

Molekulák – reakciók: Barangolás számítógéppel

NYULÁSZI László*

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Tanszék,
Műegyetem rkp. 3. H-1111 Budapest, Magyarország
MTA-BME Számítások Vezérelte Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Magyarország*

Bevezetés

A kémia – mint a természettudományok általában – kísérletes tudomány. Amikor megpróbáljuk megismerni a körülöttünk lévő világ jelenségeit, pontosan körülhatárolt körülmények között vizsgáljuk, hogy mit tapasztalunk, és észleléseinket rendszerbe foglaljuk, magyarázzuk, elméleteket, elveket, szabályokat alkotunk. Segítségükkel – ha minden jól működik – korábban el nem végzett kísérletek eredményét is meg tudjuk jósolni. Pontos jóslatokra a fizika történetéből számtalan példa hozható. Naprendszerünk Kepler féle modelljét használva a Newtontól származó egyenletekkel a bolygók mozgása tökéletesen leírható és kiszámítható. A leírás olyan pontosan működik, hogy az Uránusz helyzetének a számítottól való eltéréséből az 1840-es években egy ismeretlen bolygó létezésére következtettek. Miután az eltérésből a francia Le Verrier kiszámította az ismeretlen bolygó helyzetét, egy kellően jó távcsővel Galle Berlinben észlelte a Neptunuszt.¹

Amíg a fizikában a kísérleti és az elméleti fizikusok versengő együttműködéséből a tudományterület sokat profitál, a kémiában a kísérletek dominálnak. Ennek oka, hogy a kémiában használt elméletek gyakran nem szolgáltatnak pontos számszerűsíthető eredményeket (itt nem a sztöchiometria szükségszerűen adódó számaira gondolunk), vagy ha vannak is alkalmazható matematikai összefüggések, azok olyan sok kisebb–nagyobb mérési bizonytalansággal terhelt paramétertől függenek, hogy a gyakorlatban nem érdemes alkalmazni őket. Így azt, hogy mi is lesz a kémiai folyamatok végeredménye a kísérletek elvégzésével gyakran egyszerűbb meghatározni, mint a megismert matematizálható összefüggések felhasználásával.

Ugyanakkor, a kémikus az elvégzett kísérletei mellett atomi szintű átalakulásokban gondolkodik. E modellben a reakciók során a molekulák kötése felszakadnak, és új kötésekkel összetartott molekulák alakulnak ki. E folyamatokat a termodinamika szerint a rendszer energiaszintjének (egész pontosan egy adott hőmérsékleten és nyomáson szabadentalpiájának) változása vezérli, addig változtatva a koncentrációkat, amíg a rendszer minimális energiaszintjére jutunk el, azzal a természetességgel, ahogy a patakvíz is a völgyben keresi az útját a legalacsonyabb helyzeti energiájú állapotot keresve (1. ábra).



1. ábra. Hazánk legnagyobb szintkülönbségű vizesése a Szinva patakon. A víz a legalacsonyabb helyzeti energiájú állapotot keresi.

A kvantummechanikát felhasználva az egyes mikrorendszerek energiája – közelítések árán – meghatározható, és napjaink számítástechnikai szintjén, továbbá az elméleti kémikusok fejlesztéseinek köszönhetően² ma már nagyméretű rendszerek kielégítően pontos számítása is lehetséges.

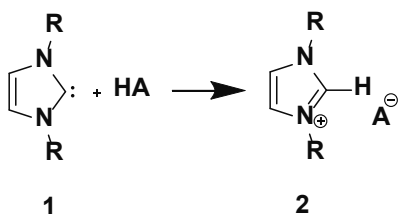
Ezen írás célja, hogy saját eredményeken keresztül bemutassam, hogy hogyan lehetséges a kellő gondossággal elvégzett számítási eredményeket felhasználva a kísérleti munkát orientálni, azaz a gyakorló kémikus számára hasznos következtetéseket szolgáltatni. A vizsgált vegyületek köre a periódusos rendszer közepéhez kötődve a szén-szilícium-foszförtartalmú elemorganikus vegyületekre terjednek ki, és kötészerkezetük szokatlan – éppen ezért érdekesek. A számítási módszerek részletes leírása – noha ez

* Tel.: +36-1-463-3281; e-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

nagyon fontos az eredmények megbízható voltának értékelése szempontjából – itt csak kivételes esetben kerül megemlítésre, azok az eredeti és minden esetben idézett dolgozatokban szerepelnek.

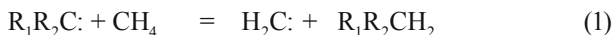
1. Tárgyalás

Vizsgálatainkban fontos szerep jutott a karbéneknek. Ezen szerves vegyületek kétértékű szenet tartalmazó hipovalens vegyületek.³ Amíg a legegyszerűbb karbén a metilén (CH₂) alapállapota triplétt,⁴ és élettartama igen rövid – ugyanis etilénné dimerizál, 1991-ben sikerült az első szobahőmérsékleten stabil, röntgenszerkezettel is jellemzett, szingulett alapállapotú imidazol-2-ilidén alapvázal rendelkező (1, R: Adamantil – 2. ábra.) úgynevezett N-heterociklusos karbén (NHC) előállítására.⁵ Az imidazólium-ilidén alapváz nagyon stabil szerkezetet eredményez, mely – a kétértékű szénatom magános elektronpárja miatt – kiemelkedően jó komplexképző és egyúttal szuperbázis, mely protonálva imidazólium sót (2) ad. 1 komplexeinek,⁶ és adduktjainak⁷ különleges az elektroneloszlása, és ezért rendkívül érdekes kémiával, gyakran katalitikus hatással rendelkeznek. Az imidazol-2-ilidén szintézisét az elmúlt időben további stabil – a kétértékű szénen általában heteroatommal helyettesített – karbének előállítására követte.^{7,8}

