

Anionos dienofilek Diels–Alder cikloaddícióinak elméleti vizsgálata

TDK dolgozat

Szerző: Horváth Ádám

Témavezető: Dr. Benkő Zoltán



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2021

A dolgozat lezárásának időpontja: 2022. 06. 17.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkámat segítették:

*Témavezetőmnek, Dr. Benkő Zoltánnak témám kiválasztása és munkám irányítása során
nyújtott segítségért.*

*Családomnak és páromnak a sok türelemért, és hogy lehetővé tették, hogy dolgozatom
elkészüljön.*

Rövidítések és jelölések jegyzéke

ASM	Activation Strain Model, aktiválási feszültség modell
BV	Bond Valence, kötésvegyérték
CI	Configuration Interaction, Konfigurációs kölcsönhatás
CT	Charge Transfer; Töltésátvitel
CCSD(T)	Csatolt klaszter számítás, mely az összes egyszeres és kétszeres és perturbatív a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe veszi
DA	Diels–Alder-cikloaddíció
DFT	Density Functional Theory, Sűrűségfunkcionál elmélet
Dipp	2,6-di(izopropil)fenil
DME	dimetoxietán
E	energia
ϵ	pályaenergia
EDA	Energy Decomposition Analysis, energia dekompozíciós analízis
ET	elektrosztatikus taszítás
EV	elektrosztatikus vonzás
FCI	Full Configuration Interaction; a teljes CI sorfejtés figyelembevétele
FMO	Frontier Molecular Orbital, határmolekulapálya
G	szabadentalpia
GGA	Generalized Gradient Approximation, általánosított gradiens közelítés
$\hat{H}$	Hamilton-operátor
HF	Hartree–Fock-módszer
IED	Inverse Electron Demand, inverz Diels–Alder-reakció
INT	Intermedier, köztitermék
IRC	Intrinsic reaction coordinate, belső reakciókoordináta
LDA	Local Density Approximation, lokális sűrűség közelítés
MPn	n-ed rendű Møller-Plesett perturbációszámítás

Módszer/Bázis	megadja a számítás során alkalmazott elméleti szintet, pl.: HF/6-31+G*, B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ
Módszer/Bázis//Módszer'/Bázis'	Módszer'/Bázis' elméleti szinten optimált geometria, amire Módszer/Bázis elméleti szinten SP számítás történt
NBO	Natural Bond Orbital, természetes kötőpálya
NE	nukleofil-elektrofil kölcsönhatás
NED	Normal Electron Demand, normál Diels–Alder-reakció
NeDA	neutrális Diels–Alder-reakció
NICS	Nucleous Independent Chemical Shift, Magfüggetlen kémiai eltolódás
NPA	Natural Population Analysis, természetes populációs analízis
NRT	Natural Resonance Theory, természetes rezonancia elmélet
P_k^-	nukleofil Parr-függvény
P_k^+	elektrofil Parr-függvény
PES	Potential Energy Surface, potenciális energia (hiper)felület
PRO	Product, termék
PC	Product Complex, termék komplex
PCM	Polarizable Continuum Model, polarizálható kontínuum model
Ψ	hullámfüggvény
rDA	retro-Diels–Alder-reakció
RC	Reactant Complex, reaktáns komplex
RP(n)	Reaction Pathway, reakcióút, n=1, 2
SP	Single point (szimplapont) számítás, optimálás nélküli energiaszámítás
^t Bu	<i>tercier</i> -butil(-csoport)
THF	tetrahidrofurán
TS _n	'Transition State', n-edik részlépés átmeneti állapota
ω	Parr-féle elektrofilicitási index
WBI	Wiberg Bond Index, Wiberg-féle kötésrend
2-piranon	2 <i>H</i> -pirán-2-on

$\Delta E_n^\ddagger$

egy reakció n-edik lépésének aktiválási gátja, $n=1; 2$

Tartalomjegyzék

1	BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK:	1
2	IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ:	3
2.1	CIKLOADDÍCIÓK:	3
2.2	VIZSGÁLT MOLEKULÁK BEMUTATÁSA:	8
2.2.1	2H-PIRÁN-2-ON (2-PIRANON):	8
2.2.2	VIZSGÁLT DIENOFILEK:	10
2.2.2.1	[PCO] ⁻ , foszfaet inolát:	11
2.2.2.2	[PCS] ⁻ , foszfaetintiolát:	14
2.2.2.3	Az [AsCO] ⁻ , [PCSe] ⁻ , [AsCS] ⁻ és [AsCSe] ⁻ anionok:	15
2.2.2.4	Foszfaalkinek, Me-C≡P:	16
2.2.2.5	Cianátok:	18
3	SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK:	20
3.1.1	AZ ALKALMAZOTT SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK ÁTTEKINTÉSE:	25
3.1.2	MÓDSZERTESZTELÉS:	27
4	SAJÁT EREDMÉNYEK:	28
4.1	SZÁMÍTOTT GEOMETRIÁK ÉS ELEKTRONIKUS PARAMÉTEREK:	28
4.2	REAKCIÓUTAK:	35
4.2.1	REAKCIÓPROFILOK:	37
4.3	A DA CIKLOADDÍCIÓS LÉPÉS (TS1) VIZSGÁLATA:	43
4.3.1	[PCX] ⁻ és [AsCX] ⁻ :	43
4.3.1.1	Globális nukleofilicitás:	44
4.3.1.2	További deszkriptorok: Parr-függvények, globális és lokális töltésátvitel és aszinkronicitás:	46
4.3.1.3	Összegzés:	54
4.3.2	TOVÁBBI VIZSGÁLATOK – [NCX] ⁻ ANIONOK:	54
4.3.2.1	Reakciótrendek:	57
4.3.2.2	Az [NCO] ⁻ RP(1) eltérő mechanizmusának javasolt magyarázata:	59
4.4	A TERMÉKEK STABILITÁSA:	60
5	ÖSSZEFOGLALÁS:	64
6	IRODALOMJEGYZÉK:	67
7	MELLÉKLET:	74
7.1	[NCX]⁻ REAKCIÓPROFILOK:	74
7.2	ÁBRÁK ÉS TÁBLÁZATOK:	78

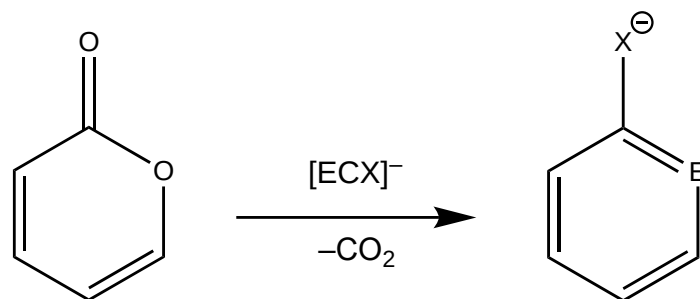
1 Bevezetés és célkitűzések:

Sokáig úgy tartották, hogy a második periódus alatti elemek, mint például a foszfor, a szilícium, vagy arzén nem képesek többszörös kötések kialakítására.^[1–3] Azonban az elmúlt néhány évtized intenzív kutatásainak köszönhetően számos, azelőtt elképzelhetetlennek tűnő vegyületet állítottak elő. Az egyik első ilyen vegyület a rendkívül reaktív foszfaetin ($\text{H-C}\equiv\text{P}$) volt, amit Gier állított elő 1961-ben.^[4] Emellett a hasonló, szén-foszfor többszörös kötést tartalmazó vegyületek történetében fontos mérföldkő volt a 2,4,6-trifenilfoszfinin (2,4,6-trifenilfoszfabenzol) előállítása is.^[5] A foszfaetin előállítását követően számos, nála stabilabb származékot is szintetizáltak, azonban az igazi áttörést az első izolálható (kinetikailag stabil) vegyület, a *terc*-butil-foszfaetin (*t*Bu-CP) előállítása jelentette.^[6] Ennek köszönhetően néhány évtizeden belül a foszfaalkinek a foszfororganikus kémiai szintézisek fontos építőkövévé váltak, például a P-heterociklusok előállításának területén.^[7–10]

Ezen felfedezések lendületet adtak további hasonló típusú és korábban instabilnak vélt foszforvegyület előállításának. Ma az ilyen vegyületek a szerves foszforkémián belül egy önálló területet alkotnak, melyet alacsony-koordinációjú foszforvegyületek kémiájának nevezünk.

Ezen vegyületcsoportba sorolható a szén-foszfor többszörös kötést tartalmazó foszfaet inolát, $[\text{PCO}]^-$ anion is, ami a cianát anion foszfor-tartalmú analógja. Ezt az aniont elsőként 1992-ben Becker állította elő egy lítium-só ($\text{Li}[\text{OCP}]$) formájában.^[11] Azonban, ennek ellenére kísérleti vizsgálata csupán az elmúlt évtizedben vált lehetségessé. Ezen vizsgálatoknak köszönhetően egy nehezen előállítható, instabil laboratóriumi kuriózumból a foszfor-kémiai szintézisek egyik új építőelemévé („building block”) vált, melyet széles körben alkalmaznak többek között foszfor-tartalmú heterociklusok előállítására valamint P^- -transzfer reagensként.^[12–14]

Az $[\text{PCO}]^-$ aniont^[12,13,15] követően az elmúlt években további, nehezebb elemeket tartalmazó analógokat is előállítottak. Ez a vegyületcsalád általánosan $[\text{ECX}]^-$ képlettel jellemezhető, ahol az E egy 15. csoportbeli azaz pniktogén elemet, illetve az X egy 16. csoportbeli úgynevezett kalkogén elemet jelöl. Az utóbbi pár évben valamennyi ilyen, korábban ismeretlen $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ és $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ analógot előállítottak.^[16–19]



1. séma Az $[ECX]^-$ anionok cikloaddíciója $2H$ -pirán-2-onnal.

Munkám során ezen $[ECX]^-$ anionok, illetve három modell vegyület, a foszfaopin (Me-C $\equiv$ P), az acetonitril (Me-C $\equiv$ N) és a metil-cianát (Me-O-C $\equiv$ N) Diels–Alder típusú cikloaddíciós reakcióit vizsgáltam $2H$ -pirán-2-onnal szemben DFT és *ab initio* módszerekkel. Céлом az ionok reaktivitásának vizsgálata, szisztematikus összehasonlítása és ezáltal a témára irányuló kísérleti munka inicializálása volt. Mint ahogyan majd dolgozatomban bemutatom, a legtöbb vizsgált ionról jelenleg az irodalomban még alig található eredmény, ezért munkám az első reaktivitásokkal foglalkozó szisztematikus tanulmány is egyben.^[20] Továbbá munkám másik fő részét az anionos Diels–Alder-cikloaddíciók aktiválási gátját befolyásoló molekuláris tényezők vizsgálata képezte.

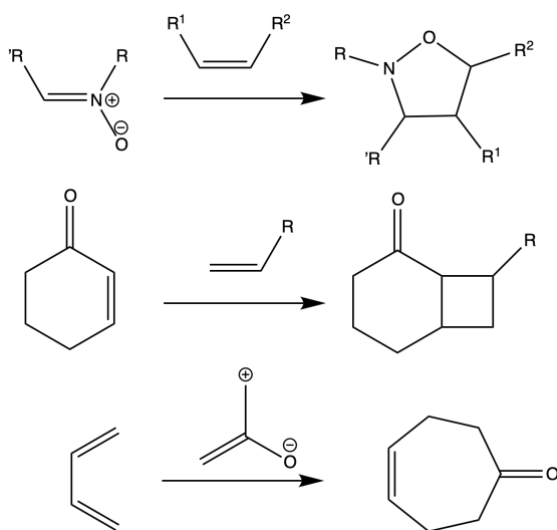
2 Irodalmi összefoglaló:

A következőkben egy rövid áttekintést adok a Diels–Alder (DA) cikloaddíciókról, a 2-piranon előállításáról és DA reakciókban betöltött szerepéről, illetve a munkám során vizsgált anionok és foszfaalkinek irodalmáról.

2.1 Cikloaddíciók:

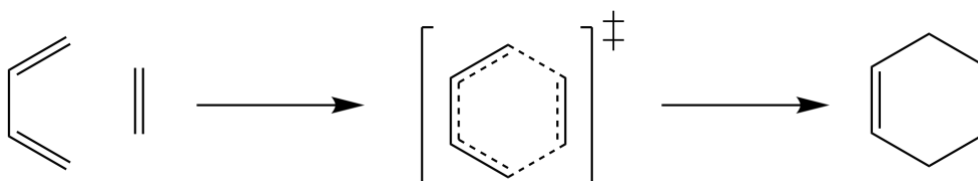
A cikloaddíciós reakciókat klasszikusan a periciklusos reakciók egyik alosztályának tekintjük.^[21] A periciklusos reakciók olyan egy lépéses, koncertikus (egy átmeneti állapoton keresztül lejáró) kémiai reakciók, amelyeket az elektronok ciklikus elmozdulása jellemez. Ebből adódóan az átmeneti állapot is gyűrűs struktúrával rendelkezik.

A cikloaddíciós reakciókat általánosan a $[p + q]$ jelölés alapján csoportosítjuk. Egy általános $[p + q]$ cikloaddíció olyan periciklusos reakciót jelöl, amiben a reagáló molekulák egyike p , míg a másika q darab π -típusú pályán lévő elektronnal vesz részt, amelyek a reakció eredményeként általában σ -pályákat hoznak létre. Néhány gyakori példa cikloaddíciós reakcióra: $[2+2]$, $[3+1]$, $[4+2]$. A reakció végterméke egyaránt lehet telített, telítetlen vagy aromás gyűrűs vegyület is. A 2. sémán néhány cikloaddíciós reakciót mutatok be.



2. séma Kiválasztott példák $[3+2]$, $[2+2]$ és $[4+3]$ cikloaddícióra.^[22–24]

A cikloaddíciós reakciók egyik legismertebb típusa a Diels–Alder (DA) cikloaddíció. Ezt a típusú cikloaddíciót Diels és Alder német kémikusok írtak le először 1928-ban, majd többek között ezen felfedezésükért később Nobel-díjat is kaptak.^[25] Ez a reakció klasszikusan egy (konjugált) 1,3-dién és egy olefin között játszódik le, azaz [4+2] cikloaddícióknak tekinthető. A klasszikus reakció segítségével ciklohexén-származékok állíthatók elő. A 3. sémán az egyik legismertebb DA cikloaddíciót mutatom be példaként.



3. séma Feltehetően a legismertebb DA cikloaddíció, a buta-1,3-dién és az etilén reakciója.

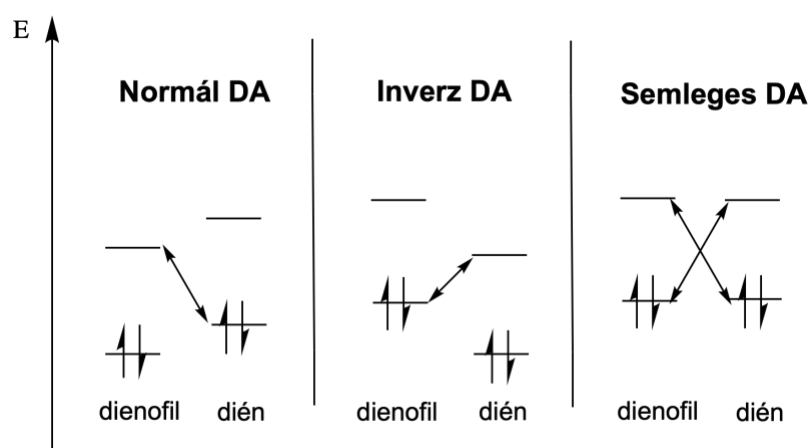
A későbbiekben az olefint számos más telítetlen származékkal helyettesítették, mint például acetilénnel vagy éppen szén–heteroatom többszörös kötést tartalmazó vegyületekkel (pl.: iminek, imínium kationok, foszfaalkinek).^[26–28] Így a modern értelmezés szerint DA reakciónak nevezünk minden olyan reakciót, melyben egy **1, 3-dién** reagál egy többszörös kötést tartalmazó molekulával, ún. **dienofillel**. Az olyan reakciókra, amelyben heteroatom–szén kötés keletkezik gyakran hetero-Diels–Alder reakcióként hivatkozunk.

Megfelelő körülmények között, általában melegítés hatására, lejátszódhat a formálisan ellentétes irányú reakció, a cikloreverzió is, amit retro-Diels–Alder (rDA) reakciónak nevezünk.

A DA cikloaddíciók a felfedezésük óta eltelt közel 100 év alatt a szintetikus szerves kémia egyik fontos alapreakciójává váltak, különösen a részben telítetlen gyűrűs, aromás és heteroaromás vegyületek előállítása és a természetes anyagok totálszintézise területén.^[26,29–34] A kiemelt szintetikus érdeklődéssel párhuzamosan, a kvantumkémiail módszerek és a számítástechnika fejlődésével elkezdődött a DA reakciók elméleti vizsgálata is.

A kezdetekben az elméleti vizsgálatok elősorban csupán a reakciók fő hajtóerejével foglalkoztak. Klasszikusan a DA cikloaddíciókat a határmolekulapálya (FMO, Frontier Molecular Orbital) elmélet alapján magyarázhatók. Ez alapján a reakcióknak három típusát különböztetjük meg aszerint, hogy melyik kölcsönhatás a meghatározó (1. ábra). A normál típusú („Normal-Electron-Demand”), NED DA reakciók esetén a HOMO(dién)-

LUMO(dienofil) kölcsönhatás a legfontosabb, ilyen például a buta-1,3-dién és az etilén reakciója is. Ennek ellentéte az inverz („Inverse-Electron-Demand”), IED DA reakció, amikor a dienofil HOMO-ja és a dién LUMO-ja közötti kölcsönhatás a meghatározó. Ez a típusú reakció általában olyan esetekben lép fel, amikor a diénhez elektronszívó csoportok, míg a dienofilhez elektronszolgáltató csoportok kapcsolódnak. A harmadik csoport az előbbieknél valamivel ritkább eset, a neutrális (semleges) DA reakciók (NeDA) csoportja, ekkor mindkét előbbi kölcsönhatás szerepet játszik, tehát a dién és a dienofil megfelelő FMO-ja jó közelítéssel azonos energiaszinten fekszik.

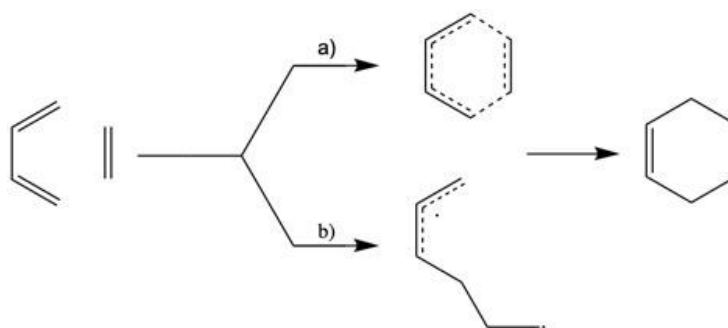


1. ábra A Diels–Alder reakciók három típusa a reaktánsok FMO energiaviszonya alapján.

Kettős nyíllal jelölve a meghatározó pályakölcsönhatás(oka)t.

A klasszikus FMO elmélettel párhuzamosan az utóbbi egy-két évtizedben elterjedté vált a Domingo és csoportja által bevezetett nukleofilicitási (N) és az elektrofilicitási (ω) indexek használata az egyszerű FMO energiák helyett.^[35,36] Mivel a nukleofilicitás jól jellemezhető a HOMO energiákkal, így az N index lényegében egy skála, aminek a viszonyítása pontja a tetracianoetilén (TCE), mint egy, nagy általánosságban véve, mély HOMO-val rendelkező dienofil. Előnye, hogy a negatív pályae energiák helyett egy abszolút, általában pozitív értéket tartalmazó skálát szolgáltat. Az elektrofilicitási index számítása ennél valamivel bonyolultabb $\left(\omega = \frac{(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO})^2}{8 \cdot (\epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO})}\right)$, azonban munkám során ezt nem alkalmaztam. Az N index egyre elterjedtebb használata miatt az egyszerű HOMO energiák helyett munkám során ezt fogom használni.

Később az érdeklődés a reakciók pontos mechanizmusának vizsgálata felé fordult. Klasszikusan a DA reakciókat szinkron mechanizmusú, periciklusos reakcióknak tartották. Ez azt jelenti, hogy a két létrejövő σ -kötés kialakulásának mértéke minden egyes állapotban azonos (vagy jó közelítéssel azonos); tehát ha mindkét kötés azonos atomok között jön létre, akkor az atomtávolságok a reakciókoordináta mentén egyformák. Azonban az elméleti vizsgálatok bebizonyították, hogy vannak reakciók, amelyek mind szinkron, mind aszinkron módon egyaránt lejátszódhatnak.^[37–42] A reakciók ilyen szempontból két határesettel jellemezhetők: az egyik véglet a teljes mértékben szinkron (klasszikus) folyamat, míg a másik egy többlépéses („stepwise”) kettős gyökön vagy ikerionos szerkezeten keresztül lejátszódó teljesen aszinkron folyamat (példaként lásd 4. séma). Emellett általában elmondható, hogy aszimmetrikus szerkezetű dién és/vagy dienofil esetében gyakran az aszinkron folyamat, míg szimmetrikus reaktánsok esetén a szinkron reakcióút a kedvezményezettebb.



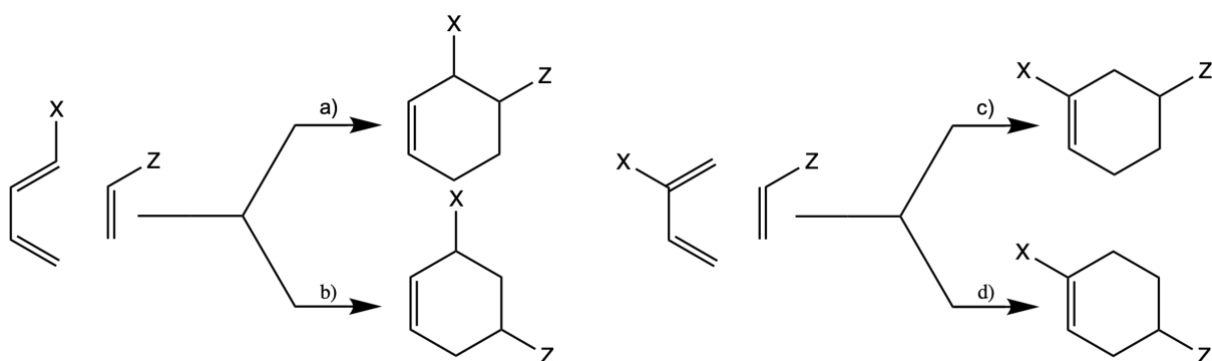
4. séma A butadién és az etilén egylépéses szinkron (a) és a többlépéses (stepwise), kettős gyökön keresztüli reakcióútja (b). A b) út esetében csak az első átmeneti állapotot szemléltetem, amit több másik követ(het), míg ki nem alakul a termék.

Az utóbbi 20 évben az elméleti érdeklődés középpontjába a reakciók kísérletileg is észlelhető tulajdonságainak úgy, mint a sztereo-, és/vagy regioszelektivitást, illetve az aktiválási gátakat befolyásoló molekuláris tényezők vizsgálata került. Manapság ezen megfigyelések magyarázatára két fő irány létezik: egyrészt a cDFT (conceptual DFT, konceptuális sűrűségfunkcionál elmélet) módszereinek alkalmazása, mint például a Parr-féle elektrofilicitási index (ω), a globális nukleofilicitási index (N), kondenzált Fukui és Parr függvényértékek (lokális filicitás) és a töltésátviteli (CT) értékek.^[35,36,43–45] Illetve, emellett az utóbbi néhány évben népszerűvé vált az Activation Strain Model (ASM, aktiválási feszültség modell) és az Energy Decomposition Analysis (EDA, energia felbontási analízis) segítségével magyarázni a reaktivitási trendeket és a szelektivitások forrását.^[46–50]

Az intenzív kutatások eredményeként az FMO-alapú csoportosítás mellett létrejött egy új csoportosítási módszer.^[51] Butadién és mono/di-szubsztituált etilének cikloaddíciós reakcióinak vizsgálatával bizonyították, hogy a reakciók aktiválási energiája és a töltésátvitel (CT) értékei között lineáris összefüggés áll fent. Ezen eredmények alapján a reakciókat három csoportba sorolták: az ionos reakciók csoportja, melyek jellemzője, hogy $CT > 0.40e$, a poláris reakciók csoportja, ahol $0.4e > CT > 0.15e$ és a nem-poláris reakciók csoportja, amik esetében $CT < 0.15e$.

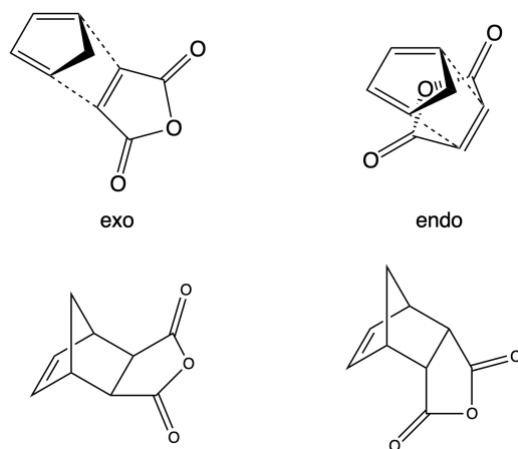
Korábban már említettem a regio-, és/vagy sztereoselektivitást, mint a DA cikloaddíciók egy fontos tulajdonságát. Ennek jelentőségét jól mutatja, hogy a DA reakciók számos természetes vegyület vagy azok származékainak totálszintézisében kulcsszerepet játszik.^[31,52–54] Ezen szelektivitások meghatározása és értelmezése többnyire komplikált, így a továbbiakban néhány egyszerűbb esetet tekintek át.

A regioszelektivitás legegyszerűbb esete a monoszubsztituált buta-1,3-diének és etilének közötti reakciókon mutatható be. Ebben az esetben két regioizomer keletkezhet, és a monoszubsztituált buta-1,3-diének két konstitúciós izomere lehet. Így összesen 2x2-féle termék képződhet a kiindulási butadiéntől függően. Az 1-es helyzetben szubsztituált butadién esetén 3,4-, és 3,5-diszubsztituált, míg a 2-es helyzetben szubsztituált butadién esetén 2,4-, és 2,5-diszubsztituált ciklohexén származékok képződése várható. A termékösszetétel szempontjából fontos faktor, hogy melyik reagensen milyen jellegű szubsztituens található. Abban az esetben, ha Z elektronszívó (és X elektronszállító) akkor a 5. séma/a és 5. séma/d esetek a kedvezményezettebbek. Hasonlóan igaz ez abban az esetben is, ha Z elektronszállító (és X elektronszívó). Ezt az szelektivitási szabályt nevezzük **orto/para-szabálynak**.



5. séma A monoszubsztituált buta-1,3-dién és etilén reakciója során képződő lehetséges ciklohexén-származékok.

A sztereokémia szempontjából változatosabb esetek is megvalósulhatnak. Alapvetően a gyűrűs reagensek két, **endo** és **exo** orientációban reagálhatnak egymással (2. ábra). Általánosságban a kettő közül nem túl magas hőmérsékleten az endo termék képződése a kedvezményezettebb (kinetikus kontroll). Ennek ellenére az exo termék a legtöbb esetben stabilabb, mivel szterikusan kevésbé zsúfolt, mint az endo termék. Azonban az egyik fő ok, ami az endo termék gyorsabb képződésért felelős, hogy az endo orientációjú reakció esetén az elsődleges például $\text{HOMO}_{\text{dién}} - \text{LUMO}_{\text{dienofil}}$ kölcsönhatás mellett lehetőség van másodlagos $\text{LUMO}_{\text{dién}} - \text{HOMO}_{\text{dienofil}}$ pályakölcsönhatások kialakulására. Ez az additív kölcsönhatás az exo orientáció elrendeződéséből adódóan nem alakulhat ki, és így nem képes az endo termékhez vezető aktiválási gát csökkentésére



2. ábra A ciklopentadién és maleinsavanhidrid Diels–Alder reakciójának lehetséges exo (balra) és endo (jobbra) elrendeződése és a képződő áthidalt gyűrűs termékek.

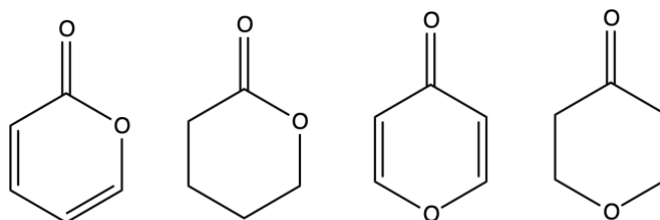
2.2 Vizsgált molekulák bemutatása:

A következő részben bemutatom a dolgozatban vizsgált molekulákat: azok előállítási lehetőségeit és cikloaddíciós reakcióit, különös tekintettel a Diels–Alder reakciókra.

2.2.1 2H-pirán-2-on (2-piranon):

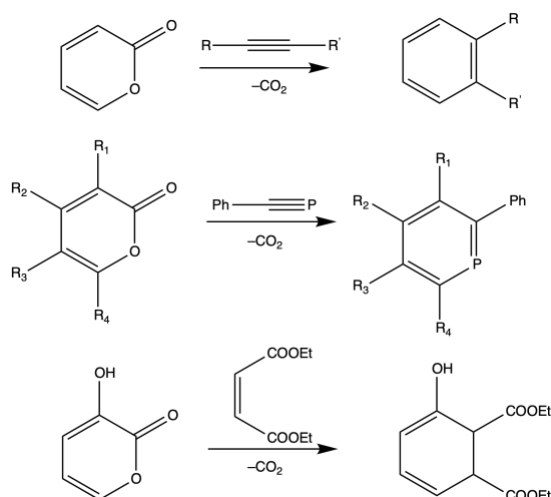
A pirán (pontosabban 2H-, vagy 4H-pirán) egy oxigén-tartalmú hattagú, nemaromás heterociklus. Ennek egy karbonil-csoportot tartalmazó származéka a piranon, ami egy telítetlen lakton. Ez a megnevezés szintén kétféle konstitúciójú vegyületet takarhat: a 4-piranon és a 2-piranon (3. ábra), a dolgozat során ez utóbbira fogok (2-)piranonként hivatkozni, mivel ezt

használtam számításaim során. Fontos megemlíteni továbbá, hogy léteznek ezen vegyületek telített és részben telített származékai is.



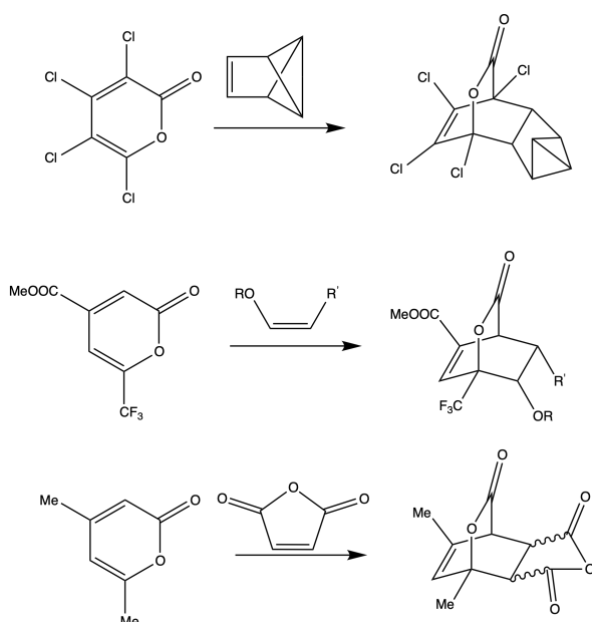
3. ábra Telített és telítetlen 2-, és 4-piranonok.

A 2-piranon és származékai fontos szerepet töltenek be a Diels–Alder cikloaddíciók területén, amit a szintézisükre kidolgozott új módszerek is mutatnak.^[55–57] Sokoldalú reagensek, a dienofilek széles körével képesek reagálni, NEDDA és IEDDA típusú reakciókban egyaránt. Első cikloaddíciós reakcióját maga Diels és Alder közölte még 1931-ben, amikor leírták, hogy cikloaddíciókban képes diénként viselkedni.^[58] Ebből kiindulva, az elmúlt csaknem 100 év alatt a 2-piranon és különböző szubsztituált származékai a DA reakciókban széles körben alkalmazott diénné váltak.^[26,32,33] A kezdeti időkben, az 1970-es évekig a vizsgálatok és az alkalmazás középpontjában főképp a különböző aromás, és heteroaromás (pl.: P-heterociklusos) vegyületek előállítása állt.^[26,59,60] Aromás vegyületeket közül különböző szubsztituált benzol-származékokat állítottak elő acetilének segítségével, míg a P-heterociklusok előállítása foszfaalkinokkal történt (6. séma).



6. séma A 2-piranon néhány kiválasztott Diels–Alder cikloaddíciós reakciója.^[61–63]

Ahogy a 6. séma reakcióegyenleteiben látható, a 2-piranonok DA reakciói többnyire CO₂-eliminációval járnak. A reakció során elsőként egy áthidalt gyűrűs szerkezetű köztitermék képződik, ebből a piranon -C(O)-O- csoportjának CO₂-ként való eliminációjával képződik a monociklusos termék. Ez második (rDA) lépés a piranonok reakcióinak egy fontos és gyakran kihasznált tulajdonsága, mivel az elimináció legtöbbször enyhe melegítésre vagy akár az alkalmazott körülmények között is végbemegy. Ez utóbbi következtében sokáig nem is sikerült az áthidalt gyűrűs köztitermékeket izolálni, azonban az évek során számos ilyen köztitermék izolálását írták le, ezek közül mutatok be néhányat a 7. sémán.



