **4**-es szám jelöl. Ehhez koordinálódik a szén-monoxid, létrehozva az **5**-tel jelzett karbonil-komplexet, melyből aztán a **6TS** átmeneti állapoton keresztül kialakul a **7**-tel jelölt acil-komplex. Mindezek után a molekuláris hidrogén oxidatív addíciója következik, s a **8TS** átmeneti állapoton keresztül megkapjuk a dihidrido-acil-komplext, amit ábráimon a **9**-es számmal jelöltem. A reakció utolsó lépéseként a **10TS** átmeneti állapot után, az aldehid redukzív eliminációját követően megkapjuk a megfelelő termékeket, és visszakapjuk a kiindulási fém-hidrido-komplext.



9. ábra. A lineáris 3-fenil-propanal keletkezéséhez vezető reakcióút szabadentalpia diagramja



10. ábra. Az elágazó 2-fenil-propanal *S*-enantiomer keletkezéséhez vezető reakcióút szabadentalpia diagramja



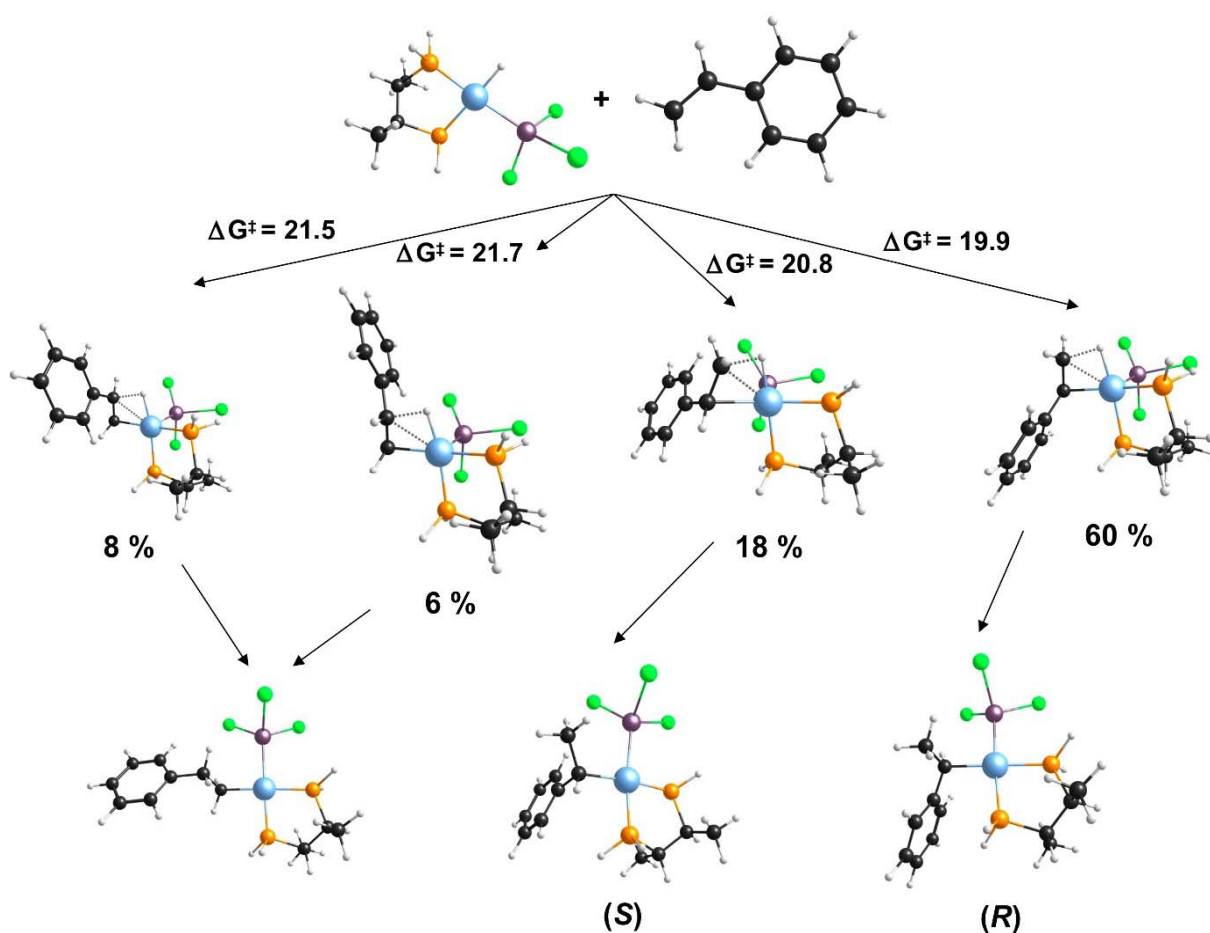
11. ábra. Az elágazó 2-fenil-propanal *R*-enantiomer keletkezéséhez vezető reakcióút szabadentalpia diagramja

Lényeges megállapítani, hogy az alkil-komplexek képződése endoterm folyamat, viszont ezek egy gyors, exoterm folyamat során lépnek reakcióba a szén-monoxiddal acil-komplexeket eredményezve. Tehát az olefin beékelődését a szén-monoxid gyors koordinációja követi, s e két lépés együttesen irreverzibilisnek és sebesség-meghatározónak tekinthető.

Az aldehid redukzív eliminációhoz vezető átmeneti állapotok viszonylag nagy szabadentalpia értékeiből leolvasható, hogy az utolsó lépés is aránylag lassú, emiatt bizonyos

körülmények mellett, például a hőmérséklet vagy a ligandum típusának megváltoztatása során, reverzibilissé válhat a reakció, és ez a lépés válhat a reakció sebesség-, valamint regio- és enantioszelektivitás-meghatározó lépésévé. Kísérleti úton, BDPP-ligandumot alkalmazva, magas hőmérsékleten ezt kitűnően sikerült bemutatni. [45]

Mindezek alapján megállapítható, hogy esetünkben a reakció sebesség-, illetve szelektivitás-meghatározó lépése az alkil-komplexekeket eredményező olefin beékelődés. Az alkil-komplexekek több, szám szerint tizenegy különböző átmeneti állapoton keresztül alakulnak ki, én azonban az átláthatóság kedvéért a 12. ábrámon csak azt a négyet tüntettem fel, amelyek a legnagyobb arányban keletkeznek, s amelyek a legkisebb energiával rendelkeznek. A fennmaradó hét átmeneti állapot relatív populációja mindösszesen 8 %.



