



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Gyűrűs foszforgyökök stabilitása: számításos kémiai vizsgálatok

TDK dolgozat

Szerző: Ott Anna¹

¹Negyedik évfolyam, Vegyésmérnök BSc

Témavezető: Dr. Benkő Zoltán¹

¹Egyetemi docens, BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lezárva: 2022. június 15.

Tartalmi összefoglaló

Munkám során karbociklusos foszfinil gyökök stabilitását befolyásoló hatások szisztematikus vizsgálatát végeztem. Ennek céljából számos telített, illetve telítetlen gyűrűs gyök RSE (gyök stabilitási energia) értékét kiszámítottam különböző elméleti szinteken. Vizsgáltam továbbá az endo-, illetve exociklusos telítetlenség hatását is. Mivel az elektronikus effektusok alkalmazása önmagában nem bizonyult elegendően hatékonynak a gyökök dimerizációjának megakadályozására, a sztérikus hatásokat is fontos volt felderítenem, mely során a kísérleti munkában jól ismert, nagyméretű csoportokat vizsgáltam. A két hatás együttes alkalmazásával sikerült olyan gyököket javasolnom, melyek várhatóan megfelelőek lesznek szintetikus úton történő előállításra.

Tartalom

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Nyílt láncú (dialkil/diaril/diamino-szubsztituált) foszfinil gyökök.....	7
2.2. Egyéb nyílt láncú foszfinil gyökök	8
2.3. Diamino-szubsztituált gyűrűs gyökök	9
2.4. Nitrovanádium ligandummal stabilizált gyökök	11
2.5. Karbén-stabilizált gyökök, illetve ezek foszfor analógjai	12
2.6. Gyűrűs dialkil-szubsztituált gyök	13
2.7. Ionos foszfinil gyökök.....	14
2.8. Komplexált foszfinil gyökök	15
2.9. Egyéb paramágneses vegyületek.....	16
2.10. Izodezmikus reakciók.....	17
2.11. P-gyökökkel kapcsolatos korábbi számítások.....	18
3. Célkitűzések	20
4. Kvantumkémiai számítások	21
4.1. A kvantumkémiai számítások alapjai.....	21
4.2. Közelítések szerepe.....	21
4.3. Módszerek	22
4.3.1. HF és poszt-HF módszerek.....	22
4.3.2. A sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló módszerek.....	24
4.4. Bázisok.....	26
4.5. Számítási szintek.....	27
4.6. Alkalmazott számítási módszerek, bázisok, egyéb vizsgálatok	27
5. Eredmények	29
5. 1. Gyökstabilizációs energia	29
5. 2. Számítások C-, illetve N-tartalmú modell gyökökre	30
5. 3. Endociklusos gyűrűk.....	34
5. 3. 1. A foszforatom mellett telítetlenséget nem tartalmazó gyökök	35
5. 3. 2. A foszfor-centrum mellett egyik vagy mindkét oldalon telítetlen gyökök	37
5. 4. Exociklusos gyűrűk	44
5. 5. Dimerizáció, reális rendszerek	46
6. Összefoglalás	51
7. Irodalomjegyzék	53
8. Köszönetnyilvánítás.....	58

Rövidítések jegyzéke

aug-cc-pVTZ	augmented correlation consistent polarized valence triple zeta: augmentált korrelációkonzisztens polarizált, vegyértékén háromszoros- ζ -minőségű bázis
BDE	bond dissociation energy (kötésszeparációs energia)
CCSD(T)	Coupled Cluster single-double and perturbative triple, csatolt klaszter módszer, mely az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket, illetve a háromszorosakat perturbációs becsléssel veszi figyelembe
DIPP	2,6-di- <i>izo</i> -propil-fenil
DMP	2,6-di-metil-fenil
DTBP	2,6-di- <i>terc</i> -butil-fenil
DTMSP	2,6-bisz(trimetilszilil)fenil
ΔE_{deloc}	delokalizációs energia
ΔE_{dim}	dimerizációs energia
ΔG_{dim}	dimerizációs szabadentalpia
EPR	elektron-paramágneses rezonancia (spektroszkópia)
ESE	excess stabilization energy (extra stabilizációs energia)
Me	metil
Mes	mezitil (2,4,6-trimetilfenil)
Mes*	szupermezitil (2,4,6-tri- <i>terc</i> -butil-fenil)
Ph	fenil
RSE	radical stabilization energy (gyökstabilizációs energia)
SOMO	singly occupied molecular orbital (egyszeresen betöltött molekulapálya)
tBu	<i>terc</i> -butil
TMS	trimetil-szilil
TTMS	szuperszilil (trisz(trimetilszilil))
(U) ω B97X-D	(gyökök esetén unrestricted formalizmusú) távolság-szeparált, diszperziókorrekcióval kiegészített DFT-módszer
6-311G**	polarizációs függvényekkel kiegészített split valence (felhasított vegyérték) típusú báziskészlet
W1	Weizmann-1 kompozit módszer
ρ_{spin}	Mulliken-féle spin populáció

1. Bevezetés

A gyökök jelentősége megkérdőjelezhetetlen nemcsak a kémia¹, de a biológia területén is. Gomberg² több mint 120 éve fedezte fel a tritil-gyököt ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$), ám ezután még sokáig nehezen kezelhetőnek tartották ezeket a reaktív spécieszeket³. Valóban meglehetősen nehéz feladat stabil gyökök előállítása, hiszen energetikailag kedvezményezettebb folyamat a párosítatlan elektronok közt kovalens kötés kialakulása. A kezdeti nehézségek ellenére később azonban már egyre több kutatás középpontjába kerültek a gyökös vegyületek, melyek jelentősége napjainkra igen megnövekedett. Ezidáig főként a főcsoportbeli elemek második periódusában (pl. C, N, O) végeztek mélyebbre ható szisztematikus vizsgálatokat^{4, 5}, kísérleti megvalósításokat, míg a periódusos rendszer nehezebb elemeinek gyökeire (pl. P, As) kisebb figyelem irányult.

Azonban a foszfor változatos (-3, -1, +1, +3 és +5) oxidációs állapotú lehet, vegyületeket képez különféle vegyértékkel, így a foszforkémia meglehetősen sokszínű. A diagonál-szabály ismeretében nem meglepő, hogy a szénhez hasonló kémiai viselkedésű foszfor gyökei is egyre több kutatás tárgyát képezik^{6, 7}. Továbbá a foszforgyökök számos alkalmazási lehetőséget kínálnak. Fontos felhasználásuk polimerizációs reakciókban iniciátorként (például bisz-acil-foszfin-oxid alapú fotoiniciátorokat széleskörben alkalmaznak, a P – C kötésük hasításával keletkező foszfonil ($\text{R}_2\text{P}\cdot\text{O}$) gyökök révén⁸). A foszforgyököknek jelentős szerepe lehet az égésgátlásban is⁹. Emellett a ^{31}P atommag ($I=1/2$ -es spin) révén kémiai és biológiai folyamatok megértését is segíthetik, mivel spin-jelölőként alkalmazhatók¹⁰. A foszforgyökök EPR- (Elektron Paramágneses Rezonancia) spektroszkópiában is ígéretes lehetőségeket nyújtanak¹¹⁻¹³, valamint H-transzfer reakciókban is fontos szerepük lehet^{14, 15}.

Az elmúlt évtizedekben több stabil semleges foszfortartalmú gyököt sikerült szintetizálni, melyeket – a teljesség igénye nélkül – három nagyobb csoportba sorolhatunk¹⁶⁻¹⁸. A foszforanil ($\text{R}_4\dot{\text{P}}$) gyökök mind a négy liganduma variálható, mely változatosságot eredményezhet. Először 1969-ben sikerült kémiai reakció intermediereként EPR-spektroszkópiával ilyen foszforgyököket megfigyelni, mikor trialkil-foszfin *terc*butoxi-gyökökkel reagáltattak¹⁹. Ezen gyökök általában, a szubsztituensektől függetlenül trigonális bipiramisos szerkezetűek. Sokáig nehezen elérhetőnek tartották a foszforanil gyököket, később azonban sztérikus hatásokkal ($\text{R} = \text{OSiX}_3$; $\text{X} = \text{Me/Et/iPr}$) viszonylag hosszabb élettartamú ($t_{1/2} = 45$ min) képviselőket sikerült szintetizálni¹⁸. Az első kísérletileg előállított és karakterizált stabil P-centrumú gyök egy foszfinil gyök ($\text{R}_2\dot{\text{P}}$) volt²⁰, később pedig számos ehhez hasonló gyököt sikerült előállítani. A

harmadik típus, a foszfonil ($R_2\dot{P}=O$) gyökök²¹ esetében az O-atom révén fennálló rezonancia-stabilizáció ($R_2\dot{P} = O \leftrightarrow R_2P - \dot{O}$) hatása jelentős. Ezen gyökök gyakran viszonylag stabilak ugyan, ám a szerkezeti változatosságuk korlátozott, elrendeződésük jellemzően piramidális. A semleges foszfortartalmú gyökök mellett mind kationos, mind pedig anionos foszfor-gyökökkel²², valamint kettős P-centrumú gyökökkel²³ foglalkozó tanulmányok is találhatók az irodalomban. Az eddig elért eredményekről, a gyökök szerkezetéről, előállításáról, alkalmazhatóságáról több összefoglaló cikk is készült már^{17, 18}.

A sokféle, változatos szerkezetű foszfortartalmú gyök közül munkám során a foszfinil gyökökkel foglalkoztam részletesebben. A foszfinil gyökökben a P-atomhoz két ligandum kapcsolódik, tehát a P-atomon egy magányos elektronpár is található a párosítatlan elektronja mellett. Ez a párosítatlan elektron főként a P-atom p-pályáján található meg, így a foszfinil gyökök ún. π -gyökök (a σ -gyökök esetén az s-karakterű pályán helyezkedne el a párosítatlan elektron).

Az *Irodalmi áttekintés* részben – a teljesség igénye nélkül – bemutatok számos semleges, korábban izolált stabil vagy eltartható (perzisztens) foszfinil gyököt, illetve további jelentősebb gyököket; rámutatva arra is, hogy ezek általában nem szisztematikus tervezés következményeként elért eredmények. Ismertetek az előállított gyökökkel kapcsolatos vizsgálati eredményeket, ezekből kiinduló fontosabb következtetéseket.

A gyökök stabilitását befolyásoló hatások feltérképezésével azonban tulajdonképp előre jósolhatóvá válhat, hogy egy gyök feltehetően stabil-e vagy sem. Látva a foszfortartalmú gyökök sokrétű felhasználását, ennek fontos gyakorlati haszna is lehet. Napjainkban a kvantumkémiai számítások rohamos fejlődése nyújt erre lehetőséget, egyre pontosabb eredmények elérésével. A munkám során alkalmazott kvantumkémiai számítások elméleti hátterét a 4. fejezetben foglalom össze, annak érdekében, hogy az Olvasó képet alkothasson arról, hogyan működnek ezek a számítások. Továbbá bemutatom az általam használt módszereket, azok kiválasztásának okait, illetve megfelelőségüket ezen számítások elvégzésére. Saját eredményeimet, ezek eléréséhez alkalmazott hipotetikus reakciókat, számításokat az 5. fejezetben mutatom be.

2. Irodalmi áttekintés

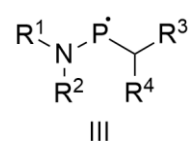
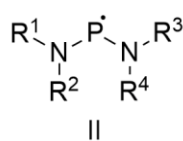
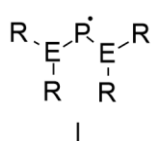
Egy gyök stabilitását alapvetően két fő tényező befolyásolja: sztérikus és elektronikus hatások. A sztérikus effektusok révén a gyökcentrumot nagy térkitöltésű csoportokkal körülvéve elkerülhető a dimerizáció, ugyanis a zsúfoltan elhelyezkedő szubsztituensek taszítják egymást (Pauli-taszítás). (Ugyanakkor a nagy térkitöltésű szubsztituensek közti diszperziós kölcsönhatásokkal is számolni kell, melyek a dimert stabilizálják²⁴). Másrészt az elektronikus hatásokkal, vagyis a gyökcentrum közelébe megfelelő tulajdonságú atomok, atomcsoportok helyezésével stabilizálható a SOMO (egyszeresen betöltött molekulapálya), mivel a rajta előforduló párosítatlan elektron delokalizálódik a konjugált rendszeren²⁵. Habár a P – P kötés gyengébb²⁶, mint a 2. periódusbeli elemek közötti kovalens kötés, elegendően erős ahhoz, hogy a gyökök megszűnésének legfőbb oka, a dimerizáció veszélye fennálljon. Ezért a foszforgyököket – így a foszfinil gyököket – is csak megfelelő stabilizáló hatások alkalmazásával lehet kinetikailag és/vagy termodinamikailag is stabilizálni. Ezek ismeretében több, nagy térkitöltésű alkil-, aril- és amino-csoportokkal szubsztituált semleges, illetve ionos foszfinil gyököt sikerült már szintetikus úton is realizálni.

A foszfinil gyökök kísérleti úton történő előállítására az eddigi tapasztalatok alapján alapvetően két módszer alkalmazható. Elektronban gazdag olefin jelenlétében fotolitikus reakcióval, illetve sztérikusan zsúfolt difoszfinokból a „feszült” P – P kötés homolízisével érhetők el a monomerek²⁵. A következőkben – a teljesség igénye nélkül – ezen gyökök közül szeretnék több általam kiválasztott fontosabb példát részletesebben is bemutatni. Az átláthatóság érdekében a továbbiakban csoportosítva vonultatom fel az eddigi ismereteket.

2.1. Nyílt láncú (dialkil/diaril/diamino-szubsztituált) foszfinil gyökök

Korábbi kutatások sokáig azt feltételezték, hogy stabil foszfinil gyökök előállítása nem lehetséges²⁷. Azonban már 1966-ban alacsony hőmérsékleten megfigyelték a difenil-foszfinil ($\cdot\text{PPh}_2$) gyököt, mikor trifenil-foszfin-oxidot röntgen-sugárzással kezeltek¹⁶, később pedig részletes EPR-vizsgálatok is foglalkoztak ezen gyökkel²⁸. Váratlan és meglepő eredmény volt, mikor 1976-ban Lappert és munkatársai szintetizálták az első perzisztens foszfinil gyököket (I) (1. ábra), a megfelelő kloro prekursorok – $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{PCl}$ és $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{PCl}$ – toluolos oldatban történő fotolízisével, elektronban gazdag olefin jelenlétében²⁰. Ezen gyökök EPR-spektruma meglehetősen hosszú ideig változatlan maradt (>15 nap), jelezve stabilitásukat. A

gáz fázisban és oldatban tapasztalható kimagasló stabilitást a nagy térkitöltésű csoportoknak tulajdonították, melyek a dimerek képződése során jelentősen átrendeződnek, kötőszögeik torzulnak szterikus feszültséget eredményezve. Későbbi tanulmányok szerint a gyökök kristályos formában már dimerként vannak jelen, a szubsztituensek között kialakuló diszperziós kölcsönhatások eredményeként²⁴; míg a szilárd anyagot elpárologtatva vagy oldva a dimerek disszociálnak²⁹. Ezen gyökök mintájára később egy sorozat új stabil illetve perzisztens gyököt sikerült szintetizálni a szterikus hatások hangolásával (II a, b, c; III a, b, c), melyekről később részletes tanulmányok is készültek^{17, 27, 30}.



1. ábra – Az első stabil foszfinil gyökök.

I: E = CH / N, R = SiMe₃;

II: a: R¹ = R² = iPr, R³ = tBu, R⁴ = SiMe₃; b: R¹ = R³ = tBu, R² = R⁴ = SiMe₃;

c: R¹ = R² = SiMe₃, R³ = R⁴ = iPr;

III: a: R¹ = R² = R³ = R⁴ = SiMe₃, b: R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = SiMe₃,

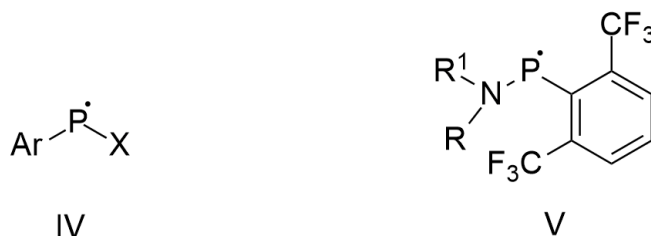
c: R¹ = R² = iPr, R³ = R⁴ = SiMe₃

2.2. Egyéb nyílt láncú foszfinil gyökök

Az irodalomból ismert aromás csoportokkal stabilizált foszfinil gyökök (IV a,b, c, d, e, f, g, h, i) (2. ábra) fotokémiai úton történő előállítása (a megfelelő kloro-prekursorból), illetve spektroszkópai vizsgálatuk is. Általánosan az alkalmazott aromás ligandum szupermezitil- (2,4,6-tri-*terc*-butilfenil-, Mes*) csoport, a P-atom másik oldalán alkil-, alkoxi-, aril-, ariloxi-, amino- illetve alkil-tio-csoportok találhatók²¹.

Fluorozott aromás szubsztituens (2,6-bisz(trifluorometil)fenil) és különböző amino-csoportok segítségével amino-aril-foszfinil gyököket is szintetizáltak fotolitikus úton (2. ábra). Az EPR-spektrum alapján V a, b, c, d perzisztens π -gyökök (EPR-spektrumuk intenzitása 1 hétig nem változott). Számításokkal alátámasztották, hogy a spin populáció a P- és a N-atom közt oszlik meg, és csak kismértékű a delokalizáció az aromás rendszer irányába, a gyök stabilizálása tehát főként az amino-csoportoknak köszönhető. Ezt a gyök geometriája is igazolja, a P – N kötés ugyanis igen rövid, míg a P – C kötés egyszeres kötésnek megfelelő hosszúságú marad. Az aromás csoport orientációja is meggátolja a C- és P-atomok megfelelő pályáinak átlapolását. Különböző hőmérsékleteken végzett EPR- és NMR-vizsgálatok alapján ezen gyökök és a

megfelelő dimerek közt egyensúly áll fenn. Bisz(trimetil-szilil)- és di(izopropil)-amino-ligandumok esetén alacsonyabb hőmérsékleteken is a gyök felé tolódik az egyensúly. Fluorozott aromás gyűrű és megfelelően nagy térkitöltésű amino-csoportok segítségével is lehetséges tehát akár meglehetősen alacsony hőmérsékleteken is megakadályozni a dimerizációt³¹.



2. ábra – Aromás csoportokkal, illetve egyéb heteroatomokkal stabilizált foszfinil gyökök.

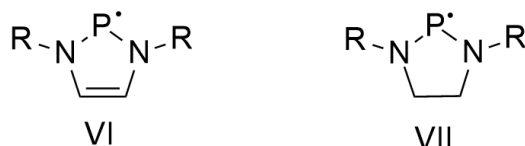
IV: a, b, c: Ar = Mes*, X = OtBu / SiPr / StBu; d, e: Ar = X = Mes* / OMes*;
 f, g: Ar = Mes*, X = N(SiMe₃)₂ / CH(SiMe₃)₂; h, i: Ar = Mes*, X = OMes* / Ph;
 V: a: R = R¹ = iPr; b: R = R¹ = cHex; c: R = R¹ = SiMe₃; d: R = SiMe₃, R¹ = tBu

2.3. Diamino-szubsztituált gyűrűs gyökök

A foszfinil gyökök stabilizálásának egy másik módja, hogy a P-centrumot N-tartalmú heterociklusos gyűrűbe helyezzük. Edge és munkatársai a C₂N₂P (diazafoszfolén) gyűrű révén az elektronikus delokalizációt ötvözték sztérikus stabilizálással (megfelelően nagyméretű szubsztituensekkel), gyenge P – P kötést eredményezve a megfelelő dimer difoszfinokban. A P – P kötés homolízisével az új típusú, oldatban stabil (VI a, b, c) foszfinil gyökökhöz³² jutottak (3. ábra). Megmutatták, hogy minél nagyobb a N-atomon található szubsztituens mérete, annál alacsonyabb hőmérsékletig figyelhetők meg a gyökök EPR-spektroszkópiával: 2,6-di-izopropil-fenil-csoportok (Dipp) esetén már szobahőmérsékleten detektálhatók a monomerek. Ezen vizsgálatok, továbbá DFT-számítások is igazolták, hogy a spin populáció a heterociklusos gyűrűn delokalizálódik, a nyílt láncú gyűrűkhöz képest nagyobb a N-atomon a spin populáció. EPR-spektroszkópiával kísérletileg meghatározták a 2 monomer ↔ dimer folyamat egyensúlyi állandóját, illetve részletesen vizsgálták a dimer kémiai reakcióit. Azt is kimutatták, hogy ezen reakciók nem feltétlenül gyökös mechanizmusúak³³.