7. séma Kiválasztott példák a 2-piranonból kiindulva előállított és izolált áthidalt gyűrűs köztitermékekre.^[64-67]

Emellett az utóbbi években a 2-piranon és szubsztituált származékai fontos szerepet töltenek be számos természetes anyag és származékaik szintézisében.^[32,34,68,69] A DA-rDA reakciósor kihasználásával regio-, és/vagy sztereoselektíven állíthatók elő aromás és részben telítetlen, kondenzált gyűrűrendszerek.^[32,70,71]

2.2.2 Vizsgált dienofilek:

Munkám során különböző, az [NCO]⁻ anionból levezethető, összefoglalóan az [ECX]⁻ (E= N, P, As; X= O, S, Se) képlettel jellemezhető anionokat vizsgáltam. Általánosan elmondható, hogy az anionok két fő rezonancia határszerkezettel jellemezhetők: egy

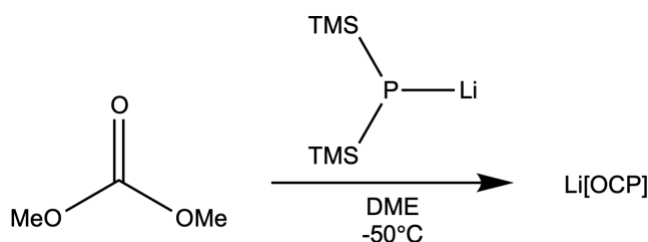
pniktaketén-, illetve egy pniktaalkin-típusú szerkezettel (4. ábra). Az ionok között felfedezhető különbségek általában az egyes mezomer határszerkezetek hozzájárulásában való különbségekre vezethetők vissza. A határszerkezetek relatív súlyát alapvetően befolyásolja az ionban található E és X atom minősége.



4. ábra Az $[\text{ECX}]^{-}$ anionok két fő rezonancia határszerkezte.

2.2.2.1 $[\text{PCO}]^{-}$, foszfaet inolát:

A foszfaet inolát, $[\text{PCO}]^{-}$ aniont először Becker és mtsai. szintetizálták 1992-ben, ekkor az anion Li sóját ($\text{Li}[\text{OCP}]$) sikerült előállítani, melyet izolálni is tudtak.^[11] Azonban az anyag levegőre rendkívül érzékeny volt, és oldatban sem bizonyult stabilnak. A szintézis során a $\text{Li}[\text{OCP}]$ 1,2-dimetoxietánnal (DME) képzett komplexét állították elő lítium-bisz(trimetilszilil)foszfid és dimetilkarbonát reakciójával (8. séma). A szintézis és izolálás mellett egykristály röntgendiffrakciós vizsgálattal megállapították a P-C és a C-O kötéshosszat a komplexben, melyek rendre 1.555 és 1.198 Å-nek adódtak. 2001-ben Westerhausen és munkatársai Beckerék módszerét követve előállították a $[\text{PCO}]^{-}$ anion magnézium, kalcium, stroncium és bárium sóit.^[72] Viszont a $\text{Li}[\text{OCP}]$ -hez hasonlóan ezen sók is érzékenyek voltak a nedvességre és a levegőre, azonban 1,2-dimetoxietánban $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartva stabilnak bizonyultak.

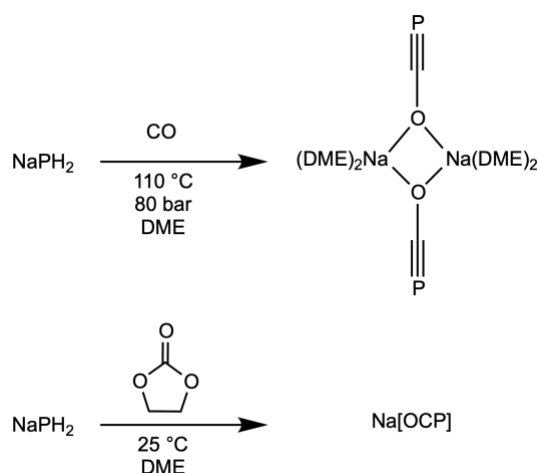


8. séma A Becker által kidolgozott szintézismódszer az $[\text{PCO}]^{-}$ anion előállítására.^[11]

1996-ban Veszprémi és munkatársai kvantumkémiai módszerekkel vizsgálták (MP2/6-311G^* és QCISD/6-311G^* elméleti szinteken) többek között a $\text{Li}[\text{OCP}]$ szerkezetét is.^[73] Azt találták, hogy gázfázisban két stabil izomer létezik: egy lineáris, melyben a lítium az oxigénhez

koordinál és egy „gyűrűs”, melyben a lítium az oxigénnel és a foszforral egyszerre egy formális, négytagú gyűrűt alkot; a két izomer közül a gyűrűs bizonyult stabilabbnak. A számításokból kiderült, hogy a lineáris izomer P-C kötéshossza 1.5873 Å és C-O kötése 1.2542 Å, míg a ciklikus izomer kötéshosszai rendre 1.615 és 1.2314 Å-nek adódtak MP2/6-311G* elméleti szinten. Az előbbi kötéshosszak jó közelítéssel adják a Becker és munkatársai által kísérletileg meghatározott értékeket.

A foszfaetinolat ion első szintézisét követően közel 10 évvel Grützmacher és csoportja sikeresen előállította az $[\text{PCO}]^-$ anion nátrium sóját ($\text{Na}[\text{OCP}] \cdot 2 \text{ DME}$), CO és NaPH_2 1,2-dimetoxietánban (DME) végrehajtott reakciójával (9. séma).^[16] Ez nem csak egy új só előállítását, hanem az $[\text{PCO}]^-$ anion első hőstabil sóját is jelentette: inert atmoszférán tartva 110 °C-on 2,5 nap után is stabilnak bizonyult, emellett oldatban sem szenvedett számottevő bomlást. Továbbá megállapították a kristályrácsban található molekula P-C és C-O kötéshosszát is, melyek rendre 1.575 Å és 1.208 Å-nek adódtak, melyek szintén jó egyezést mutatnak az elméleti kötéshosszakkal.^[73] A szén-monoxidot alkalmazó reakció mellett, alternatív reakcióutakat is vizsgáltak, amikben a nagynyomású CO-ot etilén-karbonáttal vagy $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -lal helyettesítették, a gyakorlatban az etilén-karbonát alkalmazása terjedt el.

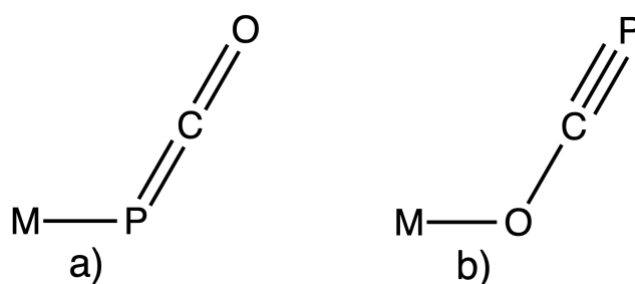


9. séma A Grützmacher és csoportja által kidolgozott szintézisutak a $\text{Na}[\text{OCP}]$ előállítására.^[16]

Az említett Li-, és Na-sók mellett számos más elleniont (egyéb alkáli-, és alkáliföldfém; ammónium-, és foszfónium-; tetrahidropirilium-, és imidazólium-kationok) tartalmazó sókat is előállítottak, azonban a szintetikus munkában a Na-só használata vált elterjedté.^[17,72,74,75] Az egyéb sók közül a tributil-metil-foszfónium kationt tartalmazó különösen érdekes, mivel

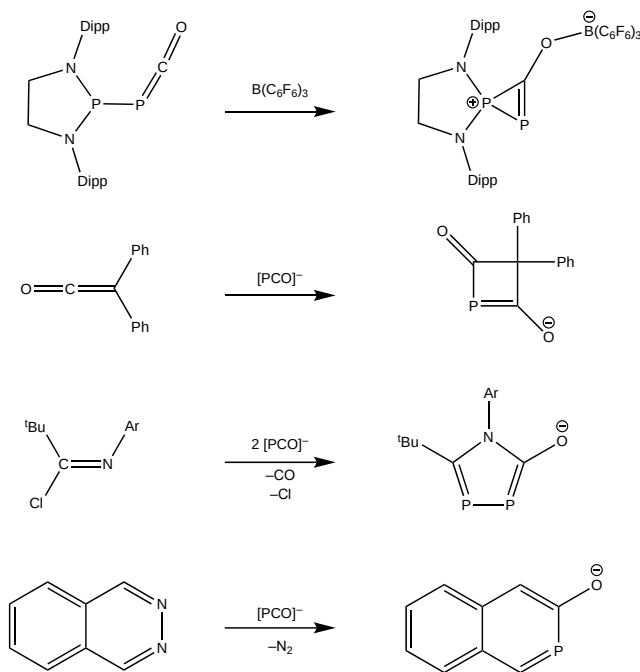
szobahőmérsékleten egy viszkózus, ionos folyadék. A $[\text{PCO}]^-$ anion további érdekes vegyülete a nemrégiben Gilliard és csoportja által előállított NHC-stabilizált (NHC: N-heterocyclic carbene, N-heterociklusos karbén) Grignard-reagens származék, $\text{R-Mg}(\text{NHC})_2\text{-OCP}$.^[76]

A sók mellett az $[\text{PCO}]^-$ anion számos fém-komplexét is előállították.^[77–84] A komplexek között egyaránt megfigyelhetők a P- (foszfaketén forma), és az O centrumon (oxi-foszfalkin-forma) koordinált komplexek (5. ábra). A cianát anionhoz hasonló, kétféle koordinációs lehetőség is mutatja az $[\text{PCO}]^-$ anion ambidens jellegét. Az anion ambidens jellegét 2014-ben Grützmacher, Benkő és Heift kísérleti és elméleti módszerekkel is vizsgálta az $\text{R}_3\text{M-X}$ ($\text{R} = \text{Ph}, ^i\text{Pr}$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{OTf}$) típusú tri-alkil/aryl-tetrel vegyületekkel szemben.^[85] Azt találták, hogy alapvetően a foszfaketén típusú izomer keletkezése a kedvezményezett, amit azzal magyaráztak, hogy a C-O π -kötés kialakulása nagyobb energianyereséget jelent, mint a második C-P π -kötés kialakulása.



5. ábra A foszfaketén (a) és az oxi-foszfalkin (b) típusú $[\text{PCO}]^-$ komplexek, ahol M egy fémcentrumot és az esetleges egyéb ligandumokat jelöli.

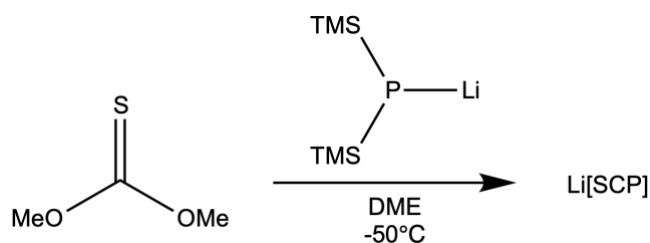
A komplexképzési sajátosságai mellett a foszfaet inolát anion további fontos tulajdonsága a cikloaddíciós reakciókban való részvételi hajlama; segítségével több 3-, 4-, 5-, illetve 6-tagú, és kondenzált gyűrűs P-heterociklus előállítását valósították meg (10. séma). Cikloaddíciós reakcióba vihető többek között heterokumulénnel (pl.: $\text{Dipp-N}=\text{C}=\text{N-Dipp}$, ahol $\text{Dipp} = 2,6$ -diizopropilfenil), tetraciklonnal (tetrafenilpentadién), aktivált (pl.: észter funkció csoporttal) alkinekkel, és heterociklusokkal (pl.: tri-, és tetrazinok) is.^[14,17,86–89] Ezek közül különösen érdekesek a diénnel (2H-pirán-2-on, 2,3-benzodiazin, tri-, és tetrazinok) szembeni reakciói, melyek Diels–Alder típusú cikloaddíciók.



10. séma Kiválasztott példák 3-, 4-, 5-tagú és kondenzált gyűrűs foszfor-heterociklusok szintézisére a $[\text{PCO}]^-$ anion részvételével.^[17,88,90,91]

2.2.2.2 $[\text{PCS}]^-$, foszfaetintiolát:

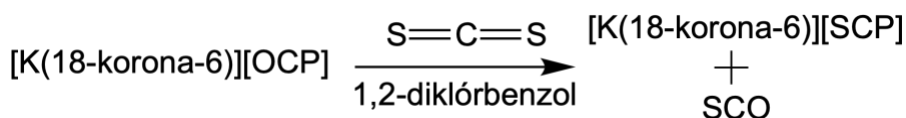
A $[\text{PCS}]^-$ aniont elsőként Becker és Hübler állította elő 1994-ben.^[92] Ekkor az $[\text{PCO}]^-$ anionhoz hasonlóan a lítium, $\text{Li}[\text{SCP}]$ só állították elő az $[\text{PCO}]^-$ anion előállításához hasonló módszerrel, illetve szerkezeti vizsgálatokat is végeztek. A szintézist -50°C -on DME-ben hajtották végre, ami során O,O'-dimetiltiokarbonát és lítium bisz(trimetilszilil)-foszfanid reakciójában képződött a $\text{Li}[\text{SCP}]$ só (11. séma). Emellett közöltek egy másik előállítási módot is, amelyet $[\text{PCO}]^-$ anion és CS_2 reakciójával valósítottak meg.



11. séma Az $[\text{PCS}]^-$ anion Becker és Hübler által megvalósított szintézise.^[92]

Egykristály röntgendiffrakciós vizsgálattal meghatározták a S-C és a C-P kötések hosszát, melyek rendre $1.555 \text{ \AA}$ és $1.620 \text{ \AA}$ -nek adódtak. Ezek jó összhangban vannak a korábbi

számításos kémiai vizsgálatokkal.^[73] Az anion első szobahőmérsékleten végrehajtható szintézisét Goicoechea és csoportja valósította meg 2016-ban.^[93] A reakció 1,2-diklórbenzolban K(18-korona-6)[OCP] és CS₂ között játszódott le, hasonlóan a Becker-féle módszerhez. Az így előállított K(18-korona-6)[SCP] só DME-os oldata néhány hétig szobahőmérsékleten eltarthatónak bizonyult számottevő bomlás nélkül.

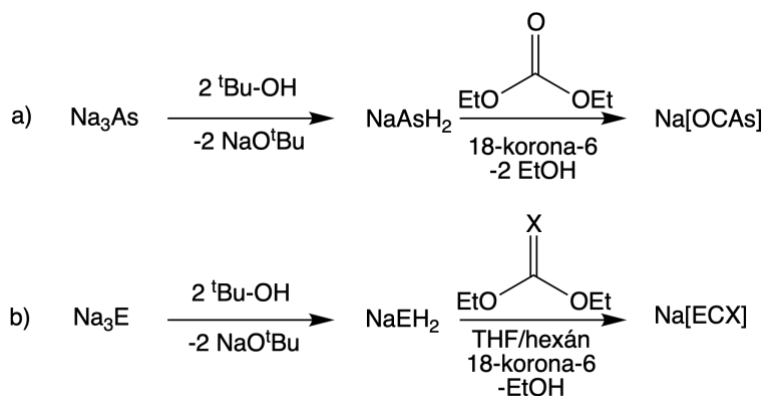


12. séma A Goicoechea-féle [PCS]⁻ szintézis.^[93]

Azonban fontos megjegyezni, hogy az [PCS]⁻ anion kémiai tulajdonságai, a [PCO]⁻ ionnal ellentétben még a mai napig sem túl felderített. Az irodalomban a [PCS]⁻ anionról csupán néhány komplexkémiai^[93,94] és kvantumkémiai tanulmányban esett szó.^[95–98]

2.2.2.3 Az [AsCO]⁻, [PCSe]⁻, [AsCS]⁻ és [AsCSe]⁻ anionok:

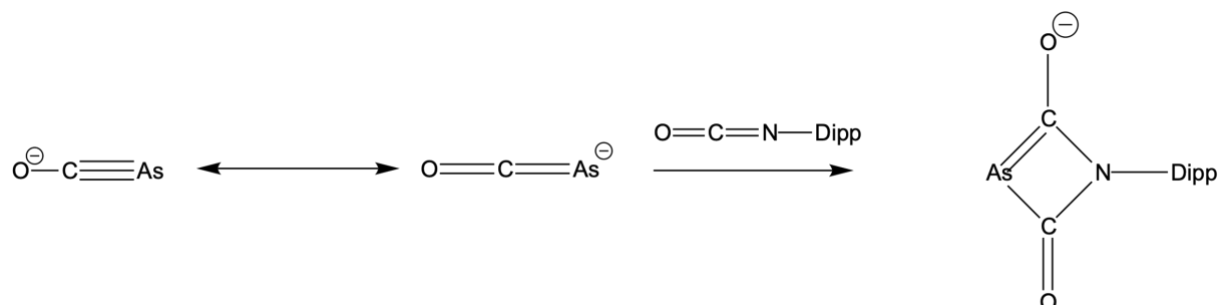
A „legnehezebb”, [PCSe]⁻, [AsCS]⁻, [AsCSe]⁻ és [AsCO]⁻ ionok irodalmát egyszerre tekintem át. Ennek oka, hogy tulajdonságaik, reaktivitásuk még a korábban említett [PCS]⁻ ionnál is kevésbé ismert. Ezen ionok szintézisét néhány éve közölte Goicoechea csoportja.^[18,19] Preparatív tanulmány nem is található róluk az irodalomban (kivéve az [AsCO]⁻ aniont), csupán néhány elméleti tanulmányban tesznek róluk említést.^[95,97,98]



13. séma Az [AsCO]⁻ anion (a) és a [PCSe]⁻, a [AsCS]⁻ és a [AsCSe]⁻ anionok (b) előállítására kidolgozott szintézisek. A b) útvonalon E=P, As; és X=S, Se.

A három anion közül az $[\text{AsCO}]^-$ valamivel ismertebb, így ezt részletesebben tárgyalom. A $[\text{AsCO}]^-$ anion szintézise három lépésből állt, az első lépésében elemi nátrium és arzén reakciójával nátrium-arzenidet (Na_3As) állítottak elő. Majd ennek előbb *terc*-butanollal ($^t\text{BuOH}$), majd dietilkarbonáttal való reakciójával az arzaetinolat nátrium sóját, $\text{Na}[\text{OCAs}]$ kapták. A tio-, és szeleno-származékok előállításához az $[\text{AsCO}]^-$ anion szintéziséhez hasonlóan történt a megfelelő változtatásokkal ($\text{O} \rightarrow \text{S/Se}$ csere). Az $[\text{PCSe}]^-$ szintézise során Na_3P kiindulási anyagból és dietil-szelenokarbonát segítségével történt a szintézis, míg az $[\text{AsCS}]^-$ és $[\text{AsCSe}]^-$ anionok esetén ugyanúgy Na_3As volt a kiindulási anyag, azonban dietil-karbonát helyett dietil-tio-, vagy szelenokarbonátot alkalmaztak.

A másik három anionnal ellentétben az $[\text{AsCO}]^-$ anion kvantumkémiai és spektroszkópiai vizsgálatai^[95,96] mellett szintetikus eredmények is találhatóak az irodalomban (14. séma). Az előállítás kidolgozása mellett Goicoechea és csoportja vizsgálta az ion reaktivitását heteroallénnel ($\text{E}=\text{C}=\text{E}'$, ahol $\text{E}=\text{O}$, N-Dipp; $\text{E}'=\text{CPh}_2$, N-Dipp) szemben,^[18] ebből a szempontból az $[\text{PCO}]^-$ anionhoz hasonló reaktivitással rendelkezik.



14. séma Az $[\text{AsCO}]^-$ anion $[2+2]$ cikloaddíciója a $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -Dipp (Dipp=diizopropilfenil) heteroallénnel.^[18]

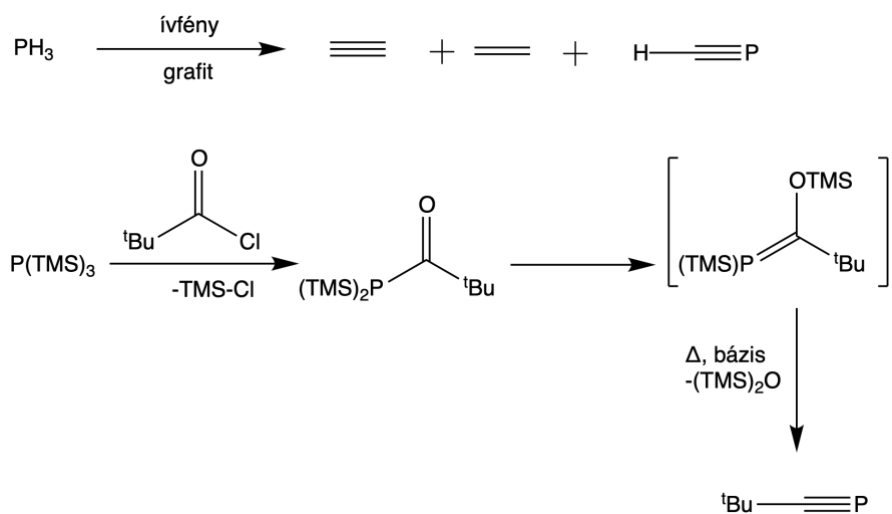
2.2.2.4 Foszfaalkinek, $\text{Me-C}\equiv\text{P}$:

A foszfaalkinek legegyszerűbb képviselőjét, a foszfaetint ($\text{H-C}\equiv\text{P}$, a hidrogén-cianid P-analógja) elsőként Gier állított elő 1961-ben.^[4] Előállítására grafit elektródok közötti ívfény alkalmazása mellett történt foszfin (PH_3) gázból kiindulva (15. séma). Később a foszfaetin számos további analógját sikeresen szintetizálták, ezzel egy új molekula-csoportot teremtve: ezen molekulákat általánosan foszfaalkineknek, $\text{R-C}\equiv\text{P}$ nevezzük (ahol R egy szerves

helyettesítőt jelöl). Szerkezetük és reaktivitásuk az interviz kutatások következtében már a 20. század végére széles körű figyelmet kapott.^[7,99,100]

A területen az áttörést a *terc*-butil analóg ($\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$) trisz-(trimetilszilil)foszfánból (TMS_3P) és pivaloil-kloridból ('Bu-COCl) történő szintézise jelentette, mivel ezen útvonalon számos más foszfaalkin is elérhetővé vált (15. séma).^[101] Továbbá, a $\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$ az egyik első ilyen termikusan stabil vegyületnek bizonyult, illetve víz és oxigén kizárásával hosszabb ideig is tárolható, ellentétben a HCP-vel szemben, ami még alacsony hőmérsékleten is oligomerizál.^[4,102] A $\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$ további technikai előnye, hogy folyadék, míg a HCP gáz halmazállapotú. Azonban a $\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$ kinetikai stabilitásának (eltarthatóságának) ellenére, a $\text{C}\equiv\text{P}$ hármas kötése igen reaktív.

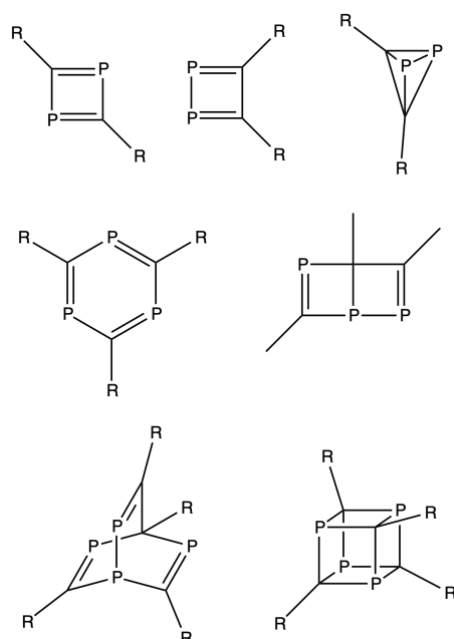
Dolgozatom szempontjából fontos megemlíteni a $\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$ mellett a $\text{Me-C}\equiv\text{P}$ -t (foszapropin) is, a vizsgálataim során alkalmazott referenciavegyületet. Ezt először Kroto és munkatársai detektálták mikrohullámú spektroszkópia segítségével 1976-ban.^[58]



15. séma A HCP, mint a legegyszerűbb foszfaalkin előállítása és a $\text{'Bu-C}\equiv\text{P}$ előállítására kidolgozott eljárás.

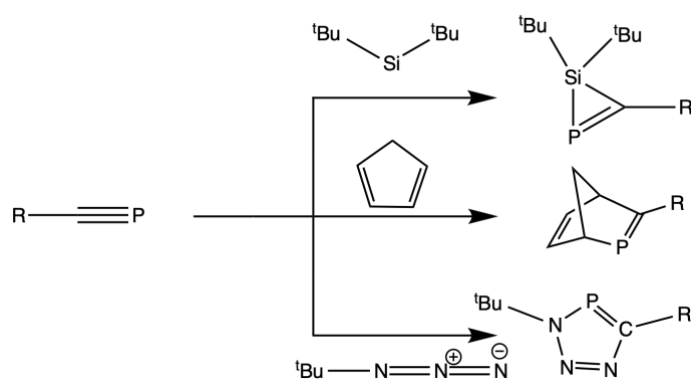
A foszfaalkinek fontos tulajdonsága, hogy a $\text{C}\equiv\text{P}$ hármaskötéssel képesek cikloaddíciós reakciókban részt venni. Speciális cikloaddíciós reakcióik a korábban említett oligomerizációs reakciók, melyek során különböző dimerek (pl.: difoszfaciklobutadiének), trimerek (pl.: trifoszfabenzolok), tetramerek stb. keletkezhetnek. Példaként néhány ilyen terméket mutatok be a 6. ábrán. Az oligomerizáció mellett a foszfaalkinek polimerizációra is képesek lehetnek.

Kétféle polimer alakulhat ki: egy egydimenziós (1D) poli-acetilén típusú, illetve egy kétdimenziós (2D) grafén-szerű szerkezet.^[104]



6. ábra Néhány kiválasztott példa foszfaalkin oligomerre (di-, tri-, és tetramerek).

Az önmagukkal való cikloaddíciós és oligomerizációs reakciók mellett más molekulákkal is képesek cikloaddíciós reakciókra (pl.: [2+1], [3+2] és [4+2] típusú) (16. séma).^[8,105–107]



16. séma Kiválasztott példák foszfaalkinek cikloaddíciós reakcióira.

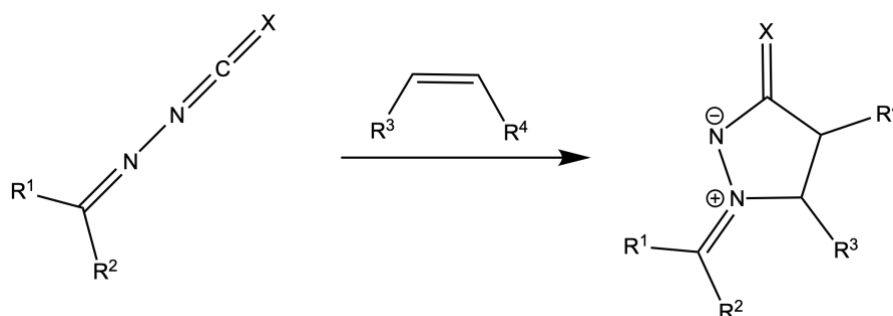
2.2.2.5 Cianátok:

Az cianát, $[NCO]^-$ anion a dolgozatomban vizsgáltak közül az egyik legközismertebb és a leginkább feltérképezett kémiai tulajdonságokkal rendelkező anion. Ezt mi sem mutatja

jobban, mint a $K[OCN]$ központi szerepe a *vis vitalis* elmélet megdöntésében. Az $[NCO]^-$ anionnak létezik két fontos további, nehezebb elemeket tartalmazó származéka, a tiocianát, $[NCS]^-$ és a szelenocianát, $[NCSe]^-$ anionok, melyek közül utóbbi kevésbé közismert. A két nehezebb származék a könnyebbhez hasonlóan kiváló koordinációs és nukleofil tulajdonságokkal rendelkezik.^[108,109]

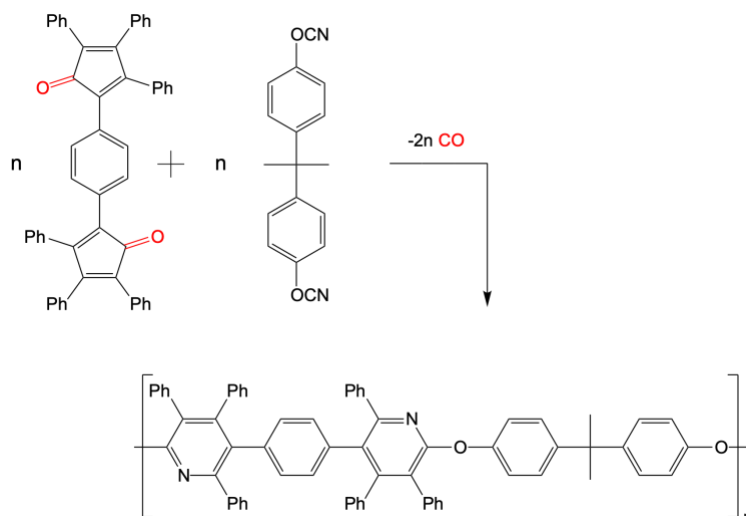
A cianát anionok az egyik legegyszerűbb példái az ambidens nukleofileknek, azaz mind kalkogén, mind a nitrogén (pniktogén) centrumon képesek Lewis-savakkal, illetve elektrofilekkel reagálni, a partner jellegétől (kemény/lágy) függően. Ezen tulajdonságuk a rezonancia határszerkezeteikből is következik (4. ábra), illetve ebből adódnak a korábban említett változatos koordinációs tulajdonságaik is. A cianát ion szervesen sós anionjaként, a fent említett komplexekben is előfordul, valamint ismertek szerves vegyületeik is. A $[PCO]^-$ anionhoz hasonlóan kétféle konstitúciójú származék létezik, a cianátok ($R-O-C\equiv N$) és az izocianátok ($R-N=C=O$, ahol R = aril, alkil).

A fenti vegyületek szerkezetükből adódóan szintén potenciálisan képesek részt venni cikloaddíciós reakciókban is. Azonban, legjobb tudásom szerint az irodalomban sem a cianát anionnak, sem nehezebb származékainak sem található cikloaddíciós reakciója. Ezzel szemben a különböző szerves cianátok és izocianátok, mint például az imino-izocianátok iminekkel és olefinekkel képesek $[3+2]$ cikloaddíciós reakcióban részt venni (17. séma).^[110,111]



17. séma Példa szerves izo(tio)cianátok $[3+2]$ cikloaddíciós reakciójára alkénnel ($X=O, S$).

Továbbá az anionokkal ellentétben, a szerves cianátok ($R-OCN$) képesek DA reakcióra is például (a 2-piranonhoz hasonló jellegű) ciklopentadiénnonnal szemben (18. séma).^[112] Fontos megjegyezni, hogy ez a reakció egy speciális polimerizációs reakció is egyben.



18. séma Egy szerves cianát-, és egy ciklopentadiénon-származék polimerizációs DA cikloaddíciója.

3 Számítási módszerek:

A továbbiakban áttekintem a kvantumkémiai módszerek fejlődésének főbb állomásait (az egzakt egyenletek közelítéseit), bemutatom a munkám során alkalmazott DFT, illetve *ab initio* módszereket, illetve a módszerválasztás okait is (módszertesztelek).

A 19. század végén és a 20. század elején számos olyan fizikai jelenséget figyeltek meg (elemek vonalas spektruma, fényelektromos jelenség, a fekete test hőmérsékleti sugárzásának spektruma stb.), melyek a klasszikus fizikai modellek segítségével nem voltak matematikailag leírhatók. Ezen felfedezések oda vezettek, hogy az 1920-30-as években megszületett a kvantummechanika elmélete. Ez elkövetkező évtizedekben nem csak egy elfogadott modellé, hanem a fizika egy új és intenzíven kutatott önálló területévé vált.

A kvantummechanika nemcsak a fizika, hanem a kémia területén is jelentős változásokat okozott, és egy új kutatási terület, a kvantumkémia, jött létre. Napjainkban ennek fejlődése szorosan összefügg a számítógépek számítási kapacitásának fejlődésével is. Az elmúlt évtizedek számítástechnikai eredményei, és a kvantumkémiai módszerek fejlesztése mára már lehetővé teszi akár fehérjék szerkezetének viszonylag pontos számítását is.

A mikroszkopikus rendszerek egzakt leírására a relativisztikus Dirac-egyenlet ad lehetőséget, azonban ennek megoldására nincs módunk több atomból álló rendszerek esetén.

Így a kvantumkémia területén első közelítésként az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet használjuk, ami az energiára vonatkozó sajátérték egyenlet:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi, \quad (1)$$

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ a rendszer állapotát leíró hullámfüggvény és E a rendszer állapotára jellemző energia. Azonban ez az egyenlet is csak egyelektronos rendszerekre oldható meg analitikusan, ezért a gyakorlatban ezek megoldására is közelítéseket alkalmazunk. Az egzakt egyenlet különböző közelítései nyilvánvalóan hibákhoz vezetnek, amelyek a közelítések finomításával csökkenthetők. A továbbiakban a közelítő modellek közül a legfontosabbakat mutatom be.

Atomi rendszerek leírására alkalmazott második közelítés a Born–Oppenheimer-tétel, melynek lényege, hogy a Hamilton-operátort az elektronok és az atommagok mozgását leíró operátorok összegeként írjuk fel. Ez általában azért tehető meg, mert az elektronok jóval gyorsabban mozognak a náluk több nagyságrenddel nehezebb atommagoknál. Így lehetőség nyílik az atommagok rögzítésére a térben egy tetszőleges elrendeződésben (geometrián) és kiszámítható az elektronok kinetikus és potenciális energiája (elektron – elektron taszítás; és mag – elektron vonzás), valamint a mag-mag taszításból eredő kölcsönhatások is. Ha különböző mag-elrendeződések esetén meghatározzuk az geometriához tartozó energiát, majd ezeket a rendszert alkotó egyes atommagok koordinátáinak függvényében ábrázoljuk, akkor a potenciális energia (hiper)felülethez, PES-hez („potential energy surface”) jutunk. Azonban ezek tanulmányozásához megfelelő algoritmusra van szükség. Ezeken a fűleteken azonosíthatók a kémiai szempontból kiemelt fontosságú pontok is, melyeket stacionárius pontoknak nevezzük. Ezekben a pontokban az atommagokra ható erők eredője (a pot. energia gradiense) nulla, azaz a rendszer egyensúlyban van. Abban az esetben, hogyha a stacionárius ponthoz tartozó energia második derivált mátrixának minden sajátértéke pozitív (a mátrix pozitív definit), a stacionárius pont a PES egy lokális minimuma, az ilyen tulajdonságú pontokhoz rendelhetők a molekulák és azok esetleges konformációi, illetve izomerjei. Abban az esetben, ha egy adott geometriánál a fentebb említett második derivált mátrixnak egy darab negatív sajátértéke van (miközben a többi pozitív), akkor az adott pont a PES egy elsőrendű nyeregponja. Az ilyen pontok az átmeneti állapotokat (transition state, TS) reprezentálják, tehát ezek a PES két minimumát kötik össze.

