



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Szililén-komplexek szintonként való alkalmazhatóságának elméleti vizsgálata

TDK

Készítette:

Orbán Balázs

II. éves Vegyész mérnöki BSc hallgató

Témavezető:

Szilvási Tibor

tanársegéd

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2015

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, Szilvási Tibornak végtelen türelméért, biztatásáért, és, hogy lehetőséget teremtett munkám sikeres elvégzéséhez és dolgozatom megírásához.

Szeretném ezúton is megköszönni Dr. Veszprémi Tamás tanár úrnak, Benedek Zsoltnak és Höltzl Tibornak a sok tanítást, biztatást és hatalmas segítőkészségüket bármilyen problémával is fordultam feléjük.

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi összefoglaló	5
2.1 A karbének és szililének története	5
2.2 Karbének és szililének szerkezete és stabilitása	10
2.3 Karbének és szililének reakciói	13
2.3.1 Karbének és szililének dimerizációi és izomerizációi.....	13
2.3.2 Karbének és szililének inzertációs reakciói	17
2.3.3 Karbének és szililének addíciós reakciói	18
3. Kvantumkémiái összefoglaló	21
3.1 A közelítések hierarchiája. A Hartree-Fock módszer	21
3.2 Bázisok szerepe a kvantumkémiaiában	23
3.3 Post-Hartree-Fock módszerek.....	24
3.4 A sűrűségfüggvény-elméleten alapuló módszerek	26
4. Eredmények.....	30
4.1. A szililén-komplexek szingulett-triplett energiagátja.....	31
4.2. A szililén-komplexek dimerizációja	33
4.3. A transzfer reakciók megvalósíthatóságának vizsgálata.....	35
4.3.1. A kettős kötés vizsgálata	37
4.3.2. A kötési indexek vizsgálata.....	40
4.3.3. A transzfer reakciók vizsgálata	42
4.4. Az addíciós reakciók vizsgálata.....	46
5. Összefoglalás	50
6. Irodalomjegyzék.....	52

1. Bevezetés

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék több évtizedes hagyománnyal rendelkezik a szénsoport divalens vegyületeinek elméleti tárgyalásának és kvantumkémiai vizsgálatának területén. Ezeket a molekulákat nagy reaktivitásuk miatt eleinte csak reakciók intermediereként ismerték és csak később sikerült megfelelő módszerekkel, tudatosan előállítaniuk. Az első stabil karbént, majd szililént is csak a 90-es évek elején sikerült szintetizálni. Ezt egymás után követték az újabb vegyületek izolálása, melyek szerkezetét, stabilitását illetve reakcióit elméleti és kísérleti úton is egyaránt vizsgálták. Jelenleg katalizátorként való alkalmazásuk ígéretesnek mutatkozik. A szililének legfontosabb reakcióinak körét alkotják a dimerizációs, izomerizációs, inzertációs, transzfer és addíciós folyamatok.

Munkám témakörének középpontjában a 2006-ban Driess és munkatársai által előállított szililén áll. Különlegessége, hogy elsőnek nevezhető a hattagú gyűrűs szililének között, mivel elődei kizárólag öttagú gyűrűsek illetve nyílt láncúak voltak. Érdekes tulajdonsága, hogy hattagú gyűrűjében 7 π -elektron van, mégsem hoz létre delokalizált elektronrendszert. A szililének, nemkötő elektronpárjuknak köszönhetően, kiváló donáló képességgel rendelkeznek, így több, szintén reaktív csoportot sikerült stabilizálni, például foszfinidént (:PH). Megmutatták, hogy ezeket a csoportokat sikerülhet transzferálni szerves vegyületekre, így szintenként alkalmazhatók különböző reakciókban. Munkám során megvizsgáltam, hogy vajon milyen analóg szililén-komplexeket lehetne stabilizálni illetve ezeket szintenként hasznosítani különböző kémia reakciókban. A folyamatok lejátszhatóságát befolyásolja a szilíciumatom és a hozzá kapcsolódó csoportok közötti kölcsönhatás jellege és mértéke így ennek tanulmányozása is fontos része volt a kutatásomnak.

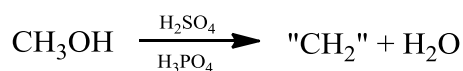
Dolgozatom első részében a karbénekkel és szililénekkal kapcsolatos ismereteink kialakulását és növekedését mutatom be, majd ezt követi a kvantumkémiai számítások elméleti hátterének és fejlődésének áttekintése. Ezután térek rá kutatási eredményeim ismertetésére.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A karbének és szililének története

A karbének és szililének története tökéletes példa az instabil vegyületekről szerzett ismereteink fejlődésére. A szénsoport nehezebb elemeinek stabil divalens vegyületei már korábban is ismertek voltak, emiatt alakult ki a kíváncsiság és érdeklődés a szén és szilícium analóg vegyületei iránt, amelyeket karbéneknek és szililéneknek nevezünk.

Hasonlóan más reaktív molekulákkal kapcsolatos kutatásokhoz, eleinte rosszul végződött kísérleteken és szerencsés véletleneken keresztül jutottak előrébb ezen a területen is. Talán a legkorábbi feljegyzés 1835-ben íródott Dumas tollából¹, aki állítása szerint metanolból metilént állított elő kénsav és foszforsav, mint vízelvonószerek segítségével.



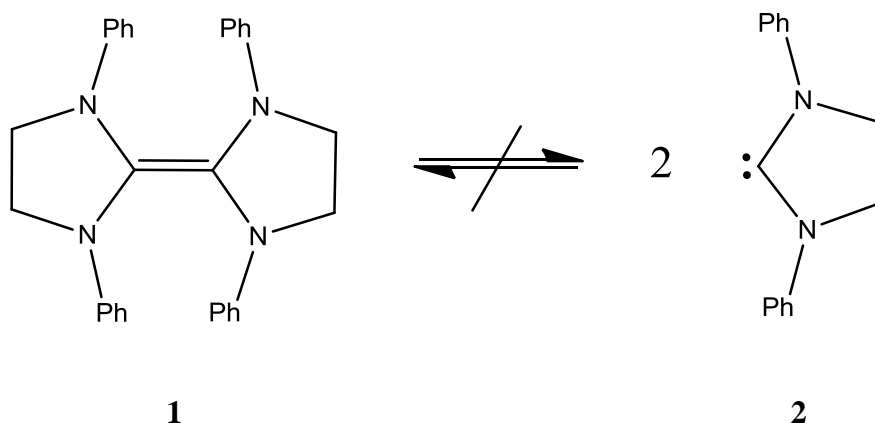
A kísérlet sikerességét azzal támasztotta alá, hogy a reakció során egy gáz halmazállapotú anyag keletkezett, és Dumas a metilént gáznak feltételezte. Habár a reakció efféle értelmezése logikusnak tűnik, mert a metanolból egy víz elvonásával CH₂ metilén marad, ma már közismert, hogy a folyamat során dimetil-éter keletkezik, amely szintén gáz halmazállapotú. Később azonban bizonyították², hogy metanolból zeolitos vízelvonással való magas oktánszámú benzin előállításakor köztitermékként megjelenik a metilén. Ugyanígy a 19. században, 1862-ben Geuther foglalkozott a diklór-karbén előállításával kloroformból kálium-etiláttal. A reakció során valóban keletkezik diklór-karbén, mint reaktív intermedier, de sajnos akkor még nem voltak meg a megfelelő körülmények, hogy izolálni tudja.

Az 1950-es évek végétől felgyorsultak a folyamatok, és egymás után jöttek az újabb és újabb eredmények. Ekkor már komoly elvek szerint próbálkoztak karbéneket és szililéneket létrehozni, amelynek alapja az volt, hogy a reakciók mechanizmusa során hipotézisszerűen feltételezték a divalens vegyület, mint köztiterméknek a létezését. Majd

pedig ezt a vegyületet megpróbálták alacsony hőmérsékleten izolálni és utána stabilizálni. Sajnos akkoriban nem találtak olyan intermediereket, amelyeket akár csak rövid időre stabilizálni tudtak volna.

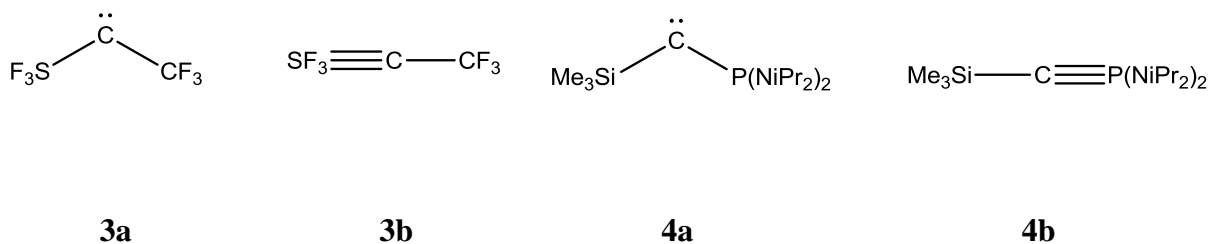
1968-ban Gleither és Hoffmann jutottak arra a következtetésre³, hogy a karbének stabilizációjához π -elektronpárt küldő csoportokra van szükség. Mivel a diklór-karbén esetében a klór nem elegendő a stabilizáláshoz, ezért erősebb elektronpár küldő csoport kell, mint például az amino- vagy az etoxycsoport. Ennek hatására kerültek az érdeklődés középpontjába a ciklikus diamino-karbének vizsgálata.

Pár évvel korábban, az 1960-as évek elején Wanzlick már foglalkozott ciklikus diamino-karbének előállításával⁴. Kutatása során egy reakcióban keletkezett kristályos terméknek a molekulatömege a dimeré és a monomeré közé esett, ezért egyensúlyt feltételezett a kettő között (1. séma). Sajnos később megállapították, hogy nem egyensúlyról volt szó, csupán a kiindulási anyagokat kapta vissza.⁵



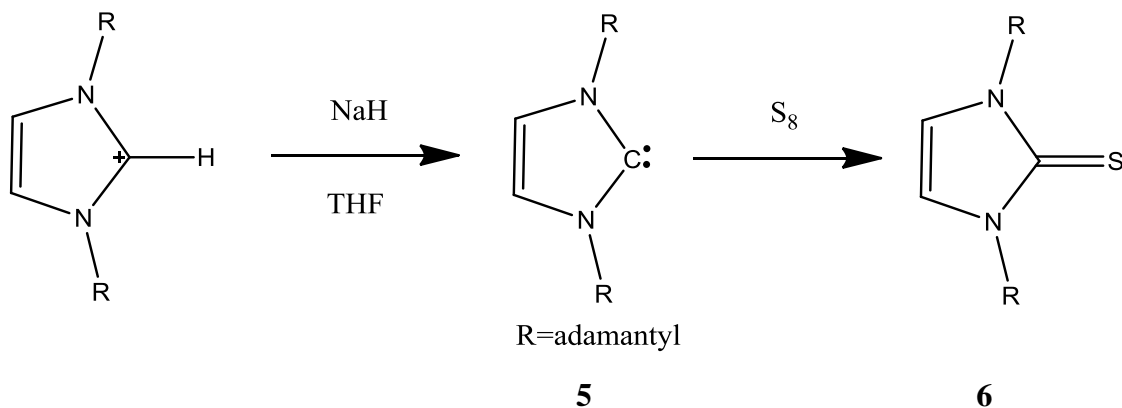
1. séma

A 80-as években Seppeltnek illetve Bertrandnak sikerült olyan szénvegyületeket előállítaniuk, melyek szerkezete értelmezhető karbénként is (**3** és **4**).^{6,7} Azonban a **3** esetében a lineáris röntgenszerkezet és a rövid kötéshossz utalt a **3b** szerkezetre, míg a másik vegyület vizsgálatához nem sikerült megfelelő kristályt előállítani, viszont kémiai reakcióit tekintve mind a két szerkezet lehetséges.⁸



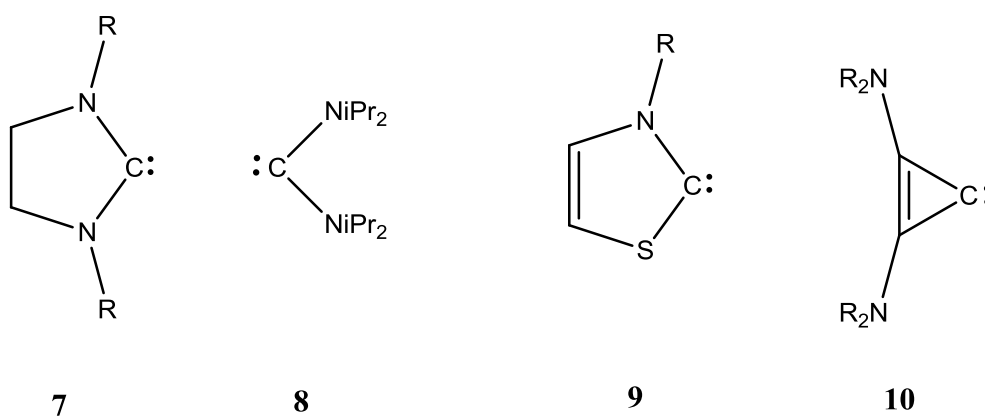
2. séma

Az eddigi vegyületek esetében a divalens szerkezet létezését vagy megcáfolták vagy a reakció során nem is az általuk feltételezett vegyület keletkezett. Ezekkel szemben 1991-ben Arduengo és munkatársai által előállított köztitermék divalens jellege megkérdőjelezhetetlen. Egy környezetbarát, vízoldható autólakk előállításával foglalkoztak és a térhálósításhoz ideális katalizátornak vélték a **(6)** imidazol-2-tiont (3. séma). Mivel akkor még nem ismertek az anyag ipari mértékű előállítására alkalmas receptet, ezért egy új szintézist kellett kitalálniuk, melyben **5** karbén köztitermékét jósolták. A reakciót a laborban sikerült a levegő és a nedvesség tökéletes kizárásával elvégezni, azonban ez ipari méreteknél lehetetlen, ezért számítottak a mellékreakciókra és így a termelés csökkenésére. Nagy meglepetésükre várakozásuk nem következett be. Ekkor kezdtek el foglalkozni az imidazol-2-ildén (**5**) (R=adamantyl) előállításával.⁹ A folyamat során imidazolinium sóból nátrium-hidrid segítségével állították elő, majd a keletkezett hidrogént és nátrium-kloridot elvezették illetve kiszűrték. A termék a vártnál is stabilabbnak bizonyult, kristályai 240 °C fokra melegítve bomlás nélkül megolvadtak. Szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálatokkal támasztották alá. Később sikerült kisebb védőcsoportokkal (metil, terc-butil)¹⁰ rendelkező analóg karbéneket előállítani.