1,3,2-diazafoszfolidin-vázú (tulajdonképpen az előző gyűrű telített változata), a két N-atomon Dipp-csoportokkal szubsztituált foszfinil gyökökhöz (VII a) jutottak a megfelelő (szilárd halmazállapotú) difoszfin P – P kötésének homolízisével. A dimer – monomer oldategyensúly szobahőmérsékleten a foszfinil gyökök felé, -10°C-on azonban már a dimer felé tolódik el. Scan számításokkal (a P – P kötés hosszát változtatva) igazolták, hogy a dimer

disszociációjában a nagy térkitöltésű csoportok játszanak szerepet. EPR-spektroszkópai vizsgálatok alapján ezen gyök esetén a párosítatlan elektron főként a P-atomon marad, azonban a heterociklusos gyűrűn is delokalizálódik²⁵. Továbbá vizsgálták a difoszfín kémiai reakcióit is (oxigénnel, kénnel, szelénnel, tellúrral, foszforral) szemben.



3. ábra – N-heterociklusokkal stabilizált foszfinil gyökök.

VI: a: R = *t*Bu; b: R = Mes; c: R = Dipp;

VII: a: R = Dipp; b: R = 2-*t*BuC₆H₄

Ezen eredményeket Gudat és munkatársai támasztották alá részletesebb kísérleti és számítási kémiai vizsgálatokkal az eddig ismert N-tartalmú heterociklusos (VII a, b), valamint két újonnan szintetizált aciklikus difoszfínból származó gyök (VIII a, b, c, d; IX a, b) esetében (4. ábra), melyek közül IX b stabilabbnak bizonyult az eddigi N-heterociklusos gyököknél. Megerősítették, hogy a dimerek disszociációjának hajtóereje a szterikus zsúfoltság minimalizálása, mely a gyökök stabilizálásához vezet a dimerhez képest. A P,N- π konjugáció (elektronikus stabilizálás) szerepe is jelentős nyílt láncú amino-szubsztituált gyökök esetén, de ez jelentősen függ a szubsztituensek orientációjától (ha a P- és N-atomokon található szubsztituensek egy síkban vannak, akkor maximális, ha egymáshoz viszonyítva merőlegesen helyezkednek el, minimális a párosítatlan elektron delokalizációja). N-heterociklusokban szintén tapasztalható a párosítatlan elektron delokalizációja, de kevésbé jelentős²⁹.

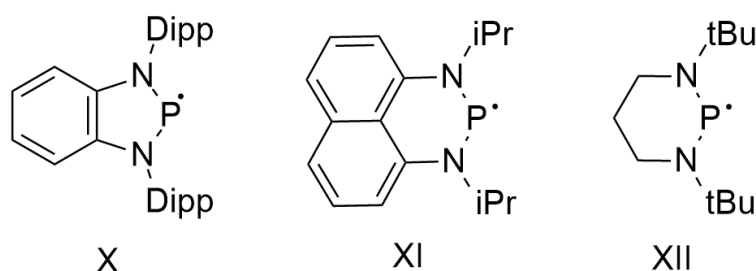


4. ábra – Gudat és munkatársai által tanulmányozott oldatban perzisztens foszfinil gyökök

VIII: a: R = *i*Pr, b: R = SiMe₃; IX: a: R = Et, b: R = *i*Pr

A P – P kötés természetéről rendelkezésünkre áll még újabb tanulmány is, azonban ennek célja épp olyan difoszfín előállítása volt, mely még oldatban sem disszociál. Nemrég újabb szilárd formában dimerként, oldatban és gáz fázisban azonban monomerként stabil N-heterociklusos foszfinil gyökhöz (X) jutottak³⁴. Érdekességgént – mivel ezek nem kifejezetten stabil gyökök keresésére irányultak – megemlítek egy meglehetősen új tanulmányt^{14, 15}, melyben többek között különböző diazafoszfinok mint redukáló ágensek gyökös reaktivitását

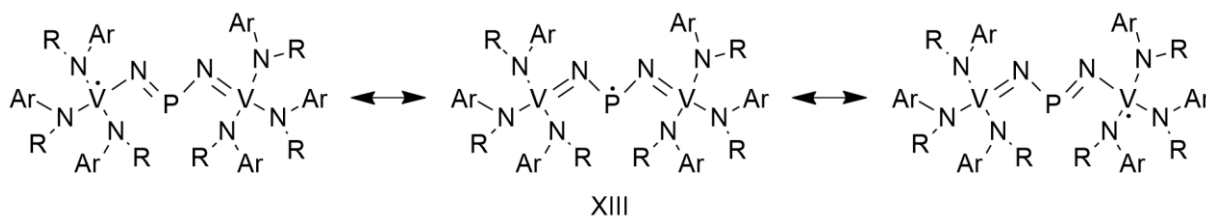
is vizsgálták H-transzfer reakciókban. A feltételezések szerint ezen reakciókban *in situ* képződnek megfelelő foszfinil gyökök (XI, XII) (5. ábra).



5. ábra – Oldatban stabil (X), illetve diazafoszfinokból katalitikus reakciókban H-transzferrel generált (XI, XII) foszfinil gyökök

2.4. Nitrovanádium ligandummal stabilizált gyökök

Az eddigi példák mindegyike oldatban és gáz fázisban stabil gyök, melyek azonban kristályos formában dimereket képeznek. Az átmeneti fémek – ellenben a főcsoportbeli elemekkel, melyekre nem jellemző, hogy párosítatlan elektron legyen vegyértékhéjukon – d-pályáik révén hajlamosak párosítatlan elektronok befogadására. Ebből indultak ki Cummins és munkatársai, és izoláltak vanádium(IV/V) redoxpár segítségével stabilizált semleges foszfinil gyököket³⁵. A rezonancia szerkezetek révén (6. ábra) XIII olyan gyök, mely szilárd formában is stabil monomerként. Az elektronikus stabilizálás mellett az alkalmazott N-neopentilánilid-csoportok szterikus védelmet is biztosítanak a P-centrumnak. EPR-vizsgálatokkal és kvantumkémiai számításokkal igazolták a rezonanciaszerkezetek fennállását, a párosítatlan elektron ugyanis a P-atom 3p-pályája (31.3%) és nagyobb részt a két vanádiumatom 3d_{xy}- (39.5%) és 3d_{x²-y²}- (8.33%) pályái közt oszlik meg. Kémiai reakciókban azonban erősebb reagensekkel a P-centrumon reagál, míg kevésbé reaktív anyagok (pl. fehérfoszfor, Gomberg-gyök) hatására nem történik reakció. Kvantumkémiai számításokkal (H-XIII + PH₂ → XIII + PH₃ izodezmikus reakció energiáját vizsgálva) a gyök stabilitását -24 kcal · mol⁻¹-nak találták. A megfelelő szekunder foszfin szintetikus előállítását azonban nem sikerült megvalósítani, mivel a gyök a kísérletekben gyakran használt H-forrásokkal nem reagált. Munkájukban előrevetítették, hogy esetlegesen más fém-centrum alkalmazásával a P-gyök karakter hangolható lehet – ezzel kapcsolatosan azonban tudásom szerint még nem született publikáció.



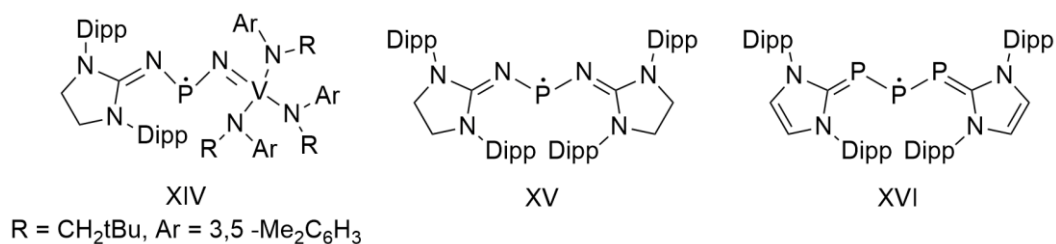
6. ábra – A vanádium(IV/V) redox-rendszer által biztosított rezonancia stabilizáció.
 $Ar = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $R = \text{neopentil } (-\text{CH}_2t\text{Bu})$

2.5. Karbén-stabilizált gyökök, illetve ezek foszfor analógjai

A karbénekkel foglalkozó kutatások alapján a szinglet karbének bizonyos mértékben képesek helyettesíteni átmeneti fém-atomokat^{36, 37}. Ennek tudatában Bertrand és munkatársai vizsgálták, lehetséges-e karbénekkel stabilizálni semleges foszfinil gyököket, illetve képesek-e az átmeneti fémekhez hasonló (2.4. fejezet) stabilizációt kifejezni. Cummins nitrovanádium ligandumait imidazolin-2-iminato csoportokkal helyettesítették, olyan módon, hogy szabad N-heterociklusos karbénből (NHC) kiindulva három lépésben eljutottak a megfelelő kationos prekursorhoz, melyet KC_8 -tal, tetrahidrofuranban redukálva az oldatban – sőt kristályos formában is – megfigyelték a XV vegyületet (7. ábra). EPR-vizsgálatok alapján, ellenben XIII gyökkel, a spin populáció főként (62%) a foszfor-atom 3p-pályáján található. A gyökök geometriája is alátámasztja a XV-ben fennálló kisebb mértékű delokalizációt (nevezetesen a XV gyök kisebb N – P – N kötésszöge ($97,8^\circ$; míg XIII esetén $110,9^\circ$), valamint a P – N kötéshosszak, melyek a XIII gyökben lényegesen rövidebbek (1,63 és 1,61 Å), mint a XV gyökben: 1,658 és 1,657 Å). A két csoport hatásának összehasonlítása érdekében aszimmetrikusan szubsztituálták a P-centrumot egy nitrovanádium- és egy NHC-ligandummal (XIV) (7. ábra). Ebben a vegyületben a párosítatlan elektron főként a vanádiumatomon található, és csak elenyésző mértékben a P-atomon. A N-atomokra eső negatív előjelű spin populáció arra utal, hogy ezen atomok nem játszanak szerepet az elektronikus stabilizálásban.

A $\text{RR}'\text{PH} + \text{H}_2\text{P}\cdot \rightarrow \text{RR}'\text{P}\cdot + \text{H}_3\text{P}$ izodezmikus reakció hőjét kiszámítva XIII és XIV stabilitása közel azonos, $-26,3$ és $-26,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (BP86/TZVPP//BP86/SVP szinteken, összehangban korábbi számításokkal), míg XV esetén jelentősen kisebbnek ($-18,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) adódott. Az N-heterociklusos karbének tehát a nitrovanádium(IV/V) redoxrendszerhez képest kevésbé mutatkoztak hatásosnak a párosítatlan elektron delokalizálására, azonban elegendő stabilitást biztosítanak a gyök oldatban és szilárd állapotban történő izolálásához, miközben a P-gyök karakter is megmarad³⁶.

A XV vegyülethez hasonló, karbén által stabilizált P_3 gyököt (XVI) (7. ábra) is sikerült szintetizálni $[(^{Dipp}NHC)_2P_3][Cl]$ magnéziummal végzett redukciójával. Ezt a gyököt vizsgálták NMR- valamint EPR-spektroszkópiával, egykristály röntgen diffrakcióval, illetve számítások útján is. A spin populáció főként a központi foszforatomon (~60%) található, és csak kisebb részben a szomszédos foszforatomokon, illetve elenyésző mértékben az imidazol-gyűrűn. Vizsgálták ezen gyök reaktivitását cikloaddíciós reakciókban is¹⁰.

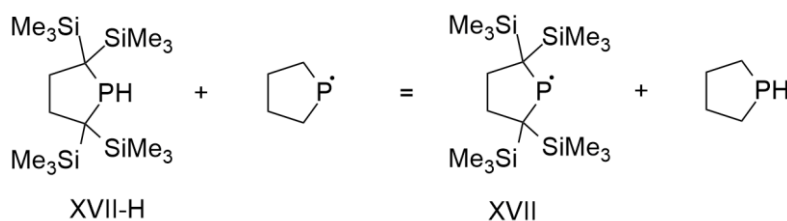


7. ábra – *N*-heterociklusos karbének (NHC) alkalmazása semleges foszfinil gyökök stabilizálására. Ar = 3,5- $Me_2C_6H_3$, R = neopentil ($-CH_2tBu$)

2.6. Gyűrűs dialkil-szubsztituált gyök

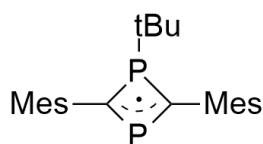
Meglehetősen gyakran mondható, hogy foszfinil gyökök oldatban vagy gáz fázisban monomerként fordulnak elő, ám ezek kristályosodás során dimerizálódnak. Sokáig úgy tűnt, hogy heteroatom (pl. N-atom) nélkül nem lehet szilárd formában is stabil foszfinil gyököt előállítani. Az előző példákban is látható, hogy szilárd formában történő stabilizáláshoz a P-atom mellett tipikusan heteroatomot alkalmaztak a gyökökben.

Ezzel ellentétben Ishida és munkatársai szilárd formában is stabil gyűrűs foszfinil gyököt (XVII) szintetizáltak³⁸, melynek stabilitását a szubsztituensek elektronikus hatásokkal kevésbé befolyásolják. Inert atmoszférában, szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotban is hónapokig stabil gyökhöz jutottak, mely közvetlenül a P-atom mellett nem, csak a β -pozícióban tartalmaz heteroatomot (hasonlóan a Lappert-féle gyökhöz, mely azonban csak oldatban és gáz fázisban monomer). A szintézist a megfelelő klorid redukciójával (KC_8) végezték, hexános oldatban, így sárga színű kristályokat kaptak, melyek azonban levegőre érzékenyek, de termikusan nagy stabilitást mutatnak. A gyököt röntgen-, illetve EPR-spektroszkópiai vizsgálatok mellett UV-spektroszkópiával is tanulmányozták. A párosítatlan elektron 70%-ban a P-atom 3p-pályáján található, ami jelentősen nagyobb az eddigi példákhoz viszonyítva (2.4., 2.5. fejezetek). Izodezmikus reakcióval (8. ábra) (U)B3LYP/6-31G(d) szinten végzett számításokkal is alátámasztották a gyök stabilitását ($\Delta E = -6,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).



8. ábra – XVII stabilitásának vizsgálata számításon kémiai úton, izodezmikus reakció alkalmazásával

Ito és munkatársai levegővel szemben ellenálló, termikusan stabil 1,3-difoszfacyklobutenil-gyököt szintetizáltak (XVIII) (9. ábra), melyben azonban EPR- és ^{13}C NMR-vizsgálatok, valamint *ab initio* számítások alapján a párosítatlan elektron főként a négytagú gyűrű C-atomjain delokalizálódik (80-90%), a P-atomon kisebb a spin populáció, mint a korábban említett foszfinil gyökök esetén³⁹.



XVIII

9. ábra – 1,3-difoszfacyklobutenil-gyök

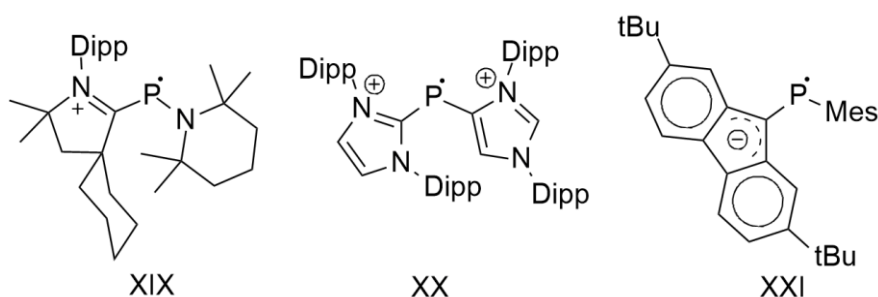
2.7. Ionos foszfinil gyökök

Semleges foszfortartalmú stabil gyökök kutatásával párhuzamosan az utóbbi években intenzíven vizsgálták stabil gyökanionok és gyökkationok, illetve ionos csoportokkal stabilizált P-centrumú gyökök előállításának lehetőségeit^{17, 22, 40-43}. Az elért eredmények közül ez utóbbiakra – tulajdonképp ionos csoportokkal stabilizált foszfinil gyökök – szeretnék egy-egy példát hozni.

Bertrand és munkatársai 2,2,6,6-tetrametilpiperidino-dikloro-foszfint egy alkil-amino-karbénnel reagáltattak, majd magnéziummal redukálták, így egy foszfaalkénhez jutottak. Ennek benzolos oldatát $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ -val oxidálva a XIX gyökhöz jutottak, mely kristályosítás után szilárd állapotban is előállítható⁴⁴. EPR-vizsgálatok szerint, a kvantumkémiai számításokkal összhangban a spin populáció főként a P-atom 3p-pályáján lokalizálódik, kisebb mértékben a két N-atomon. A gyök geometriáját korábbi Lappert gyökökkel⁴⁵ összevetve hasonló P – N (1.68 Å) és P – C (1.81 Å) kötéshosszak adódtak. A semleges gyökök esetében főként a szterikus hatások tették lehetővé a dimerizáció megakadályozását, míg töltéssel rendelkező

ligandumok esetén az elektrosztatikus tasztítás hatása is jelentős. Ebből kiindulva foszfinil gyök dikation (XX) előállítását is ígéretesnek bizonyult⁴⁶, mely szilárd formában is stabil, illetve a gyök főként a P-atomon lokalizálódik (~80%) (10. ábra).

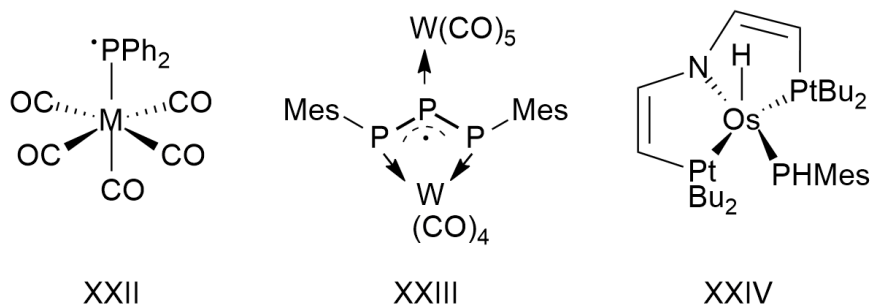
Kationos szubsztituens mellett találunk példát anionos ligandumot tartalmazó foszfinil gyökre is. A megfelelő foszfaalként káliummal vagy lítiummal redukálva XXI aniont tartalmazó só keletkezik²², mely lényegében anionos fulvén-csoporttal stabilizált foszfinil gyök (10. ábra). Korábban hasonló anionos gyökök előállításával próbálkoztak már, azonban ezek csak oldatban stabilak⁴⁷. Pan és munkatársai levegőkizárással kristályos formában szobahőmérsékleten stabil gyököt állítottak elő. Vizsgálataik szerint a gyök jelentős delokalizációt mutat, de főként a P-atomhoz rendelhető a spin (Mulliken spin populáció: 0,594). A korábbi próbálkozásokhoz képest nagyobb stabilitást (azaz a gyök kristályos formában is előállítható) a *tert*-butil csoportok alkalmazásának tulajdonították²².