A kvantumkémia harmadik fontos közelítése az egyelektron módszer, melynek lényege, hogy minden egyes elektron mozgását a többitől elválasztva, külön kezeljük φ_i egyelektronfüggvények formájában (a φ_i függvények a ψ_i egyelektronos hullámfüggvények és a η_i egyelektronos spinfüggvények szorzatai). Hasonló módon járunk el a Hamilton-operátor esetében is, amelyet három operátor összegére bontunk fel, olyan tagokra melyek nulla, egy és két elektron koordinátájától függenek. Ezek közül az első tag konstans, mivel az atommagok mozdulatlanok, a második tag felbontható kizárólag az egyes elektronok koordinátájától függő tagokra, míg a harmadik (az elektron-elektron potenciális energiát reprezentáló) tagot egy effektív potenciállal helyettesítjük. Ekkor a Schrödinger-egyenlet egyelektronos egyenletekre esik szét.

Sokatomos rendszerek esetén a φ_i egyelektronos függvények meghatározására a Hartee-Fock-Roothaan (HFR) módszer ad lehetőséget a variációs elv alapján. Az elv lényege, hogy ha ψ_0 a rendszer alapállapotának hullámfüggvényét jelenti és ehhez az állapothoz tartozó energia E_0 , akkor bármely ettől eltérő ψ hullámfüggvény esetén a számolt E energia nagyobb, mint E_0 , és $E=E_0$ akkor és csak akkor teljesül, ha $\psi=\psi_0$. A ψ_i hullámfüggvényeket bázisfüggvények lineáris kombinációjaként adjuk meg és a lineáris koefficiensek variálásával iterációs ciklusokban (SCF ciklusok) határozzuk meg az energia minimumát és ezáltal a valódi hullámfüggvényt az alkalmazott bázisban reprezentálva.

Egy rendszer pontos leírásához végtelen méretű bázisra lenne szükség, ezért az elméleti (végtelen bázisból álló) teret különböző, speciálisan összeállított, véges darabszámú függvényekből álló térrel közelítjük. Alapvetően annál pontosabb a közelítésünk, minél nagyobb bázist használunk, azonban a nagyobb bázis alkalmazása radikálisan növelheti a számításunk számításigényét is. Manapság gyakran alkalmazott báziskészletek például a John Pople és csoportja által kidolgozott felhasított vegyérték (split valence), a Dunning-féle korreláció-konzisztens, és a Karlsruhe-típusú (def2-) báziscsalád tagjai.

Emellett fontos megemlíteni, hogy az egyelektron közelítésből következik a népszerű és széles körben használt molekulapálya (MO; molecular orbital) elmélet is. Ez azon alapul, hogy minden i -edik elektronhoz tartozik egy φ_i függvény, melyet pályának, és egy ϵ_i energiaérték, amit pályae energiának nevezünk. Az így definiált pályáknak nincs szigorú fizikai jelentése, viszont széleskörű használatuk melletti érv, hogy szemléletes, jól használható képet adnak egy nem elképzelhető világról. Egy $2n$ elektronos zárthéjú rendszer esetén így beszélhetünk φ_n -ig betöltött és φ_{n+1} -től pedig virtuális (vagy nem betöltött) pályasorozatról.

A HF módszer hátránya az egyelektron közelítésből adódóan, hogy a számított energia nem tartalmazza az egyes elektronok között ható tényleges potenciális energiát. Az alkalmazott bázis méretének függvényében a HF-energia egy adott értékhez konvergál, amit HF-limitnek nevezünk. A nemrelativisztikus Schrödinger egyenlet egzakt megoldása és a HF-limit közötti különbséget korrelációs energiának nevezzük. Ez az energia általában csak a rendszerek összenergiájának csupán néhány százalékát teszi ki, viszont reakciók energiáinak számítása során, ahol jellemzően energiakülönbségeket használunk, már jelentős hatása lehet ezen járulék elhanyagolásának.

A korrelációs energia fontosságából adódóan számos módszert dolgoztak ki az így elhanyagolt energia becslésére, viszont ezek jellemzője, hogy tipikusan nagy a számításigényük.

Ilyen módszerek például az n -ed rendű Møller–Plessett (MP n), vagy több-test (many body) perturbációs módszerek, ahol az n azt jelenti, hogy hányad rendig vesszük figyelembe a perturbációs sorfejtést. A konfigurációs kölcsönhatás (CI; configuration interaction) módszer során a rendszer referencia HF hullámfüggvényéből gerjesztett hullámfüggvényeket generálunk. Ezek segítségével a rendszer egzakt hullámfüggvényét egy adott bázison sorba fejtjük és az alkalmazott koefficienseket a variációs elv alapján optimalva kapjuk a CI energiát (FCI, ha a teljes sorfejtést figyelembe vesszük). A CI módszer legnagyobb hátránya, hogy nem méretkonzisztens, azaz asszociációs/disszociációs folyamatok esetén nem alkalmazható.

A CI sorfejtésre épül a csatolt klaszter (coupled cluster, CC) módszer, aminek használata néhány tíz atomos rendszerek esetén manapság egyre népszerűbb. (A vizsgálataim során is ilyen módszert alkalmaztam.) A módszer lényege, hogy a CI sorfejtést egy exponenciális operátor segítségével fejezzük ki, ami előállítja a rendszer összes lehetséges gerjesztését. A CC módszer előnye a CI-vel szemben, hogy a magasabb rendű gerjesztések egy része előállítható alacsonyabb rendű gerjesztések segítségével. Azonban hátránya, hogy az egyenletek megoldására nem alkalmazható a variációs elv, így numerikus megoldásra van szükség. Egy a gyakorlatban elterjedt módszer a CCSD(T), amiben az összes egyszeres és kétszeres gerjesztést és perturbatív módon a háromszoros gerjesztéseket vesszük figyelembe. Továbbá a CC elméleten belül számos közelítést, dolgoztak ki a numerikus megoldás gyorsítására, egy ilyen módszer, az általam is alkalmazott DF-CCSD(T) módszer [density fitted, sűrűségillesztett CCSD(T)].

Az 1970-es évek óta a kvantumkémia egy fontos és gyakran használt eszközei lettek a sűrűségfunkcionál elméleten (density functional theory, DFT) alapuló módszerek. Nagy népszerűségük oka, hogy a szolgáltatott eredmények (energiák, de főleg a geometriák területén)

pontossága általában megfelelő. Továbbá ezek az eredmények elfogadható számítási idő alatt produkálhatók, akár fehérjék esetében is.

A DFT módszerek alapja az első Hohenberg–Kohn-tétel, mely szerint egy kvantumkémiai rendszer mérhető tulajdonságai felírhatók az alapállapotú elektronsűrűség egyértelmű funkcionáljaként. Az ezen alapuló számítások megoldására a második Hohenberg–Kohn-tétel alapján a variációs elv alkalmazható. Az egzakt funkcionál négy részből: a kinetikus energia funkcionálból, az elektron-mag taszítási funkcionálból, a klasszikus elektron-elektron taszítási tagból és a kicserélődési-korrelációs funkcionálból áll. Az első három tag alakja egzakt alakja ismert, azonban az egzakt kicserélődési-korrelációs funkcionálé nem, ezért a gyakorlatban különböző közelítő funkcionálokat használunk, melyek ezt a tagot közelítik. A kicserélődési-korrelációs funkcionál közelítésének főbb állomásai: „local density approximation” (LDA), amikor az elektronsűrűséget homogén elektrongázként kezeljük. Ez alapvetően kémiai rendszerek leírására nem alkalmas, mivel a molekulák elektroneeloszlása inhomogén. Ezt az inhomogenitást veszik figyelembe a GGA (Generalized Gradient Approximation, általánosított gradiens közelítés) alapú funkcionálok, amelyek az elektronsűrűség inhomogenitását a sűrűség gradiense segítségével becsülik. A meta-GGA funkcionálok ennek egy továbbfejlesztett változata, amely az elektronsűrűség második deriváltját is felhasználja fel.

Az empirikus DFT funkcionálok egyik hátránya, hogy a gyenge (diszperziós) kölcsönhatási energiákat alul becsülik, ez abból ered, hogy az empirikus funkcionálok az atomagtól távolodva gyorsan lecsengenek. A funkcionálok ezen teljesítménye többféle módon javítható, pl.: empirikus diszperziókorrekcióval (pl.: a Grimme által megalkotott DFT-D módszerek), a korrekció beépítésével a funkcionálba (távolság szeparált funkcionálok, pl.: ω B97X-D) vagy a funkcionál empirikus paramétereinek illesztésekor gyenge kölcsönhatást tartalmazó rendszerek figyelembevételével (pl.: M06-2X). A megfelelő geometria és energia szolgáltatása mellett a módszer hátránya, hogy a különböző közelítő funkcionálokat használó DFT módszereknek nincs szigorúan vett hierarchiája. Tehát különböző funkcionálokkal végzett számítások konvergenciájából nem tudunk a megbízhatóságukra következtetni. Ezért a módszer-tesztelési fázisban magasabb szintű korrelációs módszerekre van szükség (pl.: CCSD(T), MP2 számítások). Néhány, nem túl nagy szerves rendszer leírására napjainkban elterjedten és a munka során általam is alkalmazott funkcionálok: B3LYP, B3LYP-D3, M06-2X és ω B97X-D.

3.1.1 Az alkalmazott számítási módszerek áttekintése:

Általános módszerek:

Számításaim során DFT és *ab initio* módszereket alkalmaztam. A DFT, az MP2 és bizonyos CCSD(T) számításokat a Gaussian09, míg a CCSD(T), DF-CCSD(T) és LNO-CCSD(T) energiaszámításokat az MRCC programcsomag segítségével végeztem.^[113–115] Minden esetben a Dunning-féle korrelációkonzisztens báziscsalád aug-cc-pVTZ és a bázistesztesztelés során az aug-cc-pVQZ bázisát alkalmaztam. Az 'aug' előtag a diffúzfüggvények használatára utal, melyekre az anionos rendszerek miatt volt szükség. Minden geometriát a B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ szinten optimaláltam, míg az energiaszámításokat M06-2X/aug-cc-pVTZ és DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken végeztem.

Az optimalálások során megtalált stacionárius pontokban harmonikus rezgési frekvencia analízist végeztem annak érdekében, hogy megállapítsam, hogy az adott stacionárius pont lokális minimum vagy elsőrendű nyeregpon-e. Az átmeneti állapotokból (TS) kiindulva IRC (intrinsic reaction coordinate, belső reakciókoordináta) számításokat végeztem, hogy meghatározzam a TS melyik két lokális minimumot köti össze. Bizonyos esetekben (szeparált reaktánsok, átmeneti állapotok) NBO számításokat is végeztem az M06-2X/aug-cc-pVTZ elméleti szinten (WBI, NPA és NRT számítások).^[116] Továbbá az anionok és a piranon optimalt geometriáin a pályae energiákat szintén az M06-2X/aug-cc-pVTZ elméleti szinten határoztam meg szimplapont számításokkal.

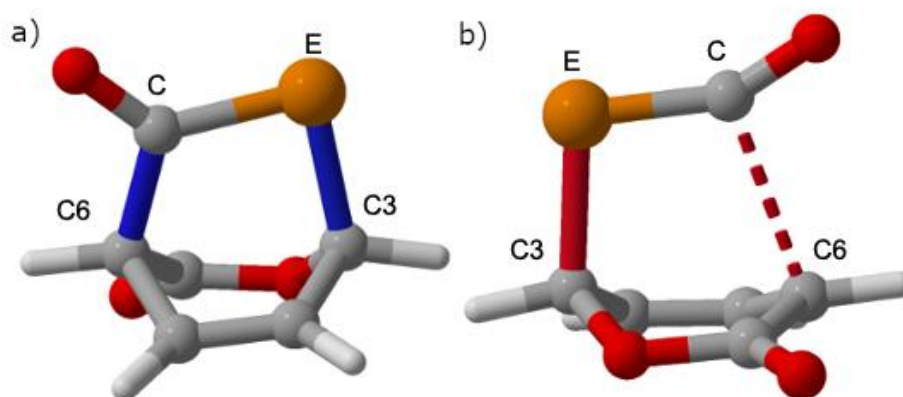
Deszkriptorok származtatása:

A Parr-függvény értékeket (nukleofil: P_k^- , elektrofil: P_k^+) az adott molekulákból (a nukleofil Parr függvény esetében egy elektron elvételével, az elektrofil Parr függvény esetében egy elektron hozzáadásával) képzett gyökök atomjain a **Mulliken-féle atomi spinsűrűségek** számításával határoztam meg.^[44] Az anionok esetében a semleges gyökre (P_k^- , nukleofil Parr fg.), míg a piranon esetében a gyök-anionokra (P_k^+ , elektrofil Parr fg.) végeztem el a számításokat. A Parr függvények segítségével a vizsgált molekulák lokális filicitásai (nukleofilicitás és elektrofilicitás) jellemezhetők.^[44,117] Fontos továbbá megjegyezni, hogy az atomi spinsűrűségek és azok összegei minden esetben **pozitív** értékek.

Az átmeneti állapotokban kiszámítottam a töltésátviteli, CT (charge transfer) értékeket is. Ezek meghatározása úgy történt, hogy NPA töltéseket számoltam a dienofilekre és a vizsgált

átmeneti állapotra, majd megvizsgáltam, hogy az egyes atomok töltése mennyivel (és milyen irányban) változott meg az átmeneti állapotban a kiindulási állapothoz képest ($\Delta q = q_{TS} - q_{dienofil}$, lokális CT). Ezeket összegezve pedig adódtak a globális CT értékek, amik pozitívak, ha a CT iránya: dienofil $\rightarrow$ dién és negatívak, ha ennek ellentettje.

Az átmeneti állapotokra aszinkronicitási indexeket is számítottam (az egyik módszert magam dolgoztam ki). A számítások során használt atomtávolságok a 7. ábrán találhatóak (teli kézzel és pirossal jelölt távolságok).



7. ábra Az aszinkronicitási index számításához felhasznált atomtávolságok a) a köztitermékben (kékkel) és b) a TS1 állapotban (pirossal). Az ábra a CYLview20 program használatával készült.

Ezen távolságok felhasználásával először a BV (bond valence, kötésvegyérték) elmélet alapján v kötésvegyértékeket számítottam:

$$v = e^{-\frac{d_{TS} - d_{INT}}{A}}, \quad (2)$$

ahol v az adott kötés vegyértéke (E-C3/6 vagy C-C6/3), d az adott E-C, illetve C-C atomtávolság a megfelelő stacionárius pontban (TS vagy INT) és „A” egy empirikusan származtatott paraméter, melynek értéke 0.37 Å.^[118,119]

Majd a v indexek felhasználásával aszinkronicitási indexeket (A_{sy}) számítottam:

$$A_{sy} = \frac{v_2 - v_1}{v_2 + v_1}, \quad (3)$$

ahol a TS1 esetében $v_2=v_{C-E}$. Az A_{sy} index értéke nulla, ha a reakció szinkron, azaz ha $v_2=v_1$, és ± 1 ha a reakció tökéletesen aszinkron, azaz, ha v_1 vagy $v_2=0$.

A másik, irodalomban ismert módszer szerint kiszámítottam a fent említett kötések Wiberg-féle kötésrendjét (WBI, v helyett) és ezeket használtam fel hasonló módon.^[120,121] Mivel a két módszer, bár a szolgáltatott értékek tekintetében eltér, de összességében hasonló eredményt ad, ezért munkám során az egyszerűbb, általam fejlesztett BV módszer alapú A_{sy} indexeket használom, a WBI eredmények a Mellékletben találhatók (Táblázat M10.).

3.1.2 Módszertesztelés:

Alapvetően elmondható, hogy a DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ és a B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ energiák nagy mértékben eltértek, különösen az áthidalt gyűrűs köztitermékek és a második átmeneti állapotok esetében, feltételezéseim szerint a zárt, kompakt szerkezetük miatt. Ezért az $[PCO]^-$ modell-rendszeren tesztszámításokat végeztem, melyek eredménye a Mellékletben (Táblázat M8.) található.

Elsőként a B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ geometria pontosságát ellenőriztem MP2/aug-cc-pVTZ, M06-2X/aug-cc-pVTZ és ω B97X-D/aug-cc-pVTZ szinteken történő optimálással. Ezek alapján a geometriák megfelelően pontosnak bizonyultak, mivel az egyes módszerekkel optimált geometriákon végzett szimplapont számítások energiakülönbségeinek maximuma $\Delta\Delta E \approx 0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ellenőriztem a DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számítások pontosságát további CC számításokkal [LNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ] számításokkal. Ezek bebizonyították, hogy a DF-CCSD(T) eredmények jó egyezést mutatnak az LNO-CCSD(T) (Local Natural Orbital) és az egzakt CCSD(T) eredményekkel is (max. $\Delta\Delta E = 1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), illetve, hogy az aug-cc-pVTZ bázis alkalmazása megfelelően pontos eredményeket ad (belátható számítási idő mellett), így nincs szükség a QZ bázis alkalmazására.

A korábban B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ elméleti szinten optimált geometriákon további szimplapont számításokat végeztem a fentebb említett DFT módszerekkel (M06-2X/aug-cc-pVTZ és ω B97X-D/aug-cc-pVTZ). Ezek közül az M06-2X/aug-cc-pVTZ bizonyult általánosan a legjobbnak (DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-hez képest $\Delta\Delta E_{\max} \approx 6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, de az átlagos eltérés $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Így ezt a módszert választottam a gázfázisú és az implicit

oldószermodelles (PCM) számításokhoz számítottam az energiákat minden esetben. Ezen eredményem összhangban van egy korábbi, hasonló témában megjelent tanulmányban alkalmazott számítási módszerrel: 2014-ben Liu és csoportja tanulmányozta többek között az $[\text{PCO}]^-$ + 2-piranon reakció mechanizmusát és szabadentalpia-profilját DME implicit oldószermodell alkalmazása mellett.^[122]

4 Saját eredmények:

A következő részekben a munkám eredményeit ismertetem. Elsőként a vizsgált dienofilek (anionok, MeCP, MeCN, MeOCN), majd a 2-piranon optimált geometriáit és elektronikus tulajdonságait mutatom be, hasonlítom össze és ezek alapján csoportosítom a dienofileket. Ezt követően részletesen bemutatom a lehetséges reakcióutakat és az ezekhez tartozó PCM reakcióprofilokat a P- és As-tartalmú ionokra, amelyek alapján becslést adok a nehezebb ionok reakcióinak megvalósíthatóságára (a cianát anionok hasonló elemzése a Mellékletben látható). Majd megvizsgálom a DA cikloaddíciós részlépéseket befolyásoló „molekuláris” tényezőket, és ajánlást teszek az anionos dienofilek DA reakcióinak csoportosítására. Végül pedig megvizsgálom a reakciókban képződő 2-pniktafenolát anionok stabilitását és aromasságát, illetve az ezek közötti összefüggéseket.

4.1 Számított geometriák és elektronikus paraméterek:

Munkám első részében a vizsgálandó molekulák, ionok egyensúlyi szerkezetét és elektronikus tulajdonságaikat úgy, mint a határmolekulapályáik (FMO-k) energiáit, töltéseloszlásukat (NPA töltések), illetve nukleofil Parr-függvényeiket (P_k^-) határoztam meg. Elsőként ismertetem a referenciavegyületek választásának okait. A MeCP és a MeCN választásának oka az volt, hogy ezek a vegyületek az anionokhoz hasonlóan $\text{C}\equiv\text{E}$ egységet ($\text{E}=\text{pniktogén}$) tartalmaznak, illetve ezek származékairól az irodalomban korábban már leírtak DA cikloaddíciókat a piranonnal, vagy egy ahhoz hasonló diénnel, a ciklopentadiénnonnal szemben.^[60,62,112,123] Tehát ezek a vegyületek a $\text{C}\equiv\text{E}$ kötés cikloaddíciós reaktivitásának semleges referenciái. A Me-OCN választását pedig az $[\text{NCO}]^-$, anion esetében tapasztalt eltérő mechanizmus motiválta, erről a későbbiekben bővebben írok (4.3.2. rész).

Minden $[ECX]^-$ anion és a semleges dienofilek szerkezete is lineárisnak adódott, a MeOCN kivételével. Az 1. táblázatban láthatóak az egyensúlyi geometriákhoz tartozó szén-heteroatom kötések (C-E és C-X) hosszai (d). Mindkét kötés hosszának változásában egyaránt trendek figyelhetők meg a heteroatomok (E, X) minőségének függvényében.

1. táblázat A vizsgált dienofilek számított kötéshosszai (d, Å) B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ elméleti szinten.

Dienofil	d _{C-E}	d _{C-X}
$[PCO]^-$	1.627	1.198
$[PCS]^-$	1.599	1.631
$[PCSe]^-$	1.592	1.786
$[AsCO]^-$	1.756	1.191
$[AsCS]^-$	1.720	1.624
$[AsCSe]^-$	1.712	1.779
$[NCO]^-$	1.188	1.226
$[NCS]^-$	1.172	1.667
$[NCSe]^-$	1.168	1.827
PC-Me	1.545	-
NC-Me	1.149	-
NCO-Me	1.156	1.287

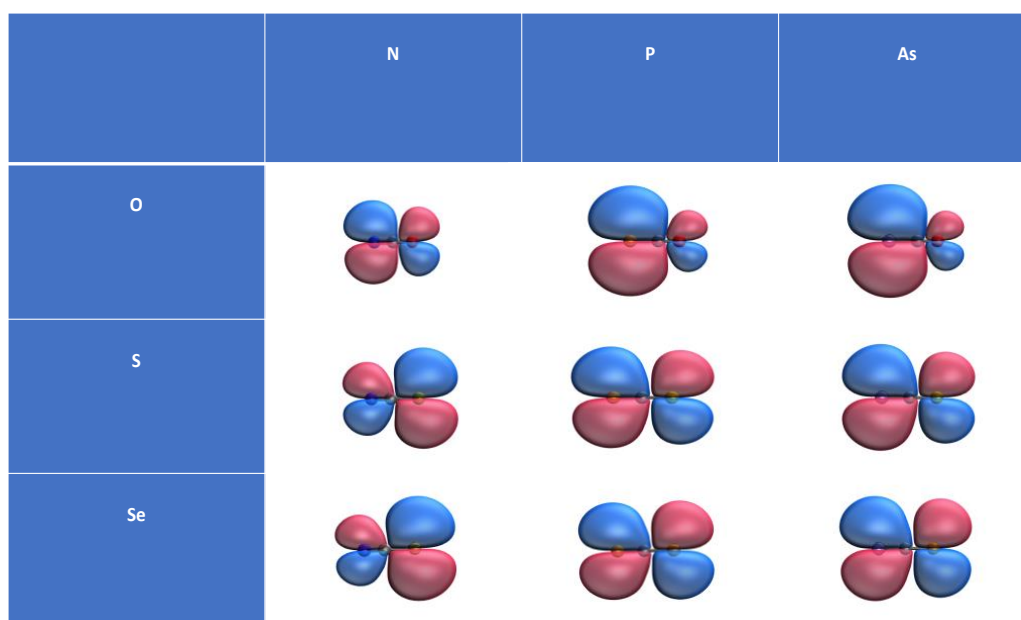
Az azonos pniktogén-tartalmú ($[NCX]^-$, $[PCX]^-$ és $[AsCX]^-$) anionok esetében az $X = Se > S > O$ sorrendben (azaz az elektronegativitás növekedésével) a pniktogén-szén E-C kötéshossz kis mértékben csökken. Ez a csökkenés az oxigén és kén-analóg között nagyobb mértékű, mint a kén és a szelén esetében, ami mutatja a kén és szelén atomok közötti hasonlóságot. Továbbá az azonos kalkogén-tartalmú ($[ECO]^-$, $[ECS]^-$ és $[ECSe]^-$) ionok esetén a pniktogén szén-kalkogén, C-X ($X = O, S, Se$) kötésre kifejtett hatása vizsgálható. Megfigyelhető, hogy az $E = As < P < N$ sorrendben a C-X kötéshossz nő, illetve, hogy ez a változás a $N \rightarrow P$ csere esetén nagyobb, mint a $P \rightarrow As$ csere esetén. Tehát a kötéshosszak és azok változása alapján megállapítható, hogy a P-, és As-származékok nagyobb mértékben különböznek a N-származékoktól, illetve ugyanez mondható el az $O \leftrightarrow S/Se$ -származékokról is. Emellett elmondható, hogy a pniktogén és a kalkogén atom minősége kölcsönösen befolyásolja a szén-

heteroatom kötéshosszakat. A Diels–Alder-reakciók szempontjából főképp a kalkogén minősége az érdekesebb, mivel így ennek változtatásával befolyásolható a reaktivitás (hangolhatóság).

A kötéshosszak változásában megfigyelt trendek összefüggése hozgatók azzal is, hogy a két fő határszerkezet (4. ábra) milyen hozzájárulással rendelkezik az ionok szerkezetében. Tehát az $\text{As} < \text{P} < \text{N}$ sorrendben a pniktakalkogenoetinolat, $[\text{E}=\text{C}-\text{X}]^-$, határszerkezet, míg a $\text{Se} < \text{S} < \text{O}$ sorrendben a pniktaketenid, $^-[\text{E}=\text{C}=\text{X}]$ szerkezet hozzájárulása nő. Grützmacher és kutatócsoportja 2017-ben néhány általam is vizsgált ion esetében meghatározta e két rezonancia határszerkezet súlyát.^[96] Ezen számított értékek is összhangban vannak a szén-heteroatom kötéshosszak és a heteroatomok elektronegativitása közötti összefüggéssel.

Meghatároztam a Kohn-Sham határmolekulapályák (FMO), azaz a legmagasabb energiájú betöltött (HOMO) és a legalacsonyabb energiájú betöltetlen (LUMO) pályák energiáit és alakját a korábban optimált geometriákon (B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ).

Az anionok HOMO-i (melyekből két degenerált pálya van) minden esetben hasonlítottak a 3 centrumos, 4 elektronos delokalizációt tartalmazó allil anion HOMO-jára. Azonban az anionokban a szénatomok p_z atompályájának HOMO-hoz való hozzájárulása egyik esetben sem nulla. Az ionok HOMO-ja a 8. ábrán, a semleges dienofileké és a 2-piranoné rendre a 9. és 10. ábrán látható.



8. ábra Az vizsgált anionok HOMO-jának képe. A bal oldali atom minden esetben a pniktogén, míg a jobb oldali a kalkogén atomot jelöli.

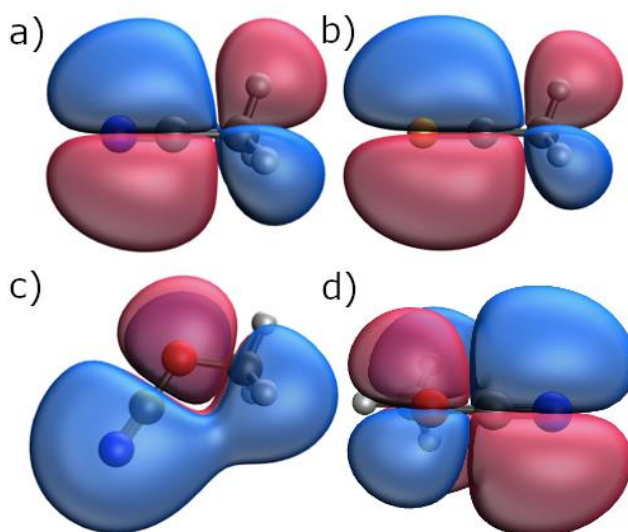
Fontos megjegyezni, hogy az anionok HOMO-iban is trendek figyelhetők meg: hasonlóságok, illetve különbségek. Az azonos kalkogént tartalmazó P-, és As-tartalmú anionok HOMO-i igen hasonlóak, és ugyanez mondható el a S-, és Se-tartalmú ionok esetében is. Az O-analógok esetében a C-E (E = P, As) π -kötés hozzájárulása a domináns. Ennek relatív hozzájárulása az O→S/Se cserével csökken, míg a kalkogén magános elektronpárjának hozzájárulása nő. Tehát a S-t, és Se-t tartalmazó ionok esetében a C-P/C-As π -kötés és a kalkogén p_z pályájának hozzájárulás közel azonos. Ez a tendencia a S és a Se atomok hasonlóságával valamint a P és As atomokkal összemérhető pályaméreteivel és pályaenergiaival magyarázható.

A nitrogén-tartalmú ionok esetében szintén a fentebbiekhez hasonló trend figyelhető meg. Különbséggé megjegyzendő, azonban, hogy a C-N π -kötés és a kalkogén p_z pályájának relatív hozzájárulásai minden esetben eltérnek. Az $[\text{NCO}]^-$ anion esetében a C-N π -kötés hozzájárulása még nagyobb, mint az O atom magános (p_z) elektronpárjáé, azonban ez utóbbi relatív részesedése nagyobb, mint az $[\text{PCO}]^-$ vagy $[\text{AsCO}]^-$ anionokban. Míg a $[\text{NCS}]^-$ és az $[\text{NCSe}]^-$ anionokban a kalkogén magános elektronpárjának hozzájárulása már jóval nagyobb, mint a C-N π -kötésé. Ez alapvetően a N atom S és Se atomhoz viszonyított jóval mélyebb pályaenergijára vezethető vissza.

2. táblázat A dienofilek parciális töltései (q , e), a nukleofil Parr-függvény értékek (P_k^- , -) az egyes atomokra, a HOMO (ε_H , eV) és LUMO (ε_L , eV) energiák, és az N index (eV).

Dienofil	q			P_k^-			ε_H	ε_L	N
	E	C	X	E	C	X			
$[\text{PCO}]^-$	-0.45	0.14	-0.69	0.81	-0.04	0.23	-1.54	3.65	9.33
$[\text{PCS}]^-$	-0.01	-0.73	-0.26	0.69	-0.22	0.53	-1.83	3.59	9.05
$[\text{PCSe}]^-$	0.08	-0.83	-0.25	0.54	-0.32	0.77	-1.90	3.34	9.00
$[\text{AsCO}]^-$	-0.49	0.17	-0.68	0.82	0.00	0.18	-1.44	3.55	9.50
$[\text{AsCS}]^-$	-0.04	-0.75	-0.21	0.73	-0.15	0.42	-1.76	3.52	9.17
$[\text{AsCSe}]^-$	0.06	-0.87	-0.20	0.66	-0.32	0.65	-1.87	3.15	9.08
$[\text{NCO}]^-$	-0.82	0.60	-0.79	0.69	-0.14	0.45	-2.50	4.38	8.54
$[\text{NCS}]^-$	-0.59	0.06	-0.48	0.33	-0.15	0.83	-2.42	3.74	8.62
$[\text{NCSe}]^-$	-0.56	0.03	-0.47	0.21	-0.16	0.95	-2.34	3.59	8.70
PC-Me	0.52	-0.53	-	0.58	0.37	-	-8.69	0.00	2.35
NC-Me	-0.33	0.28	-	0.69	0.20	-	-11.10	-0.36	-0.06
NCO-Me	-0.41	0.54	-0.51	0.65	-0.08	0.38	-10.23	-0.40	0.81

A fentiek alapján általánosságban elmondható, hogy az azonos kalkogént tartalmazó P-, és az As- tartalmú ionok, és az azonos pniktogént tartalmazó S-, és Se-tartalmú ionok HOMO-ja meglehetősen hasonló. Mindemellett látható, hogy ismét alapvető különbség van a N-, és a P/As-tartalmú; illetve az O-, és S/Se-tartalmú anionok között. Ez a különbség a pályae energiákban is megfigyelhető (2. táblázat). A P-, és As-analógok esetén rendre magasabbak a pályae energiák, amik az $O > S > Se$ sorrendben (a kalkogén atom HOMO-hoz való hozzájárulásának növekedésével) mélyülnek. Ezzel szemben a N-tartalmú anionok az előbbieknél mélyebb és hasonló HOMO energiával rendelkeznek. Fontos megjegyezni azonban, hogy kis mértékben a P-, és As-tartalmú anionok HOMO energiája is részben eltér, utóbbiak (As) rendre valamivel mélyebb energiákkal rendelkeznek.



9. ábra A MeCN (a), a MeCP (b) és a Me-OCN [felülnézetben (c) és oldalnézetben(d)] dienofilek HOMO-i. A szürke, kék, piros és sárga színek rendre a szén, oxigén, nitrogén és foszfor atomokat jelölik.

A 9. ábrán láthatók a semleges dienofilek legmagasabb energiájú betöltött pályái. Az MeCN és a MeCP HOMO-ja nagy mértékben hasonlít egymáshoz és alapvetően eltér az anionokétól. Ennek elsősorban az az oka, hogy csak a π -kötést alkotó két p-típusú pálya alkotja (valamint a három C-H σ -kötés). A Me-OCN HOMO-ja megjelenésében hasonlít a cianát anionéra, azonban szintén részei a C-H σ -kötések. Mint várható a vizsgált semleges dienofilek HOMO-i jóval stabilabbak (mélyebben fekszenek), mint az anionos dienofileké. A két N-tartalmú ebben az esetben is mélyebb pályae energiával rendelkezik (-10 és -12 eV között), míg

a MeCP kissé magasabbal (-8 eV), ez a különbség szintén jelzi a N-tartalmú vegyületek inertebb jellegét.