12. ábra. Az alkil-komplexekek keletkezéséhez vezető fontosabb reakcióutak

Mivel az olefin beékelődése a sebesség-meghatározó lépés, ezért az ezen lépés során kialakuló alkil-komplexekek arányából következtetni tudunk a termék aldehidek arányára. Így tehát módunkban áll kiszámítani a reakció regio- valamint enantioszelektivitását, az Eyring-egyenlet (3) illetőleg a Boltzmann-eloszlás (4) felhasználásával. Az Eyring-egyenlettel

kiszámíthatjuk a reakció sebességi állandójának értékét az aktiválási szabadentalpiák segítségével, míg a Boltzmann-eloszlással a megfelelő szomszédos átmeneti állapotok populációjának arányát adhatjuk meg.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (3)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{k_{p1}}{k_{p2}} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{p1}^\ddagger}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_{p2}^\ddagger}{RT}}} = e^{-\frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{RT}} \approx e^{-\frac{\Delta \Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (4)$$

A lineáris, az *S*- és az *R*-alkil-komplexek aránya megegyezik a megfelelő átmeneti állapotok relatív populációinak összegével. Ez egyben meghatározza a termék aldehidek arányát. A reakció termékösszetételének ismeretében lehetőségünk van kiszámítani a regio-, illetve enantioszelektivitást a következők szerint:

$$\text{regioszelektivitás } (R_{RB}) = \frac{2 - \text{fenil} - \text{propanal}}{2 - \text{fenil} - \text{propanal} + 3 - \text{fenil} - \text{propanal}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\text{enantioszelektivitás } (ee) = \frac{S - R}{S + R} \cdot 100 \quad (6)$$

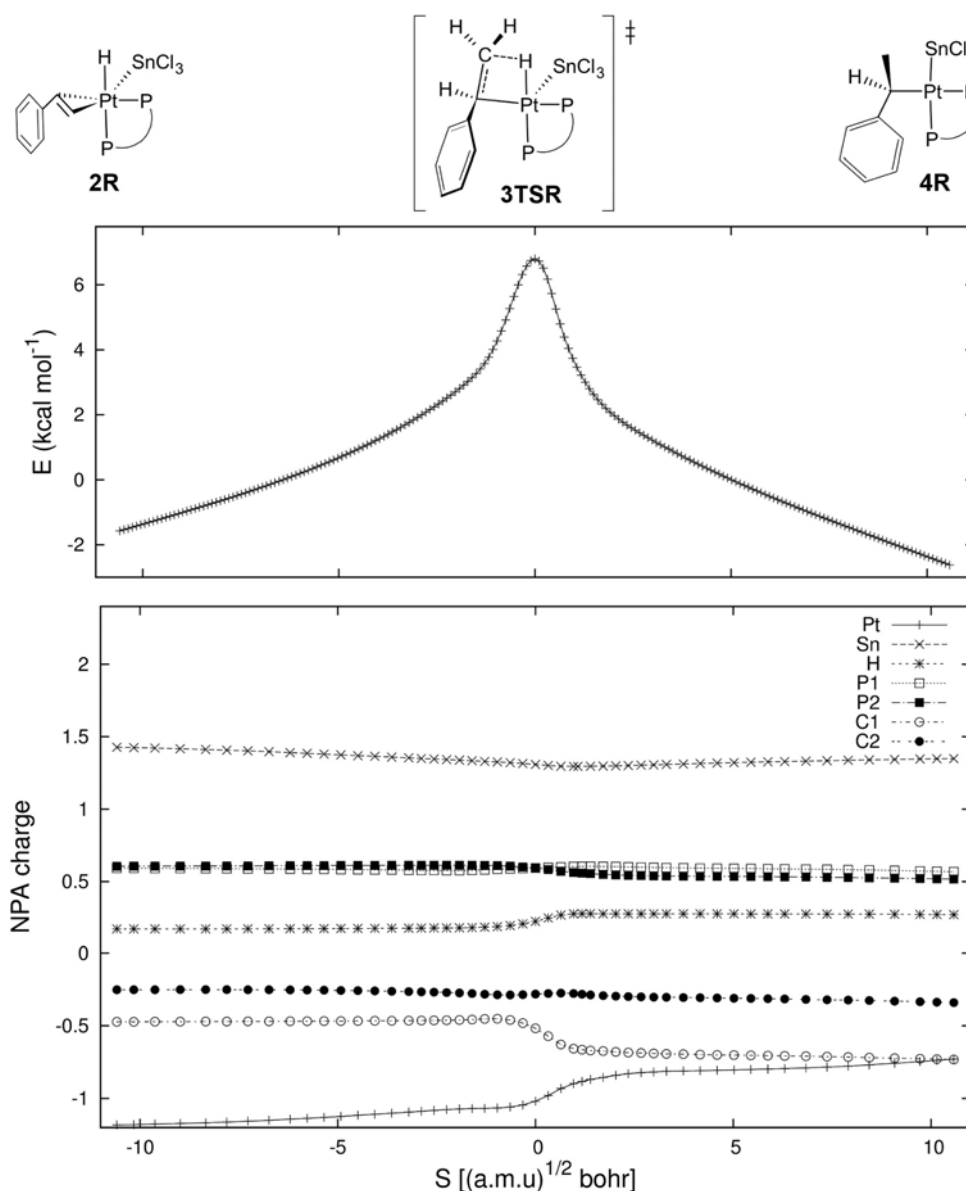
Az általam számított regioszelektivitás 86 % lett, mely némileg magasabb a kísérletileg meghatározott értéknél (62 %). Az enantioszelektivitásra 53 % (*R*) értéket kaptam, szemben a kísérleti úton mért 45 % (*R*) eredménnyel.