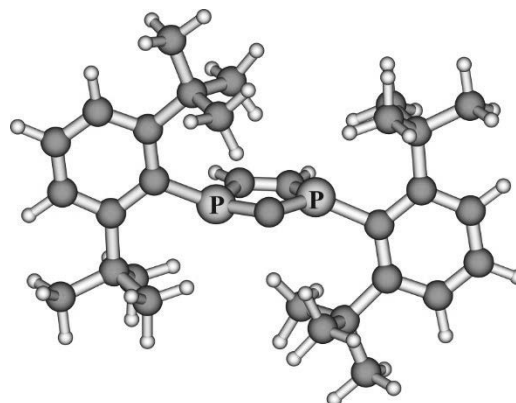


2. Ábra. Az erős bázis imidazólium-2-ilidén (1) és a protonálásával létrejövő imidazólium só (2), mely gyenge sav.

A karbének stabilizációját, további lehetséges stabil szerkezetek előrejelzési lehetőségeit vizsgálva, megállapítottuk, hogy az (1) izodezmikus reakció, mely az alapmolekula CH₂-höz hasonlítja egy adott karbén

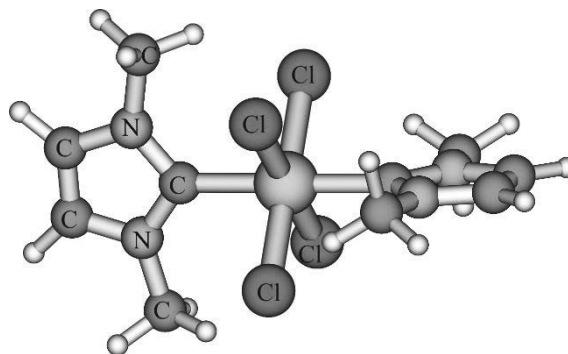


stabilitását, kiváló lineáris korrelációt ($R^2 = 0.996$) mutat a karbének dimerizációs energiájával.⁹ Az egyszerűen számítható reakció (1) felhasználásával¹⁰ megjósoltuk 3 (3. ábra) stabilitását, ami az alapvetően piramisos szerkezetű háromértékű foszfort kilapító nagy térigényű szupermezitil csoportoknak köszönhető. Miután egy kooperációs partnerünk megpróbálkozott a szintézissel, de nem járt sikerrel, a célvegyület várható stabilitását és az előállíthatóságra tett javaslatot szokatlan módon egy összefoglaló munkában közöltük.¹¹ A foszforon szupermezitil csoportot tartalmazó P-heterociklusos karbént négy évvel később egy másik kutatócsoportnak sikerült valóban előállítania, igazolva javaslatunk helyességét.¹²



3. Ábra. Az imidazol-2-ilidén foszforanalógia (3). A foszforon található helyettesítő szupermezitil csoportoknál a sztérikus hatás szempontjából nem jelentős p-Bu csoportok helyett hidrogént használtunk a számításokat gyorsítandó.

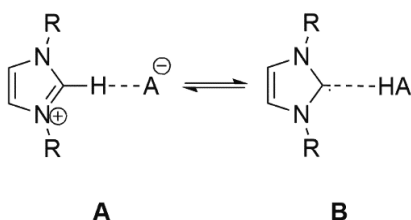
Mivel az NHC karbének kiemelkedő Lewis-bázis tulajdonsággal rendelkeznek, így feltételeztük, hogy ligandumként képesek semleges, hatos koordinációjú szilíciumvegyületek kialakítására a gyenge Lewis sav szilícium-tetrahalogénidekkel. Ilyen típusú vegyületek bár ismertek, de ritkák, noha a szilícium-tetrafluorid két ammóniával alkotott komplexét már 1812-ben leírta Davy.¹³ Az imidazol-2-ilidén 1 (R: Me) egy szilícium-tetrakloriddal képzett pentakoordinált szilíciumot tartalmazó adduktja ugyanakkor ismert volt, alátámasztva az adduktképzés lehetőségét.¹⁴ Számításaink azt mutatták, hogy a 4. ábrán látható szilícium-tetraklorid két NHC-vel alkotott komplexe (4) stabil minimum a potenciális energia hiperfelületen, és számított disszociációs szabadentalpiája mintegy kétszerese¹⁵ az ismert ammóniakomplexének. Mindez hasonlóan alakult a szilícium-tetrafluorid komplex esetén is. A fentiek alapján meggyőzően állíthatjuk, hogy a komplex előállítható.¹⁵ Nagy örömünkre szolgált, hogy H. Roesky és munkatársai a szilícium-tetrafluorid komplex előállításáról és egykristály röntgenszerkezetéről szóló munkájukat három hónappal a mi közleményünk után ugyanabban a folyóiratban jelentették meg.¹⁶



4. Ábra. A szilícium-tetraklorid két 1,3-dimetilimidazólium-ilidénnel alkotott komplexének (4) számított szerkezete.