A FMO energiák mellett az optimált geometriákon végzett NPA (Natural Population Analysis) számítások segítségével meghatároztam a molekulákat alkotó atomok parciális töltéseit (2. táblázat). A parciális töltések mellett kiszámítottam a molekulákra a nukleofil Parr-függvényértékeket (P_k^-) is, amelyekkel a molekulák lokális nukleofilicitását jellemeztem (2. táblázat). A Parr függvények esetén fontos megjegyezni, hogy az egyes értékek (a Mulliken-féle populációs analízissel számított) atomi **spinsűrűségeket** jelentenek, ezért az atomi értékek összege minden esetben +1. Az N index számításához referenciaként használt TCE, tetracianoetilén HOMO energiája: **-11.04 eV** M06-2X/aug-cc-pVTZ//B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ elméleti szinten.

A HOMO-k esetében megfigyelt hasonlóságok a töltéseloszlás és a nukleofil Parr-függvényértékek esetében is felfedezhetők: hasonlóság a P-As és S-Se analógok, valamint különbségek a $N \leftrightarrow P/As$ és $O \leftrightarrow S/Se$ analógok között. Az $[PCO]^-$ és $[AsCO]^-$ anionok esetében az 'E' pniktogénen (rendre -0.45 e, -0.49 e) és az 'X' kalkogénen (rendre -0.69 e, -0.68 e) viszonylag nagy negatív töltés található, míg a szén enyhén pozitív (0.14 e) töltéssel rendelkezik. A negatív töltésű pniktogén ezen ionok legnukleofilebb centruma is egyben, amit a nagy (pozitív) Parr függvényértékek jeleznek ($P_k^- = 0.81-0.82$ sorrendben). Ezzel szemben a $[PCS]^-$, a $[PCSe]^-$, az $[AsCS]^-$ és az $[AsCSe]^-$ ionok esetében a pniktogén közel semleges (-0.04 e és 0.08 e között), míg a szénatom az ionok legnegatívabb centruma (-0.73 e és -0.87 e között). Azonban a reaktív $C \equiv E$ egység nukleofilebb centruma továbbra is a pniktogén marad ($P_k^- = 0.54-0.73$ (-)), a C lokális nukleofilicitása a nagyobb negatív töltés ellenére még csökken is az $[PCO]^-$ és $[AsCO]^-$ anionhoz képest. Azonban fontos megjegyezni, hogy a Se-analógok esetén a kalkogén és pniktogén hasonló Parr függvényértékkel rendelkezik. Mindezek mellett látható, hogy az As-analógok pniktogén centruma minden esetben kissé negatívabb töltésű és egyben nukleofilebb, mint a megfelelő foszfor-analógok esetében.

A nehezebb képviselőkhöz hasonlóan, az $[NCO]^-$ anionnál is jelentős negatív parciális töltés figyelhető meg mind a pniktogén (-0.82 e), mind a kalkogén (-0.79 e) atomon, viszont a P-, és As-analógokkal ellentétben a szén atomon nagy pozitív töltés található (+0.60 e) (mivel az előző két centrum is szignifikánsan negatívabb, mint a P-, vagy As-analógokban). A pniktogén centrum nagy negatív parciális töltése ellenére annak nukleofilicitása valamivel kisebb

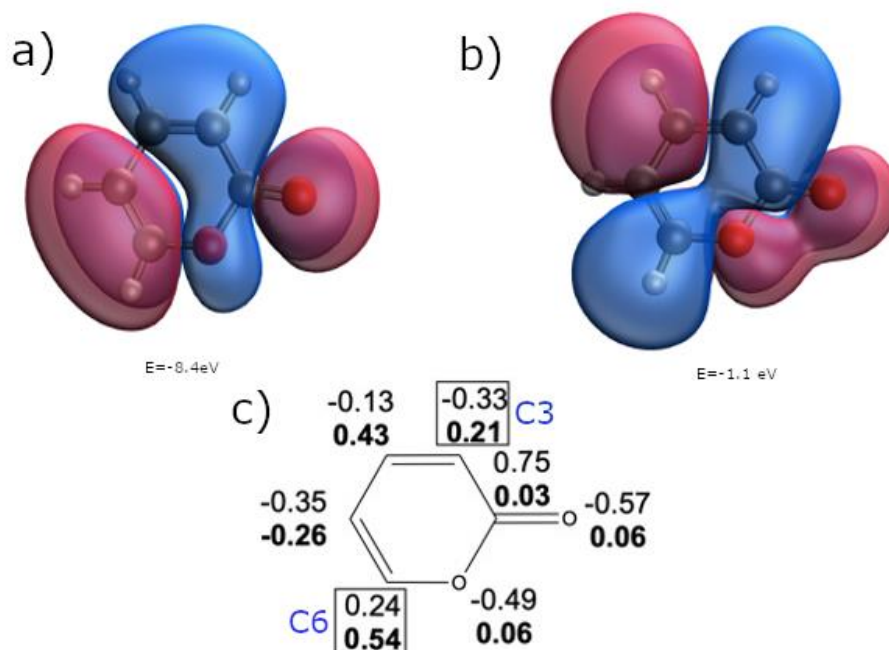
($P_k^- = 0.69$), mint a nehezebb pniktogén-tartalmú analógoké. Továbbá a N-tartalmú analógoknál megfigyelhető, hogy minden atom parciális töltése (abszolút értékben) az $O > S > Se$ sorrendben csökken. Ez a csökkenés a C atom töltése esetében a legnagyobb mértékű: 0.60 e-ről ($[NCO]^-$) közel semlegesre, míg a kalkogén és a pniktogén centrumok töltése kisebb mértékben csökken. Ezek következtében a $[NCS]^-$ és $[NCSe]^-$ anionok N centruma jóval negatívabb a P és As-tartalmú ionok pniktogénjénél (-0.59 e és -0.56 e). Azonban a nagyobb negatív töltés ellenére azok nukleofilicitása szignifikánsan kisebb ($P_k^- = 0.33$ (S), 0.21 (Se)). Tehát összességében a N-analógok töltéseloszlása és nukleofilcitási tulajdonságai nagyban különböznek a P-, és As-tartalmú ionokétól.

A semleges dienofilek között is különbségek figyelhetők meg. A hasonló szerkezetű MeCP és MeCN töltéseloszlása alapjaiban különbözik, mivel a MeCP pniktogén centruma pozitív (0.52e), míg a MeCN-é negatív (-0.33e) parciális töltésű, így a központi C atomok is ellentétes töltéssel rendelkeznek (-0.53e és 0.28e). Azonban az eltérő parciális töltések ellenére mindkét molekula legnukleofilebb centruma a pniktogén: a N ebben az esetben kissé nukleofilebb (0.69), mint a P (0.58).

A MeOCN elektronikus tulajdonságait a $[NCO]^-$ anionhoz érdemes hasonlítani. A parciális töltések alapjaiban nem különböznek, azonban a semleges származék N és O centrumai jóval kisebb parciális töltéssel rendelkeznek, mint az anionéi, míg a C atomok parciális töltései gyakorlatilag nem különböznek. Ezekhez hasonlóan a MeOCN Parr függvényértéke sem szignifikánsan alacsonyabb az $[NCO]^-$ anionhoz képest.

A vizsgált dienofilek szerkezete mellett meghatároztam a modellként használt dién, a **2-piranon** modellvegyület szerkezetét és a korábban említett elektronikus tulajdonságait is (FMO energiák, elektrofil Parr-függvény, NPA töltések). Ezek a 10. ábrán láthatóak. Azonban az átláthatóság kedvéért ezen eredményeimet külön mutatom be.

Mivel a piranon két reakcióban részt vevő szénatomja a C3 és C6, így csak e két centrum tulajdonságait mutatom be részletesen. A gyűrűben lévő oxigén melletti, **C6** szénatom pozitív, míg a karbonil szénatom melletti **C3** negatív parciális töltéssel rendelkezik. Ezen különbség ellenére a Parr-függvények alapján mindkét szénatom elektrofil karakterrel rendelkezik. Azonban, míg a C6 szénatom a molekula legelektrofilebb centruma, addig a C3 szénatom elektrofilicitása nem kiemelkedő (lévén a C4 centrum is elektrofilebb nála). Továbbá látható, hogy a LUMO-ban mind a C3 mind a C6 centrum azonos fázisban vesz részt, lehetővé a vizsgálandó reakciók lejátszódását.



10. ábra A 2-piranon (a) HOMO-ja, (b) LUMO-ja és ezek energiája, (c) töltéseloszlása (normál betűkkel) és az elektrofil Parr-függvény értékek (vastagon szedve), bekeretezve a két reaktív, **C3** és **C6** szénatom látható.

4.2 Reakcióutak:

A reaktánsok egyensúlyi szerkezetének optimalizálása és elektronikus tulajdonságaiknak meghatározása mellett munkám fő részét a cikloaddíciós reakciók reakcióútjainak felderítése, és az ezeket alkotó stacionárius pontok megkeresése és tanulmányozása képezte.

Az [PCO]⁻ anion és a 2-piranon reakcióját már 2014-ben Grützmacher, Benkő és munkatársaik leírták.^[14] Majd szintén 2014-ben Liu és munkatársai, többek között ennek a reakciónak is meghatározták a mechanizmusát és a relatív szabadentalpia profilját DFT módszerek segítségével.^[122] A mechanizmus két részlépésre bontható, az első lépés egy Diels–Alder típusú cikloaddíció, míg a második a CO₂ eliminációjával járó ún. retro-Diels–Alder típusú cikloreverzió (11. ábra).

Mivel a DA reakció szempontjából a piranon és a vizsgált dienofilek egyaránt aszimmetrikusnak tekinthetők, kétféle támadási orientáció valósulhat meg. Az első, melyre a dolgozat további szakaszában **RP(1)** (reaction pathway) orientációként hivatkozom majd, az, amikor az „E” pniktogén centrum a piranon **C6** szénatomjára támad (11. ábra felül). Ezzel

The reaction scheme illustrates the formation of a phenyl anion intermediate. It begins with a 2-pyridone derivative reacting with $[ECX]^-$. This reaction proceeds via two parallel pathways, RP(1) and RP(2), leading to a bicyclic intermediate (INT). The intermediate then undergoes decarboxylation ($-CO_2$) to yield a phenyl anion ($C_6H_5E^-$).

A munkát azzal a feltételezéssel kezdtem el, hogy minden vizsgálandó anion és a semleges referencia-molekulák is ezt a mechanizmust követik. Így elsőként minden esetben az áthidalt gyűrűs köztitermék szerkezetét határoztam meg, majd ezt a szerkezetet módosítottam a vélt átmenti állapotok (TS1 vagy TS2) irányába a megfelelő híd C-C3 vagy C-C6 és E-C6 E-C3 (a TS1 esetében); illetve C2-C3 és C6-O (a TS2 esetében) atomtávolságok növelésével. Majd megkerestem az átmeneti állapotokhoz (TS1 és TS2) tartozó nyeregponthoz tartozó geometriát. Arról, hogy a talált geometria valóban az átmeneti állapothoz tartozik, harmonikus rezgési frekvenciaanalízis segítségével bizonyosodtam meg (nyeregponthoz tartozó 1 db imaginárius frekvencia van).

36

A továbbiakban a foszfor-, és arzén-tartalmú ionokat a korábban már bemutatott, nagyfokú elektronikus hasonlóságaik miatt együtt (4.1. rész), míg a N-tartalmú analógokat, ezektől való különbözőségük miatt külön tárgyalom.

4.2.1 Reakcióprofilok:

A következőkben részletesen ismertetem a vizsgált reakcióutak PCM energiaprofilját. A reakcióutak energiaprofiljai az 3. táblázatban (P-, és As-analógok) és a Táblázat M1-ben (N-tartalmúak, Melléklet) található. Itt egyaránt láthatók a gázfázisú DF-CCSD(T) és a DFT (PCM) energiaprofilok is, illetve a szabadentalpiaprofilok a Mellékletben található (Táblázat M2. és M4.). Alapvetően a szabadentalpiaprofilok alapján vonhatók le a kémiai reakciók végbemenetelével kapcsolat következtetések, azonban a Diels–Alder-reakciók elméleti vizsgálta során az elektronikus energiák használata az elterjedt.^[35,47,124,125] Emellett a szisztematikus összehasonlítás céljából is kedvezőbb az elektronikus energiák használata (mivel az entrópia számítása során több probléma is felmerülhet).

A szintetikus munka szempontjából azonban, a PCM számítások hordozhatnak relevánsabb információkat, így ebben a részben elsődlegesen a PCM eredményeket mutatom be.

Az implicit oldószermodell (PCM) alkalmazásával történt számítások alapvetően azért fontosak, mivel ezen számítások segítségével becsülhető a valós oldatreakciók energiaprofilja. Hiszen a vákuumban végzett szimulációk leginkább az apoláris (pl.: szénhidrogének) oldószerekben lejátszódó folyamatok esetén alkalmazhatók jó közelítéssel. Azonban ilyen típusú oldószerekben a vizsgált dienofilek sói valószínűleg nem oldódnak jól. Továbbá az ionos reakciók esetében, az egyes szerkezetek, átmeneti állapotok stabilizálásában és/vagy destabilizálásában, általában fontos szerepe van a solvatációs hatásoknak is. Itt fontos megjegyezni, hogy egy friss tanulmányban Gilliard és csoportja az $[\text{PCO}]^-$ anion olyan komplexeit állította elő, amelyek szénhidrogénekben oldódnak, azonban ezen vegyületek reaktivitását még nem vizsgálták.^[76]

A PCM számítások során THF ($\epsilon_{\text{dielektromos}}=7.43$) közeget szimuláltam, mivel az éter típusú oldószereket előszeretettel alkalmazzák az $[\text{PCO}]^-$ anionnal való szintetikus munka során, ezek közül is a leggyakrabban alkalmazott Na[OCP] só egyik legjobb oldószere a THF.^[14,93,126,127]

Mivel a THF donor oldószer, ezért feltételezhető, hogy oldatban oldószerszeperált ionpárok keletkeznek, ezért a számítások során kationokat nem vettem figyelembe.

A gázfázisú és az oldatfázisú reakciók közötti alapvető különbség, hogy gázfázisban a rendszer ionos jellegéből fakadó, erősebb elektrosztatikus kölcsönhatások dominálnak, amiket az oldószer árnyékoló hatása oldatfázisban jelentősen tompít. Ez utóbbi megállapítás alapvetően igaz az ionokra, azonban a semleges MeCP reakcióprofiljaira a reagens semleges volta miatt gyakorlatilag nincs hatása az implicit oldószermodellnek.

A számításaim bebizonyították, hogy a PCM számításokkal nyert aktiválási gátak jól becsülhetők a gázfázisú reakciók segítségével is. Mind vákuumban, mind a PCM alkalmazása esetén találtam a reaktáns komplexekhez (RC) tartozó stacionárius pontokat. Ezek a komplexek oldatfázisban a szeperált reaktánsoknál csak minimálisan stabilabbak ($\Delta E_{\text{rel}} \approx -5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Táblázat M4.), és képződésük termodinamikailag nem kedvezményezett ($\Delta G_{\text{rel}} \approx +5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Táblázat M4.). Azonban vákuumban a RC-ek már jelentős ($\Delta E_{\text{rel}} \approx 14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), az átmeneti állapotok relatív energiájával összemérhető stabilitással rendelkeznek, és képződésük termodinamikailag is kedvezményezett ($\Delta G_{\text{f,rel}} \approx -5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Táblázat M4.). Ebből adódóan vákuumban $\Delta E_{1,\text{vákuum}}^{\ddagger} = E(\text{TS1}) - E(\text{RC})$. Ha az így számolt gátakat (3. táblázat) összehasonlítjuk a PCM alkalmazása esetén számított első aktiválási gátakkal ($\Delta E_{1,\text{PCM}}^{\ddagger} = E(\text{TS1})$), akkor a két eltérő módon számított aktiválási gát nagyon hasonlóan adódik (3. táblázat). Ugyanez hasonlóan elmondható a második aktiválási gátakról ($\Delta E_2^{\ddagger}$) is, azonban azok esetében a számítási mód is egységes: $\Delta E_2^{\ddagger} = E(\text{TS2}) - E(\text{INT})$.

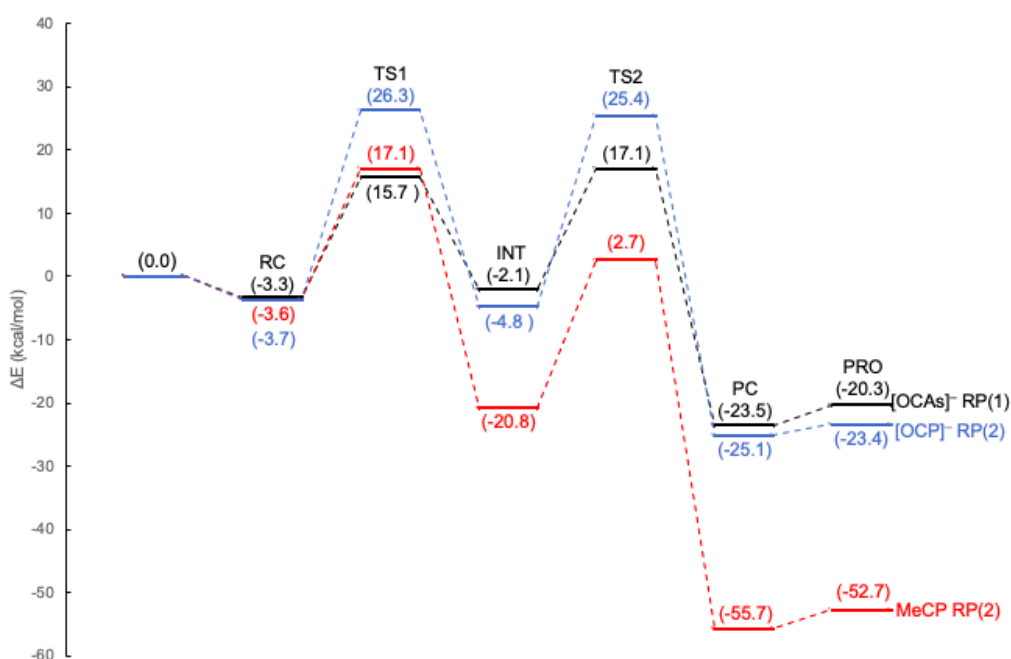
A továbbiakban az egységes tárgyalás céljából bemutatom a P-, és As-tartalmú analógok reakcióinak energiaprofilját, és mivel a N-tartalmúaké ezekhez nagyon hasonló (az alapvető különbség a sebességmeghatározó lépésben rejlik), így azok részletes bemutatását a Mellékletben csatolom (Melléklet 7.1.).

A foszfor-, és arzén-tartalmú analógok reakcióinak relatív energiaprofiljához tartozó energiaértékek a 3. táblázatban találhatók, amely az M06-2X/aug-cc-pVTZ (PCM) és DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken számított eredményeket tartalmazza.

3. táblázat A [PCX][−] és az [AsCX][−] anionok reakcióinak energiaprofiljai mindkét reakcióút esetére (RP(1) és RP(2)) M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ (*dőlittel*) és DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (*félkövérrel*) elméleti szinteken. A TS1 az első, míg TS2 a második átmeneti állapotot jelöli. INT a köztiterméket, PRO a termékeket, míg RC (reaktáns komplex) és PC (termék komplex) jelöli a reagensek és a termékek által képzett komplexek relatív energiáját, sorrendben. $\Delta E_1^\ddagger$ és $\Delta E_2^\ddagger$ az első és második lépés aktiválási gátját jelöli. Az értékek kcal·mol^{−1} egységekben vannak megadva és a szeparált reaktánsokra vannak vonatkoztatva.

Dienofil (útvonal)	RC	TS1	INT	TS2	PC	PRO	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$
[PCO] [−] _RP(1)	-14.9 -3.4	4.1 16.2	-14.0 -1.5	-0.4 14.5	-39.4 -26.9	-31.4 -23.4	19.0 16.2	13.6 16.0
[PCO][−]_RP(2)	-15.8 -3.7	12.7 26.3	-16.7 -4.8	11.4 25.4	-36.8 -25.1		28.5 26.3	28.1 30.2
[PCS] [−] _RP(1)	-15.3 -3.9	10.0 21.2	-18.7 -7.6	-0.9 12.4	-46.5 -38.6	-40.4 -35.5	25.3 21.2	17.8 20.0
[PCS] [−] _RP(2)	-13.9 -4.2	12.0 22.9	-23.4 -12.1	1.9 14.1	-45.2 -36.1		25.9 22.9	25.3 26.1
[PCSe] [−] _RP(1)	-13.5 -4.1	11.4 22.1	-20.6 -10.0	-1.5 11.4	-49.6 -42.6	-43.7 -39.6	24.9 22.1	19.1 21.4
[PCSe] [−] _RP(2)	-13.5 -4.1	10.8 21.0	-25.6 -14.6	-1.3 10.4	-49.6 -42.6		24.2 21.0	24.3 25.1
[AsCO] [−] _RP(1)	-14.3 -3.3	4.1 15.7	-14.3 -2.1	2.4 17.1	-34.1 -23.5	-29.1 -20.3	18.4 15.7	16.6 19.2
[AsCO] [−] _RP(2)	-14.9 -4.1	10.1 23.0	-18.5 -7.1	11.5 25.8	-34.5 -23.1		25.0 23.0	30.0 32.9
[AsCS] [−] _RP(1)	-13.6 -4.3	9.0 19.4	-19.5 -9.3	1.0 13.3	-45.2 -37.1	-39.2 -34.0	22.5 19.4	20.4 22.5
[AsCS] [−] _RP(2)	-14.9 -4.1	9.2 19.7	-25.6 -15.1	-1.0 12.8	-44.0 -36.5		24.0 19.7	26.6 27.9
[AsCSe] [−] _RP(1)	-13.3 -3.1	10.8 19.7	-21.6 -11.9	0.2 12.0	-48.6 -41.7	-42.7 -38.6	24.1 19.7	21.7 23.9
[AsCSe] [−] _RP(2)	-13.3 -4.3	8.0 18.0	-28.0 -17.8	-2.5 8.7	-47.3 -41.0		21.3 18.0	25.4 26.5
MeCP_RP(1)	-5.7 -3.6	15.1 17.9	-21.8 -17.6	2.4 7.2	-55.8 -55.3	-57.0 -52.7	15.1 17.9	24.2 24.7
MeCP_RP(2)	-5.7 -3.6	15.1 17.1	-24.5 -20.8	-0.9 2.7	-55.8 -55.7		15.1 17.1	23.7 23.5

A PCM reakcióprofilokat három kiválasztott példán mutatom be (12. ábra), amelyek a következők: a legmagasabb TS1 relatív energiával rendelkező, $[\text{PCO}]^-$ _RP(2) reakció, a legalacsonyabb TS1 relatív energiával rendelkező, $[\text{AsCO}]^-$ _RP(1) és a semleges modellvegyület (MeCP) RP(2) reakcióútja, (ez utóbbi esetben a két út nagyon hasonló energetikájú).

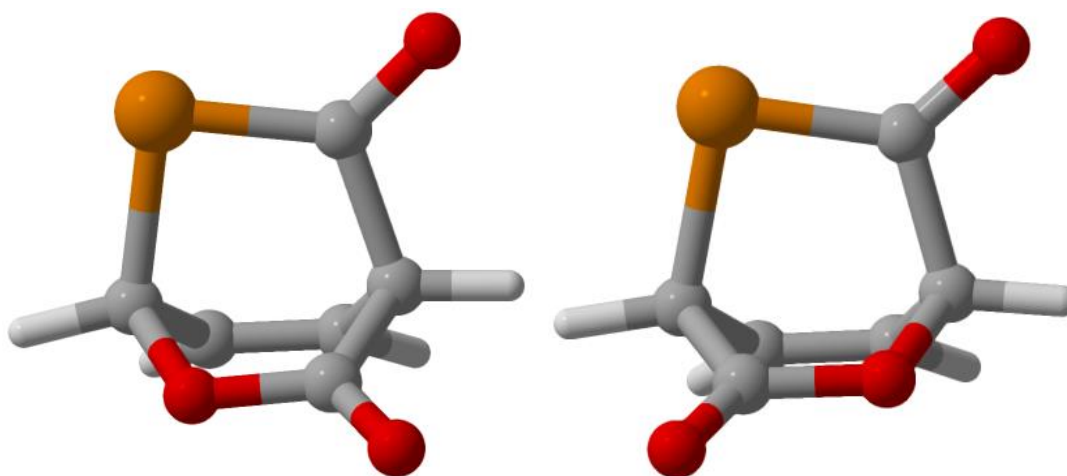


12. ábra Kiválasztott példa relatív energiaprofilok a PCM számításokra.

A reakciók első gátja egy, körülbelül $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ széles sávban található, $26.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($[\text{PCO}]^-$ _RP(2)) és $15.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($[\text{AsCO}]^-$ _RP(1)) között. Az anionok legalacsonyabb gátjánál valamivel magasabb gáttal rendelkezik a MeCP két reakcióútja, melyek magassága egyaránt $17\text{--}18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ közötti érték. Munkám célja szempontjából a vizsgált legfontosabb stacionárius pont a reakciók első átmeneti állapota (TS1), mivel ebben a lépésben nyilvánulnak meg az egyes dienofilek tulajdonságaiban bemutatott különbségek és hasonlóságok. Az első aktiválási gátak esetében észlelhető trendekről a későbbiekben, egy külön részben bővebben lesz szó (4.3. fejezet). Fontos azonban itt megjegyezni, hogy a vizsgált reakciók esetében az első lépés felelős a reakció regioszelektivitásáért is (RP(1) és RP(2) reakciók első gátjának különbsége). A $[\text{PCO}]^-$ és az $[\text{AsCO}]^-$ anionok esetében jelentős különbség figyelhető meg, az RP(2) reakciók gátja rendre 10.1 és $7.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ -al magasabb, mint az RP(1) útvonal esetén. Míg a $[\text{PCS}]^-$, a $[\text{PCSe}]^-$ és az $[\text{AsCS}]^-$ anionok esetében a két úthoz tartozó gát gyakorlatilag egyenlő, így regioszelektivitás nem várható. Illetve, az $[\text{AsCSe}]^-$

anion esetében minimálisan, $1.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ -al az RP(2) út a kedvezményezettebb, azonban ez nem tekinthető szignifikánsnak.

Az első lépésben, azaz a Diels–Alder-reakcióban, áthidalt gyűrűs köztitermékek képződnek (13. ábra), melyek relatív stabilitása meglehetősen változatos ($\Delta E_{\text{rel}} = (-1.5) - (-20.8) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Az energiák alapján általánosan elmondható, hogy a köztitermékek képződése minden esetben exoterm folyamat (a szeparált kiindulási anyagokhoz viszonyítva). Emellett megfigyelhető, hogy az RP(2) reakcióúton képződő köztitermékek stabilitása nagyobb az RP(1)-en keresztül képződőkkel szemben. Másrészt az azonos kalkogén atomot tartalmazó As-analógok kis mértékben stabilabbak, mint a megfelelő P-analógok. Azonban ennél erőteljesebb trend figyelhető meg a stabilitás növekedésében az $\text{X}=\text{O} < \text{S} < \text{Se}$ sorrendben. Mindezeket alapján elmondható, hogy a legstabilabb ($\Delta E_{\text{rel}} = -17.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ionos köztitermék a $[\text{AsCSe}]^-$ _RP(2) reakciója során képződik. A MeCP esetében képződő két semleges köztitermék közel azonos vagy kissé nagyobb stabilitással rendelkezik, mint a legstabilabb ionos köztitermék.



13. ábra Az $[\text{PCO}]^-$ anion két lehetséges köztitermékének szerkezete (balra: RP(1), jobbra: RP(2)). A szürke atomok a szeneket, a fehér atomok a hidrogéneket, a piros atomok az oxigéneket és a narancssárga atom a foszfort jelöli.

Az első lépésben képződő köztitermékekből a CO_2 eliminációjával különböző 2-pniktafenolát származékok, illetve MeCP esetén 2-metilfoszfinin keletkeznek. A lépéshez tartozó átmeneti állapot, TS2, relatív energiája általában alacsonyabb, mint a TS1-é, kivéve az $[\text{AsCO}]^-$ anion reakcióit. Ez a $[\text{PCO}]^-$ _RP(2) esetében $25.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, az $[\text{AsCO}]^-$ _RP(1) esetében $17.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ és a MeCP_RP(2) esetében $2.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ értékeket jelent (a szeparált reaktánsokhoz viszonyítva). Tehát ezen szerkezetek relatív energiája is egy viszonylag széles

skálán változik, a közttermékekhez hasonlóan. Továbbá fontos még megemlíteni, hogy a második lépés aktiválási gátja, $\Delta E^\ddagger_2 = E(\text{TS2}) - E(\text{INT})$, a legtöbb esetben valamelyest nagyobb, mint az első lépésé, tehát a sebességmeghatározó lépésnek oldatfázisban a CO₂ eliminációja tekinthető (Ábra M4.).^[128,129] Ez alól kivételt képeznek az [PCX]⁻RP(1) reakciók, melyekre $\Delta E^\ddagger_1 > \Delta E^\ddagger_2$, azonban, ebben a három esetben a két abszolút gátak különbsége minden esetben kisebb, mint 1 kcal·mol⁻¹ (Táblázat M5.), tehát nem határozható meg egyértelműen, hogy melyik lépés is a meghatározó.

A termékek (2-pniktafenolátok, 2-metilfoszfinin és CO₂), a reaktánsokhoz hasonlóan, képesek van der Waals komplexeket képezni. Ezen komplexek (elektronikus energiában) csak kissé stabilabbak, mint a szeparált termékek. Azonban a szabadentalpiaprofilok (Táblázat M4.) alapján kijelenthető, hogy a szeparált termékek képződése termodinamikailag kedvezményezettebb, így valószínűleg (enyhén) poláris oldatfázisban ezen komplexek kialakulása sem várható.

Kísérleti megfontolások:

A fentebb bemutatott reakcióprofilok és a [PCO]⁻ anionról az irodalomban elérhető kísérleti eredmények (a kísérletek körülményei) alapján becsülhető a nehezebb származékok reakcióinak megvalósíthatósága. A [PCO]⁻ anion reakciójának sebességmeghatározó gátja valamivel magasabb, mint 15 kcal·mol⁻¹, ami jó egyezést mutat a kísérleti tapasztalatokkal, miszerint a 2-piranonnal való reakciója szobahőmérsékleten vagy enyhe melegítés hatására lejátszódik DME-ben.^[14,127,130,131] Ezzel ellentétben a *terc*-butil-foszfaalkin (^tBu-C≡P) analóg reakciója 120 °C hőmérsékleten (benzolban) megy végbe.^[62,123] [Ez utóbbi reakció nehezebb megvalósíthatósága összhangban van a ^tBu-CP reakciójára M06-2X/aug-cc-pVTZ(PCM=THF) elméleti szinten számított 18.7 kcal·mol⁻¹ (RP1) és 17.4 kcal·mol⁻¹ (RP2) gátakkal.][²⁰]

Mivel az [AsCO]⁻ anion kedvezőbb reakcióútja hasonló (valamivel alacsonyabb) aktiválási gáttal rendelkezik, mint a [PCO]⁻ anion, így az előbbi reakciója várhatóan az utóbbi reakciójához hasonló (esetleg enyhébb) körülmények között valósítható meg. Míg a többi anion reakciója, a láthatóan magasabb aktiválási gátak miatt (22-30 kcal·mol⁻¹) várhatóan erélyesebb körülmények között lehetnek kivitelezhetőek. Azonban általánosságban elmondható, hogy minden reakció sebességmeghatározó lépésének gátja alacsonyabb, mint 30 kcal·mol⁻¹, ebből adódóan valamennyi vizsgált P-, és As-tartalmú pniktofenolát származék megvalósíthatónak

tűnik, ezt a feltételezést erősíti a reakciók nagy exotermicitása (exergonicitása), ami a reakciók termodinamikai hajtóerjeként szolgál.

Korábban már említettem, hogy az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionok reakciói nagyfokú regioszelektivitással rendelkeznek, azonban a regioszelektivitás az általam vizsgált esetekben csak elméleti jelentőségű (mivel végeredményében mindkét reakcióúton ugyanaz a végtermék keletkezik). Azonban a modellreakciókban észlelt regioszelektivitás összhangban van korábbi kísérleti adatokkal. Grützmacher és Hansmann egyaránt vizsgálta az $[\text{PCO}]^-$ anion reakcióját olyan szubsztituált piranonokkal (pl.: 4,6-dimetil-2*H*-pirán-2-on, 4,6-difenil-2*H*-pirán-2-on), amelyek reakciója során kétféle termék képződése volt várható.^[86,127] Azt tapasztalták, hogy a reakciókban kizárólag az a termék képződik, amelyben az $[\text{PCO}]^-$ P atomja a piranon C6 (legelektrofilebb) centrumát támadja. Ez a megfigyelés jó összhangban van a számításaim eredményeivel.

4.3 A DA cikloaddíciós lépés (TS1) vizsgálata:

Az egyes anionok reakcióinak aktiválási gátjai között különbségek figyelhetők meg, melyek az anionok elektronikus tulajdonságain bemutatott eltérésekből adódnak. Mivel az anionok tulajdonságai alapvetően az első, azaz a cikloaddíciós lépésre vannak hatással, a következő részben a reakciók DA részlépését (reagensek $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ INT) fogom részletesebben megvizsgálni, különös tekintettel a gátak viszonyára, és a különbségeket/hasonlóságokat okozó elektronikus tulajdonságokra.

Ebben a részben a 3. táblázatban található magasabb szintű, a DF-CCSD(T) számítások eredményeit fogom használni. Emellett a foszfor-, és arzén-tartalmú ionokat a nitrogén analógoktól szintén elkülönülten fogom tárgyalni. Itt is fontos megjegyezni, hogy az anionos dienofilek Diels–Alder reakciói tekintetében korábban nem végeztek számításos kémiai vizsgálatokat.

4.3.1 $[\text{PCX}]^-$ és $[\text{AsCX}]^-$:

A következő részekben megvizsgálom az anionok elektronikus tulajdonságainak hatását a reakciók aktiválási gátjára. Azonban fontos külön megvizsgálni általánosan az anionok

reakciókat és a semleges modellvegyület, a MeCP Diels–Alder-reakcióinak molekuláris jellemzőit.