Látható, hogy a számított regioszelektivitás értékek a kísérleti értékekhez viszonylag közel esnek. A számított enantioszelektivitás értékek a kísérleti értékekhez hasonlóan egyértelműen az *R*-enantiomer dominanciáját jelzik, és a számértékek is jó egyezést mutatnak.

A kísérleti katalitikus eredményekkel mutatott viszonylag jó egyezésből arra lehet következtetni, hogy az általam választott egyszerűsített modell megbízhatónak tekinthető. Feltételezhető, hogy a Pt-chiraphos katalizátorrendszerrel ennél fogva a ligandum és a szubsztrátum fenil-csoportjai közti π - π kölcsönhatás érdemben nem befolyásolja a keletkezett aldehidek arányát, azaz sem a reakció regio-, sem az enantioszelektivitását.

5.1.2. Az alkil-komplex kialakulásához vezető olefin beékelődés belső reakciókoordinátájának vizsgálata

Munkám során megvizsgáltam az olefin beékelődés reakciókoordinátáját és a parciális töltések változását is a reakciókoordináta függvényében. Az irodalomból ismert, hogy a monotercier foszfinokat tartalmazó rendszerek esetében, az olefin beékelődés során, az átmeneti állapot közelében a foszfor atomok töltés kiegyenlítő hatást fejtenek ki. [21] Megvizsgáltam, hogy a merevebb szerkezetű kelátkomplex esetében tapasztalható-e hasonló töltés kiegyenlítő hatás a difoszfin-ligandumra nézve. A megállapításokat a 13. ábra szemlélteti.



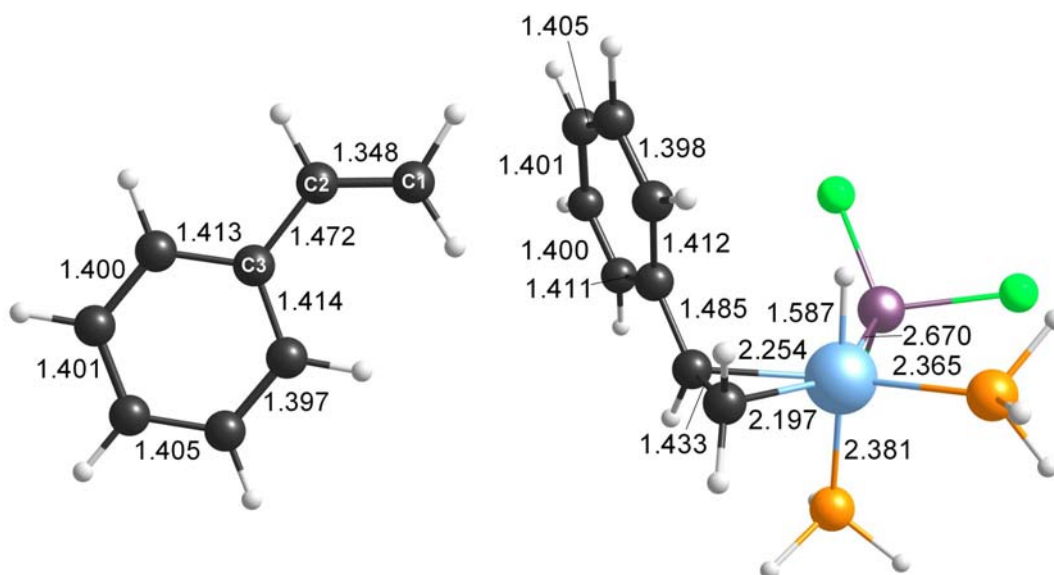
13. ábra. A 4R alkil-komplexhez vezető olefin beékelődés belső reakciókoordináta (IRC) diagramja

Az ábra felső részén magát a reakciókoordinátát láthatjuk, míg alsó része a platina és a platina koordinációs övezetében lévő atomok parciális töltéseinek változását demonstrálja a reakciókoordináta függvényében. Az olefin-komplex esetében a platina központi fémionon nagy elektronsűrűség figyelhető meg, ám ez a reakció előrehaladtával folyamatosan csökken. Az átmeneti állapotnál pedig egy inflexiós pontot találunk. Az alkil-komplex esetében már kisebb elektronsűrűséget tapasztalhatunk a platinán. A hidrid szintén viszonylag nagyobb elektronsűrűséggel rendelkezik, ami az átmeneti állapotig viszonylag konstansnak tekinthető, majd csökkenő tendenciát mutatva, ismét konstans értéket vesz fel. Az ón esetében minimális változást tapasztalhatunk, ám az átmeneti állapotnál növekedés figyelhető meg. A P1 axiális foszfor atom elektronsűrűsége csökken, a P2 ekvatoriális atomé nő, tehát előbbi pozitívabb, utóbbi negatívabb lesz, de az átmeneti állapottól távolodva mindkét atom elektronsűrűsége konstans. A C2 elektronsűrűsége csak kismértékben változik a reakciókoordináta mentén, míg a C1-en meglehetősen jelentős mértékű növekedés tapasztalható.

Következtetésképpen megállapítható, hogy jó közelítéssel a platina és az eredetileg a platinához kapcsolódó hidrogén csökkenő elektronsűrűségét a terminális szénatom veszi fel, ugyanakkor a chiraphos foszforjai esetében a töltés kiegyenlítő hatás kisebb mértékű, mint amit bisz-monofoszfínos rendszer esetére már kiszámoltak. [21] A monofoszfínos rendszer alacsonyabb aktiválási szabadentalpiája annak rugalmasabb szerkezetével magyarázható.