Az imidazólium-2-ilidén szuperbázis lévén a hozzátartozó sav az imidazólium kation, nagyon gyenge sav. Az imidazólium sók gyakran cseppfolyós halmazállapotúak, és így az ionos folyadékok¹⁷ egyik legfontosabb osztályát képezik. Noha az ionos folyadékok lényeges jellemzője a kémiai inertesség, az imidazólium ionos folyadékok deprotonálását

erős bázis jelenlétében végrehajtott reakciókban feltételezték.¹⁸ Ugyanakkor, az nem merült fel, hogy maga egy ionos folyadék NHC-ként viselkedne, más szóval azt korábban nem vizsgálták, hogy az ionos folyadék ellenionjának bázikussága bizonyos körülmények között elegendő lehet-e az imidazólium kation deprotonálásához az 5. ábra **B** típusú szerkezetét kialakítva. Az imidazol-2-ilidén egy vízmolekulával alkotott komplexét tanulmányozva (ez a számítás a gázfázisú állapotot, vagy jó közelítéssel egy apoláris oldószerben elkészített híg oldatot modellez) azt állapítottuk meg, hogy az imidazólium-hidroxid (az 5. ábrán **A** típusú) szerkezet nem optimálható, vagyis a hidroxid ion erősebb bázis, mint az imidazol-2-ilidén.¹⁹

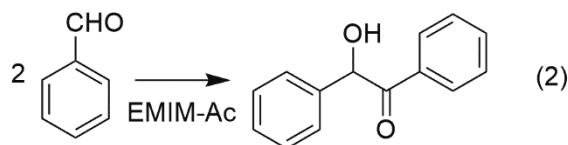


5. Ábra. Imidazólium só ionpárként (A) és NHC-sav adduktként (B).

Amennyiben azonban egy három vízmolekulából álló klasztert és az NHC adduktjait vizsgáljuk, **A** és **B** típusú szerkezet egyaránt optimálható, és energiájuk közel azonos. A vizek növekvő számával a **B** szerkezet relatív stabilitása egyre növekszik, így vizes oldatban az imidazólium-hidroxid irreverzibilisen képződik. A fentieket kooperációs partnerünk Dietrich Gudat NMR titrálással (a gyűrű C₂ szénatomja és H_{4,5} protonjainak a jelét vizsgálva) igazolta.¹⁹ Mindezeket túl számításainkkal sikerült a kevés víz jelenlétében (tömény imidazólium-hidroxid) lejátszódó lassú gyűrűfelynyílási reakció mechanizmusát is feltárni.¹⁹

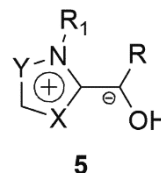
A hidroxidnál gyengébb bázis acetátion esetén az **A** és **B** szerkezetek optimálása egyaránt sikerrel járt, és ezek számított energiakülönbsége nagyon kicsi volt, továbbá az alkalmazott számítási szinteket változtatva megfordult. Annak megállapítására, hogy melyik számítási eredmény modellezi jól a valóságot, alapvetően két út lehetséges. Az egyik a számítási szint szisztematikus változtatása, mely olyan közelítő módszerek alkalmazását jelenti, melyek fokozatosan egyre kisebb elhanyagolásokat tartalmaznak - természetesen a felhasznált számítástechnikai kapacitás meredek növekedése árán. A másik lehetőség adekvát kísérletek elvégzése. Mi ez utóbbit választottuk, jelesül az 1-etil,3-metilimidazólium-acetát (EMIM-Ac) gőzeinek spektroszkópiái vizsgálatát. Ez az ionos folyadék a többihez képest viszonylag nagy tenzióval rendelkezik, és így gőzeit ultraibolya fotoelektron-spektroszkópiával tudtuk tanulmányozni, amely egyértelműen a **B** szerkezet jelenlétét mutatta.²⁰ A tömegspektroszkópiás vizsgálat során az EMIM ionos folyadékokra jellemző 1-etil,3-metilimidazólium kation (111 amu) csúcs helyett az ebből protonvesztéssel előálló 110-es csúcs, és egyidejűleg az ecetsav (60 amu) csúcsa mutatta, hogy a tömegspektroszkópiás körülmények közötti nagy vákuumban a **B** szerkezet disszociációs termékei találhatóak meg a gőztérben.²⁰

Amíg az EMIM-Ac esetén a gőzfázisban a karbén (illetve adduktja: **B**) megtalálható, magában az ionos folyadékban csak az ionokra jellemző NMR jelek észlelhetők. Mindez jól értelmezhető a kondenzált fázisban az ionok között föllépő kölcsönös Coulomb-kölcsönhatások stabilizáló szerepével. Noha így karbén jelenléte EMIM-Ac-ban nem mutatható ki, felmerült annak a lehetősége, hogy maga az ionos folyadék katalizátorként viselkedik-e a közismerten karbén-katalizálta benzoin kondenzációban (2). A reakció toluolban 60 °C hőmérsékleten 10% EMIM-Ac katalizátor jelenlétében 71%-os termeléssel végbemegy, mutatva ezen ionos folyadék karbén-organokatalitikus hatását.²¹



6. Ábra. Az EMIM-Ac katalizálta benzoin-kondenzáció (2), melyben új CC kötés jön létre.