Korábban már említettem, hogy a DA reakciók területén a leggyakrabban előforduló dienofilek semlegesek. Ezek egyaránt lehetnek az etilénhez viszonyítva elektronban szegények (elektronszívó csoportot tartalmazók, pl.: akrilsav-származékok) és elektronban gazdagok (elektronküldő csoportot tartalmazók, pl.: vinil-éterek). Ezek mellett előfordulhatnak még kationos dienofilek (pl.: iminium kationonok), amelyek a dienofilek elektronban szegény csoportjába sorolhatók.

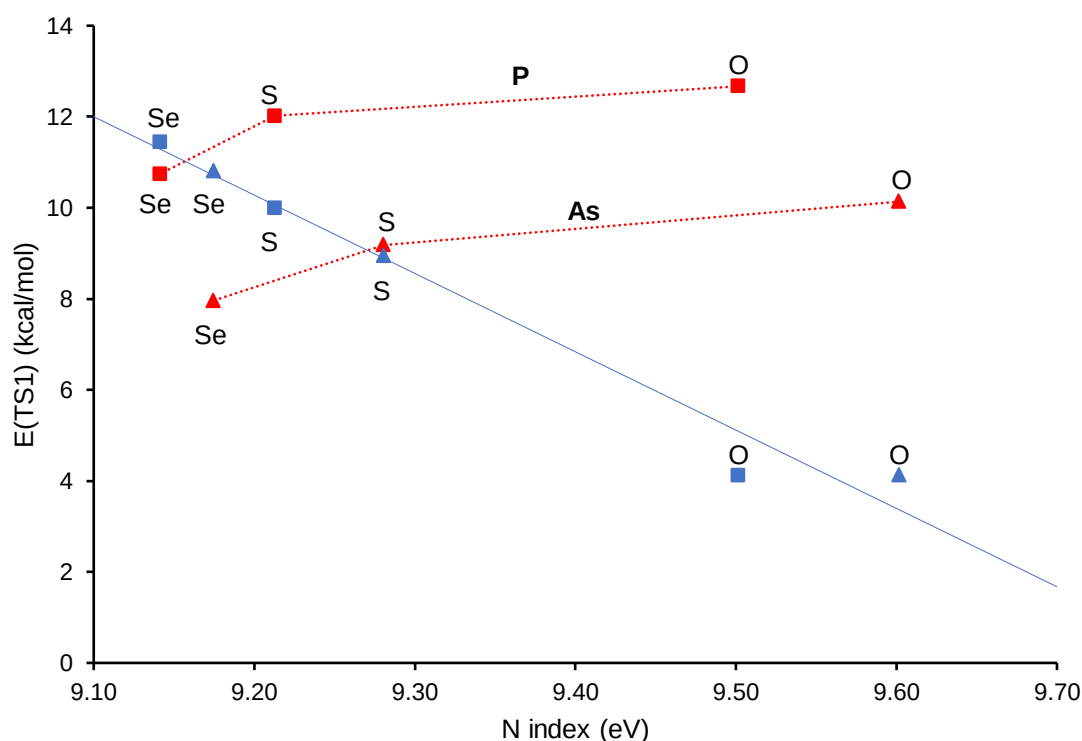
Azonban egy (1,3-)dién a konjugált π -rendszerből adódóan alapvetően elektronban gazdag, amit egy elektronszívó csoport lokálisan kisebb-nagyobb mértékben módosít. Ebből adódóan anionos dienofilek DA reakciói nem várhatók, mivel az anionos dienofilek karakterüknél fogva elektronban gazdagok, és így a két elektronban gazdag rendszer között elektrosztatikus taszítás áll fent, ami megnöveli az ilyen reakciók aktiválási gátját. Ennek az elvnek alapvetően ellentmondanak az $[\text{PCO}]^-$ anion 2-piranonnal, ftálazinnal, tri-, és tetrazinokkal viszonylag enyhe körülmények között (pl.: szobahőmérsékleten) megvalósított DA reakciói.^[14,86,88] Azonban fontos megjegyezni, hogy az említett diének speciálisak, mivel elektronhiányos reaktív centrumaik vannak, így ezek alapján várhatóan a vizsgált reakciókban fontos szerepe van a nukleofil-elektrofil és elektrosztatikus kölcsönhatásoknak, amit a következőkben be is mutatok.

Azonban, az elv miszerint az anionos dienofilek reakcióinak magasabb gáttal kell rendelkezniük, mint a semleges dienofilek reakcióinak, a vizsgált rendszerek esetén is észlelhető.^[45,51] A 3. táblázatban látható, hogy az első abszolút gátak, $\Delta E_1^\ddagger$, vizsgálatával látható, hogy a MeCP reakciói az egyik legalacsonyabb abszolút első gáttal rendelkeznek.

4.3.1.1 Globális nukleofilicitás:

A DA reaktivitások és azok trendjei klasszikusan az FMO elmélet alapján értelmezhetők, így elsőként érdemes a lehetséges pályakölcsönhatásokat megvizsgálni. A piranon HOMO-ja meglehetősen mély ($\epsilon_H = -8.4$ eV) energiával rendelkezik, míg az anionok LUMO-i, karakterükből adódóan destabilizáltak ($\epsilon_L > 0$ eV). Ezek alapján a meghatározó (jelentősebb) pályakölcsönhatás a dienofil HOMO-ja és a dién LUMO-ja között léphet fel, azaz a reakciók IED DA reakcióknak tekinthetők (az anionokra NED gap > 10 eV, IED gap $= 0.31-0.77$ eV).

Ezzel szemben a MeCP esetében, a dienofil és a piranon megfelelő FMO-i hasonló energiaszinteken helyezkednek el. Tehát az IED [gap: 7.6 eV] és NED [gap: 8.4 eV] DA reakcióhoz tartozó pályaeenergia-különbségek és ezáltal a pályakölcsönhatásból eredő stabilizációk nagyon hasonlóak. Így ezek a reakciók az anionoktól eltérően inkább neutrális (gyengén IED jellegű) DA reakciónak tekinthető.



14. ábra Az N index és az E(TS1) közötti trend vizsgálata az anionok esetében. A fekete egyenes az RP(1) reakciókhoz tartozó pontokra illesztett egyenest reprezentálja.

A 14. ábrán látható a két lehetséges reakcióúthoz tartozó E(TS1)-ek és az N indexek (globális nukleofilicitás) közötti trendek. Az RP(1) reakciók esetén az N index egyértelmű és jó korrelációt ($R^2=0.97$) mutat a reakciógátakkal. Az N index növekedésével, ami összhangban van az anion HOMO-jának destabilizálódásával, az aktiválási gát csökken. Így a $\text{HOMO}_{\text{dienofil}}-\text{LUMO}_{\text{dién}}$ energiakülönbség csökken, ezáltal a pályakölcsönhatás erősödik. Ezzel szemben az RP(2) reakciók esetében a gátak lényegében 8-12 kcal·mol⁻¹ között helyezkednek el. Itt azonban jól elkülönülten látható az anionok korábban említett két csoportja, mivel az [ECO]⁻ anionok és a nehezebb S-, és Se-származékok között van egy nagyobb ugrás az N indexben, ami kihat a két reakcióút gátjainak viszonyára (a regioszelektivitásra) is.

Az RP(2) trend részletesebb vizsgálatával két, közel párhuzamos, enyhén emelkedő tendencia különíthető el. Ezek közül a felső a P- (14. ábra piros négyzetek), míg az alsó az As-analógokhoz (14. ábra piros háromszögek) rendelhető hozzá. A két egyenes elválása magyarázható az As-analógok kissé nagyobb N indexével (magasabb HOMO-jával), ami minden esetben valamivel jobb (relatív) pályakölcsönhatást eredményez a piranon LUMO-jával, mint a P-analógok esetében. Emellett fontos megjegyezni, hogy ez a két, szeparálható trend a csökkenő RP(1) trenddel ellentétes (azaz enyhén növekvő), és a globális nukleofilicitás segítségével nem magyarázható. (Mivel ez az elkülönülés minimális az RP(1) úton, a két trend lényegében egybeolvad.) Illetve fontos megemlíteni, hogy a globális nukleofilicitás alapján a reakciók korábban említett regioszelektivitása (illetve annak hiánya) sem magyarázható.

Összességében a globális nukleofilicitás alkalmas az RP(1) reakcióút reaktivitásának leírására és magyarázza az $O \leftrightarrow S/Se$ analógok közötti eltéréseket, azonban az RP(2) reakciók gátjainak hasonlóságára, illetve azok (N függvényében) emelkedő trendjére nem ad választ.

4.3.1.2 További deszkriptorok: Parr-függvények, globális és lokális töltésátvitel és aszinkronicitás:

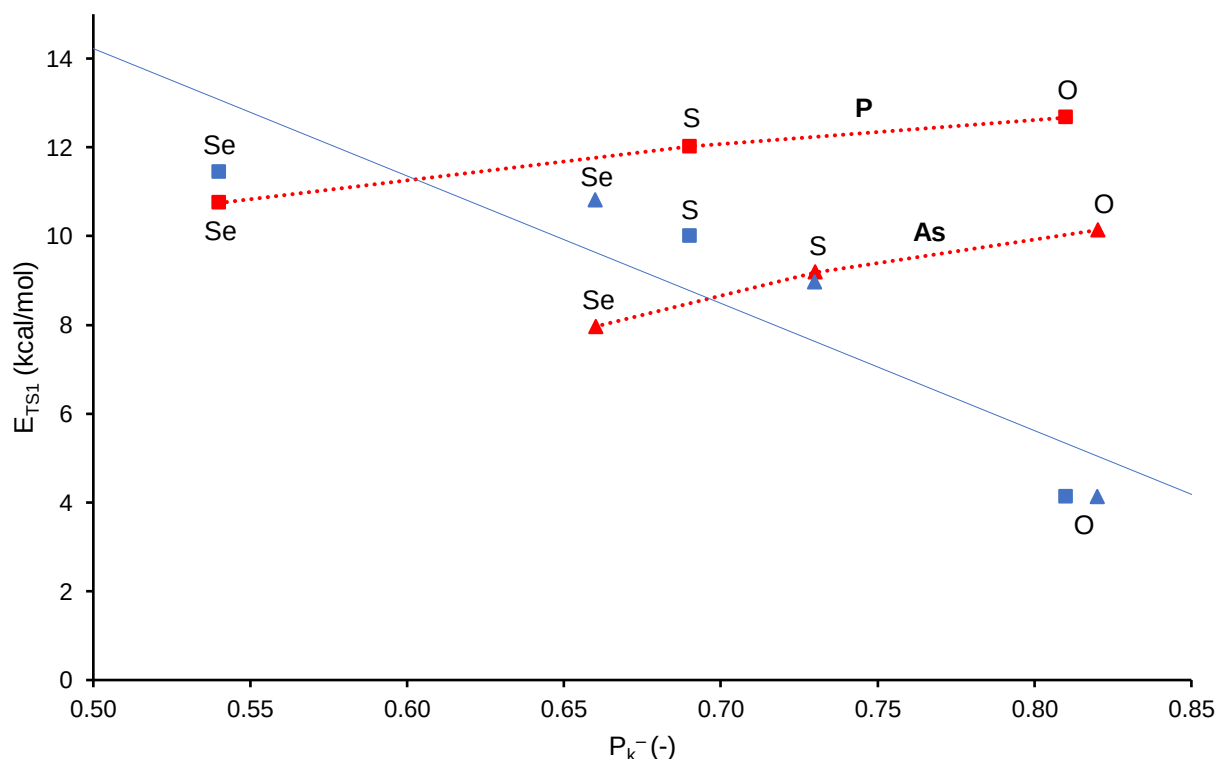
Mivel a globális nukleofilicitás segítségével a reakciók regioszelektivitása és az RP(2) reakciók trendje nem magyarázható, ezért megvizsgáltam a reaktánsok NPA töltéseit, az anionok lokális nukleofilicitását és a piranon lokális elektrofilicitását is (a megfelelő értékek a 4.1. részben találhatók). Emellett nemcsak a reaktánsokat leíró indexeket, hanem az átmeneti állapot elektronikus és szerkezeti jellemzőit is vizsgáltam: a megvalósuló globális és lokális töltésátvitelt, annak irányát és a TS aszinkronicitását. Az összes deszkriptor származtatását bemutattam korábban a 25-27. oldalon (3.1.1. rész, Deszkriptorok származtatása). Az átmeneti állapotok számított jellemzői az 4. táblázatban találhatók.

Parr-függvények, NPA-töltések:

A lokális filicitásokat a nukleofil és az elektrofil Parr-függvények segítségével számszerűsítettem. A Parr-függvény számszerű értékét az egy adott rendszerből egy elektron elvételével (nukleofil Parr-fg.) vagy egy elektron hozzáadásával (elektrofil Parr-fg.) képzett gyök atomjaira lokalizált (Mulliken-féle) spin-sűrűsége adja. Ebből kifolyólag az értéke az adott molekulát alkotó atomok megfelelő FMO-hoz való hozzájárulásával áll összefüggésben:

ez a pálya a nukleofil Parr-fg. esetén a HOMO, míg az elektrofil Parr-fg. esetén a LUMO. Tehát a Parr-függvények segítségével egyszerű módon azonosíthatók és számszerűen jellemezhetők egy molekula nukleofil és elektrofil centrumai. Az egyes centrumokat jellemző Parr-függvényértékek pedig alkalmasak a reakciók során a megfelelő reaktív centrumok közötti nukleofil-elektrofil kölcsönhatás relatív erősségének meghatározására, és ezáltal segítséget nyújthat a kedvezőbb lokális kölcsönhatások és ebből adódóan a kedvezőbb elrendeződések azonosításában.^[44] Az NPA töltések a rendszerek elektroneloszlását reprezentálják. Itt megjegyzem, hogy számos más töltésszámítási módszer ismert, ezek közül főcsoportbeli elemekre leggyakrabban az NPA (Natural Population Analysis) töltéseket alkalmazzák.^[84] A parciális töltések segítségével, a Parr függvényekkel analóg módon, vizsgálhatók a lokális kölcsönhatások az elektrosztatikus effektusok tekintetében.

A dienofilek Parr-függvényértékei és NPA töltései a 2. táblázatban, míg a piranonéi a 10. ábrán láthatók és az ezekhez tartozó diszkussziók a 4.1. részben találhatók (a 31. oldaltól).



15. ábra A P_k^- értékek és az $E(TS1)$ -ja közötti összefüggés vizsgálata. A négyzetek a P-, míg a háromszögek az As-tartalmú ionokat jelölik, a piros és kék szín pedig az RP(1) és RP(2) utakat reprezentálja, sorrendben. RP(1): $R^2=0.82$.

A 15. ábrán látható, hogy a P_k^- (lokális nukleofilicitás) értékek hasonló trendet adnak az első aktiválási gátaakkal, mint az N indexek (14. ábra). Tehát a lokális nukleofilicitás használata a globális (N index) helyett érdemben nem változtatja meg a trendeket, azaz összességében mind a globális, mind a lokális nukleofilicitás hasonlóan írja le azokat. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy az anionok globális nukleofilicitása (az itt nem reagáló kalkogén mellett) a pniktogén centrumokra lokalizálódik, ezt mutatják a Parr-függvények is: a reaktív centrumok közül a pniktogén minden esetben jóval nukleofilebb, mint a szén, annak ellenére, hogy a S-, és Se-analógok esetében az NPA töltések nem ezt tükrözik, mivel ez utóbbiak esetében a szén a negatív töltésű centrum. (Fontos megjegyezni, hogy ez utóbbi negatív töltések viszonylag jelentős, -0.8 e körüli értékek.)

Az eltérő trendek magyarázatához elsőként a dién és a dienofil között kialakuló lokális kölcsönhatásokat és azok gátaakra gyakorolt hatását szükséges megvizsgálni. Mint korábban (3.1. rész) már bemutattam, a piranon két – reakcióban részt vevő – szén atomja (C6 és C3) eltérő NPA parciális töltésekkel rendelkezik: a C3 negatív, míg a C6 atom pozitív töltésű. Az eltérő parciális töltések ellenére, mindkét centrum elektrofil karakterrel rendelkezik, azonban a kettő közül a C6 centrum szignifikánsan elektrofilebb, míg a C3 elektrofilicitása a molekulán belül nem jelentős. Tehát ezekből adódóan a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás kedvezményezettebb az RP(1) reakcióúton, mivel ekkor a dienofilek nukleofilebb reaktív centruma a piranon elektrofilebb centrumát támadja, illetve ezen az útvonalon az elektrosztatika szempontjából a negatív töltésű centrumok támadás kedvezőbb.

4. táblázat Az aszinkronicitási (A_{sy} , -), illetve a globális (CT, e) és lokális (Δq , e) töltésátviteli értékek.

Dienofil_(útonal)	A_{sy}	CT	Δq		
			E	C	X
[PCO] ⁻ _RP(1)	0.78	0.82	0.57	0.14	0.11
[PCO] ⁻ _RP(2)	0.66	0.59	0.49	0.04	0.06
[PCS] ⁻ _RP(1)	0.81	0.64	0.37	0.08	0.19
[PCS] ⁻ _RP(2)	0.43	0.35	0.32	-0.01	0.04
[PCSe] ⁻ _RP(1)	0.80	0.55	0.31	0.06	0.18
[PCSe] ⁻ _RP(2)	0.19	0.28	0.29	-0.02	0.01
[AsCO] ⁻ _RP(1)	0.78	0.79	0.56	0.13	0.10
[AsCO] ⁻ _RP(2)	0.51	0.54	0.49	0.01	0.04
[AsCS] ⁻ _RP(1)	0.78	0.59	0.38	0.07	0.14
[AsCS] ⁻ _RP(2)	0.33	0.34	0.35	-0.02	0.01
[AsCSe] ⁻ _RP(1)	0.75	0.51	0.32	0.05	0.14
[AsCSe] ⁻ _RP(2)	0.19	0.30	0.32	-0.02	0.00
Me-CP_RP(1)	0.00	0.07	0.06	0.02	-
Me-CP_RP(2)	-0.04	0.06	0.10	-0.03	-

Töltésátvitel (CT):

Az említett nukleofil-elektrofil kölcsönhatások relatív erőssége (fontossága) jól számszerűsíthető az átmeneti állapotokban megvalósuló töltésátadási értékek (Charge Transfer, CT) segítségével, míg a lokális töltésátviteli értékek (Δq) segítségével a reaktánsok közötti kölcsönhatások lokalizáltsága vizsgálható. A CT számítása során lényegében a lokális CT értékeket vizsgáltam az anion atomjaira, mivel:

$$CT_{\text{globális}} = \sum \Delta q.$$

Továbbá általánosan elmondható, hogy az anionok esetén a CT iránya minden esetben: dienofil→dién (pozitív értékek), ami összhangban van az IED DA reakciókra jellemző, $HOMO_{\text{dién}} - LUMO_{\text{dienofil}}$ pályakölcsönhatással.

Fontos elvégezni a reakciók 2.1. részben bemutatott CT értékek alapján történő csoportosítását, ami anionos rendszerek esetén még nem volt vizsgálat tárgya. Ez alapján az [PCO]⁻ és [AsCO]⁻ anionok mindkét reakcióútja és a S-, és Se analógok RP(1) reakciói **ionos** jellegűnek, míg az S-, és Se analógok RP(2) reakciói **polárisnak**, valamint a MeCP reakciói pedig **nem-polárisnak** tekinthetők.

Mint említettem az RP(1) reakciók esetében erősebb a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás, az RP(2) reakciókhoz képest. Ezzel összhangban vannak az RP(1) reakciók rendre magasabb globális CT értékei, melyek az O-analógok esetén szignifikánsan magas, 0.8 e körüli értékek. Továbbá megfigyelhető, hogy a CT, a gátaéhoz hasonlóan, a lokális nukleofilicitás csökkenésével, az O→S→Se sorrendben csökken, ami összhangban van az anionok pniktogén centrumának csökkenő Parr-függvényével. Emellett a CT értékek az RP(2) reakciók esetén is összhangban vannak a fentebb megállapított O↔S/Se különbségekkel: az O-analógok magasabb, 0.60 e körüli, míg a S és Se-analógok 0.30 e körüli CT értékekkel rendelkeznek. Ez utóbbi különbség azt is szemlélteti, hogy az RP(2) reakciók során az O-analógok esetén valamivel fontosabb szerepe van a nukleofil-elektrofil kölcsönhatásnak, mint az S-, Se-analógok esetén.

Ha megvizsgáljuk a CT-különbségeket a reakcióutak között a TS1 esetén (CT_{RP(1)}-CT_{RP(2)}), akkor minden esetben többnyire hasonló, 0.20-0.30 e közötti értékeket kapunk, amik igazolják a korábbi nukleofil-elektrofil kölcsönhatással kapcsolatos feltételezésemet (47. oldaltól). Azaz, hogy a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás fontosabb az RP(1) úton, és, hogy ennek relatív erőssége a legtöbb esetben hasonló mértékben csökken az RP(2)-ben, az RP(1)-hez képest.

A CT értékek mellett fontos indikátor még, a nukleofil-elektrofil kölcsönhatások lokalizáltságának vizsgálata szempontjából, a dienofil egyes atomjainak hozzájárulása az átadott töltésmennyiséghez (Δq). Itt két fő lehetőség fordulhat elő: vagy a dienofil összes atomja (vagy legalábbis a reagáló C≡E egység) közel hasonló hozzájárulást ad, vagy a nukleofilicitáshoz hasonlóan a lokális töltésátvitel is kizárólag a pniktogénon lokalizálódik.

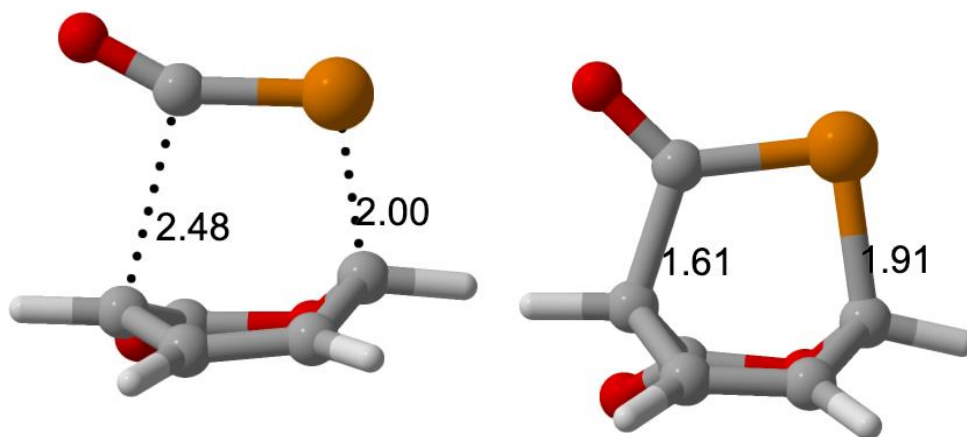
A 4. táblázat alapján látható, hogy ez utóbbi eset valósul meg, azaz a pniktogén hozzájárulása az átadott töltéshez szignifikánsan nagyobb, mint a széné vagy a kalkogéné. Illetve, a szén és a kalkogén töltésváltozásában is különbség figyelhető meg a két reakcióút között: az RP(1) reakciókban a szén és a kalkogén is jelentősebb hozzájárulással rendelkezik, míg a az RP(2) reakciókban az átadott töltést gyakorlatilag teljes egészében a pniktogén szolgáltatja.

Emellett, a nagyobb Parr-függvénnyel összhangban, az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionok esetében a pniktogén által átadott töltés jóval nagyobb, mint a többi esetben, és az S-, és Se-analógok esetében ezek az értékek is hasonlóak.

Aszinkronicitás:

Az előzőek (globális és lokális nukleofilicitás, globális és lokális CT, NPA töltések) mellett fontos indikátor még a reakció átmeneti állapotának aszinkron jellege. A TS1 aszinkronicitásával kapcsolatos számításaim eredményei az 4. táblázatban láthatók.

Az átmeneti állapot aszinkron jellegét elsőként a 16. ábrán szemléltetem az $[\text{PCO}]^-$ RP(1) reakció TS1 és INT geometriájának példáján. Ezen az ábrán látható, hogy az átmeneti állapotban a C-P atomtávolság 2.00 Å, ami a köztitermékben minimálisan, 1.91 Å-re csökken ($\Delta d_{\text{C-P}} = 0.09$ Å). Ezzel szemben a C-C kötés jóval nagyobb mértékben változik meg, 2.48 Å-ról 1.61 Å-re csökken ($\Delta d_{\text{C-C}} = 0.87$ Å). Habár az eltérő atomméretek miatt a távolságok direkt módon nem hasonlíthatók össze, látható a példában, hogy míg a C-P atomtávolság már az átmeneti állapotban is közel áll a köztitermék egyensúlyi C-P kötéhosszához, addig a C-C atomtávolságban jóval nagyobb változás történik.



16. ábra Az $[\text{PCO}]^-$ RP(1) reakcióútjához tartozó TS1 (balra) és INT (jobbra) geometriája a C-C és C-P atomtávolságok feltüntetésével (Å). Az ábra a CYLview20 szoftver segítségével készült.

Ha nincsenek heteroatomok, a DA reakciók aszinkronicitásának vizsgálatára elegendőek a reagáló szénatomok távolságai és az átmeneti állapot aszinkronicitása jellemezhető a két atomtávolság különbségével.^[132] Azonban a hetero-DA reakciókban, mint

amilyenek az általam vizsgált reakciók is, nemcsak szén-szén, hanem szén-heteroatom kötés is létesül, továbbá az általam vizsgált esetekben a heteroatomok is eltérőek (P, As). Így az összehasonlíthatóság érdekében az átmeneti állapot jellemzésére aszinkronicitási indexeket (A_{sy}) számítottam (3.1.1.2. rész). A kötésvegyérték (BV, bond valence) módszer alapján számított A_{sy} értékek az 5. táblázatban, míg a WBI-k alapján számított értékek a Mellékletben találhatók. Látható, hogy a kétféle módszerrel számított aszinkronicitási indexek az értékek tekintetében eltérnek, ám a trend közöttük azonos, és az azonos módszerrel számolt értékek $RP(2)/RP(1)$ hányadosa is hasonló. Tehát alapvetően mindkét módszer hasonló eredményt ad a két reakcióút átmeneti állapotát jellemző aszinkronicitásra. Azonban a(z általam definiált) BV (kötésvegyérték) alapú módszer használata egyszerűbb, mivel csupán geometriai paraméterek szükségesek a kiszámításához, míg a WBI-ek használatához további NBO számítások is szükségesek. Illetve a Wiberg kötésindexek a kovalens kölcsönhatásokra adnak jó eredményt.

Értelmezések:

A korábbiak alapján (47. oldaltól) megadható az $RP(2)$ út eltérő $E(TS1)$ -N trendjének magyarázata, amit a CT értékek és az átmeneti állapotok aszinkronicitásai megerősítenek.

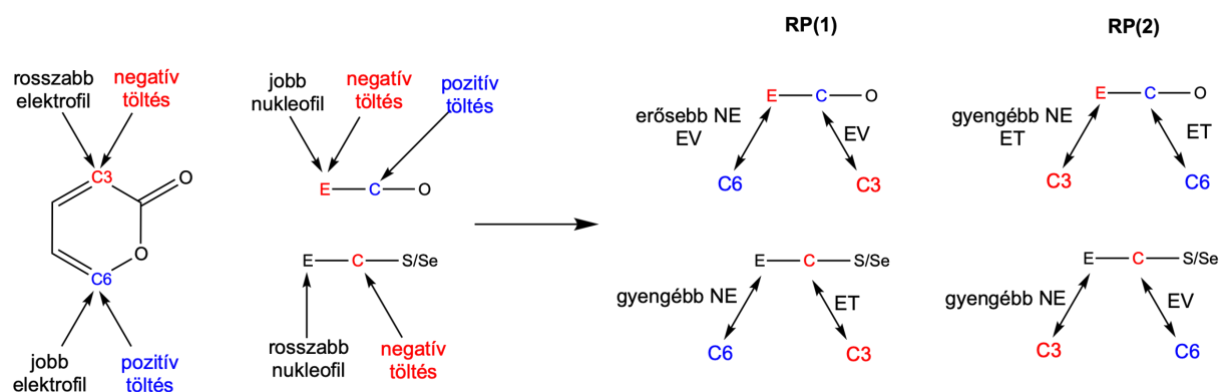
Először tekintsük az $RP(1)$ útvonal reakcióit: a fentiek alapján általánosan elmondható, hogy a Parr-függvények szerint minden esetben az $RP(1)$ útvonal a preferált. Mivel az $RP(1)$ reakciók $E(TS1)$ - nukleofilicitás trendje alapvetően egységesnek tekinthető (14. és 15. ábra), a nukleofilicitás hatása az irányadó. Ugyancsak a nukleofilicitás fontosságát tükrözik az említett magas CT értékek és a meglehetősen aszinkron TS-ek, amik hasonló, $A_{sy} \approx 0.8$ körüli értékekkel rendelkeznek.

Ezzel szemben az $RP(2)$ út nagy különbsége, hogy a nukleofilebb **E centrum** a piranon kevésbé elektrofil C3 szénatomját támadja, ami az $RP(1)$ úthoz viszonyítva mindenképp gyengébb nukleofil-elektrofil kölcsönhatást eredményez. A gyengébb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás mellett már nagyobb jelentősége lehet az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak, így ezen úton fontos a két hatás együttes vizsgálata.

Az $RP(2)$ út alapvető különbsége az $RP(1)$ úthoz képest a megváltozott $E(TS1)$ - nukleofilicitás trend, ami az $O \leftrightarrow S/Se$ tartalmú anionok különbségeivel magyarázhatók: az $[PCO]^-$ és $[AsCO]^-$ anionok esetében egyrészt a gyengébb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás és a reagáló centrumok között fellépő elektrosztatikus taszítás is gátnövelő hatással bír ($RP(1)$ -hez képest), míg a S-, és Se-analogok esetében ez a kölcsönhatás vonzó jellegű (mivel a dienofil C-atomja negatív, és az általa támadott C6 centrum a piranonban pedig pozitív töltésű).

Ezekkel összhangban, a CT értékek és az aszinkronicitások alapján elmondható, hogy ugyanazon anion esetében az RP(1) reakció során jelentősebb a CT és az átmenti állapot jóval inkább aszinkron jellegű, mint az RP(2) reakciók során (5. táblázat). Tehát összességében elmondható, hogy a (lokális) nukleofilicitás hatással van a reaktivásra mind az RP(1), mind az RP(2) reakcióutakon. Azonban a nukleofilicitás és az elektrosztatikus kölcsönhatások nem választhatók el egymástól élesen.

A reakciók aszinkronicitása szintén értelmezhető az előbbieik alapján. Az O-analógok RP(1) reakcióinak magas aszinkronicitása alapvetően az **E centrum** kiemelkedő lokális nukleofilicitásának és az ebből adódó, erős nukleofil-elektrofil kölcsönhatás torzító hatásának köszönhető, amit a magas, 0.8 e körüli CT értékek is tükröznek. Mivel az RP(2) reakciók során ez a hatás viszonylag gyengébb, így a mechanizmus szignifikánsan kevésbé lesz aszinkron. Az S-, és Se analógok esetén, a gyengébb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás miatt a nagyobb [RP(1)] vagy kisebb aszinkronicitást [RP(2)] szintén a nukleofilicitás és az elektrosztatikus hatások együttes hatása okozza. Az RP(1) reakciók esetén az előző részben diszkutált elektrosztatikus taszítás növeli a C...C3 távolságot, míg a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás csökkenti az E...C6 távolságot. Ezen két hatás eredőjeként adódik az RP(1) reakciók magas aszinkronicitása. Ezzel ellentétben az RP(2) útvonalon az RP(1)-hez képest gyengébb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás miatt nő az E...C3 távolság, míg a C...C6 centrumok távolsága az elektrosztatikus vonzás miatt csökken, ami az aszinkronicitás csökkenését vonja maga után.



17. ábra A piranon és az anionok (E=P, As) elektronikus tulajdonságai és az ezekből fakadó nukleofil-elektrofil és elektrosztatikus kölcsönhatások a reakcióúton. Az NE az nukleofil-elektrofil kölcsönhatást, az ET: elektrosztatikus taszítást és az EV: elektrosztatikus vonzást jelöli. A piros és a kék színek rendre a negatív és pozitív töltést jelzik.

Az anionok mellett fontos bemutatni a MeCP két reakcióútjának jellemzőit is: a két reakcióút gyakorlatilag azonos gáttal rendelkezik, azaz nem beszélhetünk regioszelektivitásról (3. táblázat). Továbbá mindkettőről elmondható, hogy gyakorlatilag ideálisan szinkron folyamat (6. táblázat) és a nem-polárisnak tekinthető, mivel a TS-ekben tapasztalható CT gyakorlatilag elhanyagolható (5. táblázat). Tehát a reakció ilyen szempontból klasszikus, koncertikus mechanizmusú DA reakciónak tekinthető.

Itt fontos megjegyezni, hogy az S-, és Se-analógok mind a Parr-függvények, mind az NPA töltések tekintetében inkább a semleges MeCP-re hasonlítanak, mint az O-analógokra. Az elektronikus tulajdonságok hasonlósága mellett a reakciók gátjainak ($\Delta E_1^\ddagger = 8-12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) viszonya is a MeCP reakcióira hasonlít, hiszem az S-, és Se-analógok esetében sem észlelhető szignifikáns regioszelektivitás.

4.3.1.3 Összegzés:

Összességében elmondható, hogy a vizsgált DA reakciók a CT értékek alapján minden anion esetében ionos típusúnak tekinthető, RP(1) útvonalon az anionok reaktivitási trendje egyaránt jól magyarázható mind a globális, mind a lokális nukleofilicitás segítségével, tehát alapvetően a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás az uralkodó. Ezt támasztják alá a meglehetősen aszinkron átmeneti állapotok, a jelentős CT értékek és azok lokalizálódása a pniktogén centrumokra. Ezek a jellemzők alapvetően az ionos reakciók ismérvei lehetnek. Az ilyen reakciókhoz szükséges egy erősen nukleofil (megfelelően magas HOMO-val rendelkező) anion és az, hogy a nukleofilicitás főképp egy centrumra lokalizálódjon (a két reaktív centrum közül). Ezzel szemben az RP(2) reakciók esetében bonyolultabb a helyzet, mivel ezek során a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás mellett fontos szerepet kapnak az elektrosztatikus hatások, és ebből adódóan már megnyilvánulnak az anionok töltéseloszlása közötti különbségek. Tehát az RP(2) reakciók reaktivitási trendje csak a Parr-függvények és az NPA töltések együttes vizsgálatával magyarázhatók.