5.2. *Para*-szubsztituált sztirol származékok platina-komplexeinek elektronszerkezeti vizsgálatai

Céлом volt megvizsgálni, hogy *para*-helyzetben szubsztituált sztirol származékok esetében milyen hatással van a *para*-szubsztituens a kiválasztott komplex, azon belül a központi fém és annak koordinációs övezetébe tartozó többi atom elektronszerkezetére. [28] A számításokhoz egy egyszerű modellvegyületet, a *cisz*-PtH(SnCl₃)(PH₃)₂ komplex *para*-szubsztituált sztirolokkal képezett adduktját választottam (14. ábra), melyen jól nyomon követhetők a szubsztituensek elektronszerkezetre gyakorolt hatásai.

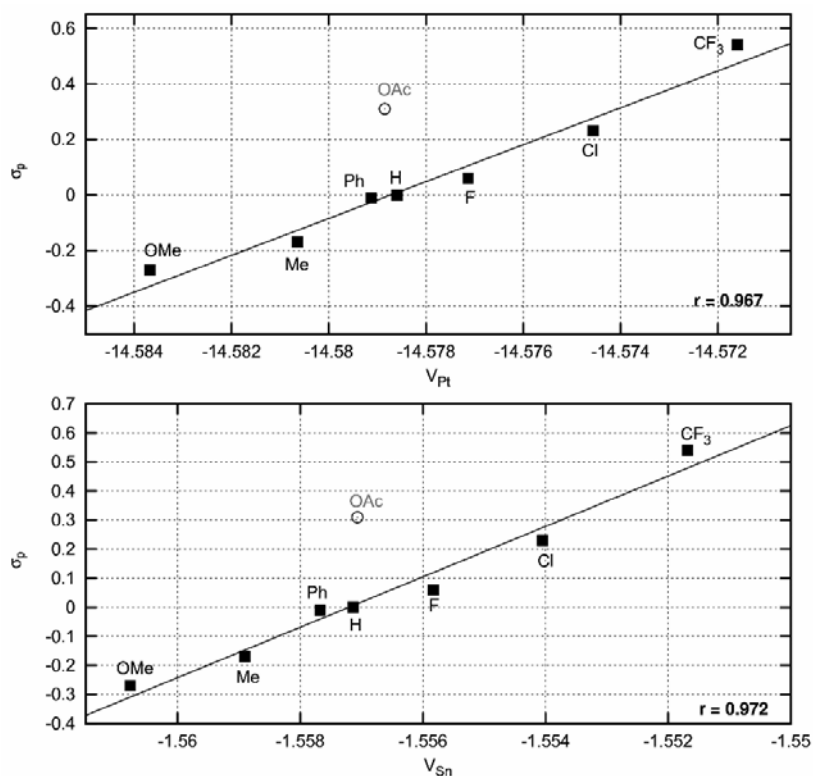


14. ábra. A sztirol és a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{sztirol})$ -komplex számított szerkezete

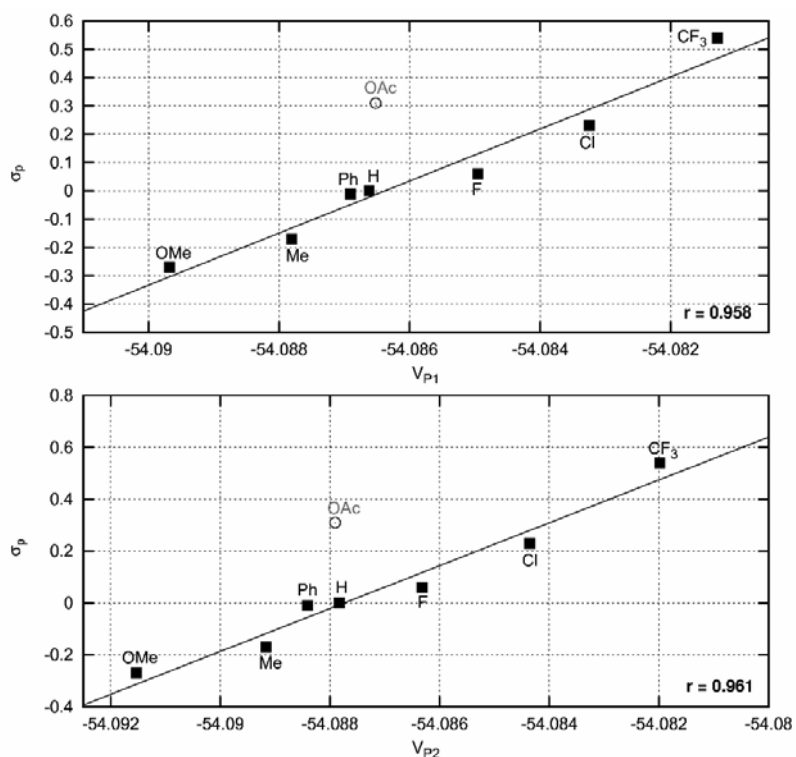
Annak érdekében, hogy minderről megállapításokat tehessek, több paramétert is kiszámítottam az egyes komplexekre. Ezen paraméterek közül az atommagban számított elektrosztatikus potenciálok esetében kaptam a legjobb korrelációt. Az elektrosztatikus potenciál definícióját az alábbi képlet foglalja magában:

$$V_Y \equiv V(R_Y) = \sum_{A \neq Y} \frac{Z_A}{|R_Y - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|R_Y - r'|} dr' \quad (7)$$