A karbén katalizálta benzoin-kondenzáció mechanizmusára Breslow tett javaslatot 1958-ban. Katalizátorként a tiazólium sóból deprotonálással képződő 1,3-tiazol-2-ilidént tette fel,²² mely az aldehid elektronhiányos szénatomját megtámadja, és a keletkező addukton bekövetkező protonvándorlást követően kialakul a Breslow-intermedier (5), melyben a korábbi karbonil szén negatív parciális töltésű, és így nukleofilként egy második aldehiddel reagálva alakítja ki a végtermék benzoint (6. Ábra).

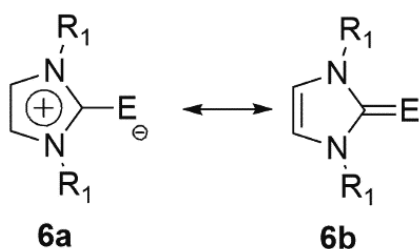


7. Ábra. A Breslow intermedier (5), melyben a reagens RCHO aldehidből származó szénatom negatív parciális töltésű.

A Breslow által javasolt mechanizmus mind a mai napig általánosan elfogadott,²³ és a Breslow által először vizsgált tiazólium (X: S, Y: CH) sók mellett, triazólium (X: NR₂, Y: N) valamint imidazólium (X: NR₂, Y: CH) prekursorok is használhatók a karbén kialakító bázis jelenlétében. A különböző NHC-k katalitikus hatékonysága eltérő, közülük általában a tiazólium sók a legaktívabbak. A különböző azólium sókból származó Breslow intermedierek stabilitását a kiindulási karbén + aldehid rendszer stabilitásához viszonyítva megállapítottuk, hogy a tiazol alapú rendszer esetén a Breslow intermedier (5) relatív stabilitása 15 kcal/molal nagyobb, mint az imidazólium alapú rendszer esetén.²⁴ Ez a különbség jól értelmezhető azzal, hogy a tiazol-2-ilidén stabilizációs energiája az (1) reakcióban (96.3 kcal/mol) kisebb az imidazol-2-ilidén karbén stabilizációs energiájánál (109.0 kcal/mol).⁹ A Breslow intermedier (5) tekinthető a katalízisért felelős karbén hidroxikarbénal alkotott adduktjaként. Így érthető, hogy képződésének energiája –

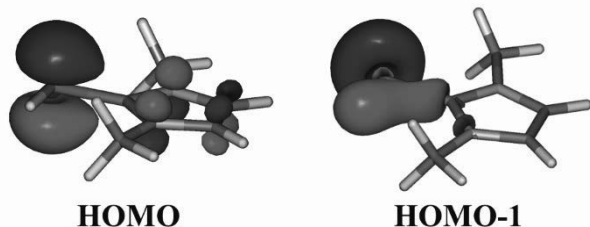
hasonlóan a karbén dimerizációs energiához⁹ (lásd fent) - korrelál magának a karbénnek a stabilizációs energiájával, lehetőséget adva a különböző karbének organokatalitikus aktivitásának az egyszerű becslésére.

A Breslow intermedierhez hasonlóan negatívan polarizált szénatommal rendelkezik a szintén katalitikus érdekességgel rendelkező deoxi Breslow intermedier (**6**, E: CR₂R₃)²⁵ is, mely NHC alkil- (vagy aril-)karbénnel alkotott adduktja.



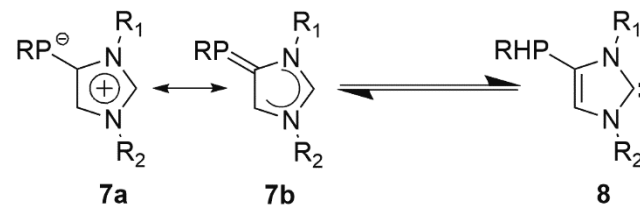
8. Ábra. A deoxi Breslow intermedier **6** (E: CR₂R₃) és analógjai (E: NR, O, SiR₂R₃, PR, S).

Ezen szerkezet az aromásan stabilizált imidazólium típusú elektroneloszlással rendelkező rezonanciaszerkezet (**6a**) jelentős súlya miatt szintén negatív parciális töltésű szénatommal rendelkezik, így reakciókban erős C nukleofilként vesz részt. A fenti elektroneloszlásnak érvényesülnie kell olyan rendszerekre is, ahol E heteroatomot jelöl. Ezen molekulák felfoghatók az NHC és a megfelelő E heteroatom hipovalens vegyülete (N: nitrén, P: foszfinidén, Si: szililén) adduktjaként. Azt vizsgálándó, hogy a különböző heteroatomok (E) esetén a két rezonanciaszerkezet mekkora súllyal rendelkezik NRT (Natural Resonance Theory) számításokat végeztünk.²⁶ Amíg a könnyű heteroatomok (C,N,O) esetén az ilides (**6a**) határszerkezet súlya 20% körüli, a foszfor és kén tartalmú rendszereknél a két határszerkezet nagyjából egyforma súllyal rendelkezik, míg a szilícium esetén a „b” típusú szerkezet súlya mindössze 15%.²⁶ A foszforvegyület esetén mindez azt jelenti, hogy a molekula HOMO, és HOMO-1 pályái egyaránt jelentős magános pár karakterrel rendelkeznek (9. ábra). A fentiek összhangban vannak azzal, hogy **6** (E:PPh, R₁:Mes) két boránnal képez komplexet.²⁷



9. Ábra. **6** (E:PH, R₁:Me) HOMO és HOMO-1 KS pályái. Érdemes megfigyelni, hogy a HOMO-ban a foszforatom p-pályájának nagy a súlya, ugyanakkor egy „p” atompályához képest deformált a gyűrű irányába, mutatva némi P=C karaktert.