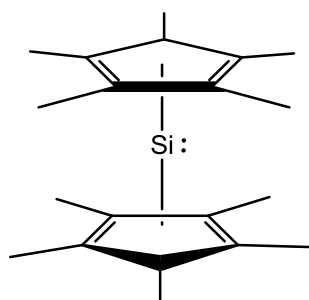
3. séma

Arduengo és társainak felfedezése nagy áttörést jelentett a karbének területén, mert megmutatta, hogy stabil divalens szénatomot tartalmazó vegyületeket is elő lehet állítani. Ezt követően újabb, akár szerkezetileg teljesen eltérő karbének jelentek meg, mint például a Wanzlick-típusú telített gyűrűs karbén mezitil védőcsoporttal (**7**)¹¹ vagy a nyílt láncú diamino-karbén kis térigényű izopropil csoporttal (**8**)¹². Sikerült tiazol-ilidén alapú vegyületet is előállítani, amely az első olyan karbén volt, amely nem rendelkezett a diaminocsoport stabilizáló hatásával (**9**).¹³ 2006-ban pedig szomszédos aminocsoport nélküli háromtagú gyűrűs karbént szintetizáltak (**10**) (4. séma).¹⁴

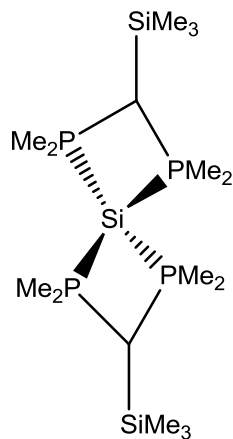


4. séma

A szililénekről, azaz divalens szilíciumatomot tartalmazó vegyületekről először az 1960-as években lehetett olvasni, habár az SiX_2 összegképletű polimer szerkezetű vegyületek már korábban is ismertek voltak. A 70-es években már sikerült fotokémiai reakciók során keletkezett szililéneket izolálni^{15,16}, viszont ezeket csak alacsony hőmérsékleten tudták vizsgálni reaktivitásuk miatt. A szililének stabilizálásánál két probléma lépett fel. Az egyik, hogy védőcsoportok alkalmazásával sem sikerült előállítani stabilis vegyületeket¹⁷, míg a másik, hogy ha egy szililént sikerült stabilizálni, akkor a divalens szerkezete volt megkérdőjelezhető. Erre példa a sztérikusan stabilizált **11** szendvics molekula¹⁸ és a **12** tetraédes komplex (5. séma).¹⁹



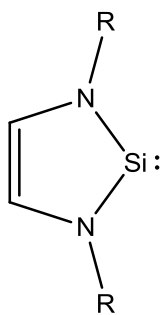
11



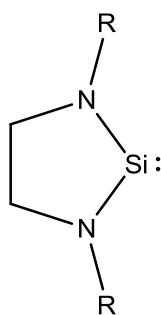
12

5. séma

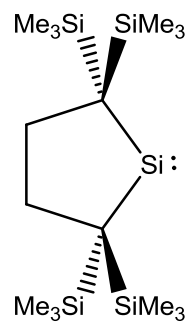
Arduengo (5) karbénje azonban szililének kutatásában is áttörésnek számított, szintetizálása után nem sokkal Denk előállította az analóg szililént²⁰ (13) és germilént²¹ is, amelyek hasonló stabilitással rendelkeznek és nitrogén atmoszférában korlátlan ideig eltarthatók. Sikerült Wanzlick típusú telített gyűrűs szililént is létrehozni²² (14) Westnek és csoportjának, azonban a legérdekesebb vegyületet Kira és munkatársai állították elő^{23,24,25}, amely stabilitása ellenére nem rendelkezik aromás gyűrűvel sem π -donor nitrogénatomokkal (15) (6. séma).



13



14

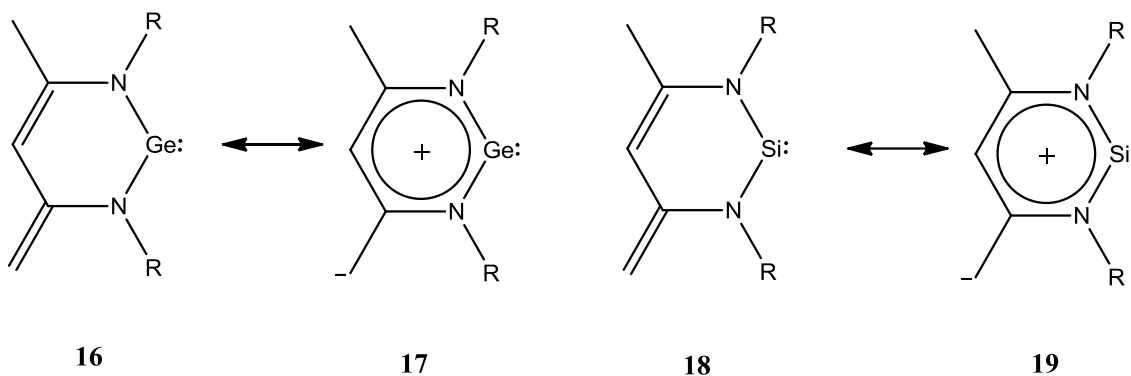


15

6. séma

Az eddig említett karbének és szililének között kizárólag öttagú gyűrűs vegyületek szerepeltek, így jogosan tehető fel a kérdés, hogy egyáltalán létezik-e másféle gyűrűs

karbén illetve szililén. A válasz 2006-ban született meg, amikor Driess és csoportja előállították az első hattagú gyűrűs germylént²⁶ (**16**) és szililént²⁷ (**18**) $L=\{HC[CMen(Ar)_2]\}^-$ $Ar=2,6\text{-iPr}_2C_6H_3$ β -diketimino ligandummal. Szerkezetük különlegessége, hogy 7 π -elektron található a gyűrűben, viszont a számítások nem utalnak aromás delokalizációra (**17,19**) (7. séma).²⁸



7. séma

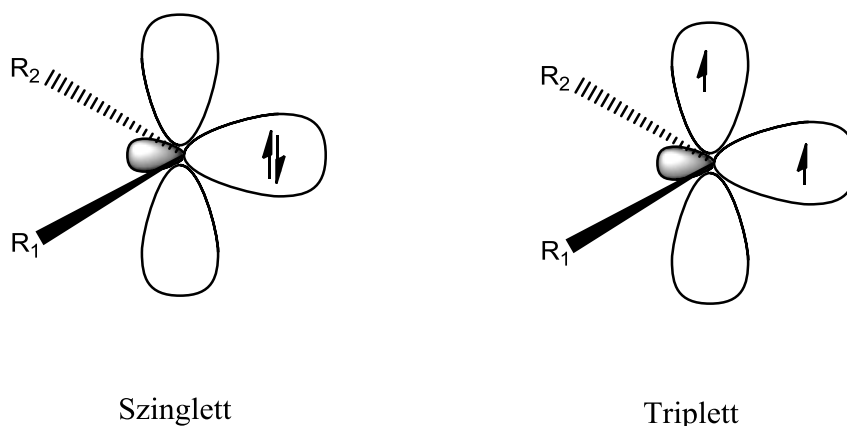
2.2 Karbének és szililének szerkezete és stabilitása

Az utóbbi egy-két évtizedben sikeresen állítottak elő stabilis karbéneket és szililéneket, amely megnyitotta az utat ezen érdekes vegyületcsoportok részletesebb tanulmányozása előtt. Ennek hatására kezdték el vizsgálni, hogy milyen tényezők befolyásolják a stabilitásukat.

Alapvető különbség a karbének és szililének között az alapállapothoz tartozó elektronszerkezet. A karbén és származékainak alapállapota 3B_1 tripllett, amelyben a két nem kötő elektron két különböző pályán található (8. séma), míg a szililének 1A_1 szinglett alapállapotúak, ebben az esetben a két elektron azonos pályán helyezkedik el a molekula síkjában és a rá merőleges pálya üresen marad. Az eltérés a 2 s és p pályák közti energiakülönbséggel magyarázható, amely a szénsoporton belül a rendszám növekedésével egyre nagyobb. A szén esetében a különbség még kicsi így jelentős energianyereség származik a multiplicitás növekedéséből, viszont a szilíciumnál ez már nem elegendő a szililének tripllett állapotának megtartásához.

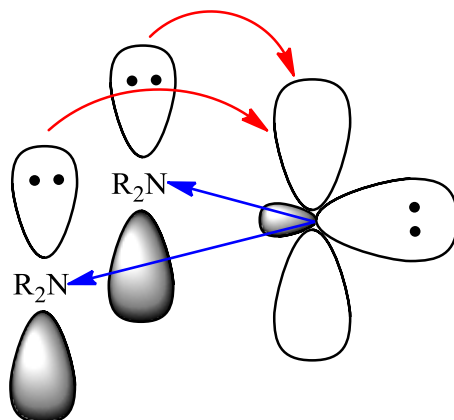
Stabil karbének és szililének előállításához a szinglett állapotot szükséges stabilizálni. Ennek két lehetséges módja, hogy a kiindulási molekula elektronszerkezetét stabilizáljuk megfelelő szubsztituensekkel vagy a reaktív centrumot árnyékoljuk le nagy térkitöltésű csoportokkal így létrehozva egy kinetikai gátat. Gyakori, hogy a két módszert együttesen alkalmazzák.

A szubsztituenshatást több periódusra is megvizsgálták^{29,30,31,32} és arra a megállapításra jutottak, hogy a szinglett állapot stabilizálásához nagy elektronegativitású, π -elektront donáló szubsztituens szükséges. Ezt támasztja alá, hogy az $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{PH}_2$, $-\text{SH}$ és $-\text{Cl}$ szubsztituensek stabilizáló hatásúak, különösen az $-\text{NH}_2$ és $-\text{SH}$ csoportok.



8. séma

Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményét igazolja az elektronszerkezet elemzése is (9. séma). Szinglett állapot esetén a két nem kötő elektron a molekula síkjában, azonos pályán helyezkedik el, így a megfelelő elektronsűrűséghez olyan szubsztituensre van szükség, amely a σ -váz mentén elektronszívó hatású, miközben π -elektron donor. A divalens atom üres pályáját a szubsztituens nemkötő elektronpárja stabilizálja. Azonban ennek a $p\pi-p\pi$ konjugációnak fontos feltétele, hogy a két pálya átfedése nagy legyen.



9. séma. Szinglett állapotot stabilizáló tényezők

Az elemzésnek köszönhetően érthetővé válik miért pont az -NH_2 csoport az egyik legalkalmasabb szubsztituens és emellett a fentiekből az is következik, hogy ha a szomszédos atom π -akceptor, akkor az destabilizáló hatású, mint például a formil illetve a ciano csoport.³³

Habár az eddigi termodinamikai szempontok nélkülözhetetlenek stabil karbénok és szililének megtervezésében, sajnos nem elegendő mértékű a stabilizáló hatásuk. A megoldást a kinetikai gát létrehozása nyújtja β helyzetű, nagy térkitöltésű csoportokkal, amelyek térbeli elhelyezkedésüknek köszönhetően lefedik a reaktív centrumot, meggátolva a reakciók lejátszódását. Eleinte adamantil és mezitil csoportokat alkalmaztak, majd később elterjedt a 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, illetve kisebb védőcsoportok is elegendőnek bizonyultak, mint például a terc-butil vagy az izopropil.

Emellett elkezdtek más, stabilitást okozó tényezők után kutatni, és így merült fel a kérdés, hogy vajon mekkora a π elektronok delokalizációja és mekkora ennek a szerepe a stabilizációban. Arduengo **5**-ben lévő divalens szén és nitrogén közötti π kölcsönhatást vizsgálva³⁴ arra a megállapításra jutott, hogy nem okoz számottevő stabilizálást a difluoro-karbénhoz képest. Miután az analóg szililénen és germilénen is hasonló kutatást végeztek^{31,35}, a három vegyületre egy kelát-szerű szerkezetet javasoltak, amelyben a diazabutadién a 2 fogú ligandum és a divalens atom játssza a központi atom szerepét, a kölcsönhatást pedig a nitrogén magányos elektronpárja hozza létre (10. séma).



X= C, Si, Ge

10. séma

Ezek alapján a stabilitás tehát főként kinetikai eredetű és az aromás jelleg szerepe elenyésző, azonban egyesek pont a π -delokalizáció fontossága mellett álltak ki. Több magas szintű ab initio számítás is alátámasztotta, hogy szililének és germilének stabilizálásában fontos szerepet játszik az aromás jelleg.³⁶ A **13** és **14** molekulák p_π pályáján a π -elektronsűrűség 0,33 és 0,54, amely alátámasztja a nitrogén magányos elektronpárjának stabilizáló hatását, és **13** esetén a kedvező delokalizációs kölcsönhatást. Emellett elméleti^{37,38,39} és kísérleti^{40,41,42} eredményekkel is bebizonyították az Arduengo-féle karbén és Denk-féle szililén részleges aromás jellegét.

A nitrogén szubsztituensként való alkalmazása karbének és szililének esetén nagymértékű stabilizációt okoz, ezt mutatja az is, hogy először csupán 2006-ban sikerült olyan karbént előállítani, amelyben a nitrogén nem szomszédosan helyezkedik el a divalens szénhez képest (**10**).¹⁴ Ezt vizsgálva Arduengo és munkatársai arra a megállapításra jutottak⁴³, hogy a β helyzetű nitrogén is stabilizáló hatású.