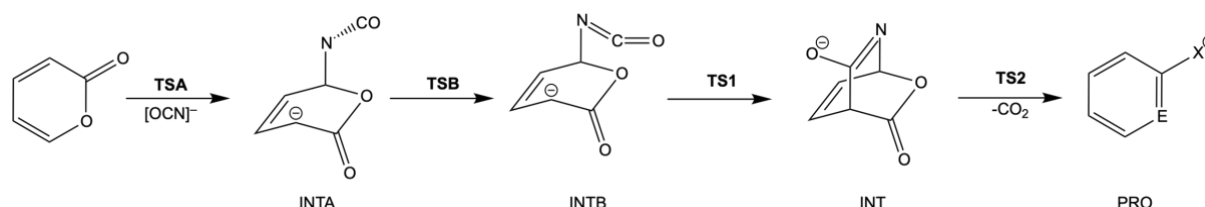
4.3.2 További vizsgálatok – $[\text{NCX}]^-$ anionok:

Az előző részben a P-, és As-tartalmú ionok és a MeCP mintáján vizsgáltam a reakciók jellemzőit és értelmeztem a reaktivitási trendeket. Azonban az $[\text{ECX}]^-$ típusú anionoknak van további három, meglehetősen ismert tagja, a cianát, $[\text{NCX}]^-$ anionok. A következőkben ezek

reakcióit tekintem át. A cianát anionok reakcióprofiljainak bemutatása a Mellékletben található (7.1. rész), mivel nagyban hasonlítanak a P-, és As-tartalmú ionok korábban bemutatott profiljaihoz (4.2.1. rész). Azonban ahogy már korábban említettem az $[\text{NCO}]^-$ anion RP(1) reakciójának mechanizmusa eltér a többitől, ezért ezt a részt ennek az eltérő mechanizmusnak bemutatásával kezdem.

Az $[\text{NCO}]^-$ -RP(1) reakció mechanizmusa:

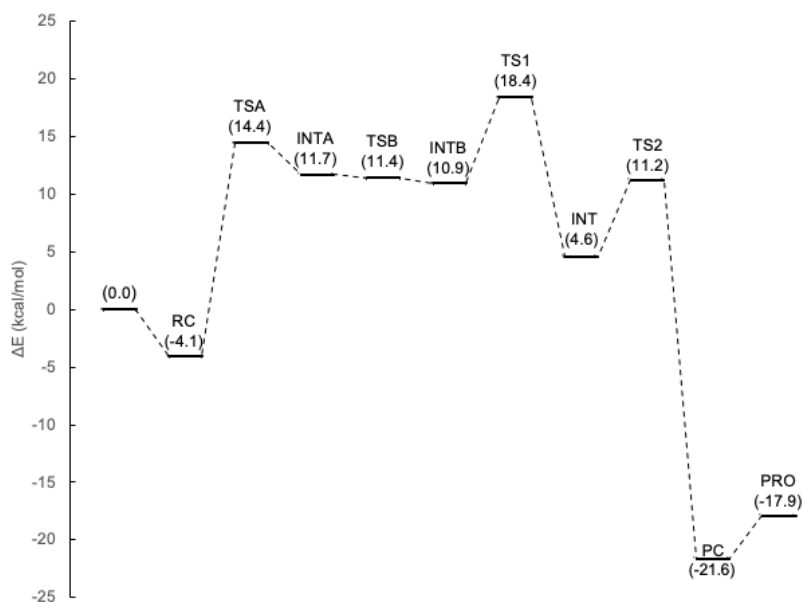
Korábban már említettem, hogy az $[\text{NCO}]^-$ anion RP(1) reakciója a többitől részben eltérő mechanizmussal játszódik le, azaz az első lépés (DA reakció) nem koncertikus. A csak itt előforduló stacionárius pontokat az eddig is használt TS és INT jelzők mögött az ABC nagybetűivel (A, B stb.) jelölöm a reakciókoordináta mentén, ABC-sorrendben. Míg azokat a szerkezeteket, amelyek a többi reakcióban is megjelennek, a korábbi módon jelölöm (3. és 4. Táblázatok fejléce: TS1, INT, TS2, PRO). A reakció mechanizmusa a 18. ábrán, és energiaprofilja a 19. ábrán látható.



18. ábra. Az $[\text{NCO}]^-$ -RP(1) reakció általam meghatározott reakciómechanizmusa.

Az első lépés a cianát anion N centrumának nukleofil támadása a piranon C6 szénatomjára olyan módon, hogy az $[\text{NCO}]^-$ C atomja még nem hat kölcsön a C3 centrummal (TSA). Ezt követően egy köztitermék (INTA) képződik, amelyben csak a C3-C6-N-C diéderes szög különbözik minimálisan (kb.: 130° -ról 123° -ra) a TSA szerkezetéhez viszonyítva. A második átmeneti állapotban (TSB) a C3-C6-N-C diéderes szög tovább csökken (közel 90° -ra) és a N-C6 távolság is rövidül. Az ezt követő köztitermékben (INTB) a diéderes szög már közel 0° , hasonlóan a TS1-hez, azzal a különbséggel, hogy a N-C6 kötés még jóval hosszabb. Ezt követi a C-C kötés kialakulásával lejátszódó gyűrűzárási (TS1 + INT), illetve a CO_2 kihasadással járó eliminációs lépés (TS2 + PRO). Fontos azonban megjegyezni, hogy a gyűrűzárási lépés előtti állapotokban a PES meglehetően lapos, így az egyes állapotok nagyon hasonló energetikával rendelkeznek. Az, hogy a TSB energiája kicsivel az azt megelőző

köztitermék (INTA) energiája alatt található, valószínűleg annak köszönhető, hogy az optimalizálás és a SP számítás nem azonos szinten történt.



19. ábra Az $[\text{NCO}]^-$ _RP(1) reakció teljes energiaprofilja M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ elméleti szinten.

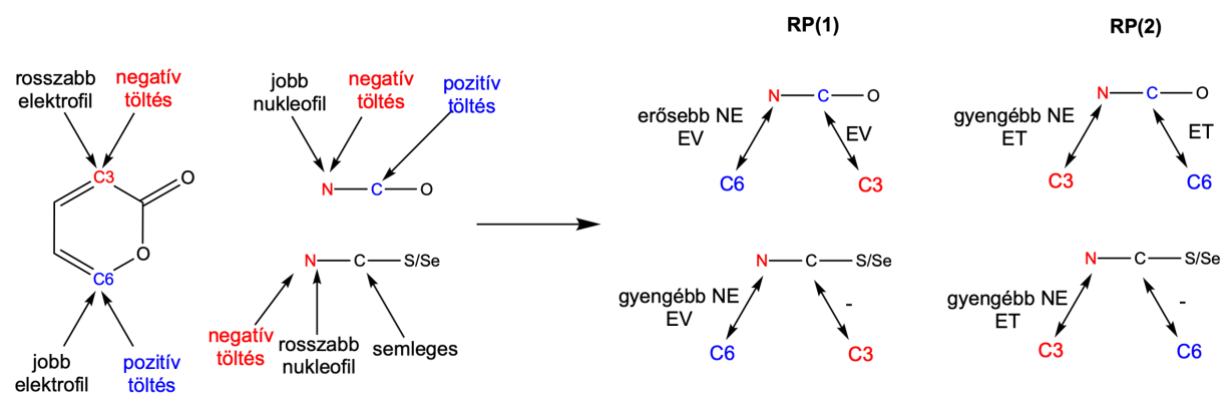
Általános megfontolások – deszkriptorok:

A 4.1. részben bemutattam, hogy az $[\text{NCO}]^-$ anion tulajdonságai hasonlítanak az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionok tulajdonságaira, azonban annak N centruma kevésbé nukleofil és jóval negatívabb töltésű, mint az utóbbi két ion pniktogén centruma (emellett C centruma is jóval pozitívabb töltésű). Ez az eltérés a S-, és Se-analógok esetén is megfigyelhető: Az $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ anionok N centruma szignifikánsan kevésbé nukleofil mint a P-, és As-analógok pniktogénje (ezen ionok legnukleofilebb centruma a kalkogén), azonban ennek ellenére nagy negatív töltéssel rendelkezik, miközben a C centrum közel semleges töltésű.

Emellett fontos itt is megjegyezni, hogy a cianátok valamivel mélyebb HOMO-val rendelkeznek, mint a P-, és As-analógok, ebből adódóan keményebb nukleofilek. Tehát a Parr-függvények direkt összehasonlításánál erre figyelemmel kell lenni. Illetve, fontos megjegyezni, hogy a $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ anionok nukleofilicitása nem szignifikáns, ezen molekulák nukleofil centruma alapvetően a (reakciókban részt nem vevő) kalkogén atom.

Tehát minden N-analóg hasonló nukleofilicitási tulajdonságokkal és parciális töltésekkel rendelkezik, ebből adódóan minden ion-piranon kölcsönhatás hasonló: az RP(1)

útvonalon fellép a nukleofil-kölcsönhatás mellett az elektrosztatikus vonzás, míg az RP(2) útvonalon a kedvezőtlenebb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás mellett elektrosztatikus taszítás lép fel mindkét reagáló centrumpár között (20. ábra). Az elektrosztatikus kölcsönhatás az $[\text{NCO}]^-$ anion esetében mindkét reaktív centrum, míg $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ anionok esetében, a közel semleges töltésű szénatom miatt csak a pniktogén centrum alakít ki elektrosztatikus kölcsönhatást.

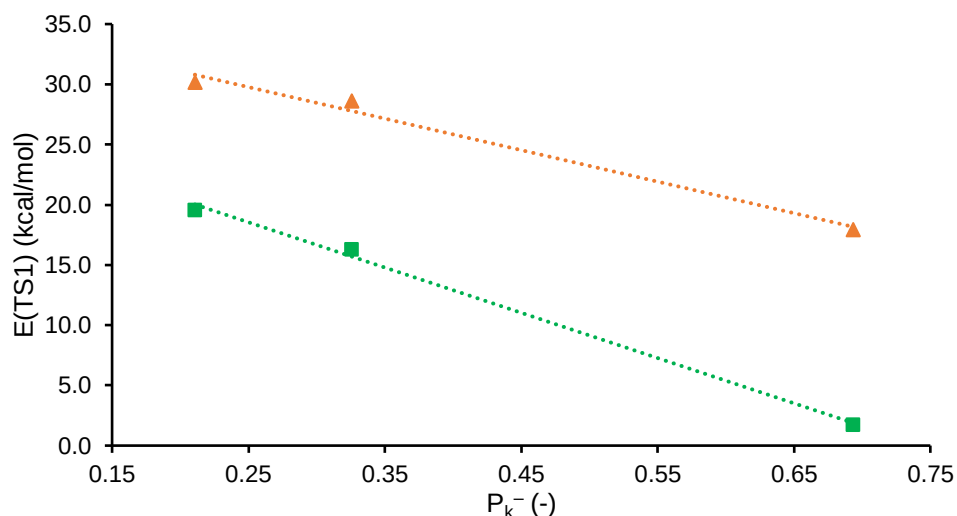


20. ábra A piranon és a N-tartalmú ionok lokális elektronikus tulajdonságai és az ezekből következő lokális kölcsönhatások mindkét reakcióút esetén. Használt rövidítések: NE: nukleofil-elektrofil kölcsönhatás, ET: elektrosztatikus taszítás, EV: elektrosztatikus vonzás.

4.3.2.1 Reakciótrendek:

Az anionok fent említett hasonlósága jól szemléltethető a Parr-függvény-E(TS1) diagramon, a 21. ábrán. Itt látható, hogy a Parr-függvények hasonló trendet adnak mind az RP(1), mind az RP(2) reakciókra, ez a tapasztalat is megerősíti a 3.3.1.2. részben leírt magyarázatot a P-, és As-analógok RP(2) trendjére. Itt fontos megjegyezni, hogy kevés adatpont áll rendelkezésre az illesztéshez. A jól illeszkedő trendvonalak részben ennek is köszönhetőek.

Itt fontos megjegyezni, hogy az N-analógok esetén a globális nukleofilicitás hatását nem vizsgálom, mivel a HOMO energiák közti maximális különbség jóval kisebb, mint a P-, és As-analógok esetében ($\Delta\epsilon_{\text{HOMO,max}}=0.16$ eV), és a P-, és As-tartalmú rendszerek alapján valószínűtlen, hogy ilyen kis különbségek $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ nagyságrendű eltéréseket okozzanak a gátaban.



21. ábra $E(TS1)$ és a nukleofil Parr-függvények közötti kapcsolat vizsgálata. A zöld szín az RP(1), a sárga szín az RP(2) reakcióutat jelöli.

A N-analógok esetében is fontos megvizsgálni a CT értékeket, amik a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás erősségét jellemzik (5. táblázat). Általánosan elmondható, hogy minden reakció ionosnak vagy jó közelítéssel ionosnak tekinthető, mivel a CT értékek 0.36-0.52 között helyezkednek el. Alapvetően az RP(1) reakciók CT értékei jóval kisebbek, míg az RP(2) reakcióké kicsivel magasabbak, mint a megfelelő P-, és As-analógok reakcióié.

5. táblázat Az aszinkronicitások (A_{sy}), illetve a globális (CT, e) és lokális (Δq , e) töltésátviteli értékek.

Reakció	CT (e)	Δq			A_{sy}
		E	C	X	
[NCO] ⁻ _RP(1)	0.51	0.20	0.16	0.15	0.79
[NCO] ⁻ _RP(2)	0.53	0.20	0.18	0.15	0.75
[NCS] ⁻ _RP(1)	0.39	0.01	0.12	0.26	0.68
[NCS] ⁻ _RP(2)	0.36	0.05	0.10	0.22	0.74
[NCSe] ⁻ _RP(1)	0.41	-0.01	0.16	0.26	0.71
[NCSe] ⁻ _RP(2)	0.38	0.03	0.13	0.22	0.69
MeCN_RP(1)	-0.03	-0.08	0.04	-	0.13
MeCN_RP(2)	-0.06	-0.03	-0.04	-	-0.28
MeOCN_RP(1)	-0.12	-0.09	0.01	-0.03	-0.20
MeOCN_RP(2)	-0.13	-0.03	-0.05	-0.03	-0.53

Szembetűnőbb különbség figyelhető meg azonban, ha megvizsgáljuk a lokális CT (Δq) értékeket. Ezek alapján látható, hogy a CT jóval kisebb mértékben van lokalizálva a pniktogén centrumon, a nehezebb származékokhoz képest. Habár az $[\text{NCO}]^-$ esetében a nitrogén még a CT közel 40%-át adja, viszont a S-, és Se-analógok esetében már az átadott töltést gyakorlatilag a C és az X centrum szolgáltatja. A N centrum rosszabb elektronküldő tulajdonsága alapvetően a N (P-hoz és As-hez, és a S/Se-hez viszonyított) kisebb atomméretével és nagyobb elektronegativitásával függhet össze.

Az alacsonyabb CT értékek azonban nem társulnak szignifikánsan alacsonyabb aszinkronicitási indexekkel: mindkét reakcióút esetben $A_{\text{sy}} = 0.68 - 0.79$. Azonban, a magas aszinkronicitások a Parr-függvények és az NPA töltések együttes diszkussziójával szintén megérthetők.

Az $[\text{NCO}]^-$ anion esetében mindkét reakcióúton jelentős elektrosztatikus kölcsönhatások alakulnak ki a megfelelő reaktív centrumok között. Ezt a taszító (RP(2)) vagy vonzó (RP(1)) kölcsönhatást módosítja a N nukleofilicitása, ami miatt a $\text{N}\cdots\text{C3/6}$ kölcsönhatás valamivel jobb lesz, mint a $\text{C}\cdots\text{C6/3}$, és ez torzíja az átmeneti állapot szerkezetét. A $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ anionok esetében a $\text{C}\cdots\text{C3/6}$ kölcsönhatások alapvetően gyengék, mivel a C nem nukleofil és jelentős töltéssel sem rendelkezik, ezáltal minden esetben a $\text{N}\cdots\text{C6/C3}$ kölcsönhatások lesznek meghatározóak. Ezek együttese szintén az aszinkronicitás növekedését eredményezik.

Tehát összességében az $[\text{NCX}]^-$ anionokat jellemző deskriptorok értékei jól beilleszthetők az ionos reakciók korábban megfogalmazott (3.3.1.5. rész) trendjébe. Továbbá a P-, és As-analógok esetében tett feltételezések alapvetően jól alkalmazhatók a látszólag eltérő karakterisztikájú cianátok reakcióira is. Emellett a tio-, és szelenocianátok reakcióinak aktiválási gátjai szignifikánsan magasabbak (a megfelelő P-, és As-analógokhoz képest), ami gátakat alapvetően a N centrum a már említett meglehetősen alacsony nukleofilicitásával magyarázható.

4.3.2.2 Az $[\text{NCO}]^-$ RP(1) eltérő mechanizmusának javasolt magyarázata:

Az előzőekben bemutattam, hogy az RP(1) reakciókban, amelyek ionosnak (vagy közel ionosnak) tekinthetők, fontos szerepe van a lokális nukleofilicitásnak (4.3.1.2. és 4.2.2.1. rész). Azonban a N-tartalmú anionok esetében a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás mellett, a nagy

negatív parciális töltésű pniktogén centrumok miatt, kiemelt szerepe van az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak is. Ez a kölcsönhatás az $[\text{NCO}]^-$ anion esetében különösen fontos, lévén ez rendelkezik a legnegatívabb töltésű E centrummal (1. táblázat). Tehát az $[\text{NCO}]^-$ anion RP(1) reakciója esetén lép fel a legerősebb nukleofil-elektrofil kölcsönhatás (CT értékek, 5. táblázat) illetve a legerősebb elektrosztatikus vonzás is (a N-C6 centrumok között). Alapvetően ez utóbbi kölcsönhatás lehet az egyik fő oka az $[\text{NCO}]^-$ _RP(1) reakció eltérő mechanizmusának. Mivel ez a kiemelkedő vonzó kölcsönhatás (kombinálva a lokalizált nukleofilicitással) elősegíti a N nukleofil támadását a piranon legpozitívabb, C6 szenére. Ezzel ellentétben az RP(2) úton elektrosztatikus taszító kölcsönhatás lép fel a reakciócentrumok között, így csak a koncertikus útvonal valósulhat meg (11. ábra), aminek a gátja a taszítás miatt nagy mértékben megnő az RP(1)-hez viszonyítva.

A fenti hipotézis alátámasztása érdekében megvizsgáltam a MeOCN reakcióját és elektronikus tulajdonságait is (1. táblázat). Habár ez a dienofil már nem ion, és így a reakciója sem rendelkezik kifejezett ionos jelleggel, a nukleofilicitása és töltéseloszlása alapvetően nem különbözik az $[\text{NCO}]^-$ aniontól, csupán az alkotó atomok, különösen a N és az O parciális töltései (abszolút értékben) jóval kisebbek. Ez a parciális töltésben való csökkenés a mechanizmusra (és a gátaakra) is hatást gyakorol, mivel az $[\text{NCO}]^-$ esetén megtalált új átmeneti állapotok és köztitermékek az $\text{O} \rightarrow \text{OMe}$ helyettesítéssel már nem bizonyultak stabil szerkezeteknek. Tehát ebből megállapítható, hogy az $[\text{NCO}]^-$ _RP(1) reakció eltérő mechanizmusát valószínűleg a N centrum viszonylag nagy nukleofilicitásának és nagy negatív parciális töltésének együttes jelenléte okozza.

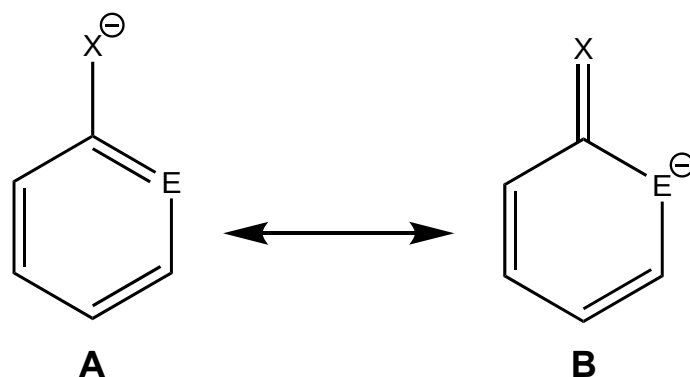
4.4 A termékek stabilitása:

A korábbiakban bemutattam, hogy a vizsgált dienofilek és a piranon közötti cikloaddíciók fő hajtóereje a dienofil pniktogén centrumának nukleofilicitása és a piranonnal létesülő nukleofil-elektrofil kölcsönhatás. Az áthidalt gyűrűs köztitermékek képződése gázfázisban többnyire exergonikus folyamat, tehát termodinamikailag kedvezményezett. Azonban a köztitermék képződésénél jóval kedvezményezettebb folyamat a CO_2 ezekből való eliminációja, és ezáltal a monociklusos termékek képződése, amit a meglehetősen exoterm reakcióhők is mutatnak [$\Delta E_{\text{rel}} = -21.9$ -tól -59.0 -ig]. Az igen stabil CO_2 képződése mellett a

cikloreverzió fontos hajtóereje még az aromás 2-pniktafenolát és 2-(Me/OMe)foszfinin-, és piridin-származékok képződése.

A semleges foszfinin-, és piridin-származékok relatív stabilitása jóval nagyobb, mint a pniktafenolát anionoké, illetve a P-, és As-tartalmú termékek általában relatíve stabilabbak (a teljes reakcióhő tekintetében), mint a N-analógok (3. táblázat és Táblázat M1.). A pniktafenolátok esetében a következő relatív stabilitási sorrend figyelhető meg: **P** > **As** > **N**, azonban itt is tapasztalható a már korábban többször említett P és As közötti hasonlóság, mivel ezen termékek relatív stabilitása közötti különbség rendszerint minimális, 2-3 kcal·mol⁻¹, míg a N-analógok relatív stabilitása ezekénél jóval alacsonyabb. Itt fontos megemlíteni, hogy mivel a P-, és As-származékok kevésbé ismertek és a korábban bemutatottak alapján meglehetősen hasonlóak, így ebben a részben alapvetően ezekre a „nehezebb” pniktofenolát anionokra koncentrálok.

A pniktafenolátok számított NICS(1) értékei (minél negatívabb, annál aromásabb a vegyület) és az NRT számítások eredményei 6. táblázatban, illetve a Mellékletben találhatók.



22. ábra A 2-pniktafenolátok egy-egy lehetséges aromás (**A**) és nem-aromás (**B**) rezonancia határszerkezete. Ahol E=N, P, As és X=O, S, Se.

Korábban már említettem, hogy a termékek aromás jelleggel rendelkeznek, ezért fontos megjegyezni, hogy a foszfabenzolról (foszfinin) régóta ismert, hogy hasonló aromással rendelkezik, mint a benzol [NICS(1)=-10.2 ppm B3LYP/ 6-311+G szinten],^[133,134] ez hasonlóan elmondható a 2-foszfafenolról is (NICS(1)=-9.5 ppm).^[14] Azonban a fenolátok, tehát az általam vizsgált 2-pniktafenolátok is, a fenolokhoz képes kevésbé aromásak, mivel vannak olyan rezonancia határszerkezeteik, amelyek kifejezetten nemaromásak (pl. 22. ábra). Az előbbiekkal összhangban van a 2-foszfafenol benzollal összemérhető NICS(1) értéke (-9.5

ppm) és az ehhez képest jóval magasabb NICS(1) értékek a pniktafenolátok esetében (-4.4 és -5.0 ppm között).

6. táblázat A pniktafenolátok NICS(1) értékei (ppm) és az **A** és **B** szerkezetek súlya (%) az NRT analízis alapján.

E	X	NICS(1)	A	B
P	O	-4.5	16.0	16.7
P	S	-4.8	15.4	6.8
P	Se	-5.0	27.5	6.2
As	O	-4.4	11.1	18.4
As	S	-4.5	26.4	9.2
As	Se	-4.8	24.2	6.9

Továbbá megfigyelhető, hogy a P-analógok rendre alacsonyabb NICS(1) értékekkel rendelkeznek, mint az As-analógok, azaz valamivel aromásabb jellegűek. Illetve, az azonos pniktogén tartalmú anionok esetén a NICS(1) értékek az $O > S > Se$ sorrendben csökkennek, azaz a legaromásabb pniktafenolát az E=P és X=Se esetben áll elő. Ezek trendek összhangban vannak az NRT számításaim eredményeivel: az O-analógok esetében a **B** (nem-aromás) határszerkezet rendelkezik a legnagyobb súllyal, ami a $O > S > Se$ sorrendben csökken, ezzel párhuzamosan pedig az aromás határszerkezetek súlya nő, azaz a NICS(1) értékek csökkennek (6. táblázat, Táblázat M11).

Az aromás és nem-aromás határszerkezetek között (22. ábra) egy fontos szerkezeti különbség figyelhető meg. A nem-aromás határszerkezetek tartalmaznak egy exociklusos C=X kötést, ami az aromás szerkezetekben nincs jelen, tehát a C=X kötés stabilitásának (erősségének) összhangban kell lennie határszerkezetek súlyával.

1988-ban Schleyer és Kost megállapította, hogy a szén-heteroatom π -kötések erőssége (kötési energiája) a heteroatom elektronegativitásával nő,^[135] azonban tanulmányukban a Se=C kötés erősségét nem vizsgálták. Ezért a tanulmányuk alapján reprodukáltam a C=O, és C=S π -kötések energiáját (mely a C=C kettős kötés és a C-X egyszeres kötés energiájának különbségeként adódik), illetve kiszámítottam a C=Se π -kötés energiáját. A korábbi tanulmány alapján a megfelelő geometriák optimálását HF/6-31G* szinten, míg az energiaszámításokat MP4(SDTQ)/6-31G* szinten végeztem.^[135] A π -kötési energiák 88.0 (C=O), 55.4 (C=S) és 44.3 (C=Se) kcal·mol⁻¹-nak adódtak. Tehát ezek közül a legerősebb kötés a C=O π -kötés (ami még

a C=C és a C-O kötésnél is erősebb), és a kötések erőssége az $O > S > Se$ sorrendben csökken. Tehát a C=X kötés kötéserősségének csökkenésével (az $O > S > Se$ sorrendben) csökken a nem-aromás határszerkezetek súlya (nő az aromás határszerkezetek súlya), tehát a szerkezetek aromássága nő. Ezen változások összhangban vannak a fentebb bemutatott NRT számítások eredményeivel.

Továbbá megfigyelhető, hogy a kötéserősségben való csökkenés mértéke jóval nagyobb az O-S csere, mint a S-Se csere esetén, ami magyarázza a S-, és Se-tartalmú pniktafenolátok jellemzőinek (NICS(1), reakcióhő) nagyobb hasonlóságát és az O-analógok ezektől való eltérését.

5 Összefoglalás:

Munkám során megvizsgáltam valamennyi $[ECX]^-$ ($E=N, P, As$; $X=O, S, Se$) anion főbb elektronikus tulajdonságait (3.1. rész), a 2-piranonnal szembeni reakciójának mechanizmusát (4.2. és 4.3.2. részek), és ezek reakcióprofiljait (energia és szabadentalpia; vákuumban, illetve PCM alkalmazásával végzett számításokkal). Továbbá részletesen megvizsgáltam és (a globális és lokális CT és aszinkronicitás segítségével) jellemeztem a Diels–Alder lépésekhez tartozó átmeneti állapotokat.

A gázfázisú és a PCM számításokkal nyert energiaprofilok alapján (a szabadentalpiaprofilok figyelembevétele mellett) megállapítottam, hogy habár az egyes szerkezetek relatív energiái a két fázisban eltérnek, a lépések PCM alkalmazása mellett számított abszolút aktiválási gátjai jó egyezést mutatnak a vákuumban számított abszolút gátakkal.

A gátak és korábbi kísérleti adatok alapján becslést adtam, a reakciók megvalósíthatóságára. Ez alapján az $[AsCO]^-$ és $[NCO]^-$ reakcióinak lejátszódása már szobahőmérsékleten vagy enyhe melegítés hatására várható. Míg a $[PCS]^-$, $[PCSe]^-$, $[AsCS]^-$ és a $[AsCSe]^-$ anionok reakciói az előbbiekhöz képest várhatóan magasabb hőmérsékleten játszódnak le. Ezekkel szemben a legnehezebben lejátszódó reakciók a $[NCS]^-$, és $[NCSe]^-$ anionok esetén várhatók, amelyekhez jelentős melegítésre lehet szükség.

A $[NCO]^-$ _RP(1) reakciója esetén a várt két lépéses reakcióúttól részben eltérő, négy lépéses reakcióutat találtam. Ez nukleofil támadással kezdődik, melyben a $[NCO]^-$ anion N centruma a piranon C6 szánatomját támadja (TSA), majd a C3-C6-C-N diéderes szög körüli rotációs lépés után a gyűrűzárási lépés (TS1) következik. Az eltérő mechanizmus magyarázatára a cianát anion N centrumán központosuló nukleofilicitás és jelentős negatív parciális töltés együttes jelenlétét javasoltam, a MeOCN-on végzett vizsgálatok alapján.

Megállapítottam, hogy a foszfor-, és arzén-analógok RP(1) reakciói esetén a reaktivitási trendek egyaránt jól magyarázhatók a globális és a lokális nukleofilicitást leíró indexekkel és a pniktogénnal lévő NPA töltéssel is. Azonban az RP(2) trendek csak a lokális nukleofilicitás és a parciális töltések együttes vizsgálatával értelmezhetők. Ellenben az N-analógok esetén a Parr-függvények mindkét reakcióútvonal trendjeit jól magyarázzák. Ezt a különbséget arra veztettem

vissza, hogy míg a N-tartalmú ionok hasonló jellegűek mind a Parr-függvények, mind a parciális töltések alapján, addig a P-, és As-analógokról ez nem mondható el.

Az RP(2) útvonal esetén, az elektrosztatikus és a nukleofil-elektrofil kölcsönhatások és a CT értékek alapján megállapítottam, hogy minden $[\text{ECO}]^-$ anion esetében főképp a lokális nukleofilicitás dominál, míg a kevésbé nukleofil pniktogénnel rendelkező S-, és Se-analógok esetében, különösen az RP(2) útvonalon, az elektrosztatikus kölcsönhatások feleerősödnek.

Azonban az $[\text{NCO}]^-$ anion esetében jól megfigyelhető a nukleofil-elektrofil és elektrosztatikus kölcsönhatások gátaakra (és a mechanizmusra) gyakorolt együttes hatása, mivel ebben az esetben az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionok nagy lokális nukleofilicitása egy még negatívabb töltéssel egészül ki, ami már nemcsak az átmeneti állapotot, hanem a reakciómechanizmust is eltorzítja. Továbbá ez egy szignifikáns gátcsökkenéssel is párosul, mivel az $[\text{NCO}]^-$ RP(1) reakció TS1 energiája az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionokkal összemérhető, annak ellenére, hogy a N-analógok reakciói alapvetően magasabb gáttal rendelkeznek a $\text{C}\equiv\text{N}$ kötés inertségének (az MeCN egy gyakran használt oldószer, míg a MeCP 0°C alatt is oligomerizál) és ezáltal az anionok nagyobb stabilitásának köszönhetően.

Kiszámítottam és megvizsgáltam a cikloaddíciós lépés során bekövetkező töltésátvitelt, ez alapján a reakciókat a három csoport egyikébe soroltam, és a CT értékek segítségével elemeztem a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás erősségét. Továbbá első átmeneti állapotra aszinkronicitási indexet számítottam a BV módszer felhasználásával.

Megvizsgáltam a termékek stabilitását a NICS(1) értékek és az NRT hozzájárulások alapján. Bizonyítottam, hogy a termékek jelentős aromás jelleggel rendelkeznek, ami a 2-pniktafenolátok esetén összhangban van azok relatív stabilitásával. Tehát a vizsgált reakciók reakcióhője egy egyszerű aromasságot mérő deszkriptorként szolgálhat ezen vegyületek aromasságának összehasonlítására. Továbbá a $\text{C}=\text{X}$ kötések erősségének változása alapján értelmeztem a NICS(1) értékek és a relatív stabilitások változását.

Összességében az $[\text{NCO}]^-$ anion, a $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anion mindkét, illetve a $[\text{PCS}]^-$, $[\text{PCSe}]^-$, $[\text{AsCS}]^-$ és $[\text{AsCSe}]^-$ anionok RP(1) reakciói ionos DA reakcióknak tekinthetők. Így ezen reakciók vizsgált sajátosságai alapján az ionos DA reakciók ismérvei/kritériumai további elektronikus és strukturális tulajdonságokkal bővíthetők. A 0.4 e-nyi átadott töltéssűrűség mellett fontos, hogy az átadott töltés erősen lokalizálódjon a legnukleofilebb támadó atomon, ami ez esetben a pniktogén. Ez a centrum az átadott töltés legalább 40%-át teszi ki. Fontos a jó

lokális elektrofilicitással rendelkező dién, melyre $P_k^- > 0.5$ (nagy elektrofil Parr függvény). Azonban nem elegendő a nukleofilicitás, fontos a dienofil anionos jellege is. A lokalizált kölcsönhatások az átmeneti állapot szerkezetében is megmutatkoznak, mivel azok erősen aszinkron jellegűek. Az általam alkalmazott aszinkronicitási skálán az ilyen reakciókra $A_{sy} \approx 0.8$.

Végezetül fontos megjegyezni, hogy az irodalomban elsőként vizsgáltam anionos dienofilek DA reakcióit, illetve az ezekhez tartozó átmeneti állapotok strukturális paramétereit és a magvalósuló töltésátvitelt.