10. ábra – Kationos (XIX és XX), valamint anionos (XXI) csoportokkal szubsztituált foszfinil gyökök

2.8. Komplexált foszfinil gyökök

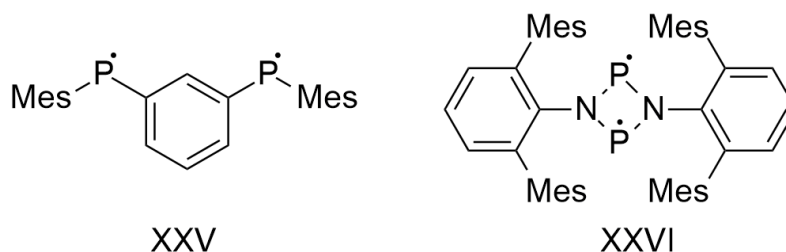
Átmeneti fém (W, Co, Mo) pentakarbonilok difenilfoszfinil gyökkel alkotott komplexei (XXII) szobahőmérsékleten, szilárd állapotban stabilak. A vizsgálatok alapján azon következtetések vonhatók le, hogy bár a gyök részben delokalizálódik az átmeneti fém d-pályáján is, főként a foszforatom 3p-pályáján található, így megmarad annak foszfinil gyök karaktere⁴⁸. Ehhez hasonlóan a $\cdot P_3$ -fragmens $W(CO)_5$ komplex formájában stabilizálva szobahőmérsékleten (XXIII), levegőn több napig eltartható. Ezen gyök esetében azonban a párosítatlan elektron főként a terminális P-atomokon oszlik meg, a W-atomok pedig rezonancia stabilitást biztosítanak⁴⁹. Ezenkívül ozmiumot tartalmazó rendszerrel komplexált foszfinil gyök (XXIV) vizsgálatáról is találhatunk információkat az irodalomban⁵⁰ (11. ábra).



11. ábra – Foszfinil gyökök átmeneti fémeket tartalmazó rendszerekkel alkotott komplexei. ($M = W, Co, Mo$)

2.9. Egyéb paramágneses vegyületek

Az előbbi csoportokba nem sorolhatók, de érdemes megemlíteni a kettős (foszfinil) gyököket. A kettősgyökök olyan molekulák, melyekben két párosítatlan elektron található egymástól függetlenül⁵¹. Wienk egy triplet állapotú gyököt (XXV) szintetizált, melyben *m*-fenilén-csoport kapcsolja össze a két foszfinil gyököt²³. A gyököt oldatban alacsony hőmérsékleten sikerült kimutatni. Beweries kettősgyökét inkább biradikaloidnak nevezhetjük, melyben a két gyök kölcsönhatása jelentős. Ezen gyök (XXVI) nedvességre és levegőre érzékeny, azonban argon atmoszférában hosszú ideig szilárd formában is eltartható⁵¹ (12. ábra).



12. ábra – Néhány egyéb jelentős kettősgyökök

2.10. Izodezmikus reakciók

Munkám során ún. *izodezmikus* reakciókat írtam fel, melyek alkalmazása nem újkeletű a számításhoz kémiában. A kvantumkémiai számítások hajnalán még csak kisebb méretű bázisok és pontatlanabb módszerek álltak rendelkezésre, melyek nem tették lehetővé az energia pontos számítását. A valóságnak megfelelőbb termokémiai információk elérésének alternatív módja a 1970-ban Pople és munkatársai⁵² által bevezetett *izodezmikus* reakciók alkalmazása. (Valójában korábban már Benson hozzájuk hasonló javaslatot tett a szabadgyökök stabilitásának összehasonlítására az egyes spécieszek képződéshőinek segítségével, csak nem nevezte izodezmikusnak⁵³). Izodezmikus reakcióknak nevezzük tehát azokat a hipotetikus kötőszétválasztási reakciókat, melyek egyenletében a termék és reaktáns oldalon az atomok közti különböző kötések száma nem változik, míg a kötések egymáshoz kapcsolódása eltérő. Az izodezmikus reakciók hője tulajdonképp a kötési energiák összegétől való eltérést méri⁵⁴. Az egyenlet két oldalán a számításból adódó, eltérő hibát feltételezve ezek hatása kieliminálódik, így alacsonyabb szintű számításokkal is meglehetősen pontos eredményeket nyújtanak. A módszerek fejlődésével magasabb szinten végzett számításokkal ugyan ma már egyre pontosabban becsülhetjük az energiát, azonban ez hosszabb időt és nagyobb számítógép kapacitást igényel, a nagyon magas szintek jellemzően csak kisebb rendszerek esetén alkalmazhatók, az izodezmikus reakciók nagy előnye tehát megmaradt napjainkban is.

Izodezmikus reakciókat számos probléma megoldására alkalmazhatunk. Megfelelő eszköz szerves molekulákban a stabilizáló/destabilizáló hatások vizsgálatára: például konjugáció mértékének becslésére vagy a gyűrűfeszültség jellemzésére ciklikus molekulák⁵⁵ esetén, továbbá aromasság, antiaromasság tanulmányozására^{7, 56} is felírhatók a megfelelő izodezmikus reakciók. A gyűrűfeszültség hatása és az aromasság egymástól elkülönített vizsgálatára is lehetőséget nyújtanak^{57, 58}. További lehetőség intramolekuláris H-kötések vizsgálata⁵⁹, valamint nagyobb rendszerek (pl. fullerének) képződéshőjének becslése⁶⁰. Segítségükkel összehasonlítható kationok relatív termodinamikai stabilitása, éppúgy mint gyökök stabilitása⁵⁴.

A hipotetikus egyenlet reaktánsainak kötéseit minél jobban megőrizzük a termékekben (az egyenlet két oldalát minél hasonlóbbá tesszük), annál pontosabb eredményekhez juthatunk; így egyfajta hierarchiát alkotnak az egyes építőkövek különböző elválasztásán alapuló egyenletek. Az izogirikus reakciók⁶¹ esetén csak a kötések (elektronpárok) számának kell egyeznie az egyenlet két oldalán, így ezek az izodezmikus reakcióknál (ahol már az azonos típusú kötések

számának megmaradása is szükséges) alacsonyabb „rangúak”. A homodezmotikus reakciók⁶² nagyobb pontosságot nyújtanak, ezekben ugyanis a különböző atomok rendűsége is megegyezik. Szuperhomodezmotikus⁶³ reakciók figyelembe veszik az adott kötés környezetének (közelben lévő csoportok) hatását is. Bonyolultabb egyenletek felírásával pontosabb energiákat kapunk tehát⁶⁴, azonban az egyenletek fizikai tartalma, értelmezhetősége is nehezebbé válik. Ezért a homo- és szuperhomodezmotikus reakciók alkalmazása esetén körültekintően kell eljárni. Megjegyzendő, hogy újabban ún. kapcsolat-alapú hierarchia (Connectivity-based Hierarchy) alkalmazásával automatikusan generálnak szisztematikus izodezmikus reakciókat, melyek segítségével nagyobb rendszerek esetén is pontosabb eredményekhez juthatunk^{60, 65}.

Korábban gyakran alkalmaztak különböző izodezmikus reakciókat gyökök stabilitásának számításos vizsgálatára⁴, melyek tapasztalata szerint ilyen módon megfelelő pontossággal becsülhető gyökök stabilitása. Munkám során így izodezmikus reakciókat alkalmaztam, melyeket az Eredmények fejezetben ismertetek.

2.11. P-gyökökkel kapcsolatos korábbi számítások

A fentebb bemutatott, stabil vagy perzisztens gyökök elérése inkább véletlenszerűnek mondható, mint tudatos tervezés eredményeinek. A szintetizált foszfinil gyökök szerkezetéről sokféle információ áll rendelkezésünkre az irodalomból (főként egykristály röntgen-diffrakció; EPR-, esetleg NMR- és UV-spektroszkópiai vizsgálatok), illetve több esetben a kísérleti eredményeket kvantumkémiai számításokkal is összevetik.

Míg például C- és N-tartalmú gyökökkel kapcsolatos szisztematikus kutatásról is olvashatunk az irodalomban^{4, 5}, addig kifejezetten a P-gyökök stabilitásával kapcsolatos elméleti számításos kémiai összefoglalás nem készült korábban, melyben részletesen vizsgálnák a gyökök stabilitását befolyásoló hatásokat.

Tudomásom szerint egyetlen ezzel kapcsolatos tanulmány foglalkozik foszfonil és a tautomer hidroxifoszfinil gyökök stabilitásával¹¹, melyben főként kompozit módszerekkel tanulmányozták néhány szubsztituens stabilitásra gyakorolt hatását. A gyökök stabilitását befolyásoló különböző hatások feltérképezése, megértése azonban nem teljeskörű, főként a korábban stabil formában elért gyökök szubsztituenseitől meglehetősen eltérő csoportok hatását vizsgálták. Coote és munkatársa munkája során kiderült, hogy a hidroxifoszfinil gyökök stabilabbak, mint a megfelelő foszfonil-tautomer, melyet a párosítatlan elektron nagyobb P 3p-

karakterének tulajdonítottak. Az OH-csoport melletti másik szubsztituesek elektronegtivitásának hatása révén, azok különböző módon befolyásolják a foszfinil gyök stabilitását. Az összehasonlítást számított gyökstabilizációs energia (radical stabilization energy, RSE) értékek alapján végezték. A π -akceptor ciano- és fenil-csoportok stabilizálták legnagyobb mértékben a P-gyököt, míg a pszeudo- π -akceptor F_3C - és Me_3N^+ -csoportok destabilizálták a gyököt.

Az OH-csoport mellett második π -donor alkalmazása (Me_2N -, MeO -, MeS - és F -) eltérő hatású. A Me_2N -, MeO - csoportok π -elektron-küldő hatását azok σ -szívó karaktere felülmúlja, emiatt ezen csoportok destabilizálják a hidroxifoszfinil gyököt; míg a MeS -csoport esetén a $S - C \sigma^*$ -pályára történő delokalizáció tovább erősíti az OH-csoport stabilizáló hatását. A $F(HO)P\cdot$ esetén is meglepően jelentős mértékű stabilizációt figyeltek meg.

Látható tehát, hogy a foszfinil gyökök racionális tervezéséhez szükséges lenne hasonló, ám alaposabb, mélyebbre ható, szisztematikusan felépített vizsgálat elkészítése.

3. Célkitűzések

Az *Irodalmi áttekintés*ben ismertetett különböző foszfinil gyököket eddig meglehetősen eltérő megközelítések útján sikerült elérni; ez is jól mutatja, hogy nem szisztematikus tervezés eredményeként, hanem inkább próbálkozások révén találtak stabil foszfinil gyököket. Az esetek többségében tipikusan további heteroatomok is részt vesznek a gyök stabilizálásában. Gyűrűs foszfinil gyökök előállításáról pedig kifejezetten kevés tanulmány³⁸ található az irodalomban, ezek is (hasonlóan a nyílt láncú gyökökhöz) általában α - vagy β -pozícióban heteroatomot (főként N, Si vagy átmeneti fémek) tartalmaznak.

Azonban a foszforkémia eszköztára napjainkban már lehetőséget nyújt a P-atomon kívül egyéb heteroatomot nem tartalmazó gyűrűk hatékony előállítására. Fontos megemlíteni, hogy egyéb heteroatom beépítése általában nehezíti a szintetikus munkát (például növelhetik a hidrolízisre való hajlamot). Karbociklusos foszfinil gyökök stabilitásával foglalkozó szisztematikus számításos kémiai tanulmány nem készült még korábban. Elsődleges célom tehát, hogy rendszerezetten vizsgáljam a gyűrűs foszfinil gyökök stabilitását, illetve az azt befolyásoló hatásokat; választ keresve arra, hogy lehetséges-e egyéb heteroatom nélkül is stabil ciklusos foszfinil gyök előállítása. Ehhez először különböző tagszámú, eltérő mértékben telített gyűrűs gyökök stabilitását (RSE értékét) számítottam ki, az irodalomban korábban már alkalmazott módon, hipotetikus izodezmikus reakciók segítségével. Ezen reakciók alkalmazásával tehát megtakarítható a feltérképező kísérleti munka jelentős része, ráadásul az eredmények alapján a gyökök közvetlenül összehasonlíthatók. Így a tagszám, illetve a delokalizáció mértékének esetleges stabilitásra gyakorolt hatását térképeztem fel. Célom tehát egyrészt egy stabilitási skála elkészítése, melyben szerepelnek egymáshoz viszonyítva stabilabb vagy reaktívabb gyökök. Továbbá azt is vizsgálom, hogy megfigyelhetők-e tendenciák: a szubsztituensek hogyan befolyásolják a gyökök stabilitását, illetve ezek alapján levonható-e általános következtetés.

Ezenkívül, ismerve a nagyméretű dimerek számításának jelentős időigényét, tanulmányoztam, hogy lehetséges-e ilyen módon becsülni a dimerizációs hőt, azaz a gyökök tényleges stabilitását.

Célom továbbá, hogy a vizsgált rendszerek közül néhányat a szintetikus kémiában jól ismert, elérhető csoportokkal szubsztituálva a számítások alapján elegendően stabilnak várható gyököket keressek, melyeket érdemes lenne a későbbiekben kísérletileg előállítani.

4. Kvantumkémiai számítások

4.1. A kvantumkémiai számítások alapjai

A mikroszkopikus rendszerek leírása sajátérték-egyenletekkel történik, melyek tartalmazzak egy operátort, mely sajátfüggvényeire úgy hat, hogy azok konstansszorosait adja eredményül (egy operátornak végtelen sok ilyen függvénye lehet). Adott függvényhez adott konstans tartozik, ezek a sajátértékek, melyek valamely mérhető fizikai mennyiséghez rendelhetők (ld. kvantummechanika axiómái). A kvantumkémiai számítások alapja, a Schrödinger-egyenlet⁶⁶ esetén a sajátértékek a mikrorendszer energiájának lehetséges értékeit adják meg:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Az egyenletben szereplő $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, mely két főbb részből áll: a kinetikus és potenciális energiát leíró tag, melyek tovább bonthatók. Így kapjuk az elektronok illetve az atommagok kinetikus energiáját, valamint a mag-mag, elektron-elektron taszítás és a mag-elektron vonzás potenciális energiáját leíró tagot. Ψ a rendszer lehetséges állapotait leíró hullámfüggvény, E a rendszer energiája. Bár napjainkban a számítógépek nagy kapacitása már lehetővé teszi, hogy számításokat végezzünk sokatomos rendszerekre is, tisztában kell lennünk azzal, hogy ehhez több közelítést is felhasználunk⁶⁷: zárt, analitikus formában a Schrödinger-egyenletet ugyanis csak a legegyszerűbb esetekre lehet megoldani.

4.2. Közelítések szerepe

Maga a Schrödinger-egyenlet is tulajdonképpen közelítés, ugyanis a feles spinű részecskék valódi állapotait a relativitáselméletnek megfelelő Dirac-egyenlet⁶⁸ írja le, melynek megoldása azonban még bonyolultabb lenne.

A Born – Oppenheimer-tétel⁶⁹ alapja, hogy a nagyobb méretű atommagok elmozdulása lassabb, mint az elektronok gyors mozgása, így a kettő többnyire szétválasztható; a számítások során általában az atommagok helyzetét rögzítjük. (Matematikailag ez a rendszer hullámfüggvényének szétválasztását jelenti egy, csak az elektronkoordinátákat és egy, csak a magkoordinátákat tartalmazó függvény szorzatára.) Különböző maghelyzetek esetén (az atommagok forgását és rezgését elhanyagolva) megoldva az elektronok Schrödinger-egyenletét, a kapott energiákat ábrázolva megkapjuk a potenciális energia (hiper)felületet. A számítások során ezt a felületet térképezzük fel: tipikusan gradiens módszerrel jutunk a felület

szélsőértékeihez, ahol a gradiens értéke zérus, azaz a részecskére nem hat erő: ezek a felület kritikus (stacionárius) pontjai. A második deriváltakból álló mátrix (Hesse-mátrix) létrehozásával ún. vibrációs analízist végzünk. A kritikus pontok a mátrix sajátértékeitől függően lehetnek minimumok (ha a Hesse-mátrix minden sajátértéke pozitív), maximumok (ha minden sajátérték negatív), illetve k -ad rendű nyeregponatok (ha a Hesse-mátrixnak k db negatív sajátértéke van). A minimumok jelentik a részecske stabil konformációit (az optimálás során ezeket keressük, itt minden rezgési frekvencia valós), az elsőrendű nyeregponatok pedig két minimumot összekötő átmeneti állapotoknak felelnek meg (egy rezgési frekvencia ez esetben imaginárius).

A történetileg egyik igen fontos mérőldkőnek számító Hartree – Fock-módszerhez^{70, 71} szükséges további fontos közelítés az egyelektron (vagy független részecske) modell alkalmazása, melynek lényege, hogy egy adott elektront a többi elektrontól függetlennek tekintünk. Eszerint egy adott elektron mozgása egy átlagos potenciáltérben történik, és ún. effektív potenciál hat rá, melyet az összes többi elektron hoz létre. Számítások szempontjából ez azt jelenti, hogy az egyes elektronok hullámfüggvényeinek szorzataként áll össze a rendszer hullámfüggvénye. Az egyelektron modell jelentős hibája, hogy elhanyagolja, hogy egy elektron elmozdulása valójában hatással van az összes többi elektron mozgására, ily módon pedig a tényleges potenciálra.

4.3. Módszerek

A kvantumkémiai számítások elérhetősége a rendelkezésünkre álló számítógépek kapacitásának növekedésével napjainkra egyre kiterjedtebb. A módszerek matematikai hátterét alapvetően a variációs és perturbációs eljárások adják. Mára már számos különböző módszer közül választhatunk a számítások kivitelezéséhez.

4.3.1. HF és poszt-HF módszerek

Az egyelektron közelítés alkalmazásán alapszik a variációs elvet felhasználó Hartree – Fock SCF (Self Consistent Field) eljárás, melynek eredményeként a Ψ hullámfüggvényt a kanonikus Hartree – Fock-egyenletek megoldásából nyert egyelektronos hullámfüggvények (atompályák) lineáris kombinációjából álló determináns hullámfüggvénnyel közelítjük. Nagyobb rendszerek esetén azonban a módszer már nem alkalmazható. Nagy előrelépést jelentett a Hartree – Fock

– Roothaan-módszer⁷² kidolgozása, mely során a variálandó egyelektronos függvényeket egy választott bázis függvényeinek segítségével állítunk elő (jelentőségük miatt a bázisokról a 4.4. fejezetben esik szó). Így a variációs elvet alkalmazva a függvények helyett lineárkoefficiensek variálásával kereshető meg az energia minimuma.

Azonban az egyelektron közelítésből adódó hiba miatt az így kapott HF energia a korrelációs energiát nem tartalmazza (ez az energia a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldásából származó pontos energia és a végtelen bázissal számolt Hartree – Fock energia – ún. Hartree – Fock limit – különbsége). Ez az összenergiának tipikusan csak néhány százalékát jelenti ugyan, azonban ha energiakülönbségeket (pl. ionizációs, disszociációs, aktiválási, kötési energiák) számolunk, jelentős eltérések adódhatnak. A poszt-Hartree – Fock módszerek a HFR-módszer hibáját hivatottak csökkenteni a korrelációs energia figyelembevételével, különböző módon.

A konfigurációs kölcsönhatás (configuration interaction, CI) módszer⁷³ lényege, hogy a Hartree – Fock determináns hullámfüggvény egyelektronos hullámfüggvényeit gerjesztett állapotoknak megfelelő hullámfüggvényekre cseréljük, ún. gerjesztett determináns hullámfüggvényeket előállítva. Attól függően, hogy hány kicserélést teszünk, annyszorosan gerjesztett determinánst állítunk elő. Ezek lineáris kombinációjából variálással kapjuk a CI-energiát. A teljes CI-energia (complete CI, CCI) a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldásával megegyezik. Valójában véges bázisokat alkalmazva az ún. full CI-energiához⁷⁴ (FCI) juthatunk, amennyiben az adott bázis esetén a létező összes gerjesztést figyelembe vesszük. Ilyen módon pontos eredményt kapunk, azonban a nagy számítási igény miatt a gyakorlatban legfeljebb háromszoros gerjesztésig végezzük a CI-sorfejtést. A figyelembe vett gerjesztésektől függően léteznek CIS-, CID-, CISD-, CISDT-... módszerek. Jelentős hibájuk azonban, hogy a CI-módszer nem méretkonzisztens⁷⁵, emiatt asszociációs/disszociációs folyamatok számítására alapvetően nem használható (különböző eszközökkel a hiba csökkenthető, például a kvadratikus kölcsönhatás módszere, QCI⁷⁶).