2.3 Karbének és szililének reakciói

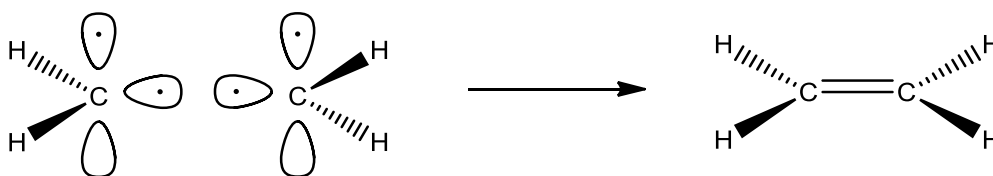
2.3.1 Karbének és szililének dimerizációi és izomerizációi

A karbének és szililének reakcióinak egyik legfontosabb fajtái a dimerizáció és izomerizáció, amelynek fontossága stabilitásuknak vizsgálatában nyilvánul meg, mivel ezzel magyarázható számos vegyület szintetizálhatósága. E két reakciótípus során a divalens vegyületek önmagukkal reagálnak. Erre jó példát mutat az Arduengo által előállított karbén (**5**) izomerje, amely a Bertrand és munkatársai által 2006-ban szintetizált **10**. Számítások alapján **10** 180 kJ/mollal magasabb energiájú és szintetizálhatósága dimerizációs és izomerizációs reakciók alapján értelmezhető.

Kvantumkémiail reakciószámítások (1,2-hidrogén-átrendeződés és dimerizáció) során kiderült, hogy kinetikai stabilitása hasonló mértékű az Arduengo-féle karbénnel.⁴³

A dimerizációs reakció a leggyakoribb hátráltatója a vegyületek stabilitásának. Karbének esetén Takahashi és csoportunk is, míg szililének esetén csoportunk mutatta ki a dimerizációs energia és az izodezmikus reakciókból számított stabilizációs energia közötti kapcsolatot.^{34,44,45}

A dimerizáció különböző módon megy végbe karbének illetve szililének esetén, amely az alapállapot multiplicitásának eltéréseivel magyarázható. A karbének triplett alapállapotúak, ezért a két molekula egy közös síkban közelítik egymást (két CH₂ esetén ez D_{2h} szimmetria). Mivel gyökös mechanizmusú reakcióról van szó, ezért aktiválási gát nélkül játszódik le (11. séma).

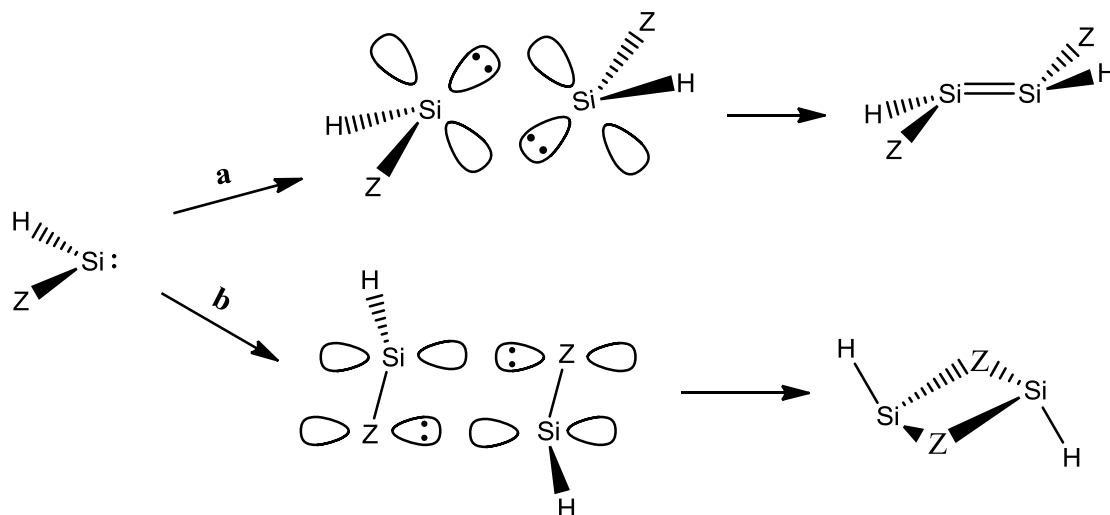


11. séma. Karbének dimerizációja.

Ezzel szemben a szinglett alapállapotú szililének dimerizálása kétféleképpen játszódhat le (12. séma).^{46,47} Az egyszerűbb esetben a szililének két párhuzamos síkot alkotva közelítik meg egymást (SiH₂ molekuláknál ez C_s szimmetria), és aktiválási gát nélkül megy végbe a reakció. A másik lehetőségénél a szililén üres p-pályája lép kölcsönhatásba a szubsztituens nemkötő elektronpárjával, kialakítva egy hídszerkezetet, amely egy donor-akceptor komplex. Ennek a reakcióútnak a feltétele, hogy a szubsztituens nemkötő elektronpárja a megfelelő irányba álljon a kölcsönhatás kialakításához. Emiatt kedvezőbb ez a lehetőség az –F, –NH₂ és –OH szubsztituensek esetében.

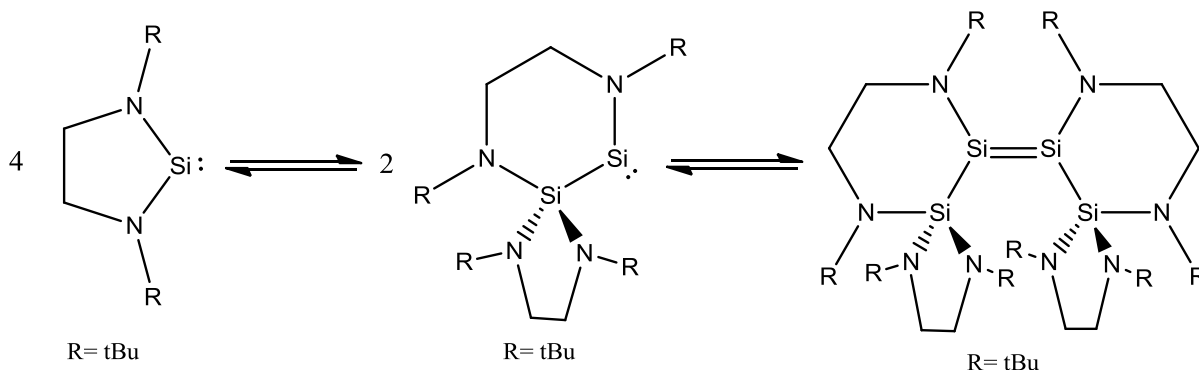
Az Arduengo típusú karbén és szililén (**5**, **13**) stabilitását mutatja, hogy ezeknél a vegyületeknél nem tapasztaltak dimerizációt. Azonban **14** az eddigiekhez képest eltérő módon dimerizált.⁴⁸ A két reakcióút közül **14** esetén a **b** jelű út lett volna a kedvezőbb. Számításokkal bizonyították⁴⁹, hogy a hidrogén-származékok esetén a gyűrűs dimer 33 kJ/mollal stabilabb a két monomernél, emellett megállapították, hogy a klasszikus dimer

nem stabilis, vagyis nem minimuma a potenciálfelületnek. Csakhogy a számításokkal ellentétben nem sikerült kísérleti úton kimutatni a gyűrűs dimer keletkezését. Ehelyett egy vörös kristályos anyagot kaptak, amelyről később kiderült, hogy **14** tetramerje és egyensúlyban áll a monomerrel és a dimerrel is (13. séma).



12. séma. Szililének dimerizációja.

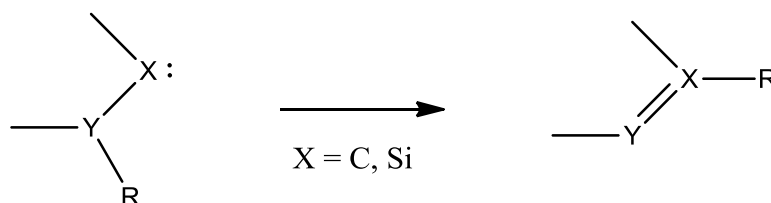
A különleges reakció azzal magyarázható, hogy a **14** molekulában lévő terc-butilcsoportok sztérikusan gátolják mind a két reakcióutat. Így a közvetlen dimerizáció helyett először egy inzertáció megy végbe az egyik Si-N kötésnél, majd az újonnan létrejött molekula **a** jelű úton dimerizál, mivel ekkor már nem lép fel a terc-butil csoport sztérikus gátlása.



13. séma. **14** dimerizációs reakciója.

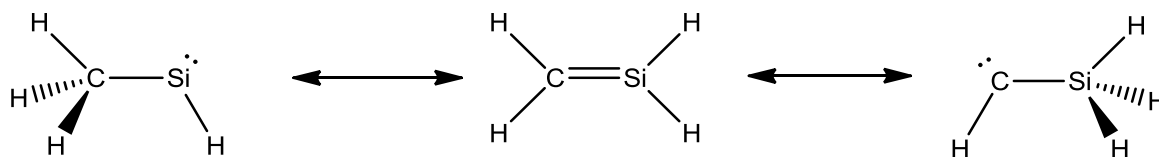
Az izomerizáció során a β helyzetű csoportok vándorolnak a molekulán belül, létrehozva egy kettős kötéses vegyületet (14. séma). Karbénok esetén a folyamat gyors és irreverzibilis, mivel a keletkező olefin energetikailag sokkal stabilabb, míg a szililének esetén az izomerizáció reverzibilis, köszönhetően a Si=Y kettős kötés instabilitásának.

Az első átrendeződéses reakciót még az 1970-es években vizsgálták Barton és munkatársai a $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$ és a $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}$ között. A számítási eredmények azt mutatták, hogy a diszilén 30-40 kJ/molal stabilabb és az aktiválási gát 40-50 kJ/mol nagyságú.^{50,51}



14. séma. Karbénok és szililének izomerizációs reakciója.

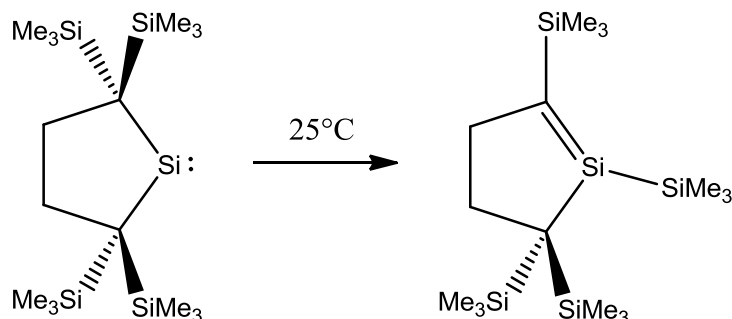
Gyakran vizsgált izomerizációs reakció a metil-szililén – szilaeten – szili-eten átrendeződés (15. séma).⁵² A folyamatot több számítási szinten is vizsgálták. Míg a szilaeten és a metil-szililén között nincs nagy energiakülönbség csupán 15-17 kJ/mol^{52,53} és az aktiválási gát 170 kJ/mol⁵⁰, addig a szilaeten és szilil-karbén energiája között 200-300 kJ/mol eltérés van⁵⁰ és emellett a gát is igen magas, így ennek a reakciónak a végbemenetele nem valószínű.



15. séma. Szilil-karbén – szilaeten – metil-szililén átrendeződés.

Izomerizációs reakció játszódik le **15** vegyületben is, amely habár 0 °C-on korlátlan ideig tárolható, szobahőmérsékleten hexános oldatban egy β helyzetű trimetil-

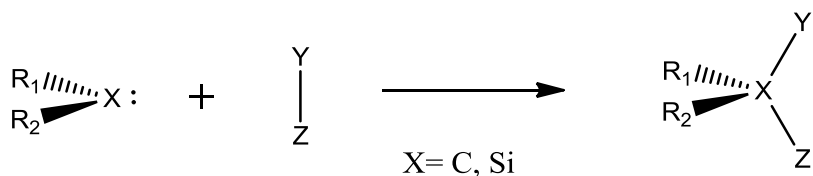
szilil csoport átvándorol a divalens szilíciumhoz (16. séma).²⁵ Az így létrejött vegyület volt az első gyűrűs szilén, amely szobahőmérsékleten stabilis.^{54,55}



16. séma. 15 izomerizációs reakciója szobahőmérsékleten.

2.3.2 Karbének és szililének inzertációs reakciói

Karbének és szililének jellegzetes reakciótípusa az inzertáció vagy másnéven beékelődés, amely során a reaktáns molekulában felszakad egy egyszeres kötés és az így keletkezett két telítetlen atom kialakít egy-egy új kötést a divalens központi atommal, létrehozva egy tetraavalens atomot (17. séma). A legegyszerűbb inzertációs reakciópartner a hidrogén molekula.⁵⁶



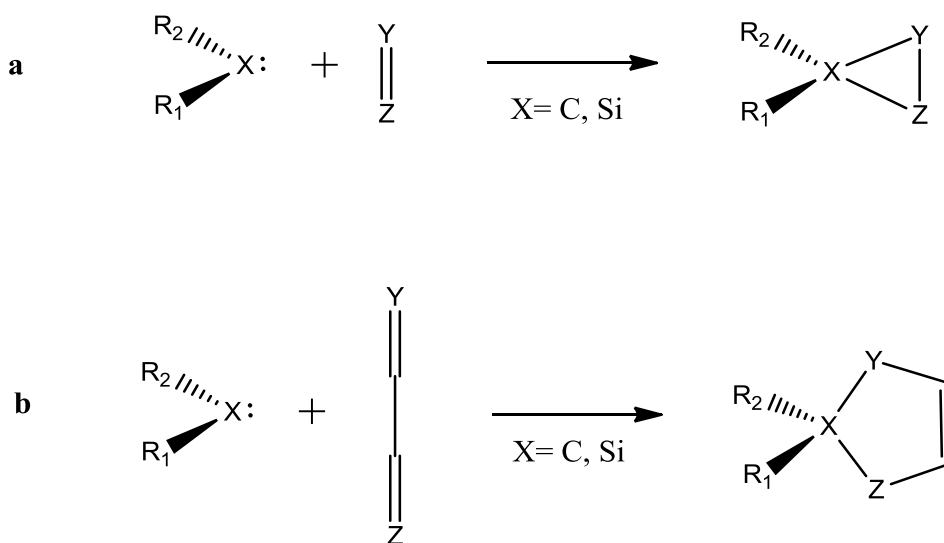
17. séma. Karbének és szililének inzertációs reakciótípusa.

Az irodalomban számos kísérleti munkáról olvashatunk, amely szililének inzertációs reakciójával foglalkozik.⁵⁷ Már vízzel^{58,59,60}, alkohollal⁶¹, ammóniával⁶², hidrazinnal⁶³ és acetilénnel⁶⁴ is végeztek beékelődést, illetve különböző kötésfajtákra is születtek már kísérleti eredmények, mint például Li-C⁶⁵, M-N⁶⁶ (M=Li, Na, K), P-P⁶⁷ vagy Si-Hlg^{68,69} (Hlg=Cl, Br, I).