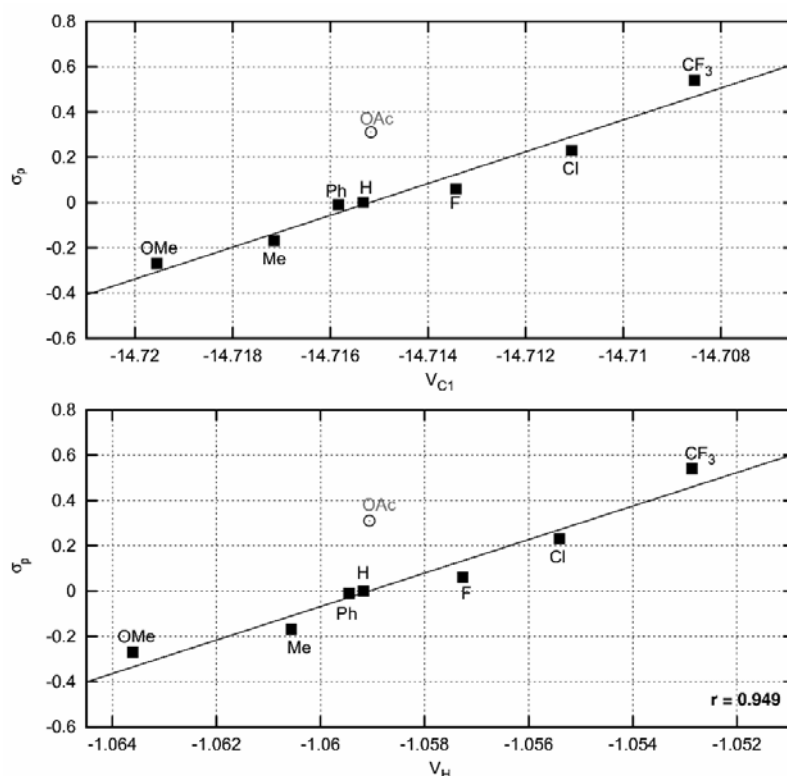
Az atommagban meghatározott elektrosztatikus potenciál értékek függvényében ábrázoltam a *para*-szubsztituensek Hammett-szigmáját. Kiváló lineáris összefüggést figyeltem meg nemcsak a platina, hanem az összes többi, a platina koordinációs övezetében elhelyezkedő egyéb atom, úgy mint az ón, az axiális és ekvatoriális pozíciójú foszfor atomok, a terminális szén, illetőleg a hidrogén esetében is. Tehát a *para*-szubsztituens hatása nemcsak a platinán, hanem az ahhoz kapcsolódó többi atomon is érzékelhető és kimutatható. Mindezeket a 15., 16. és 17. ábráim szemléltetik:



15. ábra. A σ_p értéke a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2$ (szirol)-komplex Pt és Sn atommagjaiban számított elektrosztatikus potenciálok függvényében

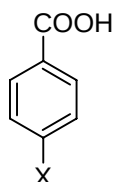


16. ábra. A σ_p értéke a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2$ (szirol)-komplex P1 és P2 atommagjaiban számított elektrosztatikus potenciálok függvényében



17. ábra. A σ_p értéke a $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2$ (sztirol)-komplex C1 és H atommagjaiban számított elektrosztatikus potenciálok függvényében

Megvizsgálva a fenti ábrákat, szembetűnő különbözőség látszik az acetoxi-csoport elektronszerkezetre gyakorolt hatásában, a többi szubsztituenshez viszonyítva. Ebből arra a következtetésre juthatunk, hogy az acetoxi-szubsztituens irodalmi Hammett-konstans értéke nem megfelelő. Ezt a hipotézist támasztja alá az 1. táblázat is, amelyből egyértelműen kiolvasható, hogy az OAc-szubsztituensre egy olyan negatívabb Hammett-értéket várnánk, amely a metoxi- és a hidroxil-csoportok σ_p -értékével rokonítható, hiszen mindegyikük elektrondonor tulajdonságú.

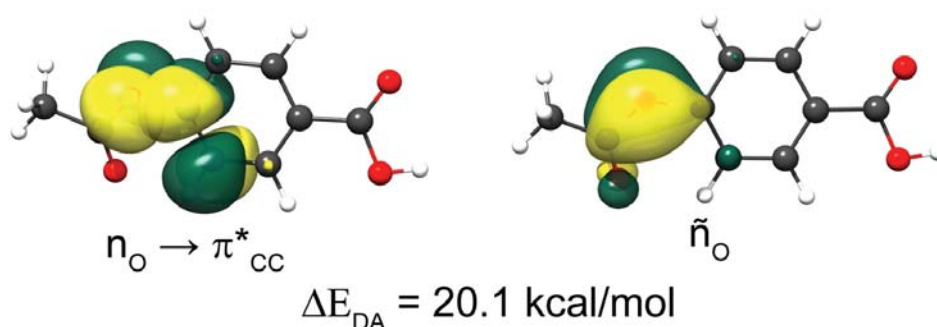


X	σ_p	X	σ_p	X	σ_p
NMe ₂	-0,83	SiMe ₃	-0,07	COOH	0,45
NH ₂	-0,66	Ph	-0,01	COOMe	0,45
OMe	-0,37	H	0	Ac	0,50
OH	-0,27	F	0,06	CF ₃	0,54
tBu	-0,2	C ₆ H ₄ pF	0,06	CN	0,66
CH ₃	-0,17	Cl	0,23	NO ₂	0,78
OAc	0,31				