További céljaim között szerepel a dolgozatban vizsgált reakciók kísérletes megvalósítása, mely várhatóan Dr. Dominikus Heift csoportjával együttműködésben valósulhat meg. Emellett célom kiterjeszteni a vizsgálataimat más diénekre, annak érdekében, hogy a dién elektronikus tulajdonságainak szerepe is vizsgálható legyen. További célom még olyan megfelelő diéneket keresni, amiken külön-külön tanulmányozható az elektrosztatikus kölcsönhatás és a nukleofil-elektrofil kölcsönhatás hatása.

A dolgozat alapját képző eredmények egy részéből (P-, és As-tartalmú $[ECX]^-$ anionok reakciói) a megírás óta eltelt idő alatt egy publikáció született, amely a szervetlen kémia területén vezető Inorganic Chemistry c. Q1-es (IF(5.165) folyóiratban jelent meg.^[20]

6 Irodalomjegyzék:

- [1] P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 232–245.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 884–887.
- [3] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140–2145.
- [4] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769–1770.
- [5] G. Maerkl, *Angew. Chem.* **1996**, 78, 907–908.
- [6] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 16–19.
- [7] J. F. Nixon, *Endeavour* **1991**, 15, 49–57.
- [8] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191–213.
- [9] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1484–1508.
- [10] K. Jayasuriya, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1992**, 256, 17–27.
- [11] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72–82.
- [12] J. M. Goicoechea, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16968–16994.
- [13] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2175–2227.
- [14] X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann, G. Santiso-Quinones, Z. Benkő, Z. Li, G. Becker, H. F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1641–1645.
- [15] S. Basappa, R. Bhawar, D. H. Nagaraju, S. K. Bose, *Dalt. Trans.* **2022**, 51, 3778–3806.
- [16] F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H. F. Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8420–8423.
- [17] A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10064–10067.
- [18] A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8536–8541.
- [19] F. Tambornino, A. Hinz, R. Köppe, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8230–8234.
- [20] Á. Horváth, Z. Benkő, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 7922–7934.
- [21] S. Csaba, *Elméleti Szerves Kémia*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, **2005**.
- [22] P. N. Confalone, E. N. Huie, *Org. React.* **1988**, 36, 1–173.
- [23] M. T. Crimmins, T. L. Reinhold, *Org. Lett.* **1993**, 44, 298–588.
- [24] S. Iito, H. Ohtani, S. Amiya, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 20, 1737–1739.
- [25] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98–122.
- [26] K. Afarinkia, V. Vinader, T. D. Nelson, G. H. Posner, *Tetrahedron* **1992**, 48, 9111–

- 9171.
- [27] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. Macmillan, R. V January, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.
 - [28] H. Waldmann, *Synthesis (Stuttg)*. **1994**, *148*, 535–551.
 - [29] W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1978**.
 - [30] W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1990**.
 - [31] B. Yang, S. Gao, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7926–7953.
 - [32] G. Huang, C. Kouklovsky, A. Torre, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4760–4788.
 - [33] Q. Cai, *Chinese J. Chem.* **2019**, *37*, 946–976.
 - [34] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
 - [35] L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4615–4624.
 - [36] R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
 - [37] K. N. Houk, J. González, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81–90.
 - [38] B. S. Jursic, Z. Zdravkovski, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**, *315*, 85–90.
 - [39] J. W. Storer, L. Raimondi, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9675–9683.
 - [40] B. K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 682–708.
 - [41] F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb, A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3050–3055.
 - [42] M. J. S. Dewar, J. J. P. Stewart, S. Olivella, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5771–5779.
 - [43] L. R. Domingo, M. Ríos-Gutiérrez, P. Pérez, *Molecules* **2020**, *25*, 2535.
 - [44] L. R. Domingo, P. Pérez, J. A. Sáez, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1486–1494.
 - [45] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16567–16577.
 - [46] M. F. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 114–128.
 - [47] P. Vermeeren, T. A. Hamlin, I. Fernández, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6201–6206.
 - [48] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1–37.
 - [49] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
 - [50] B. J. Levandowski, T. A. Hamlin, H. J. Eckvahl, F. M. Bickelhaupt, K. N. Houk, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 2–6.
 - [51] L. R. Domingo, J. A. Sáez, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3576–3583.

- [52] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [53] T. Mabit, A. Siard, M. Pantin, D. Zon, L. Foulgoc, D. Sissouma, A. Guingant, M. Mathé-Allainmat, J. Lebreton, F. Carreaux, G. Dujardin, S. Collet, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5710–5719.
- [54] M. M. Heravi, V. F. Vavsari, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50890–50912.
- [55] Y. Liang, Y. X. Xie, J. H. Li, *Synthesis (Stuttg.)*. **2007**, *2*, 0400–0406.
- [56] T. Yata, Y. Kita, Y. Nishimoto, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14330–14341.
- [57] T. Luo, M. Dai, S. Zheng, S. L. Schreiber, **2011**, *13*, 11–13.
- [58] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *490*, 257–266.
- [59] K. Alder, H. F. Rickert, *H. Ber* **1937**, 1354–1363.
- [60] N. P. Shusherina, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 851–861.
- [61] D. Seyferth, D. L. White, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 119–128.
- [62] G. Märkl, G. Y. Jin, E. A. Silbereisen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 881–892.
- [63] E. J. Corey, A. P. Kozikowski, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2389–2392.
- [64] P. Martin, E. Steiner, J. Streith, T. Winkler, D. Belluš, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4057–4078.
- [65] P. Martin, J. Streith, G. Rihs, T. Winkler, D. Belluš, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3947–3950.
- [66] M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 979–999.
- [67] T. Shimo, H. Yoshimura, H. Uemura, K. Somekawa, O. Tsuge, *Heterocycles* **1986**, *24*, 3031–3037.
- [68] V. Palani, M. A. Perea, K. E. Gardner, R. Sarpong, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1528–1534.
- [69] A. Hirose, A. Watanabe, K. Ogino, M. Nagatomo, M. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, DOI 10.1021/jacs.1c06450.
- [70] M.-M. Xu, X.-Y. You, Y.-Z. Zhang, Y. Lu, K. Tan, L. Yang, Q. Cai, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8993–9001.
- [71] C. J. F. Cole, L. Fuentes, S. A. Snyder, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2175–2180.
- [72] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 189–193.
- [73] T. Veszprémi, T. Pasinszki, M. Fehér, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2132–2135.
- [74] D. W. N. Wilson, A. Hinz, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2210–2215.
- [75] M. Jost, L. H. Finger, J. Sundermeyer, C. Von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11646–11648.

- [76] A. D. Obi, H. R. Machost, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12481–12488.
- [77] L. N. Grant, J. Krzystek, B. Pinter, J. Telser, H. Grützmacher, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5966–5969.
- [78] Y. Mei, J. E. Borger, D. J. Wu, H. Grützmacher, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 4370–4374.
- [79] C. J. Hoerger, F. W. Heinemann, E. Louyriac, L. Maron, H. Grützmacher, K. Meyer, *Organometallics* **2017**, *36*, 4351–4354.
- [80] L. N. Grant, B. Pinter, B. C. Manor, R. Suter, H. Grützmacher, D. J. Mindiola, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6272–6276.
- [81] S. Bestgen, Q. Chen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 13016–13024.
- [82] C. Camp, N. Settineri, J. Lefèvre, A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, L. Maron, J. Arnold, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6379–6384.
- [83] L. N. Grant, D. J. Mindiola, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16171–16178.
- [84] S. Alidori, D. Heift, G. Santiso-Quinones, Z. Benkő, H. Grützmacher, M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14805–14811.
- [85] D. Heift, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 5920–5928.
- [86] M. M. Hansmann, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11573–11577.
- [87] A. V. Polezhaev, D. M. Beagan, A. C. Cabelof, C. H. Chen, K. G. Caulton, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 5938–5942.
- [88] Y. Mei, D. J. Wu, J. E. Borger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5512–5515.
- [89] Y. Mei, J. J. Gamboa-Carballo, Y. Bao, N. Wu, G. Le Corre, H. Grützmacher, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, 1–8.
- [90] M. M. Hansmann, D. A. Ruiz, L. Liu, R. Jazzar, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3720–3725.
- [91] R. Suter, Z. Benkő, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14979–14987.
- [92] G. Becker, K. Hübler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405–417.
- [93] A. R. Jupp, M. B. Geeson, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 639–648.
- [94] F. A. Watt, L. Burkhardt, R. Schoch, S. Mitzinger, M. Bauer, F. Weigend, J. M. Goicoechea, F. Tambornino, S. Hohloch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9534–9539.
- [95] Q. Yuan, F. Tambornino, A. Hinz, W. T. Borden, J. M. Goicoechea, B. Chen, X. Bin Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15062–15068.

- [96] G. L. Hou, B. Chen, W. J. Transue, Z. Yang, H. Grützmacher, M. Driess, C. C. Cummins, W. T. Borden, X. Bin Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8922–8930.
- [97] Y. Hong, Y. Lu, Z. Zhu, Z. Xu, H. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *745*, 137270.
- [98] Q. Yuan, W. Cao, M. Valiev, X. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 3928–3935.
- [99] D. Heift, Sodium Phosphaethynolate as a Building Block, ETH Zürich, **2013**.
- [100] H. Tibor, Phosphaalkynes: From Monomers to Polymers, Budapest University of Technology and Economics, **2010**.
- [101] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36b*, 16–19.
- [102] H. Oberhammer, G. Berker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 283–289.
- [103] M. J. Hopkinson, H. Kroto, J. Nixon, N. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 460–461.
- [104] T. Höltzl, T. Veszprémi, M. T. Nguyen, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 1173–1179.
- [105] F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578–1604.
- [106] W. Liang, K. Nakajima, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1168–1173.
- [107] W. Liang, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 12730–12733.
- [108] J. L. Burmeister, L. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1113–1117.
- [109] A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, *17*, 231–386.
- [110] A. Bongers, I. Ranasinghe, P. Lemire, A. Perozzo, J. F. Vincent-Rocan, A. M. Beauchemin, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3778–3781.
- [111] A. Bongers, C. Clavette, W. Gan, S. I. Gorelsky, L. Betit, K. Lavergne, T. Markiewicz, P. J. Moon, N. Das Neves, N. K. Obhi, A. B. Toderian, A. M. Beauchemin, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1175–1194.
- [112] S. Grätz, H. Komber, M. Bauer, B. Voit, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 698–704.
- [113] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. L. F. Ding, J. G. F. Egidi, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M.

- Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2013**.
- [114] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, Á. Ganyecz, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 074107.
- [115] M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P. B. Szabó, L., Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei, Á. Ganyecz., **2020**.
- [116] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, C. J. E., J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, **2001**.
- [117] R. G. Parr, W. Yang, **1984**, 4049–4050.
- [118] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.
- [119] C. Preiser, J. Lösel, D. Brown, M. Kunz, A. Skowron, *Acta. Cryst. V* **1999**, 698–711.
- [120] A. Moyano, M. A. Pericas, E. Valenti, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 573–582.
- [121] B. Lecea, A. Arrieta, G. Roa, J. M. Ugalde, F. P. Cossío, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 9613–9619.
- [122] L. Liu, J. Zhu, Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11347–11349.
- [123] W. Rösch, M. Regitz, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1986**, *41*, 931–934.
- [124] S. Gupta, M. I. Alam, T. S. Khan, N. Sinha, M. A. Haider, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 60433–60445.
- [125] L. R. Domingo, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3211–3214.
- [126] R. J. Gilliard, D. Heift, Z. Benkő, J. M. Keiser, A. L. Rheingold, H. Grützmacher, J. D. Protasiewicz, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 666–669.
- [127] Y. Hou, Z. Li, Y. Li, P. Liu, C. Y. Su, F. Puschmann, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3168–3180.
- [128] J. R. Murdoch, *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 32–36.
- [129] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1413–1418.
- [130] Y. Li, Z. Li, Y. Hou, Y. N. Fan, C. Y. Su, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13235–13245.
- [131] F. F. Puschmann, Synthesis and Reactivity of Organometallic Radicals Using Phosphorus Based Ligands. Ph.D Thesis, ETH Zürich, **2011**.
- [132] L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884–3890.
- [133] G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, C. B. Nielsen, R. Salcedo, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 847–850.

- [134] R. Báez-Grez, W. A. Rabanal-León, L. Alvarez-Thon, L. Ruiz, W. Tiznado, R. Pino-Rios, *J. Phys. Org. Chem.* **2019**, 32, 1–7.
- [135] P. von Rague Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2105–2109.
- [136] D. Martin, M. Bauer, *Z. Chem.* **1980**, 2, 53–54.
- [137] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 261–367.

7 Melléklet:

7.1 [NCX]⁻ reakcióprofilok:

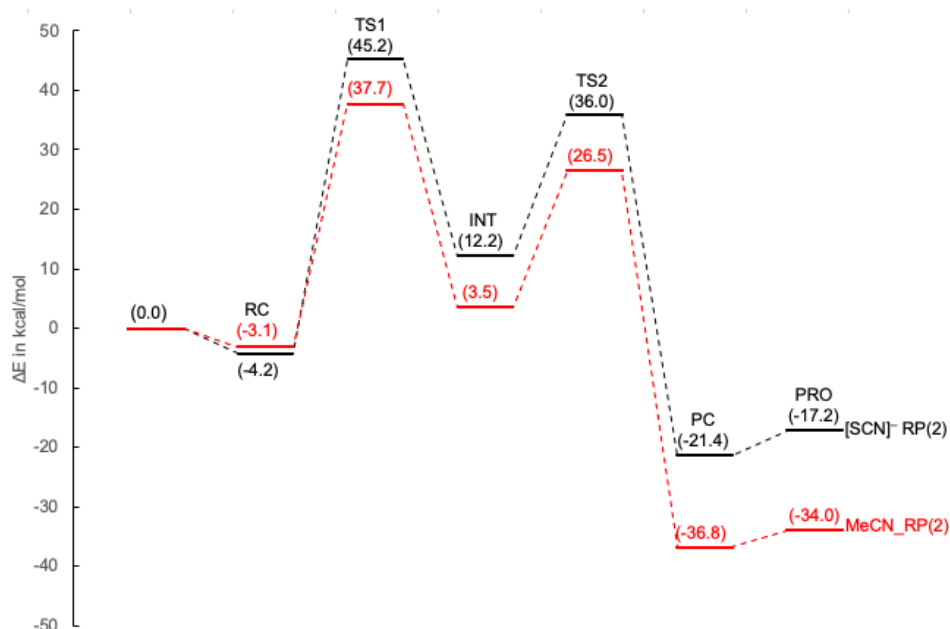
Dolgozatom fő részében bemutattam a P-, és As-analóg ionok gázfázisú és oldatfázisú reakcióinak energiaprofiljait. A továbbiakban pedig a cianát analógokét és a két további N-tartalmú semleges dienofilét mutatom be.

A nitrogén tartalmú dienofilek reakcióinak relatív energiaprofilja a Táblázat M1-ben található, amely az M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ és a DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken számított eredményeket tartalmazza. A reakciókhoz tartozó szabadentalpiaprofilok a Táblázat M4-ben találhatóak.

Táblázat M1 Az $[\text{NCX}]^-$ anionok, a MeCN és a MeOCN reakcióinak energiaprofiljai mindkét reakcióút esetére (RP(1) és RP(2)) M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ (*dőlttel*) és DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (**félkövérrel**) elméleti szinteken. A TS1 az első, míg TS2 a második átmeneti állapotot jelöli. INT a köztiterméket, PRO a termékeket, míg RC (reactant complex, reaktáns komplex) és PC (product complex, termék komplex) jelöli a reagensek és a termékek által képzett komplexek relatív energiáját, sorrendben. $\Delta E_1^\ddagger$ és $\Delta E_2^\ddagger$ az első és második lépés aktiválási gátját jelöli. Az értékek $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ egységekben vannak megadva és a szeparált reaktánsokra vannak vonatkoztatva.

$[\text{ECX}]^-$ anion	RC	TS1	INT	TS2	PC	PRO	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$
$[\text{NCO}]^-$ RP(1)	-17.6 -4.1	1.8 18.4	-10.6 4.6	-5.7 11.2	-36.1 -21.6	-27.3 -17.9	19.4 18.4	5.1 6.6
$[\text{NCO}]^-$ RP(2)	-18.1 -3.8	18.0 36.2	-5.1 10.9	17.5 34.3	-35.6 -21.1		36.1 36.2	22.6 23.4
$[\text{NCS}]^-$ RP(1)	-16.0 -4.3	16.3 29.3	-3.1 8.8	7.3 21.1	-28.7 -19.8	-21.9 -17.2	32.3 29.3	10.4 12.3
$[\text{NCS}]^-$ RP(2)	-16.2 -4.2	28.6 45.2	-0.3 12.2	22.2 36.0	-30.7 -21.4		44.8 45.2	22.5 23.8
$[\text{NCSe}]^-$ RP(1)	-14.9 -3.9	19.6 31.4	-2.1 8.7	10.1 22.8	-28.5 -21.0	-22.0 -18.4	34.5 31.4	12.2 14.1
$[\text{NCSe}]^-$ RP(2)	-14.9 -3.9	30.2 43.2	0.2 11.7	22.4 35.5	-30.3 -22.1		45.1 43.2	22.4 23.8
MeOCN_RP(1)	-7.9 -3.4	22.4 28.6	-26.5 -18.3	-8.0 -1.1	-63.3 -54.2	-59.0 -51.7	30.3 28.6	18.5 17.2
MeOCN_RP(2)	-7.8 -3.5	25.0 32.8	-22.8 -14.5	0.9 9.5	-63.4 -54.3		32.8 32.8	23.7 24.0
MeCN_RP(1)	-6.7 -3.0	27.7 32.9	-7.1 0.2	12.2 19.1	-45.9 -36.8	-40.8 -34.0	34.3 32.9	19.3 18.9
MeCN_RP(2)	-7.4 -3.1	31.6 37.7	-3.8 3.5	18.8 26.5	-45.9 -36.8		39.0 37.7	22.6 23.0

A reakcióprofilokat két kiválasztott példán fogom szemléltetni. A példák a következők: a legmagasabb első gáttal rendelkező, $[\text{NCS}]^-_{\text{RP}(2)}$ és az egyik semleges modellvegyület, a $\text{MeCN}_{\text{RP}(2)}$ reakciója. Ezt a két reakcióprofilt az Ábra M1-en is szemléltetem. Továbbá fontos kiemelni, hogy a P-, és As-analógoknál bemutatottak alapján (komplexek kedvezményezett képződése) a lépések aktiválási gátjai vákuumban és PCM alkalmazása esetén szintén nagyon hasonlóak (Táblázat M1).



Ábra M1 Az $\text{NCS}_{\text{RP}(2)}$ (fekete), mint legmagasabb TS1 relatív energiával rendelkező reakció és a $\text{MeCN}_{\text{RP}(2)}$ (piros), mint az egyik semleges dienofil, reakció PCM energiaprofilja.

Korábban már bemutattam, de fontos megjegyezni, hogy az $[\text{NCO}]^-$ esetén az előre feltételezett reakcióúttól részben eltérő mechanizmust találtam. Azonban ebben a részben csak a minden esetben meglévő gyűrűzáródási (TS1) és eliminációs (TS2) lépések gátját vizsgálom, mivel az ezt megelőző lépések nem játszanak sebességmeghatározó szerepet. Tovább fontos megemlíteni, hogy a Me-OCN esetén a Me-csoport különböző konformációs helyzeteket vehet fel. Ezek közül scan-számításokkal megkerestem a legstabilabb állapotot tartalmazó elrendeződést és ezt közlöm a Táblázat M1-ben.

A N-tartalmú dienofilek reakciónak PCM alkalmazása mellett számított első aktiválási gátjai szignifikánsan magasabbak, mint a megfelelő P-, és As-analógok esetében ($\Delta\Delta E_{\text{TS1}} = 6\text{--}10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ez alól azonban kivétel az $[\text{NCO}]^-_{\text{RP}(1)}$ reakció azokkal összemérhető gáttal

rendelkezik. A TS1 relatív energiája szintén elég változatos, a legkisebb gát $18.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, míg a lemagasabb ennek többszöröse, $45.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A legalacsonyabb gát az $[\text{NCO}]^-$ _RP(1) reakcióhoz tartozik, míg a legmagasabb a $[\text{NCS}]^-$ _RP(2) reakció esetén valósul meg. Az is megfigyelhető, hogy (hasonlóan a P-, és As-analógokhoz) az $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ ionok TS1 energiái elég hasonlóak ($\Delta\Delta E=2-3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A köztitermékek képződése, a Me-OCN-ból képződők kivételével, endoterm folyamat. Továbbá azok stabilitása szintén egy széles skálán változik, $-18.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ és $12.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ között, viszont az anionos köztitermékek relatív energiája ezen belül egy jóval szűkebb, $8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ széles skálán helyezkedik el. A lehetséges köztitermékek közül, a P-, és As-analógokkal ellentétben, az RP(1) útvonalon keresztül képződők valamivel stabilabbak ($\Delta\Delta E=(-3)-(-6) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Továbbá megfigyelhető, hogy a cianát anionból képződő köztitermékek kissé stabilabbak, mint a tio-, és szelenocianátból képződők. Azonban a semleges köztitermékek jóval stabilabbak az anionosoknál.

Az áthidalt gyűrűs köztitermékből a második átmeneti állapoton (TS2) keresztül CO_2 eliminálódik, miközben 2-O/S/Se⁻ helyettesített piridinek, 2-metilpiridin (MeCN) és 2-metoxipiridin (MeOCN) képződik. A TS2 relatív energiái az anionok esetén minden esetben alacsonyabbak a TS1 relatív energiájánál, és mivel az köztitermékek képződése endoterm folyamat, így az anionok esetében a sebességmeghatározó lépés a cikloaddíció (Ábra M5). A semleges dienofilek esetén a TS2 relatív energiája szintén a TS1-é alatt van, amit a MeOCN viszonylag stabil köztiterméke sem kompenzál, így a semleges dienofilek esetében is a cikloaddíció a sebességmeghatározó lépés (Ábra M5).

Az TS2-ből kiinduló IRC számítások alapján nemcsak a reaktáns komplexekhez, hanem termék komplexekhez (PC) tartozó stacionárius pontokat is találtam. Ezen szerkezetek jellemzően kissé stabilabbak, mint a megfelelő szeparált termékek. Azonban az asszociációval járó entrópiacsökkenés miatt a szeparált termékek képződése termodinamikailag kedvezményezettebb, tehát a termékek asszociációja oldatfázisban nem várható.

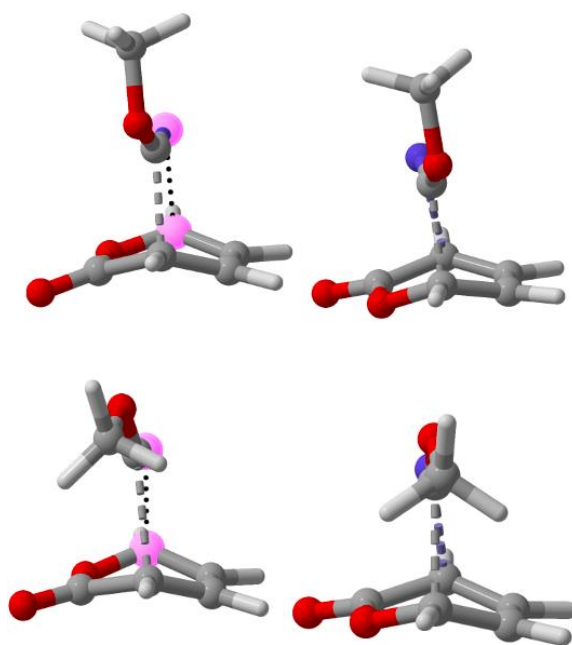
Kísérleti megfontolások:

A N-analóg ionok reakciói, az $[\text{NCO}]^-$ anionéi kivételével, magasabb aktiválási gátakkal rendelkeznek, mint a megfelelő P-, és As-analóg ionok. A $[\text{NCS}]^-$ és $[\text{NCSe}]^-$ anionok reakcióinak aktiválási gátjai minimálisan magasabbak, mint $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, ebből adódóan a reakciók megvalósításához jóval erélyesebb körülmények szükségesek, mint a P-, és As-

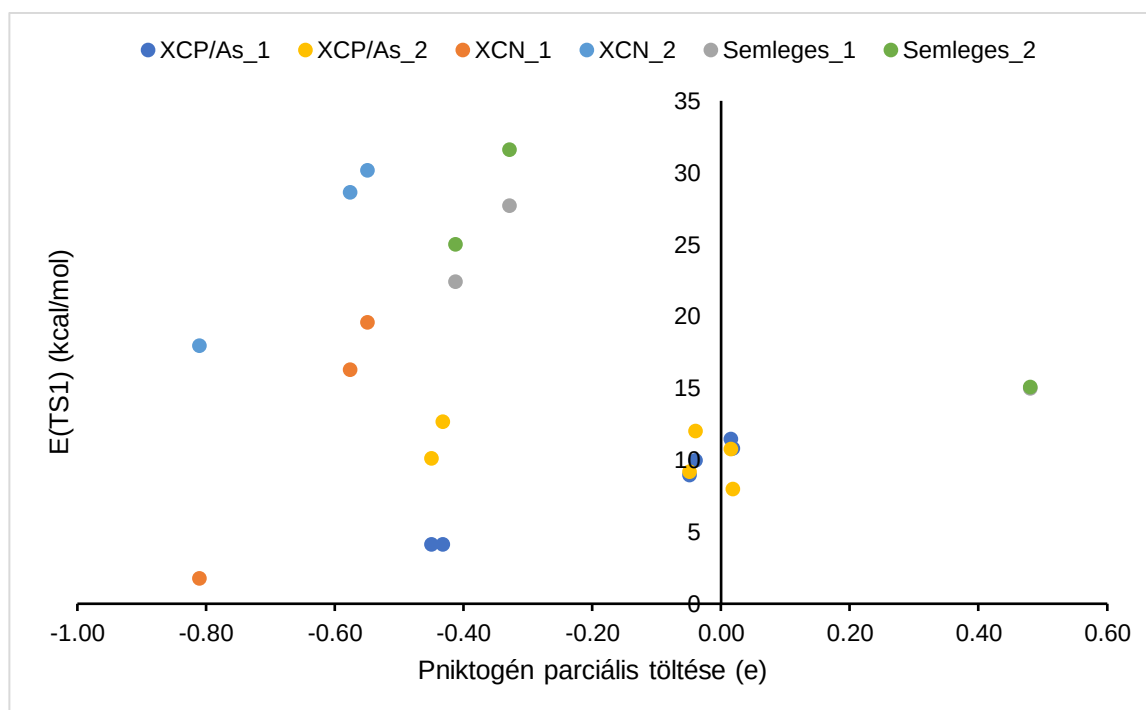
analógok reakcióihoz. Míg az $[\text{NCO}]^-$ anion reakciója valamivel alacsonyabb gáttal rendelkezik, mint az $[\text{PCO}]^-$ és $[\text{AsCO}]^-$ anionoké, és mivel az $[\text{PCO}]^-$ reakciója már szobahőmérsékleten is lejátszódik, így az $[\text{NCO}]^- + 2\text{-piranon}$ reakció lejátszódása is szobahőmérsékleten, esetleg enyhe melegítésre várható.

Az ionok reakcióinak magasabb gátja összhangban az irodalomban elérhető kísérleti eredményekkel is. Az alkil-cianátok, R-OCN a piranonhoz hasonló viselkedésű ciklopentediénnel való reakciói $190\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ körül játszódnak le,^[136] míg a szerves nitrilek reakciói a nitril típusától függően $215\text{-}340\text{ }^\circ\text{C}$ -on,^[137] 2-piranonnal végzett reakciót találtam az irodalomban, azonban nem fértem hozzá a kísérleti adatokhoz.^[60] Azonban ezek alapján elmondható, hogy a szerves cianátok és nitrilek reakciói nehezebben játszódnak, le mint a foszfaalkineké, ami az általam meghatározott magasabb aktiválási gátakkal is összhangban van.

7.2 Ábrák és táblázatok:



Ábra M2. A MeOCN cikloaddíciós lépésének legstabilabb konformációi a két orientáció esetén, RP(1) **balra**, RP(2) **jobbra** és az átmeneti állapotok két-két konformere. Melyek közül a felső kettő a stabilabb.



Ábra M3. A pniktogén centrum parciális töltésének hatása a reakciók első lépésének aktiválási gátjára.

Táblázat M2 Az $[\text{PCX}]^-$, és $[\text{AsCX}]^-$, anionok és a MeCP reakcióinak szabadentalpia profilja mindkét reakcióút esetére (RP(1) és RP(2)) M06-2X/aug-cc-pVTZ és M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ **(félkövérrel)** elméleti szinteken. A **TS1** az első átmeneti, míg **TS2** a második átmeneti állapotot jelöli. 'A' jelöli a végtelen távolságban lévő (szeparált) reaktánsokat, míg **INT** a köztterméket. **RC** (reactant complex, reaktáns komplex) és **PC** (product complex, termék komplex) jelöli a reagensek és a termékek által képzett komplexek relatív szabadentalpiáját, sorrendben. Az értékek kcal·mol⁻¹ egységekben vannak megadva és a szeparált reaktánsok szabadentalpiájára (**A**) vannak vonatkoztatva.

$[\text{ECX}]^-$ anion	RC	A	TS1	INT	TS2	PC	PRO
$[\text{PCO}]^-$ RP(1)	-5.1 5.5	0.0	16.7 27.5	2.9 12.2	17.7 26.5	-29.3 -18.1	-30.5 -23.9
$[\text{PCO}]^-$ RP(2)	-5.7 5.0	0.0	25.1 37.0	0.0 9.0	28.7 36.8	-27.1 -17.4	
$[\text{PCS}]^-$ RP(1)	-5.7 4.1	0.0	24.0 32.6	-0.8 6.4	17.4 24.5	-37.1 -28.7	-39.4 -35.5
$[\text{PCS}]^-$ RP(2)	-4.9 5.0	0.0	25.4 34.3	-5.7 2.0	19.2 25.8	-35.4 -27.3	
$[\text{PCSe}]^-$ RP(1)	-4.5 4.9	0.0	25.7 33.5	-2.5 4.1	17.3 23.7	-40.2 -33.0	-42.6 -39.3
$[\text{PCSe}]^-$ RP(2)	-4.5 5.0	0.0	24.5 32.6	-7.6 -0.3	16.1 22.3	-40.2 -33.0	
$[\text{AsCO}]^-$ RP(1)	-4.4 5.7	0.0	16.7 26.8	2.3 11.4	20.8 28.9	-23.8 -14.9	-27.5 -20.9
$[\text{AsCO}]^-$ RP(2)	-5.4 4.9	0.0	22.9 34.0	-2.2 6.7	29.2 36.9	-24.2 -14.3	
$[\text{AsCS}]^-$ RP(1)	-5.8 3.3	0.0	21.3 29.3	-3.9 3.4	17.3 23.8	-36.9 -29.5	-39.6 -35.5
$[\text{AsCS}]^-$ RP(2)	-6.0 3.7	0.0	21.1 29.8	-10.1 -2.5	16.7 23.0	-35.5 -29.0	
$[\text{AsCSe}]^-$ RP(1)	-4.2 5.4	0.0	23.9 30.9	-4.5 2.4	17.9 23.9	-39.2 -32.5	-42.0 -38.4
$[\text{AsCSe}]^-$ RP(2)	-4.2 4.9	0.0	21.5 29.5	-11.0 -3.5	14.7 20.5	-37.6 -32.1	
Me-CP RP(1)	4.8 6.2	0.0	30.2 31.1	-3.0 -2.0	19.5 20.5	-49.5 45.6	-55.6 -50.9
Me-CP RP(2)	-4.8 6.2	0.0	29.5 29.9	-5.8 -5.3	16.3 16.1	-49.5 45.4	

Táblázat M3. Az [PCX]⁻, és [AsCX]⁻, anionok és a MeCP reakcióihoz tartozó abszolút $\Delta E_1^\ddagger$ és $\Delta E_2^\ddagger$ gátak. Vákuumban $\Delta E_2^\ddagger = E(\text{TS2}) - E(\text{INT})$, és $\Delta E_1^\ddagger = E(\text{TS1}) - E(\text{RC})$. Az értékek kcal·mol⁻¹ egységekben vannak megadva.

[ECX] ⁻ anion	M06-2X/ $\Delta E_2^\ddagger$	DF-CCSD(T)/ $\Delta E_2^\ddagger$	PCM/ $\Delta E_2^\ddagger$	DF-CCSD(T)/ $\Delta E_1^\ddagger$	M06-2X/ $\Delta E_1^\ddagger$
[PCO] ⁻ RP(1)	16.5	13.7	16.0	19.0	19.8
[PCO] ⁻ RP(2)	31.2	28.1	30.2	28.5	29.3
[PCS] ⁻ RP(1)	20.3	17.8	20.0	25.3	27.2
[PCS] ⁻ RP(2)	27.6	25.3	26.1	25.9	28.3
[PCSe] ⁻ RP(1)	21.7	19.1	21.4	24.9	28.3
[PCSe] ⁻ RP(2)	26.3	24.2	25.1	24.2	26.8
[AsCO] ⁻ RP(1)	20.3	16.6	19.2	18.4	19.3
[AsCO] ⁻ RP(2)	34.1	30.0	32.9	25.0	26.8
[AsCS] ⁻ RP(1)	23.5	20.4	22.5	22.5	25.3
[AsCS] ⁻ RP(2)	29.6	26.6	27.9	24.0	25.3
[AsCSe] ⁻ RP(1)	24.7	21.7	23.9	24.1	26.2
[AsCSe] ⁻ RP(2)	28.2	25.4	26.5	21.3	23.7
Me-CP RP(1)	24.8	24.2	24.7	-*	-*
Me-CP RP(2)	24.2	23.7	23.5	-*	-*

* mivel ezekben az esetekben RC-ek kialakulása nem várható gáz fázisban sem, így $\Delta E_1^\ddagger = E(\text{TS1})$

Táblázat M4. Az $[\text{NCX}]^-$ anionok, az MeCN és a Me-OCN reakcióihoz tartozó abszolút $\Delta E_1^\ddagger$ és $\Delta E_2^\ddagger$ gátak. Absz. $\Delta E_2^\ddagger = E(\text{TS2}) - E(\text{INT})$, és absz. $\Delta E_1^\ddagger = E(\text{TS1}) - E(\text{RC})$. Az értékek $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ egységekben vannak megadva.