Különleges inzertációs reakció játszódik le Driess és csoportja által előállított **18** szililén és fehér foszfor között. A reakció toluol oldatban, szobahőmérsékleten, állandó kevertetés mellett 4 óra alatt játszódott le. Ebben az esetben a folyamat egy átlagos beékelődési reakció volt, viszont ha további 1 hétig hagyták kevertetni, akkor a már reagált foszfor molekula egy újabb szililénnel lépett reakcióba. Így képződött egy Si_2P_4 összetételű központi kalitka szerkezetű vegyület. A reakció érdekessége, hogy a második lépést eddig még egyetlen szililénnél sem tapasztalták (még az analóg germilén esetén sem).

2.3.3 Karbének és szililének addíciós reakciói

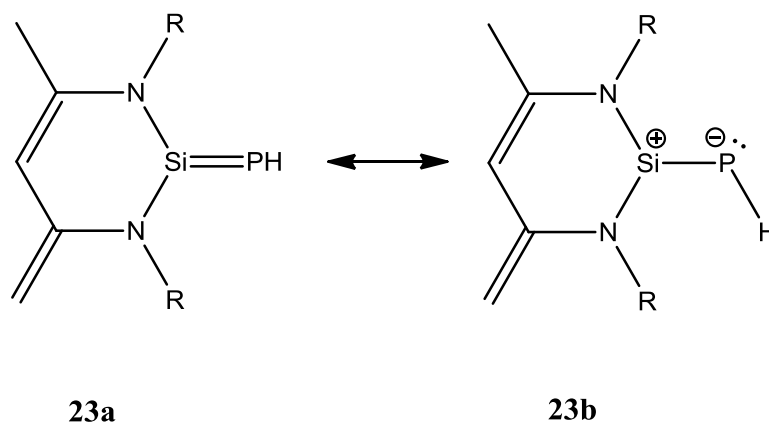
Hasonlóan más szerves vegyületekhez, karbének és szililének körében is jellemző az addíciós reakciótípus. Az inzertációs reakciókkal megegyező módon, ebben az esetben is a két (vagy akár több) molekula melléktermék keletkezése nélkül egyesül egymással. Ha az egyesülés egy gyűrű keletkezésével jár együtt, akkor cikloaddíciós reakciónak nevezzük, amely során a reaktáns molekulában felszakad egy π -kötés és a két elektron a divalens szén-illetve szilíciumatom nemkötő elektronpárjával alakít ki két új kötést, létrehozva egy hármas gyűrűt (**a**) (18. séma). Többtagú gyűrű keletkezése esetén két π -kötés felszakadása szükséges. Ilyenkor a kialakult két új kötés mellett a másik két elektron egy új π -kötést hoz létre a reaktánsban (**b**).



18. séma. Karbének és szililének cikloaddíciós reakciótípusa

Számos kutatás foglalkozik karbének és szililének különböző vegyületekkel való cikloaddíciós reakcióival, például etilén⁷⁰, formaldehid⁷⁰ és buta-1,3-dién⁷¹ reakciópartnerekkel. Emellett 2010-ben **18** szililénél tapasztaltak addíciós folyamatot három szerves vegyülettel szemben (benzopiridin, diizopropil azodikarboxilát és 1,2-difenilhidrazin)⁷². Mindhárom reakció esetében a kialakult ötagú gyűrű létezését spektroszkópai mérésekkel támasztották alá.

A karbének és szililének, nemkötő elektronpárjuknak köszönhetően, kiváló donáló képességgel rendelkeznek, így kisebb molekulákkal vagy csoportokkal sokféle trivalens vegyület állítható elő, illetve fémekkel vagy fém vegyületekkel komplexek kialakítására képesek. Számos átmeneti fémmel, mint például palládiummal^{73,74} vagy wolfram karbonillal⁷⁵ tapasztaltak komplex képződést, de már Ca, Sr és Ba fémekkel^{76,77} is sikerült szintetizálni hasonló komplexeket. Katalizátorként való alkalmazásuk ígéretesnek mutatkozik. Az irodalomban karbének és szililének számos egyszerű molekulával, mint például boránnal (BH₃)⁷⁸ való reakciójáról lehet olvasni, amelyben a reaktáns egyszeres vagy kétszeres kötéssel kapcsolódik hozzá a divalens központi atomhoz. Ehhez hasonlóan kisebb egységekhez való donálással is sikerült előállítani szililén-komplexeket. Ilyen például a legegyszerűbb foszfinidén (:PH) csoportból és **18** szililénből keletkezett foszfaszilén (**23**). A vegyületben a szilícium és a foszfor atom közötti kötésre kettő határszerkezet is felmerül, azaz a kettős kötés jellege megkérdőjelezhető (19. séma). Azonban számításokkal igazolták, hogy a szilícium és a foszfor közti π -kötés (**23a**) nem dominál, és inkább a **23b** szerkezet jellemzi a molekulát.⁷⁹



19. séma

A **23** érdekessége, hogy **5** karbén R=2,6-iPr₂C₆H₃ származékával reakcióba lép, amelynek során a foszfinidén egység átkapcsolódik a divalens szén atomhoz, vagyis egy transzfer reakció játszódik le.⁷⁹

Kutatásom témája **18** szililénből és különböző kisebb egységekből (O, S, NH, PH, PMe, PPh) előállított szililén-komplexeknek szintenként való alkalmazhatósága, amelynek alapvető feltétele a transzfer reakciók sikeres lejátszódása. Ezt **5** karbén illetve számos egyszerű molekula, mint reaktánsok esetén vizsgáltam. Munkám során hasonló módon kitértem az Si-X (X=O, S, P, N) kötés vizsgálatára, illetve a transzfer reakciók mellett az addíció lehetőségét is tanulmányoztam, amely lehetséges mellékreakcióként léphet fel.

3. Kvantumkémiai összefoglaló

A kvantumkémiai számítások elméleti kiindulópontja a relativisztikus kvantummechanika, amelynek alapegyenlete a Dirac-egyenlet. Ennek megoldásával az összes, kémiai szempontból releváns mérhető fizikai mennyiség lehetséges értékét megkapjuk. Fő problémája, hogy habár mikrorendszerek állapotának pontos leírására alkalmas, csak a legegyszerűbb esetekben lehet megoldani. Emiatt több közelítést is szokás alkalmazni.⁸⁰ A közelítéseknek két kritériumot kell teljesítenie. Az egyik, hogy csak olyan közelítés alkalmazható, amellyel értelmes eredményeket kapunk a megoldásban, másrészt releváns rendszerekkel kapcsolatos problémákat is képesek legyünk megfelelő időn belül orvosolni.

3.1 A közelítések hierarchiája. A Hartree-Fock módszer

Az első közelítés a relativisztikusból a nem-relativisztikus kvantummechanikába való áttérés, amelyet a relativisztikus hatások elhanyagolásával tudunk megtenni. Így kapjuk meg a Schrödinger-egyenletet

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

ahol \hat{H} a Hamilton-operátor, amely tartalmazza a kinetikus energiához tartozó operátort, a mag-mag és elektron-elektron közti taszító, illetve a mag-elektron közti vonzó kölcsönhatás operátorát. Ψ a hullámfüggvény vagy állapotfüggvény, amelynek változói a magok és elektronok térkoordinátái (\mathbf{R} illetve \mathbf{r}), és végül E a rendszer teljes energiája. A Schrödinger-egyenlet nagy hiányossága, hogy nem tartalmazza a spint, ezért, hogy a fizikai valósággal összhangban maradjon, az állapotfüggvényt külön megszorozták egy spinfüggvénnyel (ezzel ellentétben a Dirac-egyenletből a spin létezése szükségszerűen következik). A relativisztikus hatások elhanyagolása csak nehéz atomok esetén okoz jelentős hibát, a harmadik periódusig ezek a gyakorlatban figyelmen kívül hagyhatóak.

A második egyszerűsítés abból ered, hogy mivel az atommagok több nagyságrenddel nagyobb tömegűek az elektronoknál, ezért sokkal lassabban tudják követni az elektronok gyors mozgását, míg az elektronok az atommagok kisebb

elmozdulásaira is azonnal képesek reagálni. Emiatt érdemes külön tárgyalni a magok és elektronok mozgását, vagyis szétválasztani a hullámfüggvényt egy atommagokat és egy elektronokat tartalmazó részre.

$$\Psi(1,2,\dots,n,1,2,N)=\psi_e(1,2,\dots,n;R)\psi_m(1,2,\dots,N)$$

ahol az $1,2,\dots,n$ az első, második, \dots , n -edik elektronhoz tartozó térkoordinátákat és R a magkoordinátákat, mint paramétert jelöli, míg az $1,2,\dots,N$ az atommagok koordinátáit foglalják magukba (ebben az esetben már változóként). Az így előállított szorzat alakú hullámfüggvényt visszahelyettesítve az eredeti Schrödinger-egyenletbe elhagyjuk a mag és elektron mozgás szétválasztását akadályozó tagokat. Ezt nevezzük Born-Oppenheimer közelítésnek.

A harmadik közelítés az ún. függetlenrészecske-modell, amelyben az elektronok között fellépő taszító kölcsönhatáshoz tartozó operátort kicseréljük egy átlagpotenciálra (V_i^{eff}). Így az elektron a többi részecskétől függetlenül mozog egy a többi elektron által generált átlagtérben. Ennek köszönhetően az állapotfüggvény ismét szétválk, most már egy-egy elektronhoz tartozó függvények szorzatára.

$$\psi_e(1,2,\dots,n)=\psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n)$$

A független-részecske modell egy durva egyszerűsítés, ezért problémák lépnek fel az alkalmazásában. Először is ellentmond a Pauli elvnek, így ilyen formában nem használható, ezért az állapotfüggvényt az ún. Slater-determinás alakjában keressük.

$$\Phi \equiv \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & & \\ \varphi_n(1) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

amelyben az első tagban szereplő n az elektronok számát jelöli.

A második probléma, hogy egy részecske mozgása sem lehet független a többitől, tehát az egyik elektron legkisebb elmozdulása is befolyásolja a többi elektron helyzetét és így az átlagpotenciál értékét. A közelítés fő erénye azonban, hogy kémiai problémákra megoldható egyenleteket (kanonikus Hartree-Fock-egyenletek) kapunk. Számítástechnikai okokból az egyelektron-függvényeket inkább bázisfüggvények

lineáris kombinációjából rakják össze, amelyben csak a koefficiensek variálásával kell foglalkozni. Ebből származnak a Hartree-Fock-Roothaan-egyenletek, amelyeket napjainkban is használnak.

3.2 Bázisok szerepe a kvantumkémiaiában

A számítások pontosságát a bázisfüggvények számának növelésével tudjuk emelni, sőt elvben végtelen nagy bázissal kellene dolgozzunk. Mivel sajnos csak véges sok bázisfüggvényt tudunk alkalmazni, fontos a bázisfüggvények számának és minőségének jó megválasztása. Először Slater típusú pályákat (Slater type orbital, STO) használtak, amelyeknek az alapja a hidrogénatom hullámfüggvényének egyszerűsítése volt. Ezután terjedtek el a Gauss-típusú pályák (Gaussian type orbital, GTO). Habár minőségük rosszabb, mint a Slater pályáké, számítástechnikai előnyeik kompenzálják a hátrányokat. Emiatt széleskörűen alkalmazott bázis.

Ilyen GTO típusú bázis például a Pople és munkatársai által kifejlesztett ún. felhasított vegyérték bázis (split valence). Ennek alapja, hogy mivel a kémiai folyamatokban, reakciókban főként a vegyértékhéj elektronjai vesznek részt, ezeket külön kezelik a belső héjaktól és több bázisfüggvénnyel közelítik. Leggyakrabban kétszer vagy háromszor több függvényt alkalmaznak a vegyértékhéjon (double zeta és triple zeta, DZ és TZ bázisok). Emellett érdemes polarizációs vagy diffúz függvényeket is használni, amelyek az atomok közötti bázisfüggvényeket helyettesítik, javítva a bázis minőségét. Ezeket a bázis neve mögé írt csillaggal vagy zárójelben megfelelő betűvel jelöljük. Példaként szolgáljon a 6-31G* bázis, amelyben a belső pályákat 6 primitív Gauss-függvényből építjük föl (ezt jelöli az első szám), míg a vegyértékhéj DZ minőségű, tehát minden vegyértékpályát megkétszerez és az egyiket 3 a másikat 1 primitív Gauss-függvényből építi föl (erre utal a kötőjel utáni másik két szám). Emellett a csillag jelöli, hogy a nem hidrogén atomokon egy sorozat d-típusú polarizációs függvényt alkalmazunk.

Gyakran alkalmazott még a Dunning által kifejlesztett korreláció-konzisztens (correlation-consistent) bázis, amelybe már bele vannak építve a polarizációs függvények. Az előző bázishoz hasonlóan itt is beszélhetünk a vegyértékhéj

bázisfüggvényeinek a megsokszorozásáról (correlation-consistent, polarized, valence double/triple/... zeta, vagyis cc-pVDZ/cc-pVTZ/...). Emellett, hogy a nehéz atomok esetén figyelembe lehessen venni a relativisztikus hatásokat, kidolgoztak pszeudopotenciálokat tartalmazó bázisokat is (cc-pVnZ-PP).

Számításaim során két bázist alkalmaztam, az egyik a 6-31G* volt, amellyel a molekula geometriáját optimalizáltam, a másik a cc-pVTZ bázis volt, melynek segítségével a már optimalt geometrián számoltam egy pontosabb energia értéket.