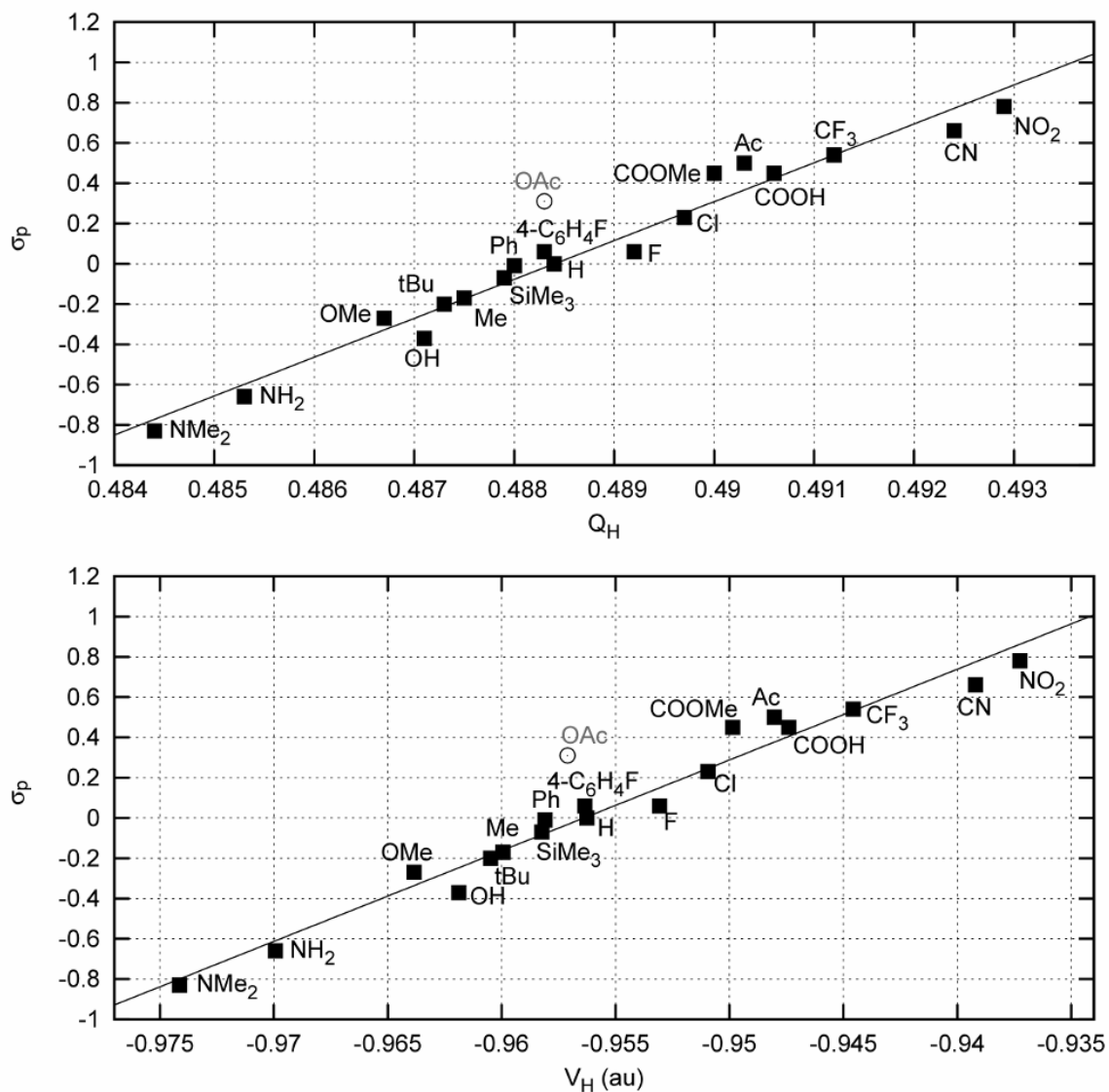
1. táblázat. A dolgozatban vizsgált szubsztituensek σ_p Hammett-konstans értékei

A 18. ábráról az is leolvasható, hogy az acetoxi-csoport oxigénjének π -szimmetriájú magános elektronpárja elektrondonor, ennél fogva a megfelelő donor-akceptor kölcsönhatáson keresztül megnöveli az elektronsűrűséget az aromás gyűrűn. Tehát ez a magános elektronpár egy egycentrumos NBO-ként viselkedik, mint donororbitál, az akceptor pedig az aromás gyűrű megfelelő π^* -orbitálja lesz.

E megfontolásokból kiindulva célom volt egy új, elfogadhatóbb és logikusabb érték megadása az OAc-szubsztituens Hammett-értékére. Ennek érdekében *para*-szubsztituált benzoésavakat vizsgáltam, s a benzoésav karboxil-csoportjának OH-jára olyan paramétereket számítottam ki, mint a Wiberg-féle kötési index, az elektronsűrűség az oxigén és a hidrogén közti kötéskritikus pontban, a karboxil-csoport hidrogénjének parciális töltése, illetve a karboxil-csoport hidrogénjének atommagjában számított elektrosztatikus potenciál. [46]



18. ábra. Az OAc oxigén magános párjának donor-akceptor kölcsönhatásában résztvevő NBO orbitálok (balra), illetve a π -donor kölcsönhatást reprezentáló elektronpárnak megfelelő természetes lokalizált molekula orbitál (NLMO) (jobbra)