A perturbációs eljárásokon alapuló Møller – Plesset-féle⁷⁷ (MPn) vagy többtest-perturbációs módszer (many body perturbation theory, MBPT) a Hartree – Fock-módszer megoldásából indul ki. A módszer nevében szereplő n a perturbációs sorfejtés figyelembe vett rendjét jelöli (az MP1 felel meg a Hartree – Fock-energiának). Bár háromszoros gerjesztések (MP4) számítása már viszonylag nagy időigényű, tapasztalatok szerint az MP2-szint is képes a korrelációs energia jó (80-90%) becslésére. A többi korrelációs módszerhez viszonyítva számítási ideje jóval rövidebb, továbbá méretkonzisztens is, így meglehetősen gyakran alkalmazzák.

Munkám során alkalmaztam az ún. csatolt klaszterek (coupled clusters, CC) módszerét⁷⁸. Ennek alapja, hogy a HF-determináns hullámfüggvényből a különböző mértékben gerjesztett konfigurációkat létrehozó operátorok exponenciális alakban felírhatók. Az exponenciálist sorba fejtve különböző gerjesztéseket figyelembe vevő módszerekhez jutunk. A CCD-módszer csak kétszeres, a CCSD egyszeres és kétszeres, a CCSDT-módszer pedig a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe veszi (valójában a CCSDT közelítésére alkalmazzuk a CCSD(T)-módszert). A CC módszer méretkonzisztens, azonban nem alkalmazható rá a variációs elv; helyette nemlineáris egyenletek iteratív úton történő hosszadalmas megoldása szükséges. Általánosságban a CC-módszerek hátránya tehát, hogy bár az energia kiemelkedően pontos értékét adják, csak kisebb rendszerekre alkalmazhatók, magas skálázódásuk (így jelentős gépidőszükségletük) miatt. Munkám során a CC-módszerek családjába tartozó, napjainkban kvantumkémia „arany sztenderjének” is nevezett⁷⁹ CCSD(T)-módszert (mely az egyszeres és kétszeres gerjesztések mellett a háromszoros gerjesztéseket perturbatív korrekció útján veszi figyelembe) is alkalmaztam, alacsonyabb teljesítményű módszerrel számított eredmények validálására.

Megemlíteném, hogy Hartree – Fock – Roothaan-módszeren alapuló egyéb módszerek gazdag tárháza áll ma már rendelkezésünkre. Különböző elveken alapulnak például a Bruecker-módszer, multikonfigurációs SCF-módszer (MCSCF), CAS-SCF (complete active space-SCF, teljes aktív tér), Restricted Active Space-SCF-(RASSCF), CASPT2-, CASPT3-módszerek, multireferencia CI- (MRCI) számítások stb.

4.3.2. A sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló módszerek

A DFT-módszerek⁸⁰ alkalmazása gyakori, hiszen a poszt-Hartree – Fock-módszerekhez viszonyítva általánosságban gyorsabban és nagyobb rendszerek esetén is többnyire kellő pontosságú eredmények elérésére adnak lehetőséget. Továbbá a Hartree – Fock-módszerhez hasonlóan iteratív megoldásra ad lehetőséget, így számítástechnikai szempontból is előnyös ezen módszerek fejlesztése.

A DFT-módszerek alapja az alapállapotú rendszer elektronsűrűsége. A Hohenberg – Kohn-tételek lehetővé teszik, hogy a hullámfüggvény helyett a számítások az elektronsűrűség alapján történjenek. Az első tétel⁸¹ következménye ugyanis, hogy a rendszer alap- vagy gerjesztett állapotú energiája (illetve egyéb mérhető tulajdonságai is) felírható az alapállapot elektronsűrűségének funkcionáljaként. Az elektronsűrűség pedig a második Hohenberg –

Kohn-tétel ismeretében variációs elv alkalmazásával meghatározható, kölcsönhatásmentes rendszert feltételezve egyelektronos hullámfüggvényekből. Probléma abból adódik, hogy a funkcionált (mely az elektronsűrűség függvényéhez skalárt – az energiát – rendeli) nem ismerjük az ún. kicserélődési-korrelációs funkcionál miatt. Különböző fejlesztések célja ezen funkcionál minél pontosabb közelítése.

A lokális sűrűségközelítésen (local density approximation, LDA) alapuló módszerek elhanyagolják az elektrongáz inhomogenitását, az elektronsűrűséget homogénnek feltételezve. Ide sorolhatók például a VWN-funkcionálok. A funkcionálok sűrűségtől és annak első deriváltjától való függését figyelembe véve (azaz a homogenitás feltételezésének elhagyásával) ún. általánosított gradiensfunkcionálokhoz jutunk (GGA). Ide sorolhatók például a BLYP, PBE, PW91 és B97 funkcionálok. A meta-GGA funkcionálok (pl. TPSS, M06-L) magasabb deriváltakat is tartalmaznak.

A hibrid DFT-módszerek a funkcionál (pontosabban a kicserélődési funkcionál) becslésére a HF-kicserélődési és valamely DFT-kicserélődési funkcionál különböző arányú kombinációját alkalmazzák, a koefficienseket empirikus úton meghatározva. Ilyen funkcionál például a gyakran alkalmazott B3LYP funkcionál⁸².

A fentebb említett sűrűségfunkcionálok általános hibája, hogy a távolra ható kölcsönhatások leírására nem alkalmasak. Ennek megoldására többféle lehetőség is kínálkozik. Az empirikus diszperziókorrekció széles körben alkalmazható. Lényege, hogy a másodrendű kölcsönhatások leírását atomok (atompárok, illetve atomhármasok) között ható függvényekkel tesszük meg. Diszperziókorrekció alkalmazását a funkcionál nevében is jelezzük, például B3LYP-D3 vagy B3LYP-D2. Az ún. távolságszeparált hibrid funkcionálok különválasztják a rövid és hosszú távú kölcsönhatásokat (olyan módon, hogy a rövid távú kölcsönhatás kisebb távolságnál szűnik meg, a hosszútávú kölcsönhatás viszont gyorsabban növekszik), és ezek energiajárulékainak kombinációjával becsüljük az energiát. Távolságszeparált hibrid funkcionálok közé tartozik például a CAM-B3LYP, vagy az általam is használt ω B97X-D funkcionál⁸³ is.

A teszteléshez általam is alkalmazott ún. kompozit módszerek (mint a CBS-QB3⁸⁴ (complete basis set) vagy W1⁸⁵ (Weizmann-1)) több különböző, általában magas szintű számítás alkalmazásával még pontosabb – akár végtelen bázist közelítő – eredményeket adnak. Azonban a nagy számítási igény miatt ezen módszerek csak kisebb rendszerekre alkalmazhatók.

4.4. Bázisok

A kvantumkémiai számítások során a variációs elv alkalmazásához bázisokra van szükségünk. Annak érdekében, hogy egy rendszerről pontos eredményeket kapjunk, végtelen bázissal kellene dolgoznunk, a gyakorlatban azonban csak véges számú függvényből álló bázisokat tudunk alkalmazni. Fontos tehát, hogy adott feladatra a használt bázis megfelelően legyen kiválasztva, hiszen a bázis mérete, és összetétele befolyásolja a számítás pontosságát és időigényét. A minimális bázis a rendszer elektronjainak számával megegyező függvényt tartalmaz. Ehhez képest a kétszeres zéta (double zeta, DZ) bázis kétszer, a TZ (triple zeta) háromszor stb. annyi bázisfüggvényt tartalmaz. A bázis méretének növelésével a számítás pontossága, de ezzel együtt gépidőszükséglete is nő.

Korábban elterjedt volt a H-atom függvényeihez hasonló lefutású, ún. Slater-típusú pályák (STO) alkalmazása. Később kevésbé jó minőségű, de számítástechnikai szempontból előnyös Gauss-típusú pályák (GTO) alkalmazása vált gyakoribbá (bár bizonyos programok továbbra is Slater-függvényeket használnak). A jobb minőségű STO-kat GTO-k lineáris kombinációjával is elő lehet állítani, megőrizve a Gauss-típusú pályák előnyeit. Ma már számos ezen elven alapuló, de különböző módon kidolgozott bázis közül választhatunk.

Az STO-nG minimális bázis, de sokkal népszerűbbek például az ún. felhasított vegyérték⁸⁶ (split valence) bázisok (pl. 3-21G, 6-31G, 6-311G), melyek esetén a belső héjak (atomtörzs) egyszeres zéta, a vegyértékhéjak pedig magasabb zéta (DZ, TZ) minőségűek. A bázisok kiegészíthetők polarizációs és diffúz függvényekkel. Polarizációs függvények a bázisfüggvények deriváltjainak tekinthetők, segítségükkel a bázisok rugalmasabbá tehetők (jelölés a bázis neve utáni *, vagy zárójelben a megfelelő függvény-típus betűjével). A diffúz függvények alkalmazásának az anionok illetve gyengén kölcsönható rendszerek esetén van nagyobb jelentősége (jelölésük vagy +/++ jellel történik).

A bázisok egy másik csoportját képezik a Dunning-féle korrelációkonzisztens bázisok⁸⁷, melyek „beépítve” tartalmaznak polarizációs függvényeket (pl. cc-pVTZ). Továbbá ezeket a bázisokat gyakran egészítik ki diffúz függvényekkel (pl. aug-cc-pVTZ).

Kidolgoztak ezek mellett számos további bázist is (pl. Karlsruhe-báziskészlet⁸⁸, vagy polarizációkonzisztens bázisok stb.).

4.5. Számítási szintek

A számítások elméleti szintje az alkalmazott módszertől és a bázis minőségétől is függ. A számítási szintet „MÓDSZER/BÁZIS” módon szokás jelölni. Amennyiben adott szinten optimált geometrián egy másik szinten már csak single-point számítást (a potenciálisenergia hiperfelület egyetlen pontjában) végzünk, azt a „MÓDSZER1/BÁZIS1//MÓDSZER2/BÁZIS2” jelzi, ahol 2-es index az optimálás szintje, 1 pedig a single-point számításé. Dolgozatomban ezen jelöléseket alkalmaztam.

4.6. Alkalmazott számítási módszerek, bázisok, egyéb vizsgálatok

A dolgozatban szereplő számítások a Gaussian09 program⁸⁹ segítségével történtek. A geometriák optimálása során a potenciális energia hiperfelület minimumait kerestem (azaz a stabil konformációkat), ellenőrzésként vibrációs analízist végeztem (a rezgési frekvenciák valós értékűek). Munkám során különböző számítási szinteket alkalmaztam: a fentebb ismertetett sűrűségfukcionál-elméleten alapuló, valamint poszt-Hartree – Fock-, ezenkívül kompozit módszert is alkalmaztam. Gyorsaságuk miatt érdemes a DFT-módszereket alkalmazni, azonban jól ismert, hogy ezek megválasztása adott feladatra nagy körütekintést igényel, egyéb magas szintű számítással szükséges megfeleléségét igazolni. A geometriák optimálását elsősorban ω B97X-D módszerrel számítottam, 6-311G** polarizációs függvényeket is tartalmazó báziskészlettel. Ezen szint megfeleléségét CCSD(T)-módszerrel aug-cc-pVTZ bázis segítségével ellenőriztem single-point számításokat végezve. A két módszer jó egyezést ad, az átlagos eltérés $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, a maximális eltérés $5,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Néhány kisebb rendszer esetén W1U kompozit módszer a CCSD(T)-módszerrel jól egyező eredményeket adott.

Megjegyzendő, hogy munkám során a gyökökre (nyílt héjú, open-shell rendszerek) végzett számítások során ún. unrestricted (megszorítások nélküli) formalizmust⁹⁰ alkalmazok, vagyis az α és β spinű elektronokat külön-külön pályákra helyezzük (ellenben a zárt héjú rendszerekre alkalmazott restricsted – megszorításos – formalizmussal, melyben az α és β spinű elektronok párosával töltik be a pályákat). A megszorítás nélküli formalizmust a módszer neve előtt U rövidítéssel jelöljük. Az S^2 -operátor várható értéke tipikusan 0,75-0,79 tartományba esett a gyökök esetén.

Párosítatlan elektronnal rendelkező rendszerek esetén értelmezhető a spin populáció, munkám során Mulliken-féle, illetve természetes (NBO-analízis) spin populáció értékek tanulmányozásával vizsgáltam (korábban foszfinil gyökök esetén szintén ezt alkalmazták¹¹), hogy a spin milyen mértékben rendelhető a különböző atomokhoz, vagyis mennyire P-centrumú a gyökös jelleg különböző elektronikus hatások esetén. A kétféle módon kapott spin populáció értékek közel azonos eredményeket mutattak.

5. Eredmények

5. 1. Gyökstabilizációs energia

A gyökök stabilitása legjobban a dimerizációs reakció szabadentalpiájával mérhető, hiszen a dimerizáció az a jelenség, mely szükségszerűen veszélyezteti a párosítatlan elektronnal rendelkező spécieszeket, akár más reakciópartner jelenléte nélkül is. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk, hogy a dimerizációs szabadentalpiát egy adott gyök stabilitásán kívül számos egyéb tényező is befolyásolhatja. Ilyen például a dimerben a két monomer közt kialakuló másodrendű kölcsönhatások stabilizáló hatása, illetve hogy a dimer által felvett különböző konformációk komplikálttá teszik az abszolút stabilitás becslését. Továbbá a nagyobb méretű dimerek számítása meglehetősen időigényes. Megoldást a számításhoz kémiaiában elterjedten alkalmazott izodezmikus reakciók jelentenek, melyekkel elsősorban az elektronikus hatások tanulmányozhatók (2. 9. fejezet). Az alábbi izodezmikus H-transzfer reakció (1) energiája a foszfinil gyökök gyökstabilizációs energiáját (radical stabilization energy, RSE) adja, referenciául a foszfinil gyököt ($\dot{\text{P}}\text{H}_2$) és annak zárt héjú foszfin megfelelőjét (PH_3) választva:



Ilyen módon a termodinamikai stabilitásról nyerünk információt, vagyis a referenciához viszonyítva a gyökben fennálló elektronikus hatásokat térképezzük fel. Az egyenletet ilyen irányban felírva, minél nagyobb abszolút értékű negatív szám az RSE, annál stabilabb a vizsgált $\dot{\text{P}}\text{RR}'$ gyök. Belátható, hogy ezen izodezmikus reakció energiája épp a referenciaként használt foszfin (PH_3) és a vizsgált gyök foszfin-analógjának, tehát $\text{RR}'\text{PH}$ foszfinnak a P – H kötődisszociációs energia (bond dissociation energy, BDE) különbségével egyenlő (2) (hasonló szisztémát alkalmaztak Hioe és munkatársai nitrogén-centrumú gyökök tanulmányozása esetén⁵).

$$\text{RSE}(\dot{\text{P}}\text{RR}') = \text{BDE}(\text{H} - \text{PH}_2) - \text{BDE}(\text{H} - \text{PRR}') \quad (2)$$

Általánosságban ezen izodezmikus reakció alkalmazásával vizsgáltam a gyűrűtagszám stabilitásra gyakorolt hatását különböző tagszámú gyökök esetén, valamint telítetlenséget tartalmazó gyűrűk számításával az elektronikus stabilizálás lehetőségét. Ezután – mivel az izodezmikus reakcióval a „lecsupaszított” rendszerek esetén elsősorban csak az elektronikus stabilizálás vizsgálható – választott gyökökre dimerizációs reakciók hőjét is számítottam a

teljes stabilitás becslésére. Mint a 4.7. fejezetben említettem, munkám során a (U)ωB97X-D/6-311G** szinten végzett számítások eredményeit vettem alapul, a módszer megfelelőségét pedig (U)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szintű single-point számításokkal ellenőriztem.

5. 2. Számítások C-, illetve N-tartalmú modell gyökökre

Az *Irodalmi áttekintés* alapján kitűnik, hogy az eddigiekben főként további heteroatomot vagy heteroatomokat (leginkább nitrogénatomot, illetve átmeneti fémeket) is tartalmazó ligandumokat alkalmaztak a monomer gyökök stabilizálására. Felmerül a kérdés, vajon érdemes-e olyan gyököket vizsgálni, melyek nem tartalmaznak a foszforon kívül más heteroatomot. Ennek eldöntésére egyszerűbb foszfinil gyökökre, melyekben a P-centrumon egy vagy kettő metil- (CH₃), amino- (NH₂), vinil- (CH=CH₂) vagy imino- (N=CH₂) szubsztituens található, kiszámítottam az RSE értékeket, valamint tanulmányoztam a Mulliken-féle, illetve a természetes spin populációkat (1. táblázat). Általánosságban a DFT és CCSD(T) számítások azonos trendet adnak, ám az utóbbik kissé nagyobb stabilitást jeleznek, mint az előbbieik.

1. táblázat: A kiindulásképp alkalmazott egyszerű RR'P- modell gyökök RSE értékei az (1) egyenlet alapján különböző számítási szinteken ((U)ωB97X-D/6311-G** és (U)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ), valamint a Mulliken-féle, illetve a természetes (NBO) spin populáció értékek (ρ_{spin}) a P-centrumon

R	R'	RSE (U)ωB97X-D (kcal · mol ⁻¹)	RSE (U)CCSD(T) (kcal · mol ⁻¹)	ρ_{spin} (e) (UωB97X-D)	ρ_{spin} (e) (NBO)
CH ₃	H	-1,8	-3,8	1,032	1,001
CH ₃	CH ₃	-3,2	-4,7	1,000	0,964
NH ₂	H	-7,8	-9,1	0,844	0,833
NH ₂	NH ₂	-5,1	-7,8	0,843	0,823
– CH=CH ₂	H	-7,4	-6,2	0,865	0,842
– CH=CH ₂	– CH=CH ₂	-13,3	-13,4	0,734	0,712
– N=CH ₂	H	-5,4	-6,2	0,875	0,858
– N=CH ₂	– N=CH ₂	-11,1	-11,6	0,751	0,738

A mono- és dimetil-foszfinil gyökök stabilitása igen csekély, RSE = -1,8 és -3,2 kcal·mol⁻¹, a spin populáció a P-atomon jelentős (≈1,00 e). A CH₃-csoportok mindössze gyenge hiperkonjugációs kölcsönhatások kialakítására képesek, így nem meglepő a stabilitásra gyakorolt csekély hatásuk.