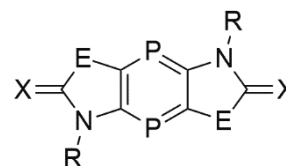
Amíg **6** az **1** NHC foszfinidénadduktjaként fogható fel, izomerje **7** (10. ábra) az 1,3-imidazólium-4-ildén (köznapinévén abnormális NHC - aNHC) foszfinidénadduktja. **7** elektroneloszlásának leírásában **7a** és a **7b** rezonanciaszerkezetek súlya szintén összevethető, mint **6** esetén.²⁶



10. Ábra. aNHC foszfinidénadduktja **7** – ilides (**7a**), illetve P=C kötést tartalmazó (**7b**) rezonanciaszerkezetekkel, továbbá tautomerje (**8**), mely egy 4-es helyzetben foszfin csoporttal helyettesített NHC.

7 érdekessége, hogy tautomerjénél (**8**) csak minimálisan adódott stabilabbnak számításaink szerint.²⁶ Ezzel összhangban **7** (R:Ph, R₁:^tBu, R₂: Me) imidazol-tion prekursorból K-os redukcióval előállítható, és spektroszkópiailag karakterizálható volt.²⁸ Ugyanakkor további fém K-mal [12] korona-4 jelenlétében a 2-protonot megredukálva **8** anionjának K sója képződött.²⁸

Az ikerionos **7** prekursorának előállítása során az imidazol gyűrű 4-es helyzetét aktiválva (BuLi segítségével) vitték be a foszfin csoportot. Ugyanígy, 4-es helyzet mellett az 5-ös pozíció is aktiválható, és ez lehetőséget biztosít egy triciklusos gyűrűrendszer kialakítására, melynek központi gyűrűje 1,4-difoszfabenzol (1,4-biszfoszfinin) egységet tartalmaz. 1,4-difoszfabenzolt csak instabil terméként oldatban sikerült korábban előállítani, így ezen aromás¹¹ gyűrű tulajdonságainak vizsgálata különleges érdekességgel bír. Korábbi munkáinkban megállapítottuk, hogy a P=C kötés konjugációs készsége szinte azonos a C=C kötéssel amint ezt az ismert összehasonlítható molekulák ionizációs energiáinak egyezése mutatja. Az analóg molekulák valamennyi ismert ionizációs energiája - mely a betöltött pályákra jellemző a Koopmans tétel²⁹ szerint - közel 0,2 eV tengelymetszetű és 0,974 meredekségű egyenes szerint korrelál r²=0.987 regressziós koeficienssel.³⁰ Amíg a C=C és a P=C betöltetlen rendszerek betöltött π-pályáinak energiája közel azonos, a π*energiaszintek a konjugált rendszerekben résztvevő foszforatomok növekvő számával számottevő stabilizációt mutatnak,³¹ és így a difoszfabenzolok és származékaik elektron felvételére és anion képzésére fokozottan hajlamosak kell legyenek. A fentiek ismeretében bonni kooperációs partnereink, Rainer Streubel csoportjában sikerült előállítani a 11. ábrán látható 1,4-difoszfabenzol imidazol-tion egységekkel kondenzált triciklusos származékát **9** (X=S, R:Me, E: NMe illetve N^tBu)

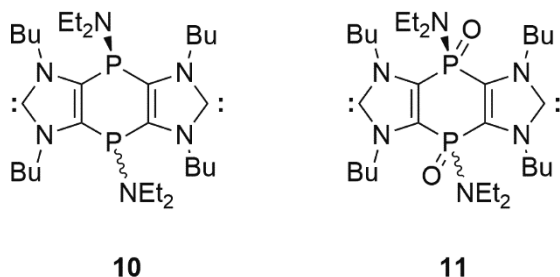


11. Ábra. Triciklusos 1,4-difoszfabenzol származékok (**9**), melyeket a Streubel csoportban szintetizáltak.

Várakozásainkkal összhangban a sík szerkezetű, minden gyűrűjében jelentős aromásságot mutató³² rendszer elektronaffinitását mutatta, hogy a CV mérések során az egy elektron felvételét mutató redukciós hullám nem különíthető el a második elektron felvételétől, mutatva a keletkező dianion stabilitását (!), messzemenő összhangban számításainkkal.³² A molekula LUMO-jában a foszforatomok nagy súllyal vesznek részt stabilizálva ezt az energiaszintet, s egyúttal az elektron felvételével kialakuló aniont és dianiont. Az alacsony energiájú LUMO-nak köszönhetően a triciklus könnyen ad cikloaddíciós reakciókat. Ezen cikloaddíciós reakciók közül kiemelkedő egy $4\pi+2\sigma$ koncertikus reakció, mely során **9** (X=S, R:Me, E: N^tBu) egy dition σ -kötésért aktiválja, a reakció mechanizmusát tanulmányozó számításaink szerint.³³