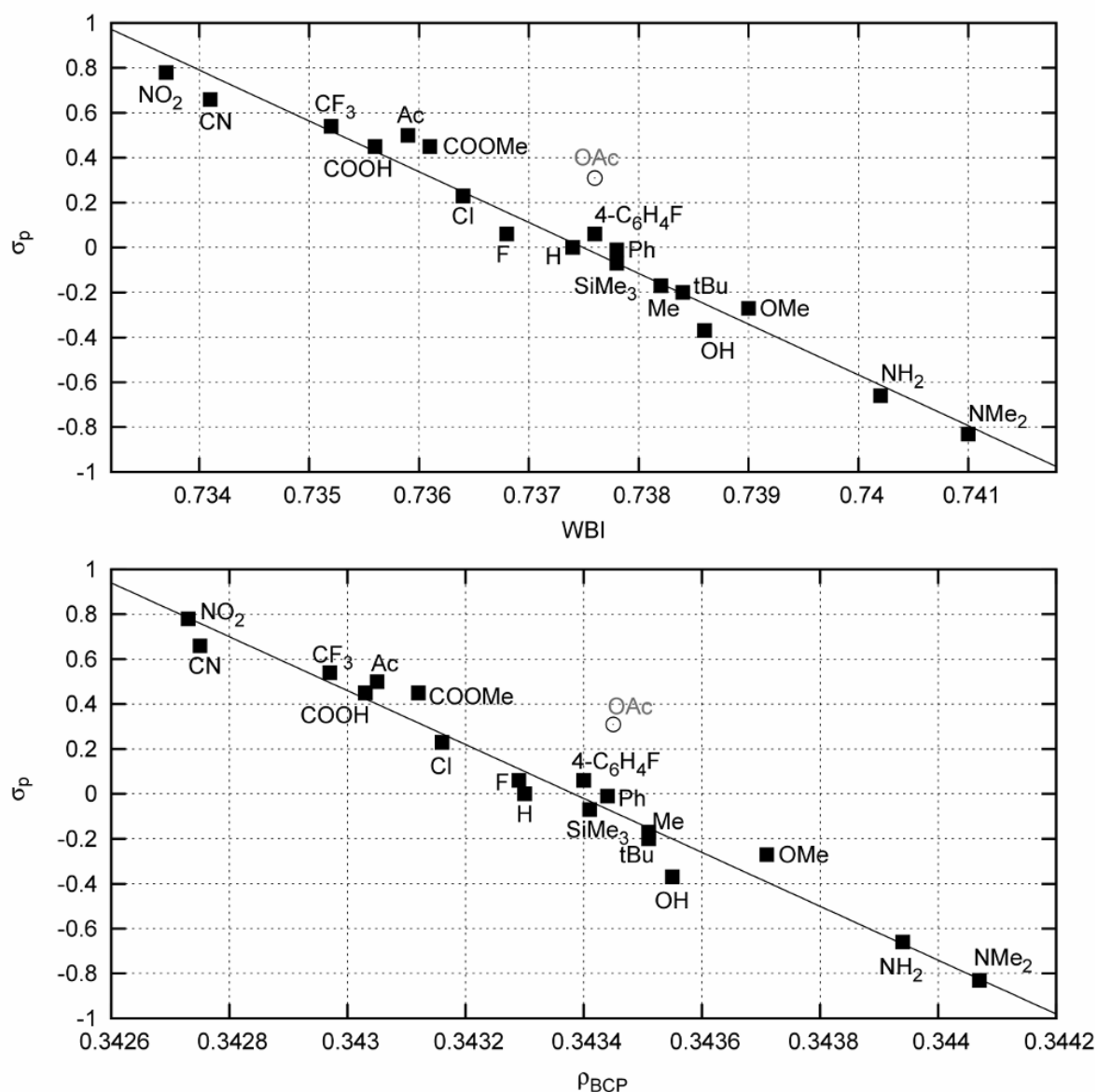


19. ábra. A Hammett σ_p konstans változása a *para*-szubsztituált benzoésavak savas hidrogénjének NPA töltése (fent), illetve az atommagban mért elektrosztatikus potenciáljának (lent) függvényében

Korrelációs egyenletek:

$$\sigma_p = 193,02 (\pm 8,61) \cdot Q_H - 94,27 (\pm 4,21); \sigma_p = 45,05 (\pm 1,97) \cdot V_H + 43,08 (\pm 1,88)$$

Az OAc-szubsztituens az eredeti $\sigma_p = 0,31$ Hammett-értékkel szürkével jelöltem



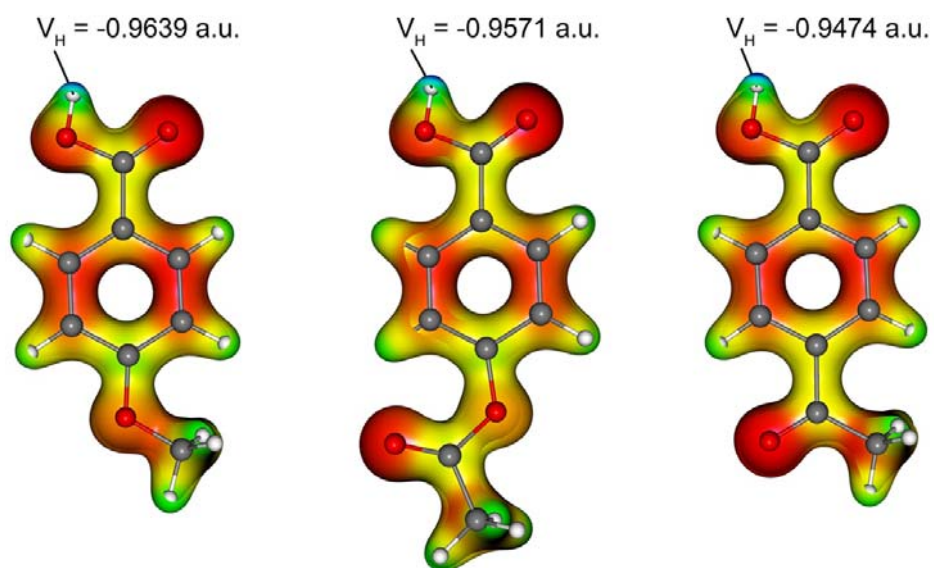
20. ábra. A Hammett σ_p konstans változása a *para*-szubsztituált benzoecavak Wiberg-féle kötési indexe (fent), illetve a kötéspontban számított elektronsűrűségének (ρ_{BCP}) (lent) függvényében

Korrelációs egyenletek:

$$\sigma_p = -226,36 (\pm 9,88) \cdot \text{WBI} + 166,94 (\pm 7,28); \sigma_p = -1200,61 (\pm 55,64) \cdot \rho_{BCP} + 412,27 (\pm 19,10)$$

Az OAc -szubsztituens az eredeti $\sigma_p = 0,31$ Hammett-értékkel szürkével jelöltem

A 19. és 20. ábráról kitűnően leolvasható, hogy minden számított paraméterre nagyon jó korrelációkat kaptam. Az egyes esetekben, az acetoxi-szubsztituensre kiszámított, általunk javasolt, új σ_p érték a $[-0,08; -0,02]$ közötti tartományba tehető. Az elektrosztatikus potenciál térkép néhány kiválasztott, *para*-helyzetben szubsztituált benzoecavra a 21. ábrán látható.