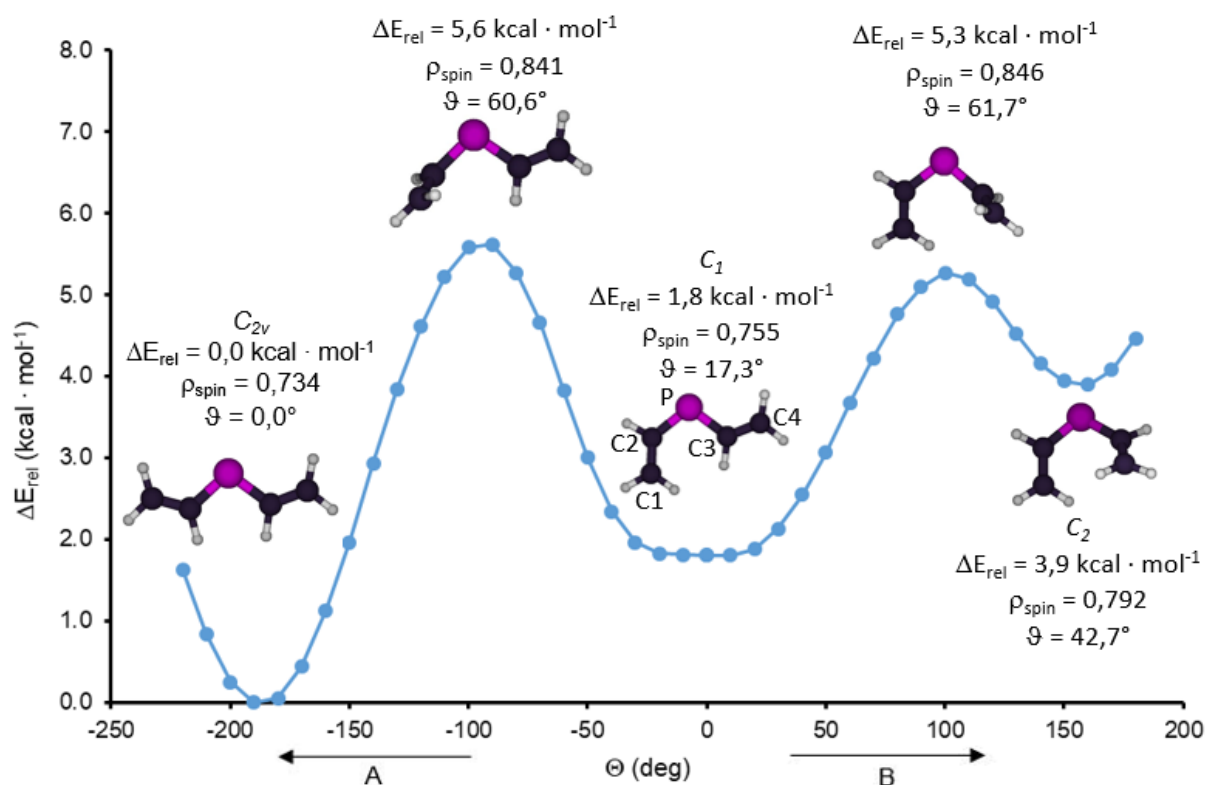
Egy NH_2 -csoport stabilizáló hatása jelentősen nagyobb ($\text{RSE} = -7,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), mint a metil-csoportoké, azonban újabb amino-csoporttal szubsztituálva a gyököt nem érhető el nagyobb stabilizáció ($(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}$ esetén $\text{RSE} = -5,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Az, hogy a második szubsztituens hatása az elsőhöz képest elenyésző, egyfajta telítési jelenségnek tulajdonítható. Hasonló megállapítást tettek már hidroxifoszfinil gyökök esetén¹¹. A $\text{P}\cdot\text{H}(\text{NH}_2)$ és $\text{P}\cdot(\text{NH}_2)_2$ gyökök hasonló spin populációi (0,84 e) is alátámasztja, hogy a stabilizáció nem javul érdemlegesen.

Figyelemreméltó, hogy egy vinil-csoport stabilitásra gyakorolt hatása hasonló ($-7,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) egy amino-csoportéhoz ($-7,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), azonban az amino-csoportoktól eltérően újabb vinil-ligandum alkalmazásával additivitás figyelhető meg, ugyanis a második $-\text{C}=\text{CH}_2$ szubsztituens további $-5,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilizációt jelent; így a divinil-foszfinil gyök esetében a stabilizáció $13,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Korábban stabil gyökökben alkalmazták a P-centrumhoz kapcsolódva a $\text{C}=\text{N}-$ (imino-) fragmenst (2. 5. fejezet). Az RSE értékek alapján az imino-csoportok hatása is jelentős, illetve hasonlóan a vinil-csoportokhoz additív jellegű. Meglepő azonban, hogy az imino-csoportokhoz képest a vinil-csoportok alkalmasabbnak tűnnek a foszfinil gyökök stabilizálására. A számított RSE értékek és a spin populációk alapján ugyanis a két vinil-csoporttal jelentősebb stabilizáció ($-13,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) érhető el, mint két imino-csoporttal ($-11,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ezen eredményekből kiindulva, a továbbiakban a legcélszerűbb olyan heteroatomot nem tartalmazó foszfinil gyököket vizsgálni, melyekben a P-centrum mellett lehetőség van π -delokalizáció kialakulására (tehát a P-atom mellett található $\text{C}=\text{C}$ egység). Annak ismeretében, hogy a $\text{P}-\text{C}$ kötéshez viszonyítva a $\text{P}-\text{N}$ kötés sokkal érzékenyebb például a hidrolízisre, ezen gyökök kutatása szintetikus előnyöket is rejt.

Alaposabban vizsgálva a divinil-foszfinil gyököket, figyelembe kell vennünk a különböző konformációs lehetőségeket is, hiszen a csoportok relatív helyzete befolyásolhatja a delokalizáció kialakulását, ezáltal pedig a gyök stabilitását. Ez természetesen gyűrűs vegyületek esetén is fontos lehet, ezért részletesebben is tanulmányoztam. A $\text{P}-\text{C}$ σ -kötés körüli rotáció potenciális energia felülete úgynevezett relaxált scan számítás segítségével feltérképezhető (egy adott, rögzített paramétert lépésenként változtatva minden pontban elvégezzük az optimálást) (13. ábra).



13. ábra – A divinil-foszfinil gyök különböző konformációinak relatív energiája (ΔE_{rel}) – a legstabilabb C_{2v} szimmetriájú (*s-transz/s-transz*) konformerhez viszonyítva – a CPCC diéderes szög (Θ) függvényében ábrázolva. A Θ diéderes szög a C_1 szimmetriájú rotemertől kiindulva az A illetve B irányba a C2 – P illetve P – C3 kötések körüli elfordulást jelenti. Továbbá az ábrán feltüntettem a Mulliken-féle spin populációkat (ρ_{spin}) és a C1 – C2 – C3 – C4 diéderes szögeket (ϑ).

A C_1 szimmetriájú konformerből kiindulva a C – P – C – C diéderes szöget (Θ) külön-külön változtatva a P-atom két oldalán, összesen három konformer figyelhető meg, melyek alapvetően a két vinil-csoport által bezárt síkban különböznek egymástól (2. táblázat).

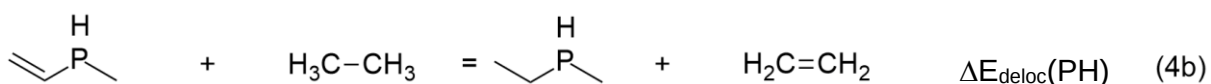
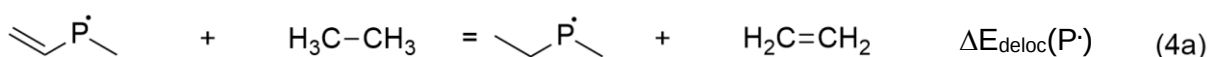
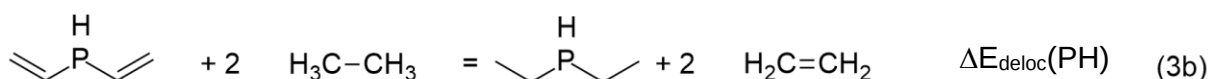
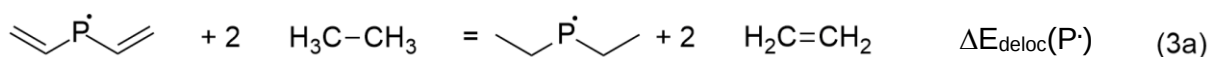
2. táblázat: A három különböző divinil-foszfinil gyök konformer stabilitása (RSE), melyet a megfelelő konformációjú foszfinhoz viszonyítva adok meg. A táblázat tartalmazza továbbá Mulliken-féle, valamint a természetes spin populációkat a P-atomon (ρ_{spin}), illetve egyes geometriai adatokat.

Szimmetria	RSE (kcal·mol ⁻¹)	ρ_{spin} (e)	ρ_{spin} (e) (NBO)	ϑ diéderes szög [°]	P – C kötéshossz [Å]	C = C kötéshossz [Å]	C – P – C kötésszög [°]
C_{2v}	-13,3	0,734	0,712	0	1,785	1,345	100,8
C_1	-10,3	0,755	0,729	17,3	1,788	1,345	103,9
C_2	-7,7	0,792	0,765	42,7	1,798	1,342	105,1

A három konformer közül a C_{2v} szimmetriájú, két *s-transz* helyzetű vinil-csoportot tartalmazó gyök a legstabilabb ($-13,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ebben az esetben a négy C- és a P-atom egy síkban helyezkednek el. Az erre a síkra merőleges p-pályák ilyen módon a lehető legnagyobb mértékben átlapolhatnak. Ezzel szemben az *s-cisz/s-transz* konformerben (C_1 szimmetriájú gyök) a két vinil-csoport közt a diéderes szög nagyobb ($\vartheta = 17,3^\circ$), stabilitása $1,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ -al csökken a C_{2v} szimmetriájúhoz képest. A legkevésbé stabil *s-cisz/s-cisz* orientációjú C_2 -konformerben ez az eltérés a síktól még jelentősebb ($\vartheta = 42, 7^\circ$). Minél nagyobb az eltérés a sík szerkezettől, annál kisebb a konjugáció az öt atom között, ezt pedig a gyökök RSE érték sorrendje $C_{2v} > C_1 > C_2$ ($-13,3$; $-10,3$ and $-7,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) is tükrözi. A spin populációkban is hasonló trend mutatkozik ($0,734 < 0,755 < 0,792$): a P-atomon található spin populáció a legstabilabb izomer esetén a legkisebb, jelezve a legnagyobb mértékű delokalizációt. A konjugáció eltérő nagysága kis mértékben ugyan, de a kötéshosszakban is megmutatkozik, ugyanis az elektronikus kommunikáció lehetőségével a P – C „egyszeres” kötések rövidülnek, míg a „C = C” kötések megnyúlnak.

A minimumokat összekötő két átmeneti állapotban a P-atom 3p-pályája (ahol a párosítatlan elektron található) és a π -rendszer konjugációja lecsökken ($\vartheta > 60^\circ$). Ezzel összhangban ezekben az esetekben a P-atomon a spin populációk is jelentősen nagyobbak ($\rho_{\text{spin}} \approx 0,84 \text{ e}$), mint a minimumokban.

A gyökstabilitási energia (RSE) definíciója (1) alapján a gyök stabilitását annak foszfin analógjához – mint referencia – viszonyítva kapjuk. Azonban ez utóbbiban fellépő különböző delokalizációs hatások is befolyásolják az RSE értékét, ami így nem kizárólag a gyök stabilitásáról ad információt. Emiatt célszerű az adott gyökben és a megfelelő foszfinban fellépő delokalizációs hatásokat elkülöníteni. Ennek egy lehetséges módja, hogy a gyök stabilitását vizsgáló (1) reakciót felosztjuk két további izodezmikus reakcióra (3a, b; 4a, b): az egyik egyenletben csak az $R_2P\cdot$ gyök szerepel, a másikban pedig a megfelelő foszfin (R_2PH) analóg.



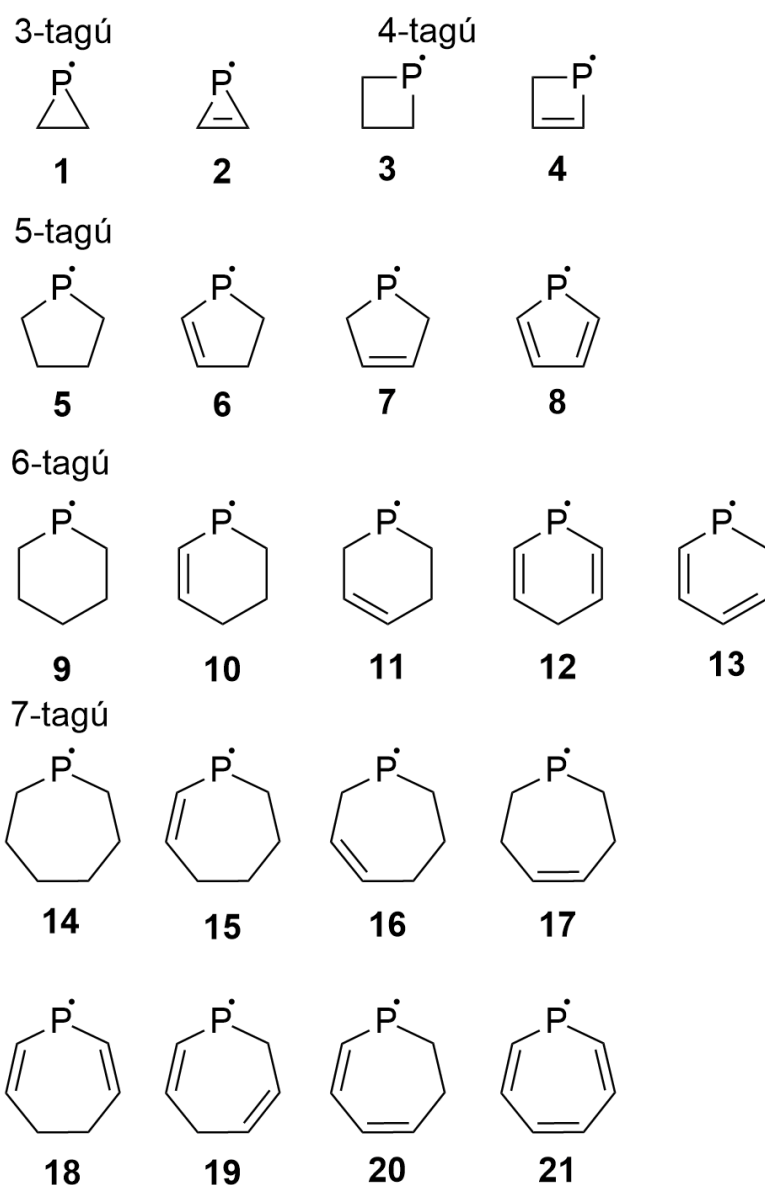
Ilyen módon külön-külön tanulmányozhatjuk a telítetlenség hatását a gyökben és a megfelelő foszfin analógban. A reakciók energiája ($\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ és $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$) a teljes delokalizáció mértékét adja meg. A divinil-foszfinil gyökben jelentős ($\Delta E_{\text{deloc}} = -13,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ennek mértéke. Hasonló egyenlet alapján (4a, b) a gyökben a P-centrum és egy π -kötés közti konjugáció is meghatározható ($\Delta E_{\text{deloc}} = -7,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A fentebb említett scan számítás során egy-egy vinil-csoport elforgatásával tulajdonképp egy P-centrum és egy π -pálya közötti konjugációt szüntetünk meg. A konformációk közti átmeneti állapotok relatív energiája (a konformerek egymásba alakulásának energiagátja, ΔE_{rel}) $5,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, nagyságrendileg hasonló értékű az egy vinil-csoportot tartalmazó gyökre számolt delokalizációs energiával (ΔE_{deloc}). Ez a megállapítás alátámasztja, hogy a felírt (3a, b; 4a, b) izodezmikus reakciókból származó delokalizációs energiák valóban alkalmasak a delokalizáció becslésére.

5. 3. Endociklusos gyűrűk

A 2. fejezet alapján látható, hogy korábban főként nyílt láncú foszfinil gyököket sikerült stabilizálni, gyűrűs foszfinil gyökökkel viszonylag ritkábban találkozhatunk³⁸. A gyűrűs szerkezet előnye lehet a rögzített szerkezet, ami a P-centrum és a π -rendszer közti elektronikus kommunikációt (a delokalizációt) is befolyásolhatja (nyíltláncú vegyületekben a konformerekben eltérhet a delokalizáció mértéke). Különböző tagszámú, telített és telítetlenséget tartalmazó gyűrűs foszfinil gyökök szisztematikus vizsgálata irányt mutathat ezen gyökök racionális tervezéséhez.

A vizsgált rendszereket a 14. ábrán mutatom be. A részletes vizsgálat tárgyát a 3-tól 7-tagú gyűrűk képezik. Nagyobb tagszám (8-, 9-tagú telített gyűrűk) esetén a gyűrűk flexibilitása miatt előfordul, hogy a gyűrűk nagyon zsúfolttá válnak, illetve ezek szintetikus elérése is bonyolult lenne. Továbbá, számításokat ezen gyökökre is elvégezve kiderült, hogy ezen gyököket nem is lehet jelentősen stabilizálni, ellenben egyes kisebb tagszámú gyűrűkkel.



14. ábra – A szisztematikusan vizsgált gyűrűs foszfinil gyökök

5. 3. 1. A foszforatom mellett telítetlenséget nem tartalmazó gyökök

A teljesség végett, az első lépésben a telített gyűrűk RSE értékeit számítottam ki (3. táblázat). Ez esetben is két szinten végeztem a számításokat, illetve megemlítendő, hogy **1, 3, 5, 9** gyökökre a W1U kompozit módszer a CCSD(T)-vel azonos RSE értékeket eredményezett. Ebbe a csoportba sorolom azon gyököket is, melyek esetén a P-centrum egyik oldalán sincs vinil-csoport (C = C kötés), pl. **7, 11** stb.

3. táblázat: Telített (1,3,5,9,14) és a P-központ mellett α -helyzetben telítetlenséget nem tartalmazó (7, 11, 16, 17) gyökök RSE (két alkalmazott módszerrel) és Mulliken-féle spin populáció értékei, a legstabilabb konformációt figyelembe véve.

Gyök	RSE (U ω B97X-D) (kcal·mol ⁻¹)	RSE (U)CCSD(T) (kcal·mol ⁻¹)	ρ_{spin} (U ω B97X-D) (e)	ρ_{spin} (NBO) (e)
1	-4,2	-3,2	1,023	1,000
3	-3,7	-2,6	0,999	0,976
5	-4,1	-3,2	0,995	0,970
9	-3,9	-2,7	0,973	0,965
14	-3,5	-2,3	0,996	0,967
7	-3,7	-2,8	0,998	0,968
11	-1,2	-0,4	0,994	0,972
16	-3,2	-2,1	0,993	0,969
17	-3,2	-2,1	0,998	0,971

Megfigyelhető, hogy a tagszám növelése nincs jelentős hatással a gyökök stabilitására (az RSE -3,5 és -4,2 kcal · mol⁻¹ között változik) (3.táblázat). A 3- és 5-tagú gyűrűk (**1**, **5**) (-4,1 és -4,2 kcal · mol⁻¹) valamivel stabilabbak, mint a páros tagszámú (**3**, **9**) gyökök, de figyelemre méltó stabilizáció nem történik. Valójában, a telített gyűrűk összevethetők a dimetil-foszfinil gyök esetén tapasztalt RSE értékekkel (RSE = -3,2 kcal · mol⁻¹, 1. táblázat), hiszen mindkét esetben csak hiperkonjugációs kölcsönhatások járulhatnak hozzá a gyökök stabilizálásához.

Nem meglepő módon hasonló stabilitást figyelhetünk meg azon gyűrűk esetén, melyekben a telítetlenség nem közvetlenül a P-centrum mellett helyezkedik el (**7**, **11**, **16**, **17**). Ennek oka, hogy a CH₂-egységek meggátolják a delokalizáció kialakulását. Ezt a természetes spin populációval összhangban levő Mulliken-féle spin populáció is alátámasztja (a P-atomon közel $\rho_{\text{spin}} \approx 1,0$ e értékű).

Következésképp, nem érhető el jelentős termodinamikai stabilitás a P-centrum mellett közvetlenül telítetlenséget nem tartalmazó gyűrűs gyökök esetén. Fontos azonban megjegyezni, hogy korábban sikerült stabil formában telített gyűrűs foszfinil gyököt szintetizálni (például XVII, habár a stabilitás itt leginkább az α -C-atomon található nagy térkitöltésű csoportok szterikus hatásának tulajdonítható).

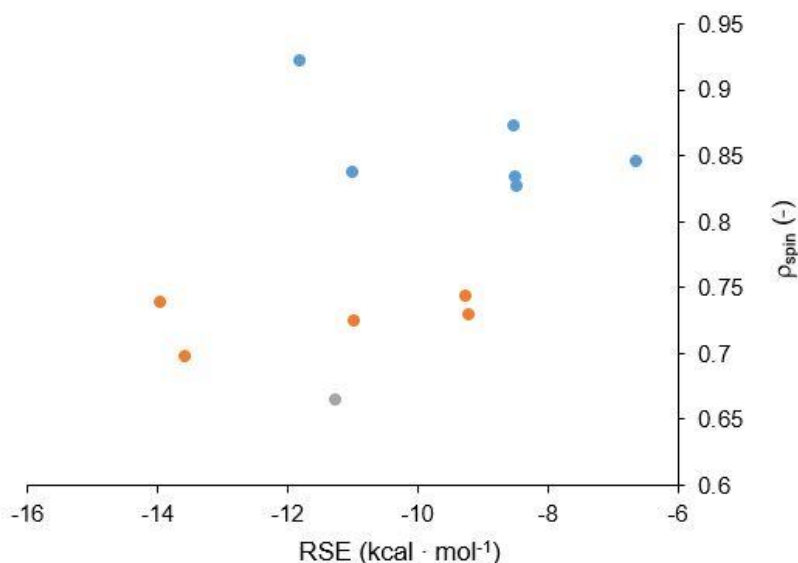
5. 3. 2. A foszfor-centrum mellett egyik vagy mindkét oldalon telítetlen gyökök

A 5.2. fejezet eredményei alapján a vizsgált szubsztituensek közül a vinil-csoportok alkalmasnak tűnnek a foszfinil gyökök stabilizálására, a P-centrum mellett található C = C kötés ugyanis lehetőséget biztosít jelentős mértékű delokalizáció kialakulására. Ennek alapján a telített gyűrűkhöz képest a P-atom mellett π -kötés(ek)e)t tartalmazó gyűrűs gyökök esetén jelentősebb stabilitást várhatunk. Ezen gyökök stabilitását is az RSE értékekkel (1), míg a delokalizáció mértékét a természetes spin populációval hasonló értékeket adó Mulliken-féle spin populációval számszerűsíttem (4. táblázat).