Az analóg tiazoltion kondenzált rendszer **9** (X=S, R:Bu, E: S) elektronaffinitása számításaink és a CV mérések alapján kissé még nagyobb, mint az imidazol-tion **9** (X=S, R:Me, E: N^tBu) analóg esetén. Ezen triciklusból P-alkilezéssel sikerült egy stabil és egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetű aniont előállítani, mutatva a rendszer negatív töltéseket stabilizáló hatását.³⁴

Számításaink szerint a bisz-karbén **9** (X: -, R: Me E: NMe, illetve S) stabilizációs energiája az (1) reakcióban nem csökken az imidazol-2-ilidénhez, illetve a tiazol-2-ilidénhez képest, így vélhető, hogy stabil karbénként viselkedne. Így lévén C és P donor egyszerre, ígéretes ligandum lenne koordinációs polimerek kialakítására. Sajnos **9** (X: -, R: Me E: N^tBu,) szintézise egyelőre nem járt sikerrel, ugyanakkor a bisz-karbén funkciót sikerült előállítani, a központi gyűrűben azonban három (**10**) illetve ötértékű (**11**) foszfort tartalmazó triciklusos rendszerek formájában (12. ábra).³⁵ Ezekben a gyűrűrendszerekben az aromásságot, illetve az (1) egyenlet stabilizációs energiáját vizsgáló számításaink szerint a karbénnek elektronszerkezetét nem érinti számottevően a molekula többi részének módosítása, és mindezzel összhangban a karbén réz és ezüstkomplexeit sikerült előállítani, igazolva a koordinációs kémiai várakozásokat.³⁵



12. Ábra. Triciklusos bisz-karbének három- (**10**), illetve ötértékű (**11**) foszforral a központi hattagú gyűrűben.

A fentiekben bemutatott példák alapján bizakodunk abban, hogy a számításainkkal jellemzett további difoszfaben-zolok, szintézise sikerrel jár, és tulajdonságaik valóban a várakozásainknak meg fognak felelni. Bizakodunk tovább-

bá abban is, hogy e cikket elolvasva sikerült képet adni az elméleti kémiai megközelítés hasznosságáról a kémiai gyakorlat számos területén.

Köszönetnyilvánítás

A szerző kiemelt köszönetet mond Veszprémi Tamásnak, Nagy Józsefnek, és Réffy Józsefnek, akik a korábbi Szervetlen Kémia Tanszéken szakmai illetve oktatói pályafutását elindították. Hálas köszönetét fejezi ki továbbá Hargittai Istvánnak, Hargittai Magdolnának, Horvai Györgynek, Huszthy Péternek, Joó Ferencnek és Pukánszky Bélának, akik az MTA levelező taggá jelölésük aláírásukkal támogatták. Sokat jelentett számomra az évek során Pokol György barátsága. Köszönettel tartozom a BME Szervetlen és Analitika Tanszéken illetve a volt Szervetlen Kémia Tanszéken dolgozó valamennyi munkatársaknak, közülük különösen kiemelném Bakk István, Benkő Zoltán, Buzsáki Dániel, Fekete Csaba, Forró Anna, Gyűjtő Imre, Hajgató Balázs, Hollóczki Oldamur, Kárpáti Tamás, Kelemen Zsolt, Kovács Ilona, Makkos Eszter, Mikeházi Antal, Mokrai Réka, Oláh Julianna, Soós László, Szabó Gergő, Szieberth Dénes, Szűcs Rózsa, Terleczy Péter, Varga Zoltán nevét.

További köszönet illeti kooperációs partnereket: Joachim Heinicke Greifswald, Paul von Rague Schleyer Erlangen, Edgar Niecke Bonn, John Nixon Sussex, Dietrich Gudat Stuttgart, Rainer Streubel Bonn, Barbara Kirchner Bonn, Rudi Pietschnig Kassel, Manfred Regitz Kaiserslautern, Muriel Hissler Rennes, Regis Reau Rennes, Frank Uhlig Graz, Christian Müller FU Berlin, Klemens Massonne BASF – Ludwigshafen(Rh), Alberto Modelli Bologna, Bombicz Petra, Holczbauer Tamás, ifj. Nagy József, Kóczelné Székely Edit. Az általuk végzett/vezetett kísérleti munkák nélkül az eredmények sokkal szegényesebbek lettek volna.

Hivatkozások

1. <https://www.britannica.com/place/Neptune-planet/Neptunes-discovery>
2. E helyütt kiemelendők a Kállay Mihály vezette kutatócsoport nemzetközi szinten is magasan jegyzett eredményei, melyek az akadémiai szférában ingyenesen használható programcsomagban elérhetőek. <https://www.mrcc.hu/>
3. Mint sok más kémiai fogalom esetén „kétértékű” pontos definíciója nehezen adható meg. Azon kívül, hogy mindössze két atomhoz kapcsolódik a szén, a definícióhoz gyakran teszik hozzá a hajlott szerkezetet.
4. McKellar, A. R. W.; Bunker, P. R.; Sears, T. J.; Evenson, K. M.; Saykally, R. J.; Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5251–5264. <https://doi.org/10.1063/1.445713>; Yamaguchi, Y.; Sherrill, C. D.; Schaefer, H. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7911–7918. <https://doi.org/10.1021/jp953150i>; Császár, A. G.; Leininger, M. L.; Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10631–10642. <https://doi.org/10.1063/1.1573180>
5. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. <https://doi.org/10.1021/ja00001a054>

6. Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5451–5457. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.07.099>;
Diez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3612–3676.
<https://doi.org/10.1021/cr900074m>
7. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510* (7506), 485–496.
<https://doi.org/10.1038/nature13384>
8. Diez-Gonzalez, S. *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2011.
<https://doi.org/10.1039/9781849732161>
9. Nyulászi, L.; Veszprémi, T.; Forró, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3127–3129.
<https://doi.org/10.1039/b003588m>
10. A célvegyület stabilizációs energiáját összehasonlítva a már ismert stabil karbénkével, melyek mind meghaladták a 90 kcal/mol-t.
11. Nyulászi, L. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246. <https://doi.org/10.1021/cr990321x>
12. Martin, D.; Baccero, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703.
<https://doi.org/10.1002/anie.200462239>
13. Davy, J. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1812**, *102*, 352–369.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1812.0020>
14. Kuhn, N.; Kratz, T.; Bläser, D.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.
<https://doi.org/10.1002/cber.19951280307>
15. Hollóczki, O.; Nyulászi, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 4159–4164.
<https://doi.org/10.1021/om9002768>
16. Ghadwal, R. S.; Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Tavcar, G.; Merkel, S.; Stalke, D. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6374–6377.
<https://doi.org/10.1021/om9007696>
A teljesség kedvéért megjegyzendő, hogy – noha munkánk megjelenése előtt közlemény valóban nem jelent meg a vizsgált vegyületről, egyezésben az irodalomkutatásunkkal – a Cambridge-i szerkezeti adatbázisban 1997-ben az első NHC-t is szintetizáló Arduengo és munkatársai regisztráltak egy hexakoordinált SiX₄(NHC)₂ adduktot (CCDC 611491), amire a közleményünk elektronikus megjelenésekor hívták fel a figyelmünket. Az *Organometallics* főszerkesztőjével, és Arduengoval való egyeztetés után a közleményünkhöz hozzáfűztünk egy Note added after ASAP publication megjegyzést, melyben Arduengoék munkájára mint „private communication to the Cambridge Crystallographic Data Base 1997” hivatkozunk. Herbert Roesky szintetikus munkájában csak a mi munkánkra hivatkozik, az Arduengo-féle röntgenszerkezetet nem említi.
17. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
<https://doi.org/10.1021/cr1003248>
18. Parvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
<https://doi.org/10.1021/cr050948h>
19. Hollóczki, O.; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Mourgas, G.; Gudat, D.; Nyulászi, L. The Hydrolysis of Imidazole-2-ylidenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 780–789.
<https://doi.org/10.1021/ja103578y>
20. Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massonne, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 3004–3009.
<https://doi.org/10.1039/c0nj00380h>
21. Kelemen, Z.; Hollóczki, O.; Nagy, J.; Nyulászi, L. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 2634–2640.
<https://doi.org/10.1039/c1ob05639e>
22. Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, *80*, 3719–3726.
<https://doi.org/10.1021/ja01547a064>
23. Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00060>
Megjegyzendő, hogy szemben az eredeti javaslattal, melyben Breslow a karbén explicit képződését tételte fel, a közelmúltban Hollóczki (S. Gehrke, S.; Hollóczki, O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16395–16398
<https://doi.org/10.1002/anie.201708305>) s felvetette, hogy a katalitikusan aktív Breslow intermedier képződéséhez magának a karbénnek a keletkezése nem szükséges.
24. Hollóczki, O.; Kelemen, Zs.; Nyulászi, L. On the Organocatalytic Activity of N-Heterocyclic Carbenes: Role of Sulfur in Thiamine *J. Org. Chem.* 2012, *77*, 6014–6022.
<https://doi.org/10.1021/jo300745e>
25. A. T. Biju, M. Padmanaban, N. E. Wurz, F. Glorius *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8412–8415
<https://doi.org/10.1002/anie.201103555>
26. Kelemen, Zs.; Streubel, R.; Nyulászi, L. Zwitterionic Carbene adducts and their Carbene Isomers. *RSC Advances* **2015**, *5*, 41795 – 41802
<https://doi.org/10.1039/C5RA07039B>
27. Arduengo III, A. J.; Carmalt, C. J.; Clyburne, J. A. C.; Cowley, A. H.; Pyati, R. *Chem. Commun.*, **1997**, 981–982.
<https://doi.org/10.1039/a700296c>
28. P. K. Majhi, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulaszi, D. P. Gates, R. Streubel *Angew. Chem Int. Ed.* **2013**, *52*, 10080–10083.
<https://doi.org/10.1002/anie.201304431>
29. Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2)
30. Nyulászi, L.; Veszprémi, T.; Réffy, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011–4015.
<https://doi.org/10.1021/j100118a015>
31. Modelli, A.; Hajgató, B.; Nixon, J. F.; Nyulászi, L. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, *108*, 7440–7447.
<https://doi.org/10.1021/jp0480596>
32. Koner, A.; Pfeifer, G.; Kelemen, Z.; Schnakenburg, G.; Nyulaszi, L.; Sasamori, T.; Streubel, R. 1,4-Diphosphinines from Imidazole-2-thiones *Ang. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9231–9235.
<https://doi.org/10.1002/anie.201704070>
33. Koner, A.; Kelemen, Z.; Schnakenburg, G.; Nyulaszi, L.; Streubel, R. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1182–1184
<https://doi.org/10.1039/C7CC09349G>
34. Begum, I.; Schnakenburg, G.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Boeré, R. T.; Streubel, R. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13555–13558.
<https://doi.org/10.1039/C8CC08158A>
35. Rauf Naz, N.; Schnakenburg, G.; Mikeházi, A.; Kelemen, Z.; Nyulászi, L.; Boeré, R. T.; Streubel, R. First Janus bis(NHC)s tuned by heteroatom-bridge oxidation states *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 2646–2649.
<https://doi.org/10.1039/C9CC08468A>