21. ábra. Az elektrosztatikus potenciál az elektronsűrűség felületre vetítve a metoxi-, az acetoxi- és az acetil-benzoésavak esetében

6. Összefoglalás és kitekintés

6.1. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során a szerkezet szelektivitásra gyakorolt hatását vizsgáltam platinakatalizált hidroformilezési reakciók esetén. A munkám során kapott eredményeimet alapvetően két témakör köré csoportosíthatjuk, és a következő pontokban foglalhatjuk össze:

1.1. A hidroformilezés reakciómechanizmusát vizsgálva kiszámítottam a reakció regio- és enantioszelektivitását, valamint megállapítottam, hogy a számított szelektivitás értékek jó egyezést adtak az irodalomból ismert, korábbi kísérleti értékekkel. Emellett megállapítást nyert az is, hogy a reakció sebesség-, illetve szelektivitás-meghatározó lépése az olefin beékelődés.

1.2. Az olefin beékelődés reakciókoordinátáját és a parciális töltések változását tanulmányozva a reakciókoordináta függvényében, megállapítható, hogy az átmeneti állapot közelében megváltozik a foszfor atomok parciális töltése, kiegyensúlyozva a molekulán belüli töltéseloszlást. Mindezt merevebb szerkezetű kelátkomplexre is megvizsgáltam. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a Pt és az eredetileg hozzá kapcsolódó H által leadott elektronsűrűséget a terminális-helyzetű szén veszi fel. Látható továbbá, hogy egy merevebb komplex esetében kisebb töltés kiegyenlítő hatás tapasztalható, mint egy rugalmasabb szerkezetnél.

2.1. *Para*-szubsztituált sztirol származékok platina-komplexeinek elektronszerkezetét kvantumkémiai számítások segítségével tanulmányozva megállapítottam, hogy a *para*-helyzetű szubsztituens hatással van a platina és az ehhez kapcsolódó többi atom elektronszerkezetére, a szubsztituens Hammett-konstansával lineáris összefüggés szerint.

2.2. Mindezek mellett az elvégzett számítások alapján, illetve ezen számítások segítségével az acetoxi-szubsztituensre új Hammett-konstans értéket javasoltunk, amelynek értéke $[-0,08;-0,02]$ közé tehető.

6.2. Kitekintés

Kutatásunk folytatását több felvetődött és eddig még nem tisztázott kérdés is indokolja. Így eddigi munkám folytatásaként, távolabbi céljaim között szerepel még a következő témák kifejtése, megismerése:

1. Elektronszerkezet-katalitikus hatás összefüggésének vizsgálata különböző ligandumokkal hidroformilezési reakciók esetében.
2. A Pt-difoszfín-SnCl₃ rendszer által katalizált reakció ionos mechanizmusának vizsgálata, mely esetében a katalitikusan aktív komplex az SnCl₃-ligandum heterolitikus disszociációjával keletkezik.
3. Ón-halogenidek elektronszerkezetének hatása a katalitikus aktivitásra és a szelektivitásra.
4. Tervem továbbá a kedvezőbb energiával rendelkező reakciók útvonalait a „valódi”, tehát a fenil-csoportokat tartalmazó chiraphos-ligandummal is megvizsgálni.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Schwager, I.; Knifton, J. *J. Catal.* **1976**, *45*, 256 – 267.
- [2] Chatt, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* **1962**, 5075–5084.
- [3] Chatt, J.; Coffey, R. S.; Gough, A.; Thompson, D. T. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 190–194.
- [4] Dolcetti, G.; Pietropaolo, R.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 553–555.
- [5] Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 799–844.
- [6] Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Appl. Science Publ., London, 1973.
- [7] Booth, G.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 634–638.
- [8] Garrou, P. E.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4115–4127.
- [9] Consiglio, G.; Pino, P. *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 642–645.
- [10] Gomez, M.; Muller, G.; Sainz, D.; Sales, J.; Solans, X. *Organometallics* **1991**, *10*, 4036–4045.
- [11] Scrivanti, A.; Botteghi, C.; Toniolo, L.; Berton, A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 261 – 275.
- [12] Rocha, W. R.; De Almeida, W. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 1961–1967.
- [13] Toth, I.; Kegl, T.; Elsevier, C. J.; Kollar, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5708–5712.
- [14] Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4665–4677.
- [15] Decker, S. A.; Cundari, T. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 2827–2841.
- [16] Alagona, G.; Ghio, C.; Lazzaroni, R.; Settambolo, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 5394–5404.
- [17] Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 643–650.
- [18] Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **200**, *11*, 112–120.
- [19] Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 668–674.
- [20] Rocha, W. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *17*, 133–143.
- [21] Bedekovits, A.; Kollár, L.; Kégl, T. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2029–2045.
- [22] McDaniel, D. H.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 420–427.
- [23] Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*; Wiley-Interscience: New York, 1979.
- [24] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [25] Charton, M. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 119–251.

- [26] Kelly, T. R.; Parekh, N. D.; Trachtenberg, E. N. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5009–5013.
- [27] Swain, C. G.; Lupton Jr., E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4328–4337.
- [28] Pongrácz, P.; Papp, T.; Kégl, T.; Kollár, L. közlésre előkészítve.
- [29] Kollár, L.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 257–261.
- [30] Exner, O.; Bohm, S. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6320–6327.
- [31] Oziminski, W. P.; Dobrowolski, J. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 769–778.
- [32] Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2883–2890.
- [33] Popelier, P. L. A.; Chaudry, U. A.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 7, 1231–1237.
- [34] Galabov, B.; Ilieva, S.; Schaefer, H. F., III *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6382–6387.
- [35] Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154–2161.
- [36] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [37] Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, 65, 1321–1328.
- [38] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [39] 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. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347–1363.
- [40] Granovsky, A. A. Firefly version 8.0,
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- [41] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [42] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [43] Biegler-König, F. W.; Schönbohm, J. AIM2000, 2.0 ed.; Büro für Innovative Software: Bielefeld, Germany, 2002.
- [44] Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 193–202.
- [45] Casey, C. P.; Martins, S. C.; Fagan, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5585–5592.
- [46] Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* közlésre elküldve.

Köszönetnyilvánítás

Első sorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kégl Tamásnak, aki rengeteg időt áldozva rám irányította munkámat és mindenben segítette azt.

Külön szeretnék köszönetet mondani Dr. Kollár László professzor úrnak segítőkészségeért, támogatásáért, hasznos tanácsaiért.