4. táblázat: Az RSE értékek (U) ω B97X-D/6-311G** és (U)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számítva, a Mulliken-féle és a természetes spin populációk (ρ_{spin}), valamint a P-atommal delokalizáció kialakítására képes vinil-csoportok száma (N) a P-atom mellett C=C egységet tartalmazó gyökök esetén.

Gyök	N	RSE (U) ω B97X-D (kcal·mol ⁻¹)	RSE (U)CCSD(T) (kcal·mol ⁻¹)	ρ_{spin} (U) ω B97X-D (e)	ρ_{spin} (NBO) (e)
2	1	-11,8	-10,8	0,922	0,921
4	1	-8,5	-6,9	0,872	0,858
6	1	-11,0	-8,9	0,837	0,811
8	2	-9,3	-7,6	0,744	0,709
10	1	-8,5	-6,6	0,834	0,806
12	2	-14,0	-11,1	0,739	0,716
13	2	-13,6	-9,5	0,697	0,667
15	1	-6,6	-4,6	0,846	0,817
18	2	-11,0	-7,6	0,724	0,697
19	1	-8,5	-6,7	0,827	0,801
20	2	-9,2	-5,9	0,729	0,699
21	3	-11,3	-17,0	0,665	0,646

Az RSE értékek és a spin populációk között első ránézésre nem találunk összefüggést (15. ábra). Azonban a π -kötések száma szerint külön vizsgálva a gyököket hasznos megállapításokat tehetünk, melyet a következő alfejezetekben tárgyalok.



15. ábra – A Mulliken-féle spin populáció értékek (ρ_{spin}) a gyökök stabilitásának (RSE) függvényében ábrázolva. Külön szín jelöli a gyűrűben egy (kék), kettő (piros) vagy három (szürke) π -kötést tartalmazó gyűrűket

5. 3. 2. 1. A P-atom mellett egy vinil-csoportot tartalmazó gyökök

Azon gyökök tanulmányozása során, melyekben a P-atom mellett egy vinil-csoport található (2, 4, 6, 10, 15), a metilén-csoportok számának növelésével a stabilitás csökken. Az RSE értékek alapján ugyanis a 3- és 5-tagú (2, 6) gyökök stabilabbak, míg a 6- és 7-tagú (több CH_2 -egységet tartalmazó) gyűrűk kevésbé stabilak. A spin populáció értékek azonban a 3-tagú gyűrű (2) esetén mutatják a legkisebb delokalizációt ($\rho_{\text{spin}} \approx 0,922$ e) az 5, 6-, 7- tagú gyűrűkhöz (6, 10, 15) viszonyítva ($\rho_{\text{spin}} \approx 0,85$ e).

A kapott ellentmondásosnak tűnő RSE és a spin populáció értékek alapján egyértelmű következtetéseket nem tudunk levonni, és még tendencia sem figyelhető meg a gyökök stabilitásában. A telítetlenség (azaz a P – π delokalizáció létrejöttének) hatására bekövetkező stabilitásváltozás mértékének számszerűsítésére definiáltam az ún. ESE (excess stabilization energy) értéket (5).

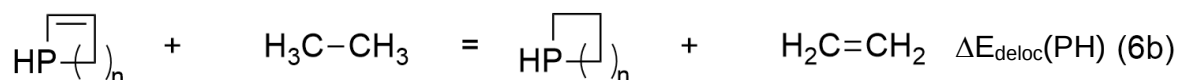
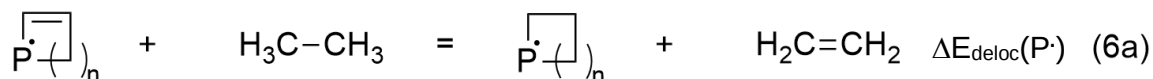
$$\text{ESE} = \text{RSE}_{(\text{telített})} - \text{RSE}_{(\text{telítetlen})} \quad (5)$$

Mivel a telítetlen gyök RSE értékét az azonos tagszámú telített gyök RSE értékéhez viszonyítjuk, ilyen módon a gyűrűk mérete (a gyűrűtagszám) hatása alapvetően nem befolyásolja a számított ESE értékeket. Azonban világos, értelmezhető tendenciát ebben az esetben sem figyelhetünk meg (5. táblázat).

5. táblázat: A P-atom mellett egy -CH=CH- egységet tartalmazó gyökök ESE értéke (a telített gyűrűkhöz viszonyítva, melyet az ESE érték utáni zárójelbe tett szám jelöl), valamint a delokalizációs energia (ΔE_{deloc}) a gyökben illetve a megfelelő foszfinban. 'n' a delokalizációs energia számítására alkalmazott izodezmikus reakcióegyenletben (6a, 6b egyenlet alapján) az aktuális gyűrűtagszámot jelenti. (U)ωB97X-D/6-311G**

Telítetlen gyök	ESE (kcal·mol ⁻¹)	n	ΔE_{deloc} (PH) (6b) (kcal·mol ⁻¹)	ΔE_{deloc} (P·) (6a) (kcal·mol ⁻¹)	ρ_{spin} (UωB97X-D) (e)
2	7,6 (1)	0	-14,2	-6,6	0,922
4	4,8 (3)	1	2,3	7,1	0,872
6	6,9 (5)	2	3,7	10,6	0,837
10	4,6 (9)	3	5,7	10,3	0,834
15	3,1 (14)	4	6,9	10,1	0,846

A gyökstabilizációs energiákat (RSE) a divinil-foszfin gyök vizsgálata során alkalmazott módon (5. 2. fejezet) külön a gyökre, illetve a foszfin analógra felírt izodezmikus reakcióra (6a, b) felbontva vizsgálható a delokalizáció hatása a gyökökben, illetve ettől függetlenül a foszfinokban.



$\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ és $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$ értékek a kettőskötés eltérő hatását mutatják a gyökökben és a megfelelő foszfinokban. Fontos megjegyezni, hogy a két delokalizációs energia különbsége megadja a megfelelő ESE értékeket, azaz $\text{ESE} = \Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot) - \Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$, hiszen a két egyenletet kivonva egymásból épp ESE-hez tartozó egyenletet kapjuk. Míg azonban az RSE értékek, és így az ESE is egyszerre tartalmazza a gyököt és annak zárt héjú analógiát, a delokalizációs energiák számításával éppen ezt a problémát oldjuk meg.

Így $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ a gyökökben található delokalizációs hatásokat számszerűsít, melyet „függetlenítettünk” a foszfin delokalizációs hatásaitól. A $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ és a Mulliken-féle spin populáció értékek közt már szembetűnő az összefüggés, melyet az alábbiakban részletesen kifejtünk.

A 3-tagú **2** gyökben a P-atomon lokalizált spin populáció nagy, szinte 100%. Ez a nagyobb tagszámú gyűrűkhöz (**6**, **10** gyökökhöz képest a legjelentősebb az eltérés) viszonyítva kisebb mértékű delokalizációt jelent. A delokalizációs energiát kiszámítva a 3-tagú gyökben (**2**) és a foszfinban (**2H**) is szignifikáns destabilizáló hatást figyelhetünk meg, mivel a ΔE_{deloc} értéke jelentősen negatív. Ennek oka feltehetően az, hogy a kisebb gyűrűkben a telítetlenség hatására

a gyűrűfeszültség a kötésszögek torzulása miatt növekszik. Az RSE érték alapján **2** csupán azért tűnik kiemelkedően stabilnak, mert a telítetlenség hatására létrejövő destabilizáció a foszfin analógban még jelentősebb ($-14,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), mint a gyökben ($-6,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Így **2** esetén az RSE egy látszólagos (tehát a foszfinhoz viszonyított) stabilitást jósol.

A 4-tagú **4** gyök Mulliken-féle spin populációja (0,872 e) jelentősebb delokalizációt indikál, összhangban a $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ értékkel, mely már pozitív érték ($7,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), **2** esetével ellentétben. Azonban ebben a 4-tagú gyűrűben a delokalizáció kisebb mértékű, mint a nagyobb tagszámú 5-, 6- és 7-tagú gyűrűk esetén. A **6**, **10**, **15** gyökök esetén nagyon hasonló spin populációkkal (0,83-0,85 e) jó összhangban $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ értékek is közel azonosak ($\sim 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Tehát a gyökök teljes stabilitását mérő RSE értékeket (és így ezeken keresztül az ESE-ket) alapvetően a foszfin (PH) analógokban (**6H**, **10H**, **15H**) fennálló delokalizációs hatások befolyásolják. Az 5-, 6-, 7-tagú referencia foszfinok (R_2PH) esetében $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$ a gyűrűtagszám növekedésével nő (azaz a delokalizáció mértéke a PH fragmens és a π -kötés közt nagyobbá válik). Így az RSE értékek alapján úgy tűnhet, hogy a gyökök stabilitása a gyűrűtagszámtól jelentősen függ. A foszfinokon történt NBO- (Natural Bond Order) analízis alapján egyrészt a π^* -pályáknak a P-atom magános párjával, illetve a π -pályáknak P–H σ^* -kötéssel való kölcsönhatása okozza a csökkenő tendenciát mutató RSE és ESE értékeket.

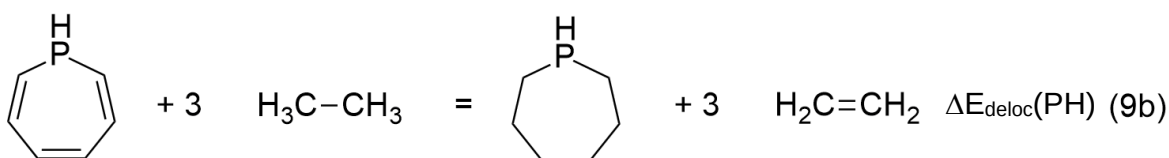
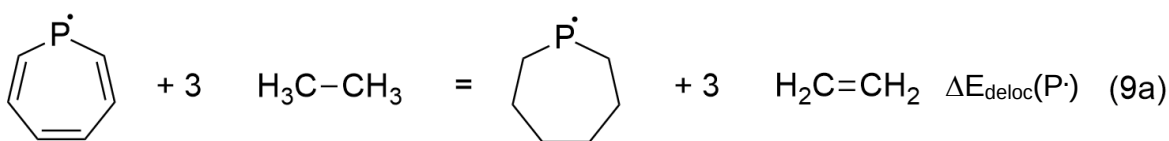
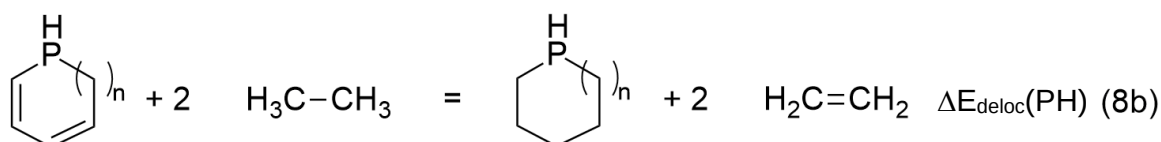
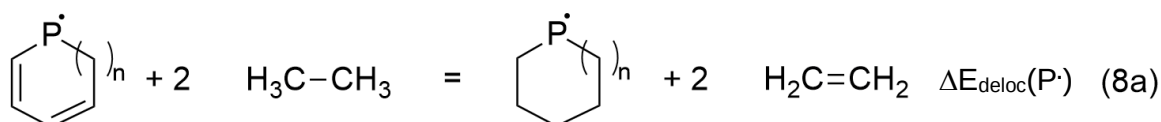
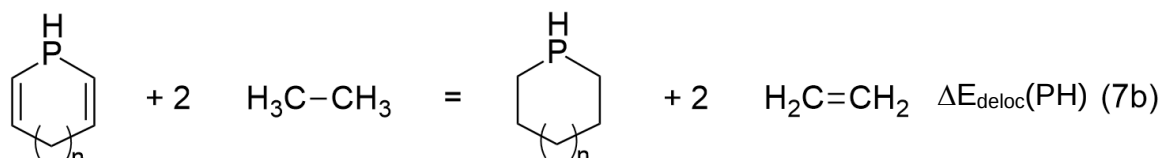
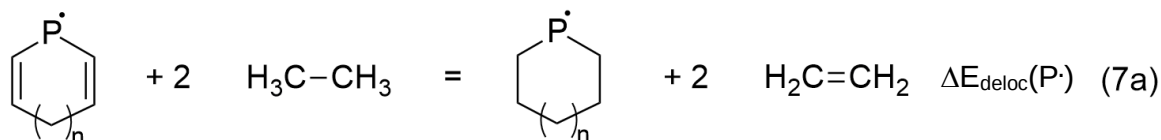
5. 3. 2. 2. A P-centrum mellett két telítetlenséget tartalmazó gyökök

Feltehetően a konjugált telítetlenségek számát növelve a delokalizáció – így a gyök stabilitása – fokozható. A **8**, **12**, **13**, **18**, **20**, **21** gyökök esetében az RSE-k (így az ezekből származó ESE-k) és a Mulliken-féle spin populációk ismét nincsenek összhangban (6. táblázat).

6. táblázat: A két és három $\text{C}=\text{C}$ kettőskötést tartalmazó gyűrűs gyökök ESE értéke (zárójelben a referenciaként használt telített gyűrű száma). 'n' a gyűrűtagszámot jelöli a 7a, b; 8a, és 9a, b izodezmikus reakcióknak megfelelően. A táblázat tartalmazza továbbá a delokalizációs energiákat (ΔE_{deloc}) a foszfinil gyökökben és a megfelelő foszfin analógokban, valamint a Mulliken-féle spin populációkat. (U) $\omega\text{B97X-D/6-311G}^{**}$

Telítetlen gyök	ESE ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	n	$\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$ (7b , 8b , 9b) ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ (7a , 8a , 9a) ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ρ_{spin} (U $\omega\text{B97X-D}$) (e)
8	5.2 (5)	0	15,5 (7b)	20,7 (7a)	0,744
12	10.1 (9)	1	10,0 (7b)	20,1 (7a)	0,739
13	9.7 (9)	1	10,5 (8b)	20,2 (8a)	0,697
19	8.5 (14)	2	11,6 (8b)	19,1 (8a)	0,724
20	5.8 (14)	2	15,3 (7b)	21,1 (7a)	0,729
21	7.8 (14)	3	23,7 (9b)	31,5 (9a)	0,665

A P-centrum mellett egy kettős kötést tartalmazó gyökökhöz hasonló módon kiszámítottam a $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ és $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH})$ delokalizációs energiákat a megfelelő izodezmikus reakciók (7a, b; 8a, b és 9a, b) segítségével.



Ezen gyökök esetében az 5-tagú **8** ESE értéke a legkisebb ($5,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), míg a spin populáció jóval kisebb 1-nél ($0,744 \text{ e}$), meglehetősen nagymértékű delokalizációt jelezve. Ennek magyarázata, hogy a delokalizáció nemcsak a gyökben ($\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot) = 20,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), hanem a megfelelő **8H** foszfinban is jelentős ($\Delta E_{\text{deloc}}(\text{PH}) = 15,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Megjegyzendő, hogy ezen képviselők esetén a két π -kötés közvetlenül konjugálódik egymással is. Így a delokalizációs energia a teljes delokalizációt méri (azaz a $\pi - \pi$ kölcsönhatást is), nemcsak a $\text{P}\cdot - \pi$ kölcsönhatásokat.

A 6-tagú **12** és **13** gyökökben az RSE értékek lényegében azonosak és az összes vizsgált gyűrű közül a legnagyobbak ($-14,0$ és $-13,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Tehát a stabilitást nem befolyásolja, hogy a P-atom a két kettős kötés között centrálisan ($-\text{C}=\text{C}-\text{P}-\text{C}=\text{C}-$), vagy terminálisan ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{P}$) helyezkedik el az 5π delokalizációban. Az 5-tagú **8** gyökhöz viszonyított

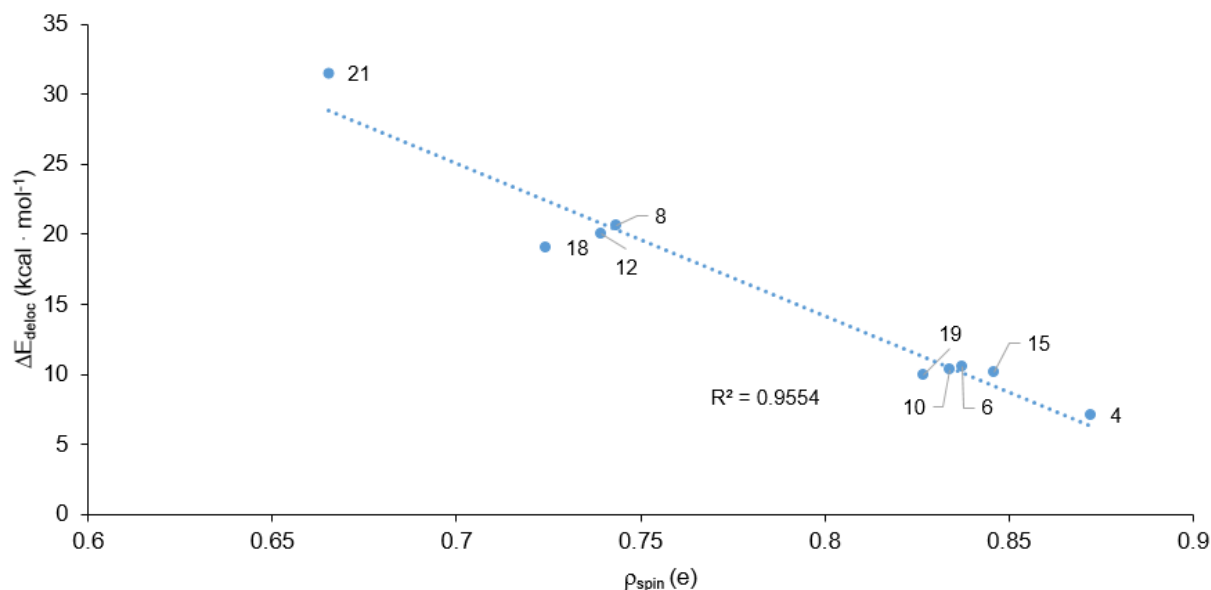
jelentősebb RSE értékek oka **12H** és **13H** hasonló mértékű delokalizációja ($\Delta E_{\text{deloc}} = 10,0$ és $10,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), mely azonban kisebb, mint az 5-tagú **8H** foszfin esetén. Ezzel szemben a $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ értékek mindkét esetben hasonlóak ahhoz, melyet **8** esetén látunk ($\sim 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Tehát a **8H** referencia foszfinban található jelentősebb delokalizáció okozza, hogy **8** gyök RSE értéke kisebb, holott a delokalizáció hasonló mértékű, az 5- és 6-tagú gyökökben (**8**, **12**, **13**).

A 7-tagú **19** és **20** gyökökben a delokalizációs energiák hasonló értékűek ($19,1$ és $21,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), amit a hasonló, illetve a **8**, **12**, **13** gyökkel is közel azonos spin populáció is alátámaszt ($0,7$ e körüli érték mindegyik gyök esetén). A gyökök stabilitási energiájában tapasztalható különbséget ez esetben is a megfelelő foszfinokban (**19H** és **20H**) lévő, eltérő mértékű delokalizáció okozza.