3.3 Post-Hartree-Fock módszerek

A függetlenrészeske-modell nagymértékű egyszerűsítést hordoz magával, amelynek megvannak a negatív tulajdonságai. A közelítés miatt még végtelen nagy bázis esetén sem kapjuk meg az egzakt (Schrödinger-egyenlet) megoldást, mert a bázisfüggvények növelésével a számított energia nem a valós energiához, hanem egy HF limithez tart. A valós energia és a HF limitnek a különbségét nevezzük korrelációs energiának. Emiatt a függetlenrészeske-modell helyett kidolgoztak más közelítéseket, amelyek figyelembe veszik ezt a különbséget. Ezeket a módszereket nevezik post-Hartree-Fock módszereknek. Közös kiindulási pontjuk, hogy egy determináns helyett (HF módszer) determinánsok lineáris kombinációjával próbálják közelíteni az egzakt megoldást. Ezt sajnos csak abban az esetben kapjuk meg ha végtelen nagy bázist használunk és így végtelen sok megfelelő determinánst állítunk elő. A probléma hasonló a bázisoknál felmerülthöz, mivel végtelen sok gerjesztett determinánssal nem tudunk dolgozni. Azonban itt fellép még egy nehézség, mert ha véges sok bázist alkalmazunk, akkor is rengeteg determináns állítható elő, így válogatni kell a determinánsok közül, hogy csak a fontosak maradjanak meg. A válogatás alapján megkülönböztetünk dinamikus és nem-dinamikus korrelációs módszert. A dinamikus korreláció esetén egy referencia determinánsból származtatjuk a többi determinánst, míg a nem-dinamikus korreláció esetén előre kiválasztjuk a fontos determinánsokat, amelyek lesznek a referenciák és ezek segítségével próbáljuk elérni az egzakt megoldást. Emellett vannak a multi-referenciás módszerek, amelyek a kettő vegyítéséből tevődnek össze.

A dinamikus korrelációs módszerekhez tartozik az ún. konfigurációs kölcsönhatás módszer (Configuration Interaction, CI). Alapja, hogy a Slater-determinánsban szereplő egyelektron-hullámfüggvényeket kicseréljük egy gerjesztett állapotnak az egyelektron függvényére, így kapva egy új determinánst. A kicserélések számától függ, hogy hányszorosan gerjesztett determinánst állítunk elő. Végtelen bázis esetén, ha minden gerjesztést figyelembe veszünk, akkor megkapjuk az egzakt megoldást (complete CI). Ha egy adott bázis esetén vesszük figyelembe az összes lehetséges gerjesztést, azt full CI (FCI) számításnak nevezzük. Habár az FCI nagyon pontos eredményt ad, számítási igénye nagy, ezért általában csak pár gerjesztést szokás figyelembe venni (CID kétszeres gerjesztést, CISD egyszeres és kétszeres gerjesztést vesz figyelembe), ezzel megszüntetve a módszer méretkonzisztenciáját, amely két kritériumot foglal magába. Az egyik, hogy k darab nem kölcsönható, azonos molekula esetén az energia legyen k -szorososa egy molekula energiájának, illetve, ha AB molekula A -ra és B -re disszociál, akkor az AB rendszerre számított energia tartson a független A és B molekulák energiájának összegéhez, ahogy a távolság növekedik a kettő között. Azonban ezek a feltételek csak az FCI módszernél érvényesülnek.

Egy másik módszer az ún. többtest perturbációs módszer (MBPT) vagy másnéven a Møller-Plesset perturbációs módszer (MP n). Ennek alapja egy általunk már ismert rendszer (ez esetben a HF módszer megoldása), melynek segítségével közelítjük egy másik, kismértékben eltérő rendszer tulajdonságait (az eltérés a korrelációs energia). A módszer pontossága függ attól, hogy hányadrendig fejtsük ki a perturbációs sorfejtést. Másodrendűt MP2, harmadrendűt MP3... rövidítéssel jelezzük. A leggyakrabban alkalmazott módszer az MP2, mert a korrelációs energia 80-90%-át figyelembe veszi, míg számítási igénye még elfogadható.

Az ún. csatolt klaszterek (coupled cluster, CC) módszer egy exponenciális kifejezésben tartalmazza a gerjesztett determinánsokat. Az exponenciális tag kitevőjében szereplő T operátor képezi az egyszeresen, kétszeresen,... gerjesztett állapotokat.

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$$

$$\hat{T} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots$$

Az összes gerjesztés figyelembe vételével az FCI megoldáshoz jutnánk, viszont a két módszer közti különbség az, hogy a két módszer hasonló tagjai más tartalommal rendelkeznek, mert a CC több gerjesztett állapotot figyelembe vesz (pl. a kétszeres gerjesztésnél a T_2^2 operátor a bizonyos négyszeres CI gerjesztést foglal magába). Sajnos ebben az esetben is a számítási igény nagysága szab határt az alkalmazásnak. Ennek kiküszöbölésére iterációs technikát használnak, amelynek lassúsága miatt csak korlátozott méretű rendszerekre alkalmas a módszer.

$$e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 + \dots$$

Mivel a post-Hartree-Fock módszerek sok előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, fejlesztésükbe mind a mai napig sok energiát fektetnek. A két legfontosabb szempont a számítási idők csökkentése és, hogy a módszerek egyre jobban megközelítsék a kémiai pontosságot. Így jött létre az ún. lokális közelítés (ezt lehet használni MPn illetve CC módszereknél is), ahol az elektronok lokalizálásával és a távoli elektronok közti gyenge kölcsönhatás elhanyagolásával csökken le a számítási idő.

3.4 A sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerek

Az előző pontokban olyan módszerek szerepelnek, melyeknek alapja a hullámfüggvény. A sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory, DFT)⁸¹ más alapvető mennyiséget használ, az elektronsűrűséget (ρ). Ennek előnyös tulajdonsága, hogy minden esetben csak három változós, ellentétben a hullámfüggvénnyel, melynek változói a részecskék számától függ. Az elmélet a két Hohenberg-Kohn tételből indul ki. Az első azt mondja ki, hogy a $V(r)$ külső potenciál egy konstans erejéig kölcsönösen egyértelműen megfeleltethető a $\rho(r)$ alapállapotú elektronsűrűséggel. Míg a második tétel a gyakorlati alkalmazáshoz kapcsolódik, mely szerint egy adott külső potenciál esetén az alapállapotú ρ_0 elektronsűrűséghez tartozó $E_0[\rho_0]$ energia kisebb bármelyik más ρ sűrűséghez rendelt $E[\rho]$ értéknél. Úgy tűnik, hogy ezzel a módszerrel az egzakt megoldást kapjuk meg, mert eddig semmilyen közelítést nem kellett alkalmaznunk. A probléma viszont hamar szembe tűnik, ha felírjuk az energiát az elektronsűrűség funkcionáljaként, amely négy részből áll.

$$E[\rho]=T_s[\rho]+V_{ne}[\rho]+\int\rho(r)\frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}}dr+E_{xc}[\rho]$$

A $T_s[\rho]$ tag a hipotetikus nem kölcsönható rendszer kinetikus energiájához, a $V_{ne}[\rho]$ a magok és elektronok közötti taszító kölcsönhatáshoz, az integrál kifejezés az elektronok között fellépő Coulomb taszításhoz tartozik, míg a negyedik tag az ún. kicserélődési-korrelációs energia. Az egzakt megoldás elérésének az szab gátat, hogy az $E_{xc}[\rho]$ funkcionált nem ismerjük, így ezt különböző közelítésekkel helyettesítjük, egy $E_x[\rho]$ kicserélődési és egy $E_c[\rho]$ korrelációs funkcionál összegeként. A közelítéseknek itt is bevezettek egyfajta hierarchiáját, amelyet Jákob létrájának nevezünk, noha ez inkább a módszerek időfejlődését mutatja semmint a pontosságukat.

Az első lépcsőfok a lokális sűrűség közelítés (LDA), amelyben már a kicserélődési és a korrelációs tagot külön kezelik. A kicserélődési funkcionál helyett a homogén elektrongázra pontosan levezetett alakot használják, míg a korrelációt többféleképpen helyettesítik. Példa ezekre a funkcionálokra a VWN(III) módszer. Az LDA közelítés nagy hátránya, hogy a homogén elektrongáz alkalmazása súlyos egyszerűsítés, hiszen egy molekulában az elektronfelhő messze nem homogén.

A következő közelítésben már elvetjük a homogén elektrongáz feltételezést, és az inhomogenitást a ρ első deriváltjai bevonásával vesszük figyelembe. Ezek a GGA-módszerek (Generalized Gradient Approximation), amelyeknek ma is használatos képviselői a BLYP, PBE, PW91 és a B97 funkcionálok.

Az előzőhöz szorosan kapcsolódó, de annál pontosabb közelítést alkalmazó módszerek a meta-GGA típusúak, amelyekben már ρ második deriváltjait is felhasználják a számításokban. Ilyenre példa a TPSS, MMGA és a M06-L funkcionál.

Mivel a második deriváltak csak korlátozott javulást okoztak az eredményekben, ezért a negyedik közelítésnél ahelyett, hogy újabb deriváltakat vezetnénk be, már az egzakt kicserélődési tagot alkalmazzuk. Ehhez a lépcsőfokhoz tartoznak az ún. hibridfunkcionál módszerek, melyek alapja, hogy a HF módszer pontosan leírja a kicserélődést, ezért a funkcionált a két elmélet (DFT és HF) egyesítésével hozták létre, azaz a két funkcionál lineáris kombinációjából képezték. A koefficienseket empirikus megfontolásokkal határozzák meg.

$$E_{XC}[\rho]=c_{HF}\cdot E_X[\rho]+c_{DFT}\cdot E_{DFT}[\rho]$$

A hibridfunkcionálok közül a legismertebb a B3LYP, de elterjedtek pl. az O3LYP, X3LYP és mPW1PW91 funkcionálok is.

A negyedik lépcsőfok felett helyezkednek el az ún. hosszútávú korrekciót (long range corrected) magában hordozó funkcionálok. Ezen módszerek alapja, hogy az eddigi hagyományos sűrűségfunkcionálok a maghoz közel pontos eredménnyel szolgálnak, viszont a távoli kicserélődési funkcionál számottevő pontatlanságot okoz. Emiatt a hosszútávú korrekcióban a HF koefficiens távolságfüggéssel látják el. Erre példa a ω B97X, illetve a CAM-B3LYP funkcionálok.

Habár az eddigi lépcsőfokokon felfelé haladva elvben egyre közelebb kerülünk a kémiai pontossághoz, mégis a vizsgálandó rendszer méretének növekedésével egyre nagyobb eltérést tapasztaltak az energia értékében, amely akár meghaladhatja az 50-60 kJ/mol nagyságot is. A probléma abban gyökerezik, hogy az eddigi DFT módszerek rosszul írják le a távoli nemkötő kölcsönhatásokat, azon belül is a diszperziós kölcsönhatást. Ennek oka, hogy mindeddig csak a kicserélődési tag közelítésével foglalkoztunk miközben a korrelációs részre megmaradtak a régebbi közelítő módszerek, amelyek kis rendszerek esetén jól működtek, viszont nagyobb molekulák vizsgálatánál már nem voltak elég pontosak. Az ötödik szint fő feladata, hogy funkcionáljai a hosszútávú korrelációt helyesen írják le, így több olyan módszer is született, amely ezt a lépcsőfokot megközelíti.

Az első az ún. diszperzió korrigált funkcionálok, ami egy empirikus korrekciót tartalmaz, mert a hagyományos sűrűségfunkcionálok figyelmen kívül hagyják a diszperziót. A korrekció egy a London-féle diszperziós kölcsönhatást leíró függvény és egy csillapító függvény szorzatából tevődik össze. A csillapító függvény feladata, hogy mérsékelje a funkcionál hibás lefutását. Mivel a korrekció jelentős javulást hozott az eredményekben miközben a számítási idő szinte nem is növekedett, ezért alkalmazása széles körben elterjedt és ma már szinte minden hagyományos funkcionálnak létezik diszperzió korrigált változata. Ilyen például a B3LYP-D, B3LYP-D2 és a B97-D, de fontos megemlíteni az ún. kicserélődési-lyuk dipólusmomentum (exchange-hole dipole moment, XDM) módszert is, amelynél a korrekcióban szereplő függvények koefficienseit nem empirikusan határozzák meg, hanem az elektronsűrűségből adódik.

Egy másik csoportot alkotnak az ún. double-hibrid funkcionálok, melyben egy post-HF módszerből származó korrelációs tagot adunk hozzá a funkcionálhoz. Míg a diszperzió korrigált módszerek csupán megközelítik az ötödik lépcsőfokot, ezek a funkcionálok már el is érik azt. A double-hibrid elnevezés onnan ered, hogy a kicserélődési és korrelációs funkcionált is HF, illetve post-HF módszerből származó taggal egészítjük ki, annak javítása érdekében. Ehhez példa a B2PLYP, amely egy GGA-módszer (HF kicserélődési és MP2 korrelációs taggal) módosított változata.

$$E_{\text{B2PLYP}} = E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} + c_{\text{HF}} \cdot E_{\text{X}} + c_{\text{MP2}} \cdot E_{\text{C}}$$

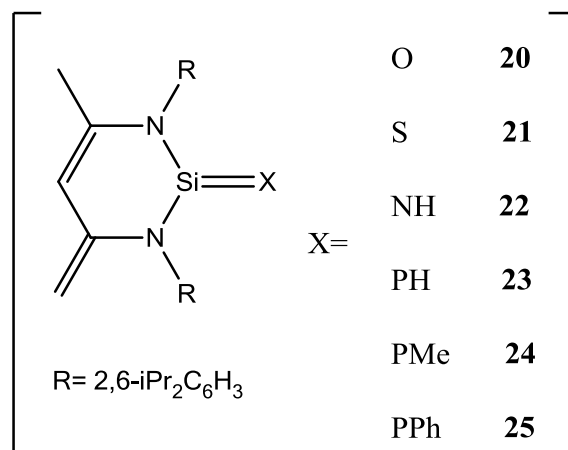
Később megjelentek a meta-GGA alapú double-hibrid funkcionálok is (pl. PWPB95). Ezen módszerek legfőbb problémája a megnövekedett számítási idejük az eddigi módszerekhez képest, illetve, hogy az újabb korrelációs tag hatására sem írja le megfelelően a diszperziós kölcsönhatást. További negatív tulajdonsága, hogy míg a sűrűségfunkcionálok leírása kis távolság esetén tökéletesnek mondható, addig a hibrid módszerekben lévő extra (korrelációs és kicserélődési) tagok hibát okoznak. Emiatt hozták létre a távolság-szeperált double-hibrid funkcionálokat hasonlóan a hosszútávú korrekciót tartalmazó funkcionálokhoz.