Computational wandering among molecules and reactions

This paper describes a series of computational studies for a detailed understanding of the electronic structures of mainly low coordinated molecules, including carbenes, silylenes, phosphinidenes, and further low coordinate phosphorus species. By using the general chemical understanding achieved, and also having the specific computational results on the particular structures, including stability, electron distribution and even spectral properties, we were able to make predictions, and also set up research directions for experimentalists. In agreement with our predictions, new compounds were synthesized, and previously unexplored reactivity was also proven.

In particular we predicted by a careful comparison of computed stabilization energies in reaction (1) with experimentally realizable species the synthesizability of an unprecedented P-heterocyclic carbene (**3** – Figure 3). The key stabilizing effect was the P-substituent bulky supermesityl group, which flattens the phosphorus, pyramid increasing the π -donation toward the divalent carbon. A further experimentally realized example was the hypervalent hexacoordinate $\text{SiX}_4(\text{NHC})_2$ adduct (**4 X: F, Cl** – Figure 4). Our prediction on the synthesizability was based on the calculated dissociation energy of the adduct, which exceeded significantly that of the known ammonia analogue $\text{SiX}_4(\text{NH}_3)_2$.

Furthermore, we investigated acid – base equilibria between the superbase N-heterocyclic carbene (**1**) and weak acids as shown in Figure 5. Interestingly, with a single water molecule only the **A** type carbene-water adduct type structure (Figure 5) could be optimized, indicating that a single hydroxide ion is a stronger base than the NHC. However, the **B** type structure became more stable with the increasing number of water molecules, since a water cluster is a stronger acid than a single water molecule. All these results could be substantiated by NMR spectroscopic investigations, showing a significant shift of the proper ^{13}C and ^1H NMR signals upon dilution. In case of the NHC-acetic acid system both **A** and **B** type structures could be optimized, and have similar energies, the ordering of the relative stability depending on the level of the theory applied. Finally, photoelectron spectroscopic and mass spectrometric investigations of EMIM-Ac vapours revealed the presence of carbene, but not imidazolium ion in the gas phase. To the contrary, in solution, only the ion pair structure can be detected, due to the mutual stabilizing interactions of the ions with opposing charges. Nevertheless, the carbene organocatalytic activity of EMIM-Ac in the benzoin condensation (2) could be proved experimentally, together with a computational evaluation of the reaction mechanism.

The key step in reaction (2) is the formation of the “Breslow-intermediate **5**”, which is characterized by a reactive nucleophilic center at the original carbonyl C atom. Extending our studies toward other stable carbene catalysts than imidazole-2-ylidene, we have shown the particular stability of the thiazole-2-ylidene based Breslow intermediate (**5 X: S, Y: CH**). The increased stability of the thiazole-based **5** is in accordance with the reduced stability of the catalyst carbene itself, and it is also responsible for the known high catalytic activity of this particular carbene. Altogether, the catalytic activity of a given carbene in the benzoin condensation can be predicted by calculating the stabilization energy in reaction (1).

Exchanging the RCOH (hydroxycarbene) unit in **5** by a phosphinidene fragment leads to **6** (E: PR), with a high weight of the zwitterionic (**6a**) resonance structure. Explaining that this particular phosphorus compound was shown to coordinate two boranes. Interestingly, not only **6** (E: PR), but also its isomer **7** exhibits comparable weight of the double bonded and ylidic resonance structures (Figure 10) according to the NRT analysis, furthermore, it was shown to be in a tautomeric equilibrium with the phosphine substituted carbene **8**.

The synthetic strategy toward **7** (which was developed in the Streubel group in Bonn) could be further developed leading to the tricyclic **9-11** with the highly interesting 1,4-diphosphabenzene central ring system. The information on diphosphabenzene, in general is very limited, and from 1,4-diphosphabenzene only a single and very unstable example was reported. We have shown before that with the increasing number of dicoordinate phosphorus atoms in the aromatic ring system the electron affinity is highly increasing, thus **9** should easily form anions. Indeed, cyclic voltametry has shown, a facile formation of even dianions from **9** (E: NMe), and even more easily from **9** (E: S). The high electron demand of this ring system facilitates bond activation, and it was possible to observe an unusual σ -bond activation by splitting the S-S bond of a dithione. Our calculations showed that this particular reaction follows a concerted pathway. The potential of this interesting tricyclic system was shown by the formation of carbenes **10** and **11**, both exhibiting similar stabilization energies in reaction (1) as the parent **1**.

We sincerely hope that the examples presented here convincingly illustrated the potential of computational chemistry to aid the experimental work.