A három π -kötést tartalmazó **21** esetén is jelentős a stabilitás ($-11,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), ami a kiterjedt delokalizációnak köszönhető. A P-atom lokalizált spin populáció itt a legkisebb ($0,665$ e), ami a legnagyobb mértékű delokalizációt is jelenti a vizsgált gyökök közt, $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ értékével összhangban ($31,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A gyökök geometriáját tanulmányozva, a 6- és 7-tagú gyűrűs gyökök (**12**, **13**, **18**, **20**) stabilitása összhangban van divinil-foszfinil gyök esetén megfigyelt konformerek stabilitásával. A **12** és **13** jelentős és hasonló RSE értékei a gyökök planáris szerkezetéből ered: így ugyanis a P-atom és a két vinil-ligandum közt a konjugáció optimális. A 7-tagú **18** és **20** kisebb stabilitása a 6-tagú gyökökhöz viszonyítva a két egymás mellett található CH_2 -egység sztérikus taszításának következménye, mely a geometriát eltorzítja a planárishoz képest. Ezzel összhangban a konjugáció is csökken, következésképp pedig a gyök stabilitása is csökken. **21** sík szerkezetű, így a konjugáció a három $\text{C} = \text{C}$ egység és a P-atom p-pályája közt itt a legjelentősebb.

Az egy, két és három vinil-egységet tartalmazó telítetlen gyökök vizsgálata alapján jó korrelációt állapíthatunk meg a delokalizáció mértékét számszerűsítő $\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$ értékek és a P-centrumok Mulliken-féle spin populációja között (16. ábra).

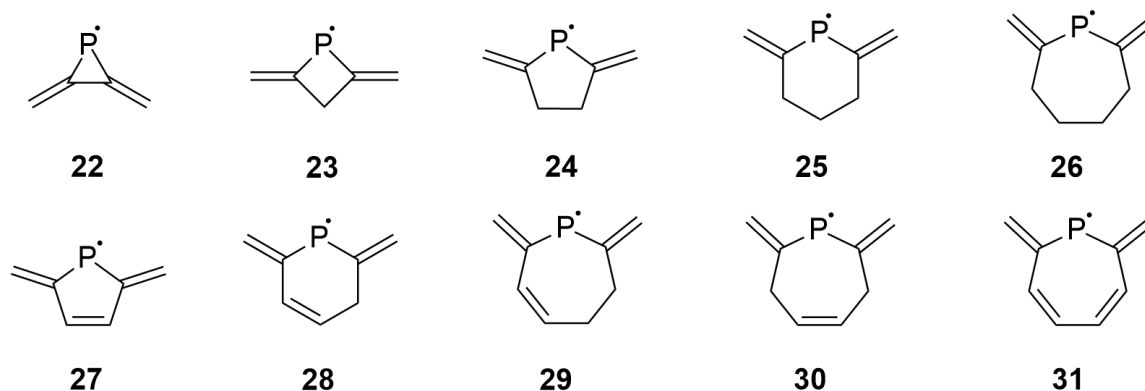


16. ábra – A Mulliken-féle spin populáció és $\Delta E_{\text{deloc}}(P\cdot)$ közt fennálló korreláció

Az (7, 8, 9) izodezmikus reakciókból nyert ΔE_{deloc} értékek az egész π -rendszerben fennálló összes kölcsönhatásról (és nem kizárólag a P-atom és az egyes π -kötések közti delokalizációról) adnak információt. Ezért meglepő, hogy összességében azok a további π -kötések is befolyásolják a spin delokalizációját, melyek nem a P-centrum közvetlen szomszédságában vannak. A gyűrű $C = C$ kötéseinek számát növelve a P-atomon a spin populáció rendre mintegy 0,1 egységet csökken. Hasonlóan additivitás figyelhető meg a delokalizációs energiákban: a π -rendszer kiterjesztése újabb $C = C$ kötéssel $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ növekedést jelent a $\Delta E_{\text{deloc}}(P\cdot)$ értékében (egy vinil-egység $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, kettő $20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, míg három vinil-egység a gyűrűben $30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ delokalizációs energiát eredményez).

5. 4. Exociklusos gyűrűk

Egy gyűrűs vegyületben a P-centrum és a π -kötések közti delokalizáció nem szükségszerűen a gyűrűn belül történik, hanem a telítetlenségek exociklusos helyzetben is lehetnek. A következőkben az α -C-atomon található exociklusos telítetlenségek esetét is vizsgáltam 3-, 4-, 5-, 6- és 7-tagú gyűrűk esetén (17. ábra).



17. ábra – A vizsgált exociklusos gyűrűs foszfinil gyökök

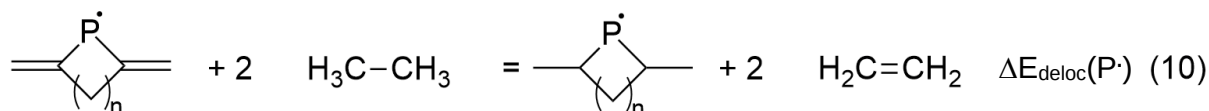
Az exociklusos gyököket két nagyobb csoportra bonthatjuk, attól függően, hogy a gyűrű váza telített (23-26), vagy tartalmaz további telítetlenséget (27-31).

A telített vázú exociklusos gyökök tulajdonképpen divinil-foszfinil gyökök, melyeket különböző számú CH_2 -egység köt össze. Ezen gyökök RSE értékei a divinil-foszfinil konformerekhez és az endociklusos gyökökhöz hasonló intervallumban (9,4 és $13,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ között) találhatók (7. táblázat).

7. táblázat: Különböző tagszámú telítetlen és telített vázú exociklusos gyökök RSE értékei, a (10) izodezmikus reakcióval definiált delokalizációs energiái (ΔE_{deloc}), illetve Mulliken-féle spin populációjuk a P-atomon (ρ_{spin}). (U) ω B97X-D/6-311G**

Gyök	RSE (U) ω B97X-D ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}^\bullet)$ (10) ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ρ_{spin} (U) ω B97X-D)
22	-11,8	-0,39	0,805
23	-13,7	15,1	0,738
24	-13,2	17,6	0,750
25	-11,7	16,1	0,732
26	-9,4	18,0	0,765
27	-12,2	24,3	0,760
28	-9,7	19,6	0,755
29	-8,5	18,2	0,788
30	-8,2	15,0	0,844
31	-8,3	17,2	0,772

Megfigyelhető, hogy a gyűrűtagszám nem befolyásolja jelentősen a gyökök stabilitását. A gyökök delokalizációs hatásainak megértésére kiszámítottam (10) izodezmikus reakció energiáját ($\Delta E_{\text{deloc}}(\text{P}\cdot)$). Ez a gyököket a megfelelő metil-szubsztituált analógokkal veti össze, mellyel tulajdonképp megszűnik a P-atom és a π -rendszer közti kölcsönhatás. Ez alapján látható, hogy az exociklusos gyökökben a delokalizáció valamivel kisebb, mint a két vinil-egységet tartalmazó endociklusos gyökök esetén ($\sim 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), azonban nagyobb, mint a divinil-foszfínil gyök delokalizációs energiája ($-13,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).



Az igen feszült 3-tagú exociklusos gyűrűben (22) gyakorlatilag nincs delokalizáció, míg a 4-, 5-, 6- és 7-tagú, telített vázú exociklusos gyökök (23, 24, 25, 26) esetén jelentős a delokalizációs energia. A spin populációk is alátámasztják ezen eredményeket (22 esetén ρ_{spin} szignifikánsan nagyobb, mint a 23-26 esetén számított 0,73-0,77 e közti értékek).

Meglepő módon, a delokalizációt kiterjesztve telítetlen kötések gyűrűbe építésével az RSE értéke nem nő, illetve a spin populáció is 0,76-0,84 e közt marad (7. táblázat). Ez ellentétben áll az endociklusos gyökök esetén tapasztaltakkal, ahol a delokalizáció gyakorlatilag additív módon nöött a C = C kötések számával. Ennek a magyarázata, hogy az exociklusos gyökök vázába a lineáris $\pi - \dot{\text{P}} - \pi$ rendszer mellé további π -kötések beépítése kompetitív delokalizációhoz vezet. Tehát a konjugáció kialakulása két C = C π -kötés közt hatékonyabb, mint a P-atom lényegesen nagyobb méretű 3p-pályája és egy C = C π -kötés közt. Ez az oka annak, hogy az RSE értékek és a spin populáció valamivel kisebb delokalizációt mutatnak a telítetlen vázú exociklusos gyökök esetén, a telített vázúakkal összehasonlítva.

Külön megjegyzést érdemel a 30 7-tagú exociklusos gyök. Ennek gyűrűs vázban található kettős kötés eltorzítja a gyök geometriáját a sík helyzetből, így a gyűrűn kívüli C – P – C = C diéderes szög 120° -os, tehát a P-atom p-pályája és a C = C π -kötés nem tud megfelelően átlapolni, amit a viszonylag nagyobb spin populáció is (0,844 e) mutat. Gyűrűs gyökökben tehát nemcsak a telítetlen kötések száma és elhelyezkedése, de a geometria hatása is jelentős lehet.

5. 5. Dimerizáció, reális rendszerek

Az eddigi egyszerűbb gyűrűk vizsgálata lehetőséget adott az elektronikus hatások feltérképezésére, vagyis, hogy kizárólag a delokalizáció kiterjesztésével mekkora stabilitás érhető el. Ezek a gyökök nem tartalmaztak nagy térkitöltésű szubsztituenseket, így jelentős sztérikus hatásokkal (a ligandumok közt kialakuló vonzó, taszító kölcsönhatásokkal) nem kell számolni. Amint már a bevezetőben említettem, a gyökök megsemmisülését leginkább okozó folyamat a dimerizáció, így a tényleges stabilitás vizsgálatához dimerizációs reakciók (11) energiáját (ΔE_{dim}) is célszerű meghatározni. Ezzel együtt azt is ellenőrizzük, hogy mennyire felel meg izodezmikus reakciókkal számított RSE a valóságnak, vagyis jósolható-e a gyűrűs foszfinil gyökök stabilitása az RSE értékekkel. A számított ΔE_{dim} értékek a 8. táblázatban találhatók.

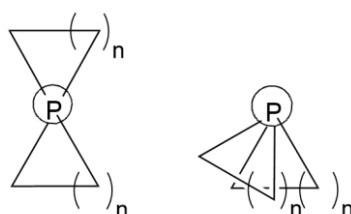


8. táblázat: A számított ΔE_{dim} energiák ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) telített, egy, illetve két kettős kötést tartalmazó gyűrűk esetén, különböző konformációjú dimerek esetén. (U) ω B97X-D/6-311G**

	Nyílt(a)	Nyílt(b)	Gauche(a)	Gauche(b)	Gauche(c)
1	-51,8		-54,3		
3	-55,2		-54,5		
5	-53,4		-55,0		
9	-56,1		-56,5		
14	-51,2		-54,7		
2	-40,3		-39,3		
4	-47,5	-46,8	-48,9	-48,1	-49,0
6	-45,3	-44,5	-46,8	-46,2	-46,5
7	-55,0		-56,4		
10	-48,2	-46,2	-48,0	-46,2	-47,6
11	-53,6	-56,8	-54,1	-57,6	-57,3
15	-47,4	-47,8	-47,1	-46,1	-49,5
16	-57,7	-57,6	-55,8	-57,6	-53,8
17	-58,0		-56,9		
8	-48,4		-46,8		
12	-40,0		-36,3		
18	-39,0		-41,4		

A telített endociklusos foszfinil gyökök dimerizációs reakciója meglehetősen exoterm folyamat (-54 és -57 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ között) – a $\dot{\text{P}}\text{H}_2$ -gyök dimerizációs energiája is ebbe a tartományba esik ($\sim 58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) – tehát ezen gyökök elérése kísérletileg nem reális. A telítetlenségek számát növelve a delokalizáció mértéke nő, így a gyökök stabilitása is növekszik

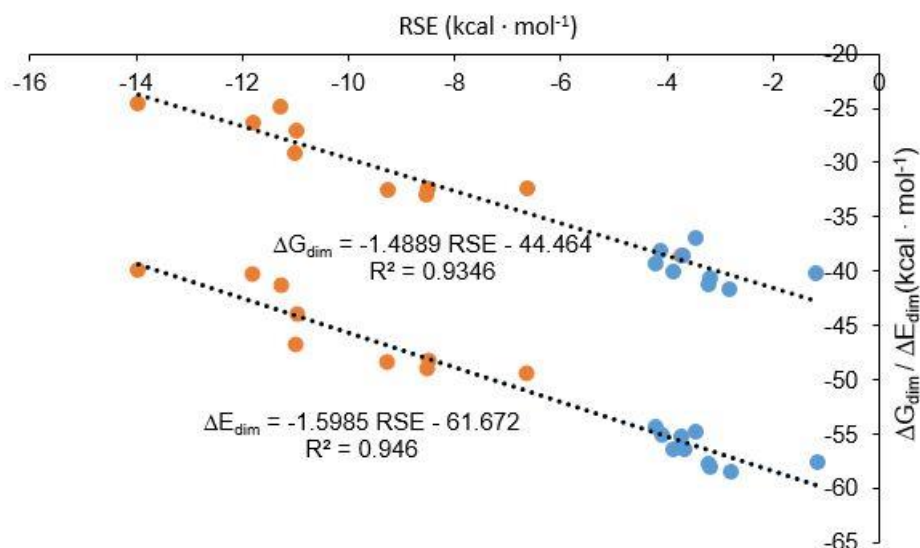
(az RSE-k nagyobb abszolútértékű negatívabb értékekké válnak). Ennek következtében a dimerizáció hajtóereje csökken ($-40 - -48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Természetesen a dimerek esetén a különböző lehetséges konformációkat is meg kell vizsgálni. A szimmetrikus felépítésű gyűrűk (a telített és a kettős kötés(ek)e)t szimmetrikusan elhelyezkedve tartalmazók, $R_2P\cdot$) esetén általában két különböző konformációt figyeltem meg: nyílt és gauche-szerű konformációk (18. ábra).



18. ábra – A dimerek kétféle konformációja: nyílt állású (balra), illetve gauche-szerű konformáció (jobbra)

Azonban az aszimmetrikusan szubsztituált ($RR'P\cdot$) gyűrűk esetén alapvetően öt különböző konformáció feltételezhető (két nyílt és négy gauche-szerű, mely utóbbiból kettő mezo-relációban áll egymással). Az általam vizsgált „lecsupaszított” gyűrűk esetén a különböző dimer konformációk energiái szűk intervallumban változnak (kb. $1-4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ eltérés). Továbbá nem figyelhető meg általánosságban, hogy valamelyik konformáció kedvezőbb lenne a többihez viszonyítva.

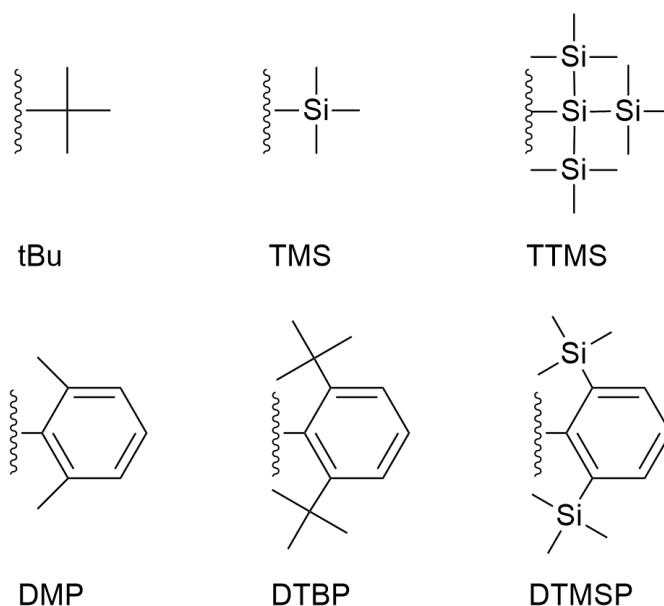
Mindazonáltal, jelentősen nagy negatív értékű dimerizációs hőik alapján, az elektronikusan stabilizált gyökök is dimerizálnak (exoterm folyamatok). Azok a gyökök lehetnek stabilak a dimerizációval szemben, melyek esetében ΔE_{dim} pozitív (a dimer képződése endoterm), vagyis a $P - P$ kötés kialakulása termodinamikailag kedvezőtlen. Fontos megállapítás, hogy a dimerizációs energia és a gyök stabilitása (RSE) közti összefüggés jó közelítéssel lineárisnak adódik (19. ábra). Mindig a legstabilabb (tehát valószínűbben előforduló) konformációval számoltam a dimerizációs hőt.



19. ábra – Az RSE értékek és a dimerizációs reakciók energiája, illetve szabadentalpiája közti korreláció (a legstabilabb dimer konformációkat figyelembe véve). Piros szín jelöli *P*-centrum mellett telítetlenséget tartalmazó gyököket, kék szín a *P*-atom mellett CH_2 -csoportokat tartalmazó gyűrűket.

Linearitást feltételezve, nulla dimerizációs energiára extrapolálva, meghatározható, hogy a dimerizáció akkor válik endotermmé, ha legalább $-38.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ az RSE értéke (szabadentalpia esetén ez $\text{RSE} = -28.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ -t jelentene). Ezen számításokból levonható a következtetés tehát, hogy kizárólag elektronikus hatásokkal stabilizált gyökök elérése szintetikus úton nem lehetséges egyszerű szerves helyettesítőkkel.

Miután előbbi számítások alapján kiderült, hogy stabil gyökök eléréséhez elengedhetetlen a kinetikus stabilizálás, jól ismert, a szintetikus kémiában gyakran alkalmazott nagy térkitöltésű csoportokat kiválasztva vizsgáltam néhány gyűrűs gyök stabilitását. A fentebb részletezett számítások eredményei alapján kiemelkedő elektronikus stabilitással rendelkező gyököket (**2**, **8**, **12**, **21**) az α -C-atomokon (*terc*-butil, trimetil-szilil, dimetil-fenil, *diterc*-butil-fenil, bisz(trimetil-szilil)-fenil, szuperszilil) szubsztitáltam (20. ábra).



20. ábra – Az alkalmazott nagy térkitöltésű szubsztituensek: terc-butil- (tBu), trimetilszilil- (TMS), szuperszilil- (TTMS), 2,6-dimetil-fenil- (DMP), 2,6-di-terc-butil-fenil- (DTBP), 2,6-bisz(trimetilszilil)fenil (DTMSP)-csoportok

A különböző dimer konformerek energiája jelentősen eltér egyes esetekben, így minden esetben a legstabilabb dimer konformációt figyelembe véve a ΔE_{dim} és ΔG_{dim} értékek a 9. táblázatban vannak feltüntetve. Ezek alapján a terc-butil-, trimetil-szilil-, 2,6-dimetil-fenil- és szuperszilil-csoportokat alkalmazva a számolt dimerizációs energiák meglehetősen exotermek, a gyökök dimerizálnak.

9. táblázat: A dimerizációs reakciók eredményei ($\Delta E_{\text{dim}} / \Delta G_{\text{dim}}$) különböző szubsztituensek esetén ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). (U) ω B97X-D/6-311G**

Szubsztituens	2	8	12	21
tBu	-44,6 / -25,1	-53,6 / -35,1	-43,0 / -22,7	-58,9 / 42,7
TMS	-45,9 / -32,4	-58,4 / -36,2	-47,0 / -24,2	-60,0 / -39,7
TTMS	-29,7 / -20,6	-49,2 / -14,2	-43,6 / -6,6	-20,5 / 11,4
DMP	-49,4 / -32,4	-62,0 / -35,8	-45,2 / -21,2	-48,2 / -21,8
DTBP	-25,5 / -9,7	-29,7 / -1,0	10,5 / 35,7	8,0 / 37,5
DTMSP	-39,3 / -19,7	-28,4 / -13,2	0,8 / 29,4	1,6 / 31,2

Azonban ditercbutil-fenil- és bisz(trimetil-szilil)-fenil- csoportokat alkalmazva az α -C-atomokon, a 6- és 7-tagú telítetlen gyűrűk (**12**, **21**) esetén feltehetően stabil gyököket kapunk, melyek a kísérleti munka szempontjából is jelentőséggel bírnak.