Jakob létrájának ötödik lépcsőfokához más irányból is eljuthatunk, ez az ún. általánosított véletlenszerű-fázis (Generalized Random-Phase Approximation, GRPA) közelítés, amelynek csak bizonyos tulajdonságai ismertek, elméleti háttere még nincs teljesen kidolgozva. Ennek a modellnek a célkitűzése a kémiai pontosság elérése a rendszer méretétől függetlenül. A véletlenszerű-fázis közelítésnek a két legfőbb erénye, hogy az egzakt kicserélődési funkcionállal konzisztens módon használható az RPA korrelációs tagja, és emellett nagy távolságban az egzakt korrelációhoz tart, azaz magában hordozza a diszperziós kölcsönhatás leírását. Pozitív tulajdonságai mellett azonban meg kell említeni a hibáit is, mint például a nagy számítási igénye, és a rövidtávú korrelációs effektusok pontatlan leírása. Összevetve a modell előnyeit és hátrányait fontos megjegyezni, hogy a véletlenszerű-fázis közelítés pont azokban a tulajdonságaiban kedvező, amelyekben az eddig szintek hiányosak voltak, ezért érdemes más közelítésekkel összekapcsolni, remélve a pontosabb végeredményt (pl. RPA+, amelyben LDA illetve GGA funkcionálokkal van módosítva). Manapság a kvantumkémia egyik fő irányvonala az RPA közelítés fejlesztése.

4. Eredmények

A Driess-féle szililén (**18**) egyik különlegessége, hogy az első olyan vegyület, amelyben a divalens szilíciumatom egy hattagú gyűrűbe van foglalva. Nemkötő elektronpárjának köszönhetően más reaktív csoportokhoz képes donálni. Dolgozatomban ilyen szililén-komplexek transzfer reakcióit vizsgálom, melyek lejátszhatósága nélkülözhetetlen a szintonként való alkalmazáshoz. Mivel a reakciók sikerességét befolyásolja a szilíciumatom és az adott csoport közötti kötés jellege, így ezek vizsgálata fontos szempont volt kutatásom során. Emellett még kitérek a dimerizáció és az addíciós reakció lehetőségére illetve a komplexek alapállapotának tanulmányozására.

Munkám egyik kiindulópontja az irodalmi összefoglalóban (2. fejezet) már bemutatott **23** vegyület volt. Ennek alapján a **18** szililénhez kapcsolódó foszfinidén (:PH) mellett további 5 egységből (O, S, NH, PMe, PPh) előállított szililén-komplexek szintonként való alkalmazhatóságát vizsgáltam (20. séma). Hasonlóan **23**-hoz, **22**-t is sikerült előállítani,⁸² amelynek szerkezetét elméleti úton is vizsgálták, így ennek a vegyületnek a kiválasztásával egyben információt kaphatunk a számítási eredmények megbízhatóságáról. **24**-nél és **25**-nél a hidrogént metil illetve fenil ligandumra cseréltem, amelyek a komplex stabilitását és a reakciók végbemenetelét befolyásolhatják szterikus gátlásuk következtében. **20** és **21** vegyületekben, a **22**-höz és **23**-hoz analóg módon, a következő főcsoport első két eleme kapcsolódik a szilíciumatomhoz, azonban kötési szerkezetük merőben eltérő lehet az előzőektől, amely szintén különbséget okozhat a reakciók lejátszhatóságában **22-25** vegyületekhez képest.



20. séma

A reakciókhoz és a molekulák vizsgálatához kapcsolódó számításokat egyaránt B97-D módszerrel számítottam. Csoportunk számos korábbi eredményével alátámasztotta, hogy a B97-D módszer megfelelő pontosságot nyújt szililén vegyületekre mind a geometria optimalizálásában mind az energia számításában.^{83,84,85,86,87,88,89} Alátámasztásához magas szintű, CCSD(T) módszerrel referenciaszámításokat végeztek, amelyhez viszonyítva a B97-D funkcionál használata elhanyagolható mértékű pontatlansággal jár miközben számítási igénye nagy rendszerek esetén is elfogadható mértékű, amely az R=2,6-iPr₂C₆H₃ ligandum alkalmazása miatt fontos szempont. A geometriák optimalizálására illetve a molekulák analízisére 6-31G* bázist alkalmaztam, míg az energia pontosabb értékének kiszámítására cc-pVTZ bázist használtam. A végállapotok és átmeneti állapotok keresésekor frekvenciaszámítással ellenőriztem, hogy valóban minimumot illetve elsőrendű nyeregpontra találtam. Emellett az átmeneti állapotok esetén ún. Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) számítással vizsgáltam, hogy milyen minimumokat kötnek össze. Munkám során a GAUSSIAN 09⁹⁰ programot használtam és a megjelenítéshez a MOLDEN programot választottam segítségül.

4.1. A szililén-komplexek szingulett-triplett energiagátja

Az elméleti áttekintésben (2. fejezet) leírtak alapján a karbén és szililén alapállapotának elektronszerkezete eltérő, mivel a karbén triplet, a szililén szingulett állapotúak. Ebből kiindulva először megvizsgáltam, hogy a hat szililén-komplexet (20-

25) illetve **18** szililént melyik alapállapothoz tartozó elektronszerkezet jellemzi, amely a reakciók számítása során fontos tényező. A vizsgálat során szingulett-triplett felhasadást számoltam, melyekhez tartozó szabadentalpia értékeket a 1. táblázat tartalmazza. Mind a hét vegyület esetében két számítást végeztem. Az elsőben (Szingulett geometriájú tripllett) a szingulett állapothoz tartozó geometrián számoltam a tripllett állapot energiáját is, míg a második számításnál (Optimalizált geometriájú tripllett) a tripllett állapotnál optimalizáltam a molekula geometriáját. Így a két adatból azt is meg lehet vizsgálni, hogy milyen mértékben tér el a két állapot geometriája. Minél kisebb a két érték közötti különbség annál nagyobb a hasonlóság a két állapot geometriájában. Ennek vizsgálata érdekében a táblázatban feltüntettem a kétféle tripllett állapothoz tartozó szabadentalpia értékek különbségét is. Ezek alapján jól látható, hogy **22** esetében a legnagyobb a hasonlóság a két alapállapothoz tartozó geometriában mivel a különbség csupán 10,2 kcal/mol. A másik érdekes következtetés, hogy **23**-tól **25** irányába a szabadentalpia különbség nő (**23**-nál 31,2, **24**-nél 52,8 míg **25**-nél 61,6 kcal/mol), tehát az egyre nagyobb méretű szubsztituens egyre nagyobb eltérést okoz a két állapot geometriájában. A felhasadási szabadentalpia értékek nagysága következtében egyik vegyület esetében sem alakul ki tripllett alapállapotú elektronrendszer. Ennek következtében a reakciók vizsgálata során mindvégig szingulett állapotúnak feltételeztem a szililén-komplexeket.

1. táblázat. A szingulett-triplett felhasadások szabadentalpia értékei

UB97-D/6-31G* szinten számítva kcal/molban.

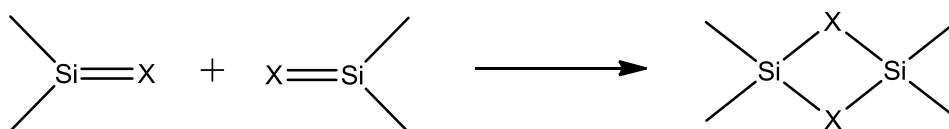
		18	20	21	22	23	24	25
Szingulett geometriájú tripllett ^a	ΔG	62,1	68,4	71,0	64,7	63,5	76,9	82,5
Optimalizált geometriájú tripllett ^b	ΔG	42,6	54,1	53,3	54,5	32,3	24,1	20,9
Különbség	ΔG	19,5	14,3	17,7	10,2	31,2	52,8	61,6

^aA szingulett állapothoz tartozó geometrián számolt tripllett állapot

^bA tripllett állapotnál is optimalizáltam a geometriát

4.2. A szililén-komplexek dimerizációja

A reakciók számítása előtt kitértem a dimerizáció lehetőségére is, amely a kísérleti megvalósítás legfőbb akadálya lehet. **20-25** vegyületek a tárolás során, ha termodinamikailag kedvező és a kinetikai gát sem túl magas, dimereket képezhetnek, amelyben a két molekula Si-X (X= O, S, NH, PH, PMe, PPh) része között alakul ki kötés, létrehozva ezzel egy négytagú gyűrűt (21. séma).

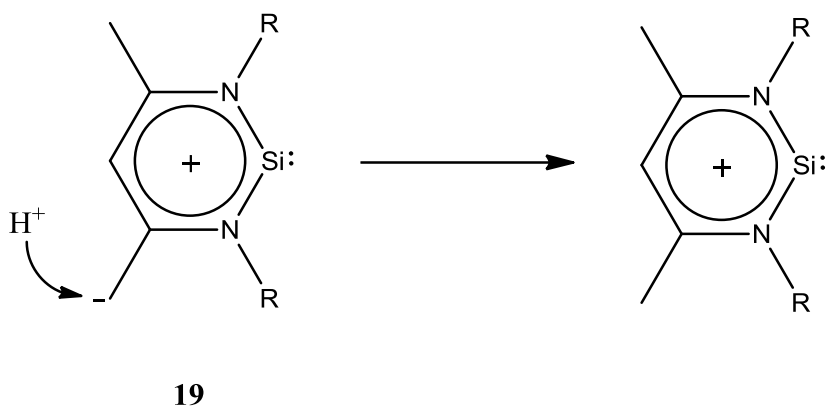


21. séma

Az általam vizsgált 6 szililén-komplex dimerizációs folyamatának átmeneti állapotához és végállapotához tartozó szabadentalpia értékeket a 2. táblázatban foglaltam össze. Jól látható, hogy **20** és **22** esetében nagyon kedvező a dimer képződés, a -37,4 és -50,7 kcal/mol reakciószabadentalpia értékek hatalmas stabilizálódást mutatnak miközben a gátak alacsonyok, csupán 20 kcal/mol körüliek. **21** és **23** esetében már csak kismértékű az energianyereség (**21**-nél -3,2 és **22**-nél -5,8 kcal/mol) azonban a kinetikai gátak nagysága (25,5 és 27,4 kcal/mol) miatt megkérdőjelezhető a dimerizációk végbemenetele. A maradék két vegyületnél (**24** és **25**) a foszforatomhoz kapcsolódó metil és fenil csoportok a méretük miatt sztérikusan gátolják a reakció lejátszódását, amely a magas kinetikai gátakban, 40,4 és 43,3 kcal/mol értékekben mutatkozik meg. Az eredmények alapján a molekulák monomerként való tárolása többségben kérdéses illetve nem valószínű. Ennek legfőbb oka, hogy a dimerizáció során a szilíciumatom telítődik, tetraavalens szerkezetűvé válik, amely nagymértékű stabilizációval jár együtt. Ahogy **24** és **25** esetében tapasztalható, ezt az energianyereséget nagy térkitöltésű ligandumokkal lehet visszaszorítani.

A semleges molekulák dimerizációja mellett az egyszeresen pozitív kationoknak is megvizsgáltam a dimer képződés lehetőségét. Ez az ionizáció nem csupán elméleti vizsgálatokban lehetséges, 2006-ban kísérletileg is sikeresen előállítottak szililén kationokat.⁹¹ Ennek modellezését úgy valósítottam meg, hogy egy protont kapcsoltam a központi (SiC₃N₂) gyűrűhöz kapcsolódó CH₂ ligandumhoz. Ennek hatására felszakad a

ligandum és a gyűrű közötti C-C π -kötés és a két elektronból egy újabb kötés alakul a ligandumban lévő szénatom és a hidrogén-ion között (tehát a CH₂ ligandumból egy metil csoport képződik). Emellett a gyűrűben lévő további 6 π -elektron egy delokalizált elektronrendszert alakít ki, amelyet a megrövidült N-C kötéshossz is alátámaszt. Ezek alapján fontos különbség mutatkozik **18** szililén és egyszeresen pozitív kationja között. Mivel a semleges molekulában, habár fellép határszerkezetként a π -elektronok delokalizációja (**19**), mégsem ez a jellemző szerkezet, míg a kation elektronszerkezete ezzel a határszerkezettel egyértelműen magyarázható, mert a hidrogén ion ahhoz a ligandumhoz kapcsolódik, amely a negatív részét képezi **19** szerkezetnek miközben a pozitív rész a gyűrűs delokalizációból ered, amely az ionizáció során megmarad.



22. séma

Az egyszeresen pozitív szililén-komplexek dimerizációjának esetében mind a kinetikai gáthoz mind a végállapothoz tartozó szabadentalpia értékek magasabbaknak várhatóak az azonos töltésű ionok közötti Coloumb taszítás miatt. Ezt a számított értékek jól alátámasztják. Például **22** esetében, habár a dimerizáció még mindig hatalmas, -48,5 kcal/mol méretű stabilizálódással jár, a kinetikai gát már megfelelően magas (36,5 kcal/mol) ahhoz, hogy a reakció gátolt legyen. Az ionizáció hasonlóan hatott **20**-ra is, azonban a gát még mindig elegendően alacsony (26,7 kcal/mol), hogy a stabilizáció érdekében (-30,7 kcal/mol) a dimer képződés lejátszódhasson. Érdekes kivételt tesz **25**, amelynek a kinetikai gátja 43,2-ről 37,5 kcal/molra míg a termodinamikai gátja 15,9-ről 1,1 kcal/molra csökkent a semleges molekulához képest. Ennek magyarázata, hogy **25**-ben máshol helyezkedik el a pozitív töltés a **20-24** vegyületekhez képest.

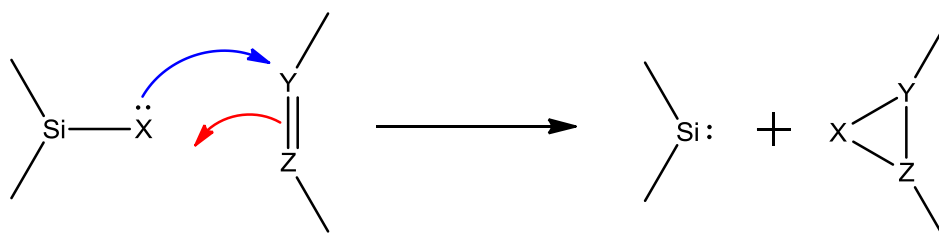
Azon vegyületeknél, amelyek könnyen dimereket képeznek kedvező a protonált állapotként való tárolás, mert bizonyos mértékű stabilizációval jár. Ennek köszönhetően monomerként eltarthatók, és felhasználásuk előtt visszaalakíthatók semleges formájukra.

2. táblázat. A dimerizációs reakciók átmeneti és végállapotainak szabadentalpia értékei B97-D/cc-pVTZ//B97-D/6-31G* szinten számolva kcal/molban.

		20	21	22	23	24	25
Semleges molekula	ΔG^*	18,2	25,5	22,2	27,4	40,4	43,2
	ΔG	-37,4	-3,2	-50,7	-5,8	-1,1	15,9
Egyszeresen pozitív kation	ΔG^*	26,7	36,2	36,5	43,7	57,0	37,5
	ΔG	-30,7	2,6	-48,7	5,3	6,0	1,1

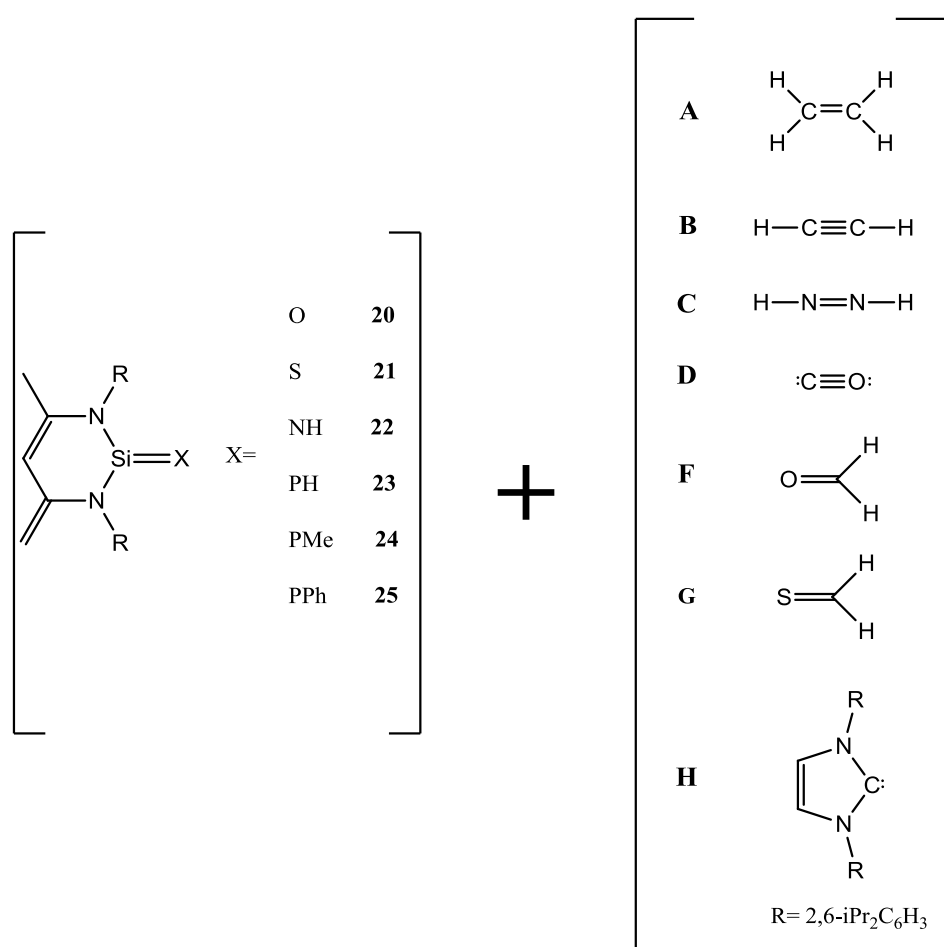
4.3. A transzfer reakciók megvalósíthatóságának vizsgálata

A szililének transzfer reakciói során a divalens szilíciumatomhoz kapcsolódó molekula vagy kisebb egység egy másik, nagyobb reaktivitású vegyülettel lép kölcsönhatásba, amelynek során leválik a szilíciumatomról és újabb kötések kialakításával kapcsolódik hozzá a másik vegyülethez (23. séma). Az irodalmi összefoglalóban (2. fejezet) erre példaként **23** és **5** R=2,6-iPr₂C₆H₃ származékának reakcióját hoztam fel. Ennek során a foszfinidén (:PH) csoport transzferál az **5** karbén divalens szénatomjához. A transzfer reakció sikerességével megmutatták, hogy **23** vegyület (foszfinidén) szintenként alkalmazható. Ezt a tulajdonságot vizsgáltam a hat (**20-25**) szililén-komplex esetében, amelyhez a transzfer reakció lejátszhatósága szükséges.



23. séma. Szililének transzfer reakciója.

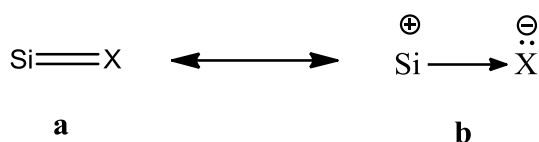
Munkám során **20-25** vegyületek transzfer folyamatait vizsgáltam hét molekulával szemben (24. séma). A reaktánsok kiválasztásánál fontos szempont volt a telítetlenség, tehát, hogy a molekulában legyen olyan π -kötés, amelynek felbomlásával kötést tudjon létesíteni a szililénhez kapcsolódó csoporttal. Így került a választás **A-G** molekulákra, míg hetediknek, a kísérleti eredmények vizsgálata érdekében, az **5** karbén $R=2,6\text{-iPrC}_6\text{H}_3$ származékát választottam (**H**). Innentől kezdve a különböző reakciókra való utalásra a molekula számának és a reaktáns betűjelének kombinációját fogom használni. Például a **22D** jelöli a **22** és **D** reakcióját.



24. séma

4.3.1. A kettős kötés vizsgálata

A szililén-komplexek szintenként való alkalmazásához a transzfer reakciók sikeres lejátszódása szükséges, amely annál könnyebben valósul meg minél gyengébb a kötés a szilíciumatom és a hozzá kapcsolódó csoport között. A **23** vegyület esetében, az elméleti összefoglalóban leírtak alapján, két határszerkezet is értelmezhető, melyek közül inkább a **23b** dominál és nem a kettős kötéses szerkezet. Ennek alapján megvizsgáltam a többi szililén-komplex esetében is a Si-X (X=O, S, NH, PH, PMe, PPh) kötések jellegét, így megállapítható, hogy a hat vegyület melyik határszerkezethez áll közelebb (25. séma). Ehhez többféle vizsgálati módszert is alkalmaztam.



25. séma

Az egyik az ún. NBO (Natural bond orbital) analízis volt, amelynek segítségével érdekes következtetéseket tudtam levonni a kötésekkel illetően. Az Si-X kötések polarizációját és a résztvevő molekulapályák karaktereit a 4. táblázatban, az Y (Y=O, S, N, P) atomok nemkötő elektronpárjainak karaktereit a 3. táblázatban gyűjtöttem össze. Az eredmények alapján **20**-ban a szilícium és oxigén közötti kötések több mint 90%-ban az oxigénhez tartoznak így tényleges σ - és π -kötés nem alakul ki hanem szinte teljes mértékben a **b** szerkezet jellemzi. Ezt támasztja alá az is, hogy az NBO analízis alapján az oxigénnek formálisan négy nemkötő elektronpárja van. Ez hasonló **21** esetében is habár a polarizáció mértéke kisebb, az egyik kötés már kevesebb, mint 90%-ban tartozik a kénhez, csupán 62%-ban. Ebben a kötésben a szilíciumatom pályája erősen (62%-ban) s karakterű míg a kéné sp^3 hibridállapotú. Mivel a másik kötés szinte teljes mértékben a kénhez tartozik, így annak három nemkötő elektronpárja van. **20** és **21** vizsgálata alapján megfigyelhető az NBO analízisnek egy fontos hibája, hogy az erősen polarizált kötések egy nemkötő elektronpárra és egy üres pályára szeparálja, tehát már nem tekinti tényleges kötésnek a két atom közti kölcsönhatást. Azonban ez a hiba is a **b** határszerkezet dominanciáját igazolja. A **24** és **25** vegyületek Si-P kötéseit tekintve szerkezetük szinte azonos **23**-mal. Mindhárom esetben a σ -kötés körülbelül 50-50%-ban tartozik a szilícium

és a foszforatomhoz, amelyben az Si-pálya s illetve **25** esetében s és sp közötti karakterű, míg a P molekulapályáját sp^3 és p közötti karakter jellemzi. Azonban a π -kötés, mely mindkét atom p pályájából tevődik össze, erősen polarizált a foszforatom irányába. A hasonlóságok alapján tehát az eltérő szubsztituensek csupán kis mértékben befolyásolják a kettős kötés jelenlétének kérdését. **22** vegyületben a σ -kötés 75, míg a π -kötés 78 százalékban tartozik a nitrogénatomhoz, tehát ebben az esetben is a **b** szerkezet dominál. A két kötést alkotó molekulapályák hasonló karakterűek, mint **23-25** vegyületekben habár a σ -kötésben a nitrogén molekulapályájában nagyobb szerepet kap az s karakter (14-16% helyett 28%-ot). Emellett fontos különbség **22** és **23-25** között, hogy, habár mind a négy vegyület esetében egy nemkötő elektronpárja van a nitrogén-illetve foszforatomnak, **22**-nél 45%-ban s és 55%-ban p karakterű míg **23-25** molekulákban erősen, körülbelül 70%-ban s karakterű az elektronpár pályája.

3. táblázat. A 20-25 vegyületek Y (Y=O, S, N, P) atomjainak nemkötő elektronpárjaihoz tartozó s-, p-és d-karakterek százalékos értéke.

X (X=O, S, N, P) atomon lévő nemkötő elektronpárok				
		s-karakter	p-karakter	d-karakter
20 O	1.	68,59%	31,41%	0,00%
	2.	0,01%	99,84%	0,16%
	3.	0,00%	99,81%	0,19%
	4.	31,41%	68,44%	0,16%
21 S	1.	78,03%	21,97%	0,01%
	2.	0,00%	99,85%	0,15%
	3.	0,00%	99,79%	0,21%
22 N	1.	45,07%	54,83%	0,11%
23 P	1.	70,50%	29,46%	0,04%
24 P	1.	69,62%	30,35%	0,03%
25 P	1.	68,22%	31,74%	0,04%

4. táblázat. A 20-25 vegyületek Si-X kötésének polarizációja és s-, p-és d-karaktereknek százalékos értéke.

	Kötés	Atom	Polarizáció	s-karakter	p-karakter	d-karakter
20 Si-O	σ	Si	-	-	-	-
		O	-	-	-	-
	π	Si	-	-	-	-
		O	-	-	-	-
21 Si-S	σ	Si	37,64%	62,13%	37,38%	0,48%
		S	62,36%	21,97%	77,70%	0,33%
	π	Si	-	-	-	-
		S	-	-	-	-
22 Si-N	σ	Si	25,26%	65,93%	33,42%	0,66%
		N	74,74%	28,45%	71,46%	0,09%
	π	Si	21,57%	0,00%	98,11%	1,89%
		N	78,43%	0,00%	99,86%	0,14%
23 Si-P	σ	Si	47,42%	65,20%	34,54%	0,26%
		P	52,58%	16,43%	83,13%	0,44%
	π	Si	27,50%	0,00%	98,85%	1,14%
		P	72,50%	0,00%	99,73%	0,26%
24 Si-P	σ	Si	48,48%	65,54%	34,22%	0,24%
		P	51,52%	15,89%	83,67%	0,44%
	π	Si	29,15%	0,00%	98,94%	1,06%
		P	70,85%	0,00%	99,75%	0,25%
25 Si-P	σ	Si	46,04%	57,53%	42,11%	0,36%
		P	53,96%	14,62%	84,96%	0,42%
	π	Si	30,97%	7,97%	91,09%	0,94%
		P	69,03%	0,67%	99,07%	0,26%

Általánosan elmondható, hogy az NBO analízis alapján a hat vegyületben a **b** határszerkezet dominál, amely a transzfer folyamatok számára a kedvezőbb szerkezet, mert így a reakció során sokkal könnyebben le tud válni az X csoport a szilicénről. Ezzel szemben **a**-nál a teljes kétszeres kötés kell felszakadjon a folyamat végbemenetele érdekében.

4.3.2. A kötési indexek vizsgálata

Más módszerekkel is megvizsgáltam a kérdéses kötéseket, amik az előzőekhez képest kissé eltérő képet adnak. Ennek során két féle vizsgálatot is végeztem.

Az egyikben az Si-X kötés tengelye mentén 180 fokosan megforgattam az X-ben lévő hidrogén, metil és fenil csoportokat (emiatt **20**-nál és **21**-nél nem tudtam ezt a módszert alkalmazni). A kettős kötésnek ez a fajta vizsgálata szintén alkalmazott módszer.⁷⁹ Ha kettős kötés alakult ki a két atom között, akkor a forgatás kinetikai gátja magas, mert fel kell szakadjon a π -kötés a rotáció lejátszódásához. A kettős kötéshez tartozó gát meghatározásához referenciaszámításokat végeztem a $H_2Si=Y$ ($Y=NH, PH, PMe, PPh$) molekulákkal, melyekben az Y egységek kétszeres kötéssel kapcsolódnak a szilícium atomhoz, és a $[H_3Si-Y]^-$ ionokkal, ahol csak egy kötés alakul ki a két atom között (egyszeres kötésnél nem kell felszakítani π -kötést, így elhanyagolható mértékű a kinetikai gát). Ezután kiszámoltam **22-25** vegyületek Si-X kötésének forgási gátját, amikből meg lehet vizsgálni, hogy milyen mértékben jellemzi a molekulát **a** illetve **b** szerkezet, annak megfelelően, hogy a gát mennyire áll közel a referenciaszámításokban kapott értékekhez. A rotációs gátak segítségével egy rotációs kötési indexet (RKI) számoltam a hat vegyületre az alábbi egyenlettel

$$RKI = \frac{\Delta G - \Delta G_{Si-Y}}{\Delta G_{Si=Y} - \Delta G_{Si-Y}} + 1$$

ahol ΔG a **20-25** vegyületek, a $\Delta G_{Si=Y}$ és ΔG_{Si-Y} a kettős kötéses és egyszeres kötéses referenciamolekulákhoz tartozó forgási kinetikai gát.

A másik vizsgálat során az Si-X kötéstávolságot tanulmányoztam, azaz, hogy a kötés hossza inkább a kétszeres vagy az egyszeres kötés nagyságához áll közelebb, ezért ennél a módszernél is felhasználtam a referenciamolekulákat (ezt a vizsgálatot már **20** és **21** molekuláknál is tudtam alkalmazni, így ezekre is végeztem referenciaszámításokat az analóg $H_2Si=Y$ és $[H_3Si-Y]^-$ molekulákkal és ionokkal). A fenti kötési indexhez hasonlóan ebben az esetben is számoltam a hat vegyület kettős kötés jellegének meghatározására egy számértéket, a kötéstávolsági indexet (KI)

$$KI = \frac{R_{Si-Y} - R}{R_{Si-Y} - R_{Si=Y}} + 1$$

amelyben az R a **20-25** vegyületek, az $R_{Si=Y}$ és az R_{Si-Y} a kettős kötéses és az egyszeres kötéses referenciamolekulák Si-Y kötéshossza.

Az így kapott kötési és kötéstávolsági indexeket, illetve emellett a Mayer-indexeket az 5. táblázatban gyűjtöttem össze. Ha a kiszámolt (rotációs kötési és kötéstávolsági) indexek minél jobban megközelítik az egyet vagy a kettőt, annál inkább egyszeres illetve kétszeres a kötés a két atom között.

Az eredményekben egy tendencia figyelhető meg, amely szerint **20**-tól **25** irányában az az indexek értékei folytonosan csökkennek (kisebb kivételt tesz **22** 2,16-os kötéstávolsági indexe). Így a transzfer reakció **25**-nél várható a legkedvezőbbnek, mivel ebben a vegyületben a legkisebb a kétszeres kötés mértéke. Emellett **22** és **23** vegyület között egy nagyobb szakadás van az értékek alapján (a Mayer-index 1,82-ről 1,58-ra, a rotációs kötési-index 1,82-ről 1,36-ra csökken és a kötéstávolsági index is ekkor lép 2 alá), amely alapján két csoportra osztható a hat molekula, **20-22**-re illetve **23-25**-ra.

A kötési indexek alapján levonható következtetések eltérőek az NBO analíziséhez képest. Az első módszer eredményei a **b** határszerkezet dominanciáját mutatták, amely **20**-nál a legnagyobb mértékű és **25** irányába a kötések polarizációja egyre kisebb, azonban mind a hat vegyületben jelentős. Ezzel ellentétben az indexek szerint a kettős kötés jelenléte **20** irányába növekszik. A pontosabb módszer megállapításának kérdését a reakciók mechanizmusának vizsgálata fogja lezárni.

5. táblázat. A 20-25 vegyületek Si-X kötésekhez tartozó Mayer-, rotációs kötési és kötéstávolsági indexei.

		Mayer-index	Rotációs Kötési Index	Kötéstávolsági Index
20	Si-O	1,89	-	2,06
21	Si-S	1,84	-	2,02
22	Si-N	1,82	1,82	2,16
23	Si-P	1,58	1,36	1,97
24	Si-P	1,56	1,37	1,94
25	Si-P	1,52	1,22	1,89

4.3.3. A transzfer reakciók vizsgálata

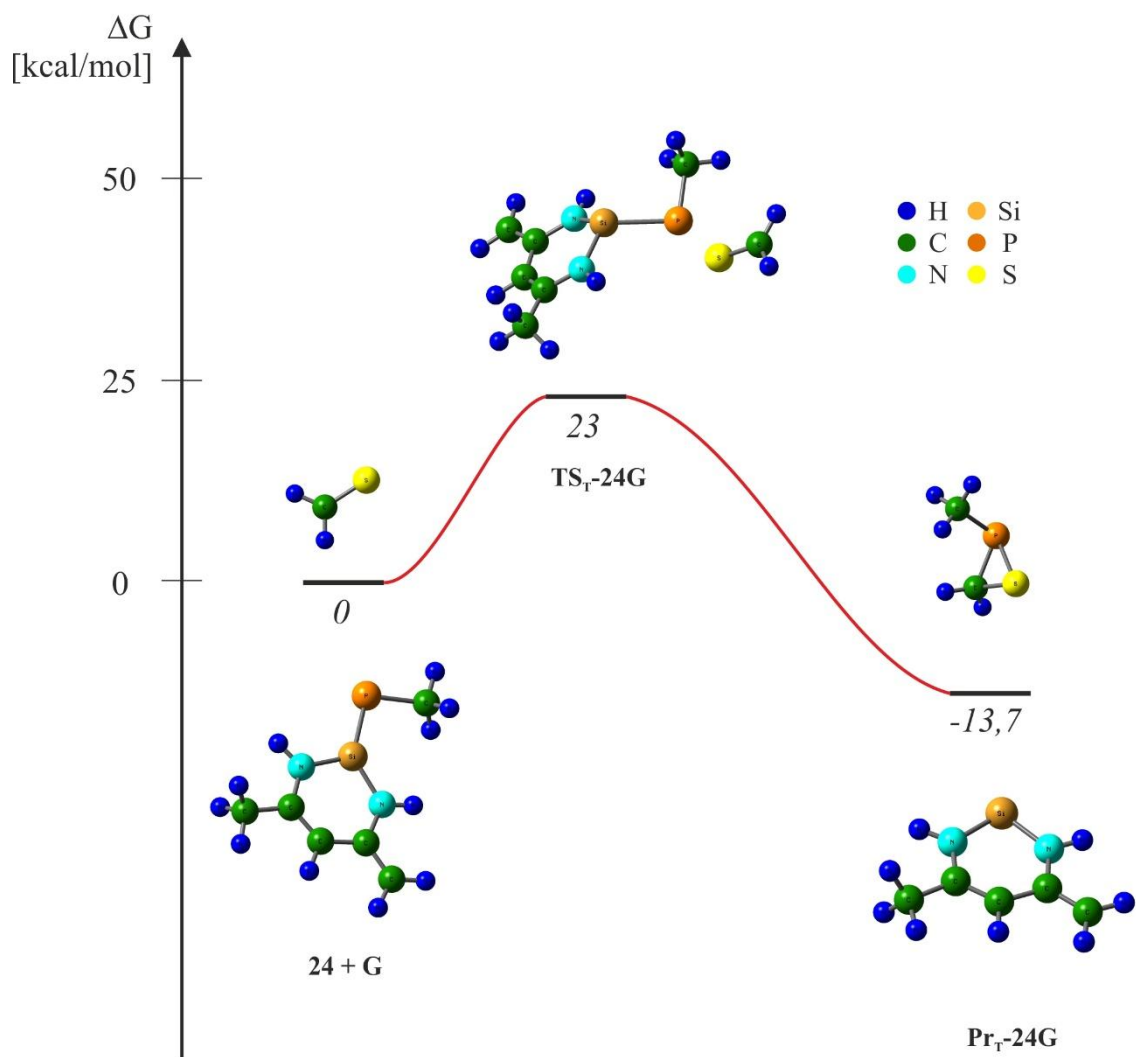
A kötések természetének vizsgálata után tértem rá a transzfer reakciók számítására. Általánosan elmondható, hogy minden reakció esetében igen hasonló átmeneti állapotokat találtam, ezért csak a **24G** reakcióján keresztül mutatom be a folyamatok mechanizmusát (1. ábra).

A **TS_T-24G*** átmeneti állapotban a foszfor és kén illetve a szilícium és foszfor közötti távolság egyaránt 2,32 Å, ami arra utal, hogy az új kötések (P-S és P-C) még nem teljesen alakultak ki miközben a régi (Si-P) kötés már kezd felbomlani (**24**-ben az Si-P kötéshossz 2,1 Å, a **Pr-24G** végállapotban lévő P-S kötés 2,15 Å hosszúságú). Habár a többi transzfer reakciót is hasonló átmeneti állapot jellemzi, néhány esetben a szilícium kimozdul a gyűrű síkjából és egy piramidális szerkezet alakul ki az α -helyzetű nitrogének és a szilíciumhoz kapcsolódó atom körül. Ilyen például a **22A** illetve a **23C** reakciók átmeneti állapotának geometriája.

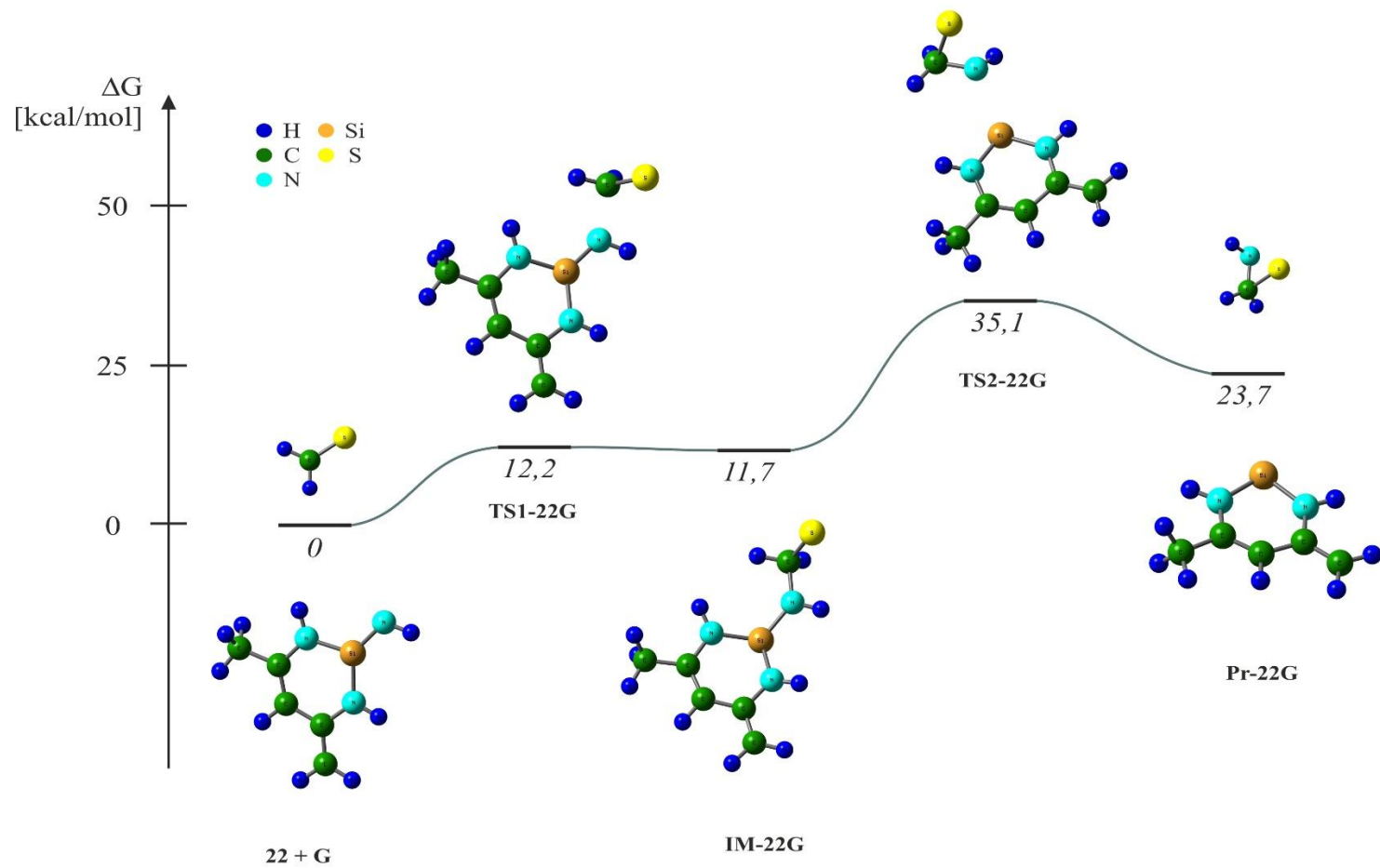
A legtöbb esetben a transzfer reakció egy lépésben játszódik le és ennek megfelelően csak egy kinetikai gát akadályozhatja a folyamat végbemenetelét. Ezzel ellentétben **22G** reakció esetében két lépéses mechanizmust találtam, tehát egy intermedieren keresztül játszódik le a reakció (2. ábra).

Az első átmeneti állapotban (**TS1-22G**) a nitrogén és a szén közötti új kötés kezd kialakulni miközben az Si-N kötés felbomlása még nem indult meg. Így jutunk el az intermedierhez (**IM-22G**), amelyben az N-C kötéshossz a végállapotban lévővel azonos nagyságú és a szilíciumhoz kapcsolódó hat atomos csoport már szinte teljesen felvette termékbeli alakját. Ezután következik a **TS2-22G** második átmeneti állapot, amelyben megkezdődik a szilícium és nitrogén közötti kötés felszakadása. Végül megkapjuk, az összes többi reakcióhoz hasonlóan, **18** szililént illetve a tioformaldehid és az nitrén (:NH) csoport egyesülésével létrejött terméket.

* Az alsó indexben lévő T vagy A a transzfer illetve az addíciós reakciót jelöli



1. ábra. Az egy lépéses transzfer reakciók mechanizmusa a 24G példáján. A mechanizmus jobb áttekinthetősége érdekében a 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ nagykitöltésű csoportokat nem tüntettem fel hanem hidrogénnel helyettesítettem.



2. ábra. A kétlépéses transzfer reakció mechanizmusa a 22G példáján. A mechanizmus jobb áttekinthetősége érdekében a 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ nagykitöltésű csoportokat nem tüntettem fel hanem hidrogénnel helyettesítettem.

Az összes transzfer reakció (42-féle) esetén a 6. táblázat tartalmazza a végállapot és az átmeneti állapot szabadentalpia értékeit kcal/molban. Négy esetben (**20B**, **20F**, **21F** és **22F**) nem sikerült megtalálnom az átmeneti állapotot, azonban a reakciószabadentalpiák nagyságából megállapítható, hogy a folyamatok teljes mértékben gátoltak, mivel az aktiválási szabadentalpia nagyobb kell legyen a végállapothoz tartozó szabadentalpia értékénél. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a legtöbb reakció esetében, mind kinetikai mind termodinamikai okokból, nem játszódhat le a vizsgált folyamat. Azonban **G** és **H** reaktánsok **23-25** vegyületekkel való reakciója kedvező, a