$[\text{ECX}]^-$ anion	M06- 2X/ $\Delta E_2^\ddagger$	DF- CCSD(T)/ $\Delta E_2^\ddagger$	PCM/ $\Delta E_2^\ddagger$	DF-CCSD(T)/ $\Delta E_1^\ddagger$	M06-2X/ $\Delta E_1^\ddagger$
$[\text{NCO}]^-$ RP(1)	6.1	4.9	6.6	19.0	20.9
$[\text{NCO}]^-$ RP(2)	24.7	22.6	23.4	28.5	36.3
$[\text{NCS}]^-$ RP(1)	11.6	10.4	12.3	25.3	33.8
$[\text{NCS}]^-$ RP(2)	24.5	22.5	24.0	25.9	45.7
$[\text{NCSe}]^-$ RP(1)	13.7	12.3	14.1	24.9	36.4
$[\text{NCSe}]^-$ RP(2)	24.3	22.3	23.8	24.2	47.2
MeCN RP(1)	19.2	19.3	18.9	-	--
MeCN RP(2)	23.2	23.7	23.1	-	-
Me-OCN RP(1)	18.5	18.5	17.2	-	-
Me-OCN RP(2)	24.5	23.7	24.0	-	-

Táblázat M5 Az [NCX]⁻ anionok, a MeCN és a MeOCN dienofilek reakcióinak energiaprofiljai mindkét reakcióút esetére (RP(1) és RP(2)) M06-2X/aug-cc-pVTZ (zárójelben), M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ (*dőlttel*) és DF-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (**félkövérrel**) elméleti szinteken. A **TS1** az első átmeneti, míg **TS2** a második átmeneti állapotot jelöli. 'A' jelöli a végtelen távolságban lévő (szeparált) reaktánsokat, míg **INT** a köztiterméket. **RC** (reactant complex, reaktáns komplex) és **PC** (product complex, termék komplex) jelöli a reagensek és a termékek által képzett komplexek relatív energiáját, sorrendben. Az értékek kcal·mol⁻¹ egységekben vannak megadva és a szeparált reaktánsokra (**A**) vannak vonatkoztatva.

[ECX] ⁻ anion	RC	TS1	INT	TS2	PC	PRO
[NCO] ⁻ RP(1)	-17.6 (-17.5) -4.1	1.8 (3.4) 18.4	-10.6 (-6.2) 4.6	-5.7 (0.0) 11.2	-36.1 (-34.8) -21.6	-27.3 (-25.7) -17.9
[NCO] ⁻ RP(2)	-18.1 (-17.5) -3.8	18.0 (18.8) 36.2	-5.1 (-0.5) 10.9	17.5 (24.2) 34.3	-35.6 (-34.1) -21.1	
[NCS] ⁻ RP(1)	-16.0 (-15.5) -4.3	16.3 (18.3) 29.3	-3.1 (1.9) 8.8	7.3 (13.6) 21.1	-28.7 (-27.3) -19.8	-21.9 (-20.1) -17.2
[NCS] ⁻ RP(2)	-16.2 (-15.5) -4.2	28.6 (30.3) 45.2	-0.3 (4.9) 12.2	22.2 (29.3) 36.0	-30.7 (-29.4) -21.4	
[NCSe] ⁻ RP(1)	-14.9 (-14.8) -3.9	19.6 (21.6) 31.4	-2.1 (2.8) 8.7	10.1 (16.5) 22.8	-28.5 (-26.2) -21.0	-22.0 (-20.2) -18.4
[NCSe] ⁻ RP(2)	-14.9 (-14.8) -3.9	30.2 (33.8) 43.2	0.2 (5.3) 11.7	22.4 (29.6) 35.5	-30.3 (-28.0) -22.1	
MeOCN_RP(1)	-7.9 (-7.3) -3.4	22.4 (25.2) 28.6	-26.5 (-22.7) -18.3	-8.0 (-4.1) -1.1	-63.3 (-62.2) -54.2	-59.0 (-58.6) -51.7
MeOCN_RP(2)	-7.8 (-7.1) -3.5	25.0 (29.8) 32.8	-22.8 (-18.8) -14.5	0.9 (5.7) 9.5	-63.4 (-62.5) -54.3	
MeCN_RP(1)	-6.7 (-6.2) -3.0	27.7 (29.9) 32.9	-7.1 (-3.2) 0.2	12.2 (16.0) 19.1	-45.9 (-45.1) -36.8	-40.8 (-40.0) -34.0
MeCN_RP(2)	-7.4 (-7.0) -3.1	31.6 (35.5) 37.7	-3.8 (0.3) 3.5	18.8 (23.4) 26.5	-45.9 (-45.1) -36.8	

Táblázat M6. Az $[\text{NCX}]^-$ anionok, a MeCN és a MeOCN reakcióinak szabadentalpia profilja mindkét reakcióút esetére (RP(1) és RP(2)) M06-2X/aug-cc-pVTZ és M06-2X(PCM)/aug-cc-pVTZ (*dőlttel*) elméleti szinteken. A **TS1** az első átmeneti, míg **TS2** a második átmeneti állapotot jelöli. 'A' jelöli a végtelen távolságban lévő (szeparált) reaktánsokat, míg **INT** a köztiterméket. **RC** (reactant complex) és **PC** (product complex, termék komplex) jelöli a reagensek és a termékek által képzett komplexek relatív szabadentalpiáját, sorrendben. Az értékek kcal·mol⁻¹ egységekben vannak megadva és a szeparált reaktánsok szabadentalpiájára (**A**) vannak vonatkoztatva.

Ion	RC	TS1	INT	TS2	PC	PRO
[NCO] ⁻ RP(1)	-7.7 4.9	16.3 31.3	8.2 19.2	13.3 24.8	-24.8 -11.4	-25.3 -17.3
[NCO] ⁻ RP(2)	-8.1 5.0	30.9 39.3	13.9 17.5	36.6 33.0	-23.4 -11.2	
[NCS] ⁻ RP(1)	-6.0 4.8	31.2 42.0	16.7 23.8	26.9 34.4	-16.6 -9.9	-19.3 -16.2
[NCS] ⁻ RP(2)	-6.1 5.1	42.3 54.6	19.7 27.1	41.9 48.8	-19.1 -10.2	
[NCSe] ⁻ RP(1)	-5.4 4.9	34.4 44.1	17.8 23.8	29.8 36.3	-14.9 -11.1	-19.3 -17.3
[NCSe] ⁻ RP(2)	-5.4 4.9	44.2 53.9	20.3 26.9	42.3 48.3	-17.3 -11.8	
MeCN_RP(1)	3.8 7.0	43.9 46.7	13.7 17.0	30.8 33.7	-32.9 -26.1	-37.2 -31.3
MeCN_RP(2)	3.6 7.1	49.3 51.5	17.2 20.3	38.2 41.2	-32.9 -26.2	
MeOCN_RP(1)	3.7 6.6	39.2 42.4	-5.0 -0.7	11.6 14.4	-49.3 -41.9	-54.9 -48.2
MeOCN_RP(2)	3.8 7.3	43.7 46.5	-1.1 3.1	21.2 24.9	-49.4 -42.0	

Táblázat M7. Az áthidaló C-C és C-E atomtávolságok ($d(\text{C-C})$, $d(\text{C-E})$), a kötések Wiberg-féle kötésindexei ($\text{WBI}(\text{C-C})$, $\text{WBI}(\text{C-E})$) és az ezekből a BV elmélet segítségével számított kötésindexek ($\text{BV}(\text{C-C})$, $\text{BV}(\text{C-E})$) a köztitermékekben és az első átmeneti állapotokban.

Reakció	$d(\text{C-C})$		$\text{WBI}(\text{C-C})$		$\text{BV}(\text{C-C})$	$d(\text{C-E})$		$\text{WBI}(\text{C-E})$		$\text{BV}(\text{C-E})$
	TS1	INT	TS1	INT	-	TS1	INT	TS1	INT	-
$[\text{PCO}]^- \text{RP}(1)$	2.48	1.61	0.25	0.87	0.10	2.00	1.91	0.81	0.89	0.79
$[\text{PCO}]^- \text{RP}(2)$	2.41	1.58	0.28	0.90	0.11	2.22	1.97	0.59	0.78	0.51
$[\text{PCS}]^- \text{RP}(1)$	2.52	1.56	0.26	0.94	0.08	2.05	1.92	0.73	0.86	0.71
$[\text{PCS}]^- \text{RP}(2)$	2.29	1.55	0.36	0.96	0.13	2.37	1.97	0.46	0.77	0.34
$[\text{PCSe}]^- \text{RP}(1)$	2.55	1.56	0.26	0.96	0.07	2.10	1.93	0.68	0.85	0.63
$[\text{PCSe}]^- \text{RP}(2)$	2.21	1.54	0.40	0.98	0.16	2.50	1.97	0.39	0.77	0.24
$[\text{AsCO}]^- \text{RP}(1)$	2.49	1.61	0.25	0.88	0.09	2.17	2.05	0.75	0.84	0.74
$[\text{AsCO}]^- \text{RP}(2)$	2.33	1.58	0.32	0.91	0.13	2.44	2.11	0.50	0.73	0.41
$[\text{AsCS}]^- \text{RP}(1)$	2.49	1.56	0.28	0.95	0.08	2.22	2.06	0.67	0.81	0.65
$[\text{AsCS}]^- \text{RP}(2)$	2.25	1.55	0.38	0.97	0.15	2.57	2.11	0.40	0.72	0.29
$[\text{AsCSe}]^- \text{RP}(1)$	2.49	1.56	0.28	0.96	0.08	2.28	2.07	0.62	0.81	0.57
$[\text{AsCSe}]^- \text{RP}(2)$	2.22	1.54	0.40	0.98	0.16	2.65	2.11	0.35	0.72	0.23
Me-CP RP(1)	2.20	1.53	0.39	0.98	0.16	2.47	1.93	0.41	0.86	0.17
Me-CP RP(2)	2.16	1.53	0.41	0.99	0.18	2.59	1.93	0.33	0.83	0.17

Táblázat M7. folytatás

Reakció	d(C-C)		WBI(C-C)		BV(C-C)	d(C-E)		WBI(C-E)		BV(C-E)
	TS1	INT	TS1	INT	-	TS1	INT	TS1	INT	-
[PCO] ⁻ RP(1)	2.48	1.61	0.25	0.87	0.10	2.00	1.91	0.81	0.89	0.79
[PCO] ⁻ RP(2)	2.41	1.58	0.28	0.90	0.11	2.22	1.97	0.59	0.78	0.51
[PCS] ⁻ RP(1)	2.52	1.56	0.26	0.94	0.08	2.05	1.92	0.73	0.86	0.71
[PCS] ⁻ RP(2)	2.29	1.55	0.36	0.96	0.13	2.37	1.97	0.46	0.77	0.34
[PCSe] ⁻ RP(1)	2.55	1.56	0.26	0.96	0.07	2.10	1.93	0.68	0.85	0.63
[PCSe] ⁻ RP(2)	2.21	1.54	0.40	0.98	0.16	2.50	1.97	0.39	0.77	0.24
MeCN_RP(1)	2.10	1.53	0.41	0.96	0.21	1.95	1.47	0.47	0.99	0.28
MeCN_RP(2)	1.96	1.53	0.48	0.95	0.31	2.13	1.49	0.38	0.97	0.18
MeOCN_RP(1)	2.06	1.52	0.40	0.96	0.23	2.16	1.46	0.34	1.00	0.15
MeOCN_RP(2)	1.93	1.52	0.47	0.95	0.33	2.34	1.49	0.28	0.97	0.10

Táblázat M8. A módszertesztelés során az [PCO]⁻ _RP(1) rendszerre nyert energiaprofilok az alkalmazott elméleti szinteken.

Módszer/bázis -típus(opt/SP)	A	TS1	INT	TS2	PRO
B3LYP/6-31+G* -opt	0.0	12.1	-1.5	8.8	-27.3
B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ -opt	0.0	8.8	-1.6	7.9	-29.6
M06-2X/aug-cc-pVTZ -SP	0.0	5.4	-10.6	5.9	-29.8
M06-2X/aug-cc-pVTZ -opt	0.0	5.7	-10.7	6.2	-29.7
ωB97X-D/aug-cc-pVTZ -SP	0.0	9.1	-8.4	6.2	-30.6
ωB97X-D/aug-cc-pVTZ -opt	0.0	9.1	-8.4	6.4	-30.5
MP2/aug-cc-pVTZ -SP	0.0	0.4	-12.6	1.7	-35.3
MP2/aug-cc-pVQZ -SP	0.0	1.2	-11.8	2.4	-35.9
MP2/aug-cc-pVTZ -opt	0.0	0.8	-13.0	1.1	-35.8

Folytatás Táblázat M8.

DF-CCSD(T)/aug- ccpVTZ	0.0	4.1	-14.0	-0.4	-31.4
DF-CCSD(T)/aug-cc- pVQZ	0.0	5.0	-13.2	0.5	-32.1
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (Gaussian)	0.0	4.0	-14.2	-0.5	-31.5
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (MRCC)	0.0	-*	-13.8	-0.2	-31.2
LNO-CCSD(T)/aug-cc- pVTZ	0.0	4.1	-14.0	-0.4	-31.4
LNO-CCSD(T)/aug-cc- pVQZ	0.0	5.2	-13.0	1.0	-32.1

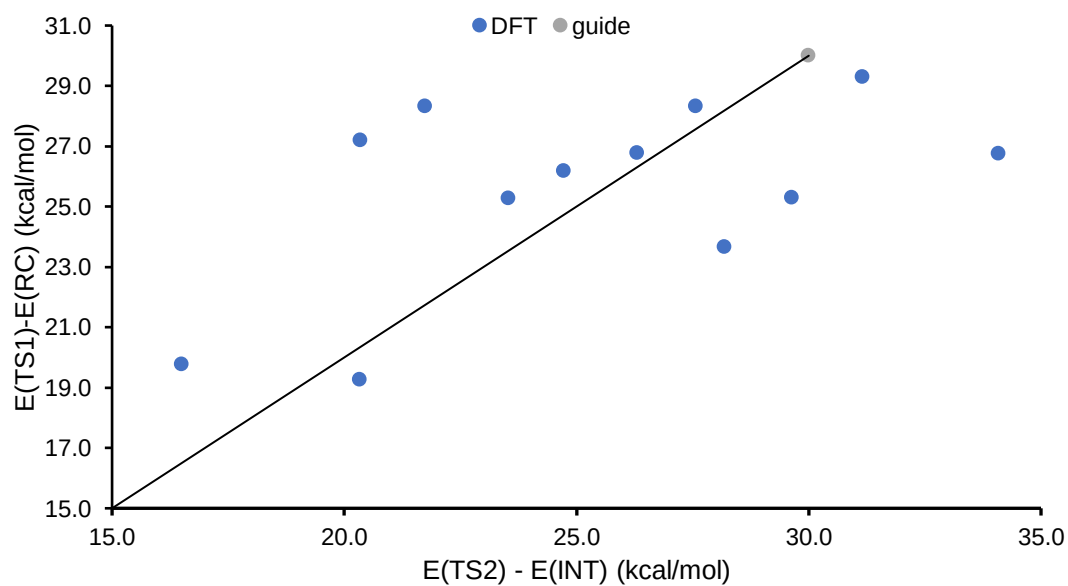
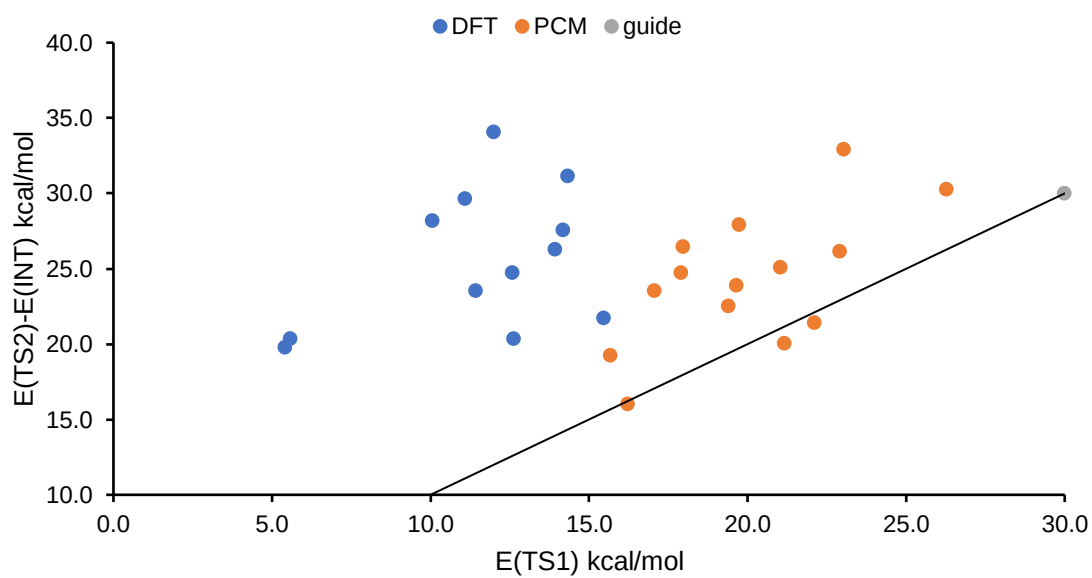
*Valószínűleg szoftverhiba miatt ez a számítás nem futott le a dolgozat leadásáig.

Táblázat M9. A CO₂ által kialakított C-O és C-C atomtávolságok (d(C-C), d(C-O)), a kötések Wiberg-féle kötésindexei (WBI(C-C), WBI(C-O)) és az ezekből a BV elmélet segítségével számított kötésindexek (BV(C-C), BV(C-O)) a köztitermékekben és a második átmeneti állapotokban.

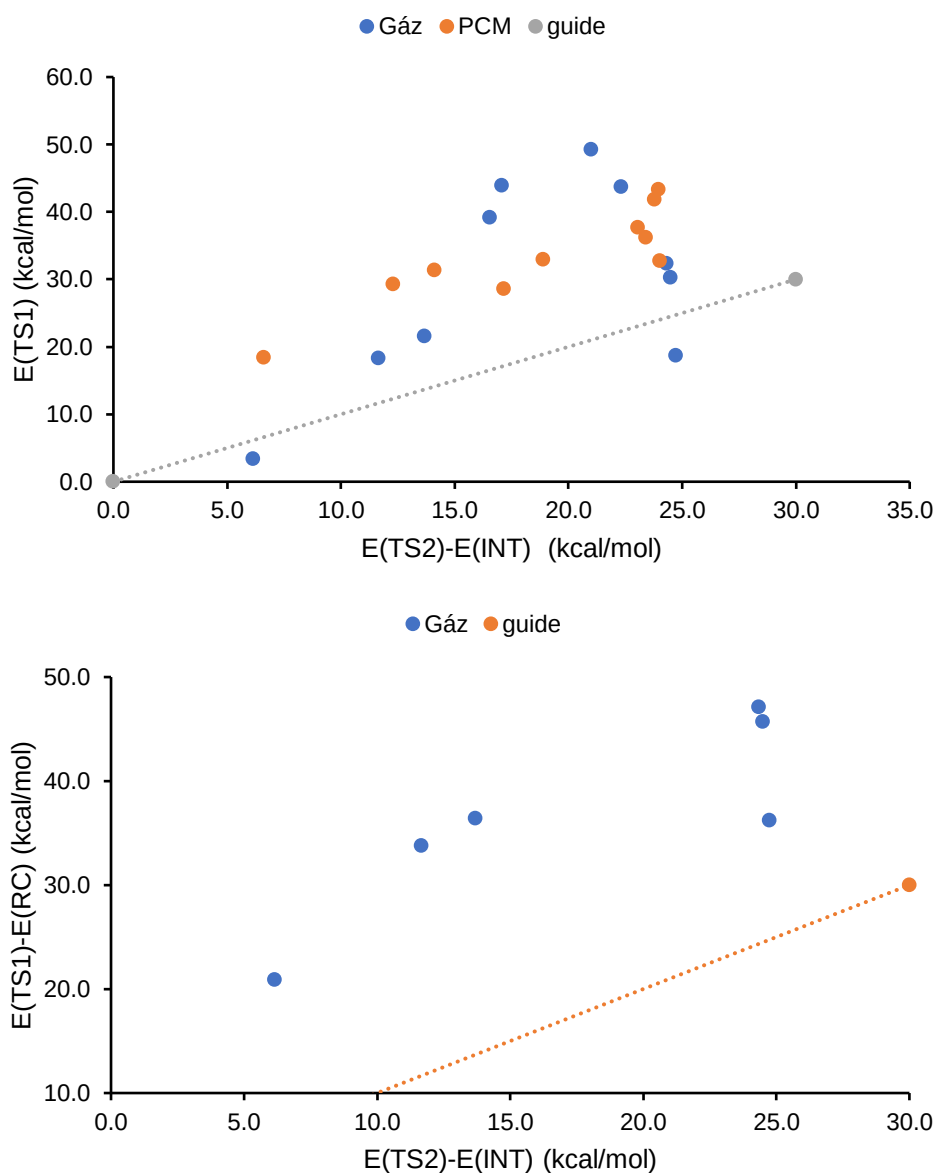
Reakció	d(C-C)		BV(C-C)	d(C-O)		BV(C-O)
	TS2	INT		TS2	INT	
[PCO] ⁻ RP(1)	1.60	1.52	0.81	2.00	1.49	0.25
[PCO] ⁻ RP(2)	1.68	1.50	0.62	2.11	1.46	0.18
[PCS] ⁻ RP(1)	1.63	1.53	0.76	2.03	1.48	0.22
[PCS] ⁻ RP(2)	1.67	1.51	0.65	2.14	1.47	0.17
[PCSe] ⁻ RP(1)	1.64	1.53	0.74	2.04	1.48	0.22
[PCSe] ⁻ RP(2)	1.66	1.51	0.66	2.14	1.48	0.17
[AsCO] ⁻ RP(1)	1.61	1.52	0.79	2.05	1.48	0.21
[AsCO] ⁻ RP(2)	1.67	1.50	0.62	2.14	1.46	0.16
[AsCS] ⁻ RP(1)	1.64	1.53	0.73	2.07	1.47	0.20
[AsCS] ⁻ RP(2)	1.66	1.50	0.65	2.17	1.47	0.15
[AsCSe] ⁻ RP(1)	1.66	1.53	0.71	2.07	1.47	0.20
[AsCSe] ⁻ RP(2)	1.65	1.50	0.66	2.17	1.47	0.15
Me-CP RP(1)	1.78	1.54	0.52	1.96	1.46	0.26
Me-CP RP(2)	1.74	1.53	0.56	1.98	1.47	0.25

Táblázat M9. folytatás

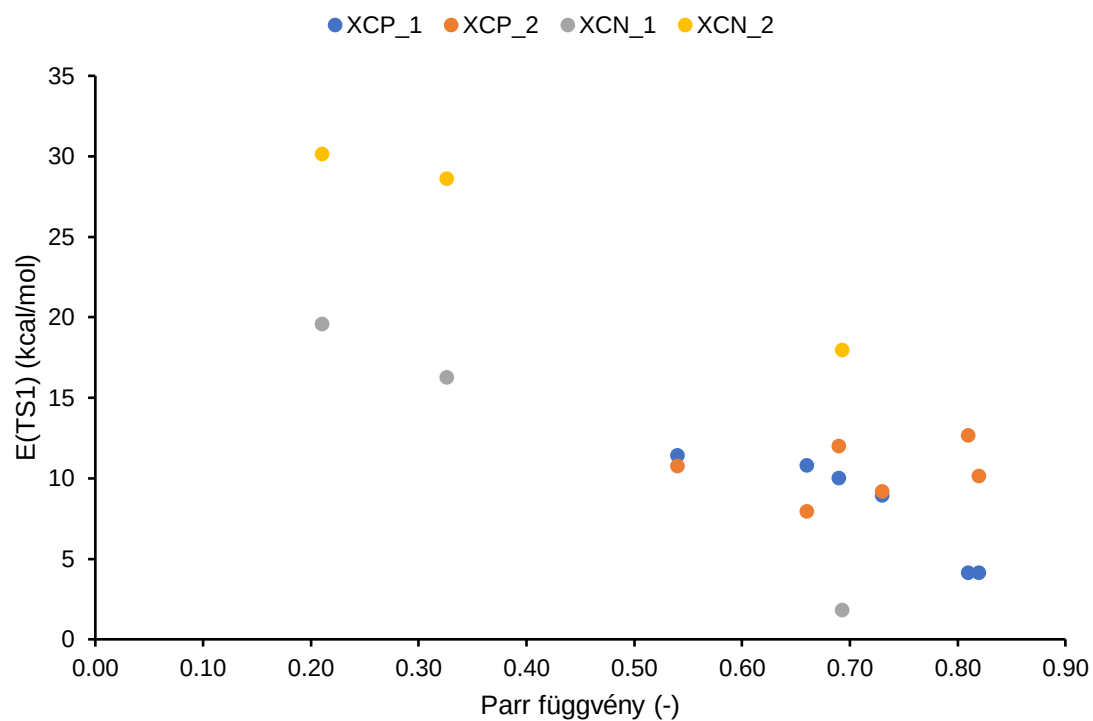
Reakció	d(C-C)		BV(C-C)	d(C-O)		BV(C-O)
	TS2	INT	-	TS2	INT	TS2
[NCO] ⁻ RP(1)	1.57	1.52	0.88	1.84	1.53	0.43
[NCO] ⁻ RP(2)	1.70	1.53	0.63	2.04	1.48	0.22
[NCS] ⁻ RP(1)	1.60	1.53	0.82	1.94	1.50	0.31
[NCS] ⁻ RP(2)	1.68	1.52	0.66	2.08	1.48	0.20
[NCSe] ⁻ RP(1)	1.61	1.53	0.79	1.96	1.49	0.28
[NCSe] ⁻ RP(2)	1.67	1.52	0.67	2.09	1.48	0.19
MeCN_RP(1)	1.74	1.54	0.58	1.94	1.47	0.28
MeCN_RP(2)	1.76	1.54	0.55	1.94	1.47	0.28
MeOCN_RP(1)	1.73	1.55	0.61	1.96	1.48	0.27
MeOCN_RP(2)	1.75	1.54	0.56	1.96	1.47	0.27



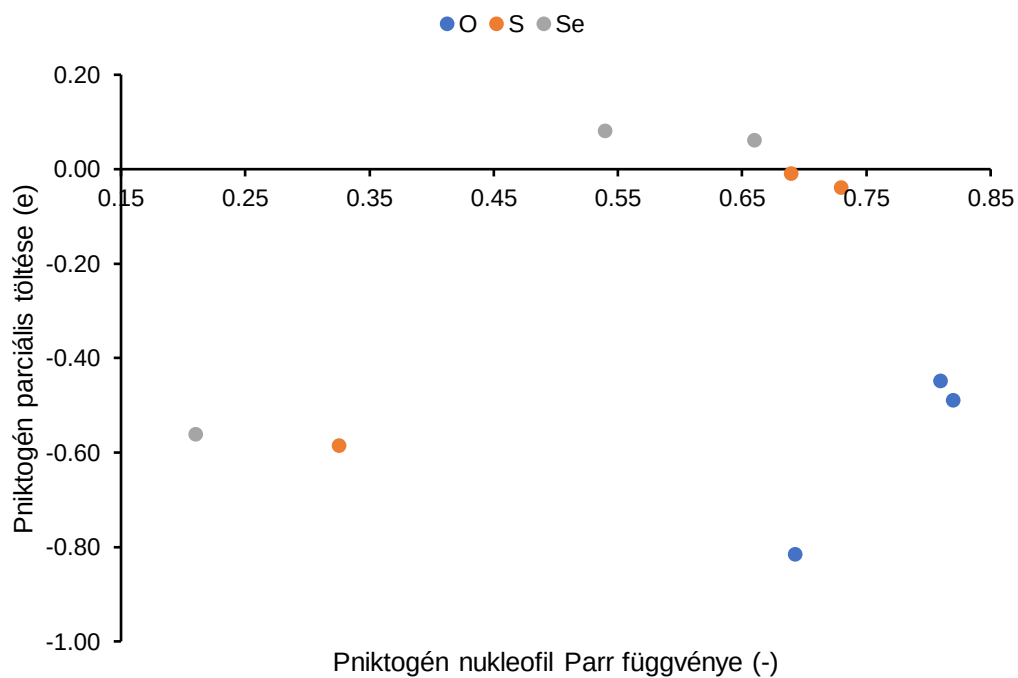
Ábra M4. A sebességhatározó lépés megállapítása az $[\text{PCX}]^-$ és $[\text{AsCX}]^-$ anionok és a MeCP esetén; absz. $\Delta E_1^\ddagger - \Delta E_2^\ddagger$ diagram (**felül**, $\Delta E_1^\ddagger = E(\text{TS1})$) és absz. $\Delta E_2^\ddagger$ -absz $\Delta E_1^\ddagger$ diagram (**alul**, $E_1^\ddagger = E(\text{TS1}) - E(\text{RC})$).



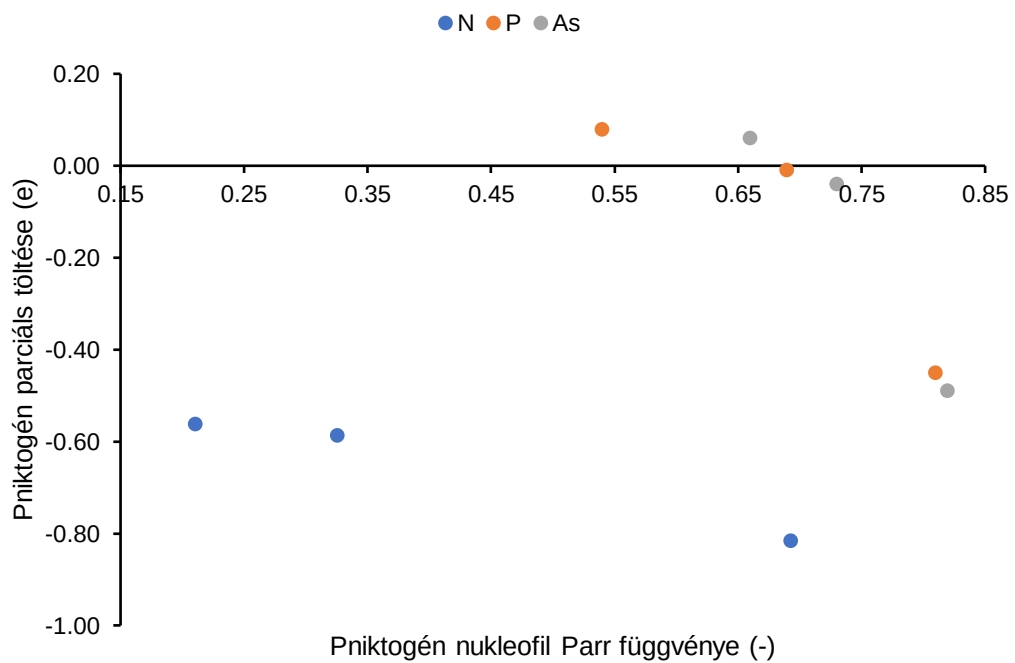
Ábra M5. A sebességhatározó lépés megállapítása az $[\text{NCX}]^-$ anionok, a MeCN és a MeOCN esetén; $\Delta E_2^\ddagger - E(\text{TS1})$ diagram (**felül**) és $\Delta E_2^\ddagger - \Delta E_1^\ddagger$ diagram (**alul**). A kék pontok a gázfázisú, a sárga pontok a PCM számítások eredményét, míg a fekete (alul sárga) vonal az $y=x$ egyenest reprezentálja.



Ábra M6. $E(\text{TS1})$ -Parr függvény



Ábra M7. Pniktogén parciális töltése – Parr függvénye

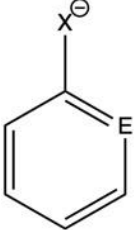
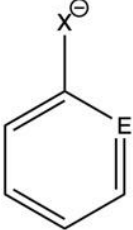
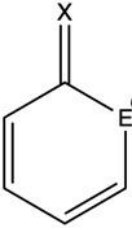
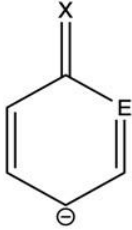
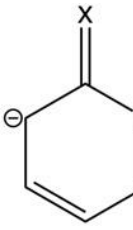


Ábra M8. A pniktogén NPA parciális töltések és a nukleofil Parr függvényértékek közötti összefüggés vizsgálata.

Táblázat M10. A számított aszinkronicitási indexek az első átmeneti állapotra a BV módszer alapján (A_{sy}^{BV}) és a WBI-kből (A_{sy}^{WBI})

Reakció	A_{sy}^{BV}	A_{sy}^{WBI}
[PCO] ⁻ _RP(1)	0.78	0.52
[PCO] ⁻ _RP(2)	0.66	0.42
[PCS] ⁻ _RP(1)	0.81	0.51
[PCS] ⁻ _RP(2)	0.43	0.23
[PCSe] ⁻ _RP(1)	0.80	0.50
[PCSe] ⁻ _RP(2)	0.19	0.10
[AsCO] ⁻ _RP(1)	0.78	0.52
[AsCO] ⁻ _RP(2)	0.51	0.32
[AsCS] ⁻ _RP(1)	0.78	0.47
[AsCS] ⁻ _RP(2)	0.33	0.17
[AsCSe] ⁻ _RP(1)	0.75	0.45
[AsCSe] ⁻ _RP(2)	0.19	0.09
Me-CP_RP(1)	0.00	0.10
Me-CP_RP(2)	-0.04	-0.01

Táblázat M11. Az 5%-nál nagyobb (releváns) hozzájárulással rendelkező aromás és nemaromás rezonancia határszerkezetek önálló és összegzett hozzájárulásai az NRT analízis alapján.

-											Aromás		Nem-aromás	
-	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As
O	16.03	11.08	9.95	4.25	16.69	18.37	12.80	7.91	9.95	10.58	26	15	40	35
S	15.43	26.39	15.61	14.73	6.81	9.17	-	-	5.26	5.95	31	41	12	15
Se	27.54	24.21	20.38	16.50	6.23	6.92	-	-	6.33	6.41	47	41	12	13