Érdemes megjegyezni, hogy az asszociációs/disszociációs reakciókban a szabadentalpia ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) nem számítható pontosan, hiszen a számítások a gáz fázisra vonatkoznak, azonban az entrópia oldatban (szintetikus megvalósítás esetén) jelentősen eltér a gázfázisban számítottól. Az oldószermolekulák gátolják a haladó, forgó és rezgő mozgást, tehát az általam számolt entrópia értékét felülbecsüljük. Így tehát a szabadentalpiára tulajdonképp a számítások alapján egy alsó becslést adunk, így a gyökök, amiket satbilnak találunk a dimerizációs energiák alapján (ΔE_{dim} legalább nulla, vagy pozitív), feltehetően kísérletileg is elérhetők²⁹.

6. Összefoglalás

Munkám során gyűrűs, szén alapvázsal rendelkező foszforgyökök stabilitását vizsgáltam szisztematikus módon számításos kémiai módszerekkel. Az alábbiakban az elért eredményeket összegzem.

Feltérképeztem különböző tagszámú és telítettségű karbociklusos foszfinil gyökök stabilitását egy hipotetikus izodezmikus (H-transzfer) reakció segítségével. Az így számított gyökstabilizációs energiák (RSE) információt nyújtanak a gyök relatív stabilitásáról: minél jelentősebb az RSE, annál stabilabb a gyök. Ez alapján a telített gyökök kevésbé stabilak, mint azok, melyekben a P-centrum delokalizációra képes egy vagy több $C = C$ π -kötéssel. A párosítatlan elektron delokalizációjának számszerűsítésére a spin populáció értékeket vizsgáltam. Azonban az RSE értékeket a Mulliken-féle spin populációkkal (melyek az NBO-analízis eredményeként kapott természetes spin populációkkal közel azonos értékűek) összevetve nem figyelhető meg köztük egyértelmű kapcsolat.

A delokalizáció mértékének stabilitásra gyakorolt hatását sikerült különválasztanom a gyökök és azok megfelelő szekunder foszfin analógjainak esetére, melyhez további izodezmikus reakciókat vettem alapul. Az ezekből számított delokalizációs energiák (ΔE_{deloc}) magyarázatot adtak az RSE és spin populáció értékek ellentmondó különbségeire. A gyök esetén nagyobb ΔE_{deloc} energiához kisebb spin populáció tartozik. Fontos következtetés tehát, hogy gyűrűs foszfinil gyökökben és a megfelelő foszfin analógokban eltérő lehet a delokalizáció energetikai hatása.

A szisztematikus számítások eredményei alapján kiderült, hogy a különböző gyűrűtagszámú gyökök stabilizálása elektronikus hatások útján elősegíthető. A gyökök karbociklusos vázában a telítetlenségek számának, azaz a π -kötések és a P-centrum közti konjugáció növelésével tehát jelentős stabilizáció érhető el. A kettőskötések számával a delokalizációs energia additív módon nő.

A gyökstabilizációs energiák jól korrelálnak a dimerizációs reakcióenergiákkal, így a számítástechnikailag könnyebben kivitelezhető izodezmikus reakciókkal becsülhető, hogy egy adott foszfinil gyök dimerizálni fog vagy kellően stabil monomer formában. A dimerizációs reakcióhőket kiszámítva is kijelenthető, hogy a dimerizáció különböző tagszámú gyűrűs foszfinil gyökök esetén termodinamikailag kedvezményezett folyamat, még az elektronikus stabilizáció maximalizálása esetén is. Tehát nélkülözhetetlen nagy térkitöltésű csoportok alkalmazása stabil foszfinil gyökök előállításához. Habár a megfelelő szubsztituensek

kiválasztása sem egyszerű feladat, sikerült néhány, a számítások alapján feltehetőleg kísérleti megvalósításra is alkalmas gyűrűs foszfinil gyököt találnom.

Munkám realitását mutatja, hogy az általam javasolt, stabilizált gyökök kísérleti megvalósításához szükséges 5-,6-, 7-tagú heterociklusos prekursorok előállítására napjainkban már ismertek szintetikus eljárások⁹¹. A továbbiakban stabil gyökök előállítását célzó kísérleti munkát Dr. Dominikus Heift (Kingston University, London) kutatócsoportjával együttműködésben tervezzük.

7. Irodalomjegyzék

1. Walling, C., Some properties of radical reactions important in synthesis. *Tetrahedron* **1985**, *41* (19), 3887-3900.
2. Gomberg, M., An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22* (11), 757-771.
3. Ingold, K. U., Kinetic and mechanistic studies of free radical reactions in the 21st century. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 241-244.
4. Zipse, H., Radical Stability—A Theoretical Perspective. In *Radicals in Synthesis I*, Gansäuer, A., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; pp 163-189.
5. Hioe, J.; Šakić, D.; Vrček, V.; Zipse, H., The stability of nitrogen-centered radicals. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (1), 157-169.
6. Mathey, F., Phospha-Organic Chemistry: Panorama and Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (14), 1578-1604.
7. Nyulászai, L., Aromaticity of phosphorus heterocycles. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1229-1246.
8. Gonsalvi, L.; Peruzzini, M., Novel Synthetic Pathways for Bis(acyl)phosphine Oxide Photoinitiators. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 7895-7897.
9. Schartel, B., Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* **2010**, *3* (10), 4710-4745.
10. Tondreau, A. M.; Benkő, Z.; Harmer, J. R.; Grützmacher, H., Sodium phosphaehtynolate, Na(OCP), as a “P” transfer reagent for the synthesis of N-heterocyclic carbene supported P₃ and PAsP radicals. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (4), 1545-1554.
11. Krenske, E. H.; Coote, M. L., Effects of Substituents on the Stabilities of Phosponyl Radicals and their Hydroxyphosphinyl Tautomers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (33), 8229-8240.
12. Leca, D.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Malacria, M., Recent advances in the use of phosphorus-centered radicals in organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (10), 858-865.
13. Lei, T.; Liang, G.; Cheng, Y.-Y.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z., Cobaloxime Catalysis for Enamine Phosphorylation with Hydrogen Evolution. *Org. Lett.* **2020**, *22* (14), 5385-5389.
14. Zhang, J.; Yang, J.-D.; Cheng, J.-P., A Nucleophilicity Scale for the Reactivity of Diazaphospholenium Hydrides: Structural Insights and Synthetic Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (18), 5983-5987.
15. Zhang, J.; Yang, J.-D.; Cheng, J.-P., Exploiting the radical reactivity of diazaphosphinanes in hydrodehalogenations and cascade cyclizations. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (18), 4786-4790.
16. Bentrude, W. G., Physical Organic Chemistry: Free Radicals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1967**, *18* (1), 283-324.
17. Power, P. P., Persistent and Stable Radicals of the Heavier Main Group Elements and Related Species. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (3), 789-810.
18. Marque, S.; Tordo, P., Reactivity of Phosphorus Centered Radicals. Springer Berlin Heidelberg: 2005; pp 43-76.
19. Kochi, J. K.; Krusic, P. J., Displacement of alkyl groups from organophosphorus compounds studied by electron spin resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (14), 3944-3946.

20. Gynane, M. J. S.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Power, P. P., Synthesis and electron spin resonance study of stable dialkyls and diamides of phosphorus and arsenic, $R_2P\cdot$ and $(R_2N)_2P\cdot$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, (16), 623-624.
21. Çetinkaya, B.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Goldwhite, H., Generation and e.s.r. spectra of some new phosphorus-centred radicals $\dot{P}Ar_2X$, $\dot{P}(Ar)X$, $\dot{P}(OAr)_2$, $\dot{P}Ar_2(O)$, $\dot{P}Ar[N(SiMe_3)_2](N^+SiMe_3)$, and $[P_2Ar_2]^-$ – derived from the bulky group $C_6H_2But_{3-2,4,6}(=Ar)$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, (11), 609-610.
22. Pan, X.; Wang, X.; Zhao, Y.; Sui, Y.; Wang, X., A Crystalline Phosphaalkene Radical Anion. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (28), 9834-9837.
23. Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Triplet-state phosphinyl diradicals. *Chem. Commun.* **1996**, (16), 1919.
24. Guo, J.-D.; Nagase, S.; Power, P. P., Dispersion Force Effects on the Dissociation of “Jack-in-the-Box” Diphosphanes and Diarsanes. *Organometallics* **2015**, 34 (10), 2028-2033.
25. Giffin, N. A.; Hendsbee, A. D.; Roemmele, T. L.; Lumsden, M. D.; Pye, C. C.; Masuda, J. D., Preparation of a Diphosphine with Persistent Phosphinyl Radical Character in Solution: Characterization, Reactivity with O_2 , S_8 , Se, Te, and P_4 , and Electronic Structure Calculations. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (21), 11837-11850.
26. Branfoot, C.; Young, T. A.; Wass, D. F.; Pringle, P. G., Radical-initiated P,P-metathesis reactions of diphosphanes: evidence from experimental and computational studies. *Dalton Trans.* **2021**, 50 (20), 7094-7104.
27. Gynane, M. J. S.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Goldwhite, H., Bulky alkyls, amides, and aryloxides of main Group 5 elements. Part 1. Persistent phosphinyl and arsinyl radicals $\cdot MRR'$ and their chloroprecursors $MRR'Cl$ and related compounds. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, (12), 2428-2433.
28. Geoffroy, M.; Lucken, E. A. C.; Mazeline, C., The diphenylphosphino radical, $(C_6H_5)_2\dot{P}$. *Mol. Phys.* **1974**, 28 (3), 839-845.
29. Blum, M.; Puntigam, O.; Plebst, S.; Ehret, F.; Bender, J.; Nieger, M.; Gudat, D., On the energetics of P–P bond dissociation of sterically strained tetraamino-diphosphanes. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (5), 1987-1997.
30. Bezombes, J.-P.; Borisenko, K. B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Nycz, J. E.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E., Structures of the radical $P[N(SiMe_3)_2](NPr^t)_2$, its dimer, cation and chloro derivative. *Dalton Trans.* **2004**, (13), 1980-1988.
31. Dumitrescu, A.; Rudzevich, V. L.; Romanenko, V. D.; Mari, A.; Schoeller, W. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., Persistent Phosphinyl Radicals Featuring a Bulky Amino Substituent and the 2,6-Bis(trifluoromethyl)phenyl Group. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (21), 6546-6548.
32. Edge, R.; Less, R. J.; McInnes, E. J. L.; Müther, K.; Naseri, V.; Rawson, J. M.; Wright, D. S., Formation of a new class of 7π radicals via sterically induced P–P bond cleavage of the dimers $[(CH)_2(NR)_2P]_2$. *Chem. Commun.* **2009**, (13), 1691.
33. Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D., An Insight into the Reversible Dissociation and Chemical Reactivity of a Sterically Encumbered Diphosphane. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (25), 3989-3994.
34. Ma, M.; Shen, L.; Wang, H.; Zhao, Y.; Wu, B.; Yang, X.-J., N,N'-Diphenylene-diamido Dianion: A Versatile Ligand for Main Group Metal–Metal-Bonded Compounds. *Organometallics* **2020**, 39 (8), 1440-1447.
35. Agarwal, P.; Piro, N. A.; Meyer, K.; Müller, P.; Cummins, C. C., An Isolable and Monomeric Phosphorus Radical That Is Resonance-Stabilized by the Vanadium(IV/V) Redox Couple. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (17), 3111-3114.

36. Back, O.; Donnadieu, B.; von Hopffgarten, M.; Klein, S.; Tonner, R.; Frenking, G.; Bertrand, G., N-Heterocyclic carbenes versus transition metals for stabilizing phosphinyl radicals. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (5), 858-861.
37. Martin, C. D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G., Carbene-stabilized main group radicals and radical ions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3020.
38. Ishida, S.; Hirakawa, F.; Iwamoto, T., A Stable Dialkylphosphinyl Radical. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (33), 12968-12971.
39. Ito, S.; Kikuchi, M.; Yoshifuji, M.; Arduengo, A. J.; Konovalova, T. A.; Kispert, L. D., Preparation and Characterization of an Air-Tolerant 1,3-Diphosphacyclobuten-4-yl Radical. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (26), 4341-4345.
40. Kinjo, R.; Donnadieu, B.; Bertrand, G., Isolation of a Carbene-Stabilized Phosphorus Mononitride and Its Radical Cation (PN⁺). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (34), 5930-5933.
41. Boéré, R. T.; Bond, A. M.; Cronin, S.; Duffy, N. W.; Hazendonk, P.; Masuda, J. D.; Pollard, K.; Roemmele, T. L.; Tran, P.; Zhang, Y., Photophysical, dynamic and redox behavior of tris(2,6-diisopropylphenyl)phosphine. *New J. Chem.* **2008**, *32* (2), 214-231.
42. Doddi, A.; Bockfeld, D.; Zaretzke, M.-K.; Kleeberg, C.; Bannenberg, T.; Tamm, M., A modular approach to carbene-stabilized diphosphorus species. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (45), 15859-15864.
43. Schwedtmann, K.; Zanoni, G.; Weigand, J. J., Recent Advances in Imidazoliumyl-Substituted Phosphorus Compounds. *Chem.: Asian J.* **2018**, *13* (11), 1388-1405.
44. Back, O.; Celik, M. A.; Frenking, G.; Melaimi, M.; Donnadieu, B.; Bertrand, G., A Crystalline Phosphinyl Radical Cation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (30), 10262-10263.
45. Hinchley, S. L.; Morrison, C. A.; Rankin, D. W. H.; Macdonald, C. L. B.; Wiacek, R. J.; Cowley, A. H.; Lappert, M. F.; Gundersen, G.; Clyburne, J. A. C.; Power, P. P., Persistent phosphinyl radicals from a bulky diphosphine: an example of a molecular jack-in-the-box. *Chem. Commun.* **2000**, (20), 2045-2046.
46. Schwedtmann, K.; Schulz, S.; Hennersdorf, F.; Strassner, T.; Dmitrieva, E.; Weigand, J. J., Synthesis and EPR/UV/Vis-NIR Spectroelectrochemical Investigation of a Persistent Phosphanyl Radical Dication. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (38), 11206-11210.
47. Al Badri, A.; Chentit, M.; Geoffroy, M.; Jouaiti, A., EPR study of phosphafulvene radical anions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93* (20), 3631-3635.
48. Ndiaye, B.; Bhat, S.; Jouaiti, A.; Berclaz, T.; Bernardinelli, G.; Geoffroy, M., EPR and DFT Studies of the Structure of Phosphinyl Radicals Complexed by a Pentacarbonyl Transition Metal. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (31), 9736-9742.
49. Scheer, M.; Kuntz, C.; Stubenhofer, M.; Linseis, M.; Winter, R. F.; Sierka, M., The Complexed Triphosphaallyl Radical, Cation, and Anion Family. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (14), 2600-2604.
50. Abbenseth, J.; Delony, D.; Neben, M. C.; Würtele, C.; De Bruin, B.; Schneider, S., Interconversion of Phosphinyl Radical and Phosphinidene Complexes by Proton Coupled Electron Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (19), 6338-6341.
51. Beweries, T.; Kuzora, R.; Rosenthal, U.; Schulz, A.; Villinger, A., [P(μ -NTer)]₂: A Biradicaloid That Is Stable at High Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8974-8978.
52. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J. A., Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (16), 4796-4801.
53. Benson, S. W., III - Bond energies. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42* (9), 502.
54. Ponomarev, D. A.; Takhistov, V. V., What are Isodesmic Reactions? *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (2), 201.

55. J., D. K.; M., H. S.; Konrad, K. M.; Mackie, I. D.; Winstanley, J. J.; Johnson, R. P., Strain estimates for small-ring cyclic allenes and butatrienes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5708-5714.
56. Suresh, C.; Koga, N., An isodesmic reaction based approach to aromaticity of a large spectrum of molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 550-556.
57. Suresh, C. H.; Lincy, T. L.; Mohan, N.; Rakhi, R., Aromatization energy and strain energy of buckminsterfullerene from homodesmotic reactions. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6683-6688.
58. Hohlneicher, G.; Packschies, L.; Weber, J., On the σ, π -energy separation of the aromatic stabilization energy of cyclobutadiene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (20), 2517-2530.
59. Deshmukh, M. M.; Suresh, C. H.; Gadre, S. R., Intramolecular Hydrogen Bond Energy in Polyhydroxy Systems: A Critical Comparison of Molecular Tailoring and Isodesmic Approaches. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (28), 6472-6480.
60. Chan, B.; Collins, E.; Raghavachari, K., Applications of isodesmic-type reactions for computational thermochemistry. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11* (3), e1501.
61. Hehre, W. J.; Radom, L.; Scleyer, P. R.; Pople, J. A., *Ab initio molecular orbital theory*. New York: Wiley-Interscience: **1986**.
62. George, P.; Trachtman, M.; Bock, C. W.; Brett, A. M., An alternative approach to the problem of assessing stabilization energies in cyclic conjugated hydrocarbons. *Theor. Chem. Acc.* **1975**, *38*, 121-129.
63. Hess, B. A.; Schaad, L. J., Ab Initio Calculation of Resonance Energies. Benzene and Cyclobutadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7500-7505.
64. Wheeler, S. E.; Houk, K. N.; Schleyer, P. v. R.; Allen, W. D., A Hierarchy of Homodesmotic Reactions for Thermochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (7), 2547-2560.
65. Sengupta, A.; Raghavachari, K., Prediction of Accurate Thermochemistry of Medium and Large Sized Radicals Using Connectivity-Based Hierarchy (CBH). *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (10), 4342-4350.
66. Schrödinger, E., Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, *385* (13), 437-490.
67. Veszprémi, T.; Höltzl, T., *Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig*. Akadémiai Kiadó: **2019**.
68. Dirac, P. A. M., The quantum theory of the electron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1928**, *117* (778), 610-624.
69. Born, M.; Oppenheimer, J. R., On the Quantum Theory of Molecules. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457-484.
70. Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **1930**, *61* (1), 126-148.
71. Hartree, D. R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24* (1), 89-110.
72. Roothaan, C. C. J., New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23* (2), 69-89.
73. Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R., Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory. *Int. J. Quant. Chem.* **1977**, *12* (S11), 149-163.
74. Knowles, P. J.; Handy, N. C., A determinant based full configuration interaction program. *Comput. Phys. Commun.* **1989**, *54* (1), 75-83.
75. Bartlett, R. J., Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (5), 1697-1708.

76. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K., Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (10), 5968-5975.
77. Møller, C.; Plesset, M. S., Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, *46* (7), 618-622.
78. Bartlett, R. J., Coupled-cluster theory in atomic physics and quantum chemistry. *Theor. Chim. Acta* **1991**, *80* (2), 71-79.
79. Gyevi-Nagy, L.; Kállay, M.; Nagy, P. R., Integral-Direct and Parallel Implementation of the CCSD(T) Method: Algorithmic Developments and Large-Scale Applications. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (1), 366-384.
80. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 12974-12980.
81. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
82. Dickson, R. M.; Becke, A. D., Basis-set-free local density-functional calculations of geometries of polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (5), 3898-3905.
83. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615.
84. Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (15), 6532-6542.
85. Martin, J. M. L.; De Oliveira, G., Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry—W1 and W2 theory. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (5), 1843-1856.
86. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650-654.
87. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (16), 7667-7676.
88. Zheng, J.; Xu, X.; Truhlar, D. G., Minimally augmented Karlsruhe basis sets. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128* (3), 295-305.
89. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ort, J. V.; Fox, D. J. G. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, **2009**.
90. Knowles, P. J.; Andrews, J. S.; Amos, R. D.; Handy, N. C.; Pople, J. A., Restricted Møller—Plesset theory for open-shell molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186* (2), 130-136.
91. Katritzky, A. R., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. Elsevier: **2008**.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Benkő Zoltán egyetemi docensnek, hogy lehetővé tette számomra ezen dolgozat elkészítését, és munkámat mindvégig időt nem sajnálva, türelemmel, kitartó lelkesedéssel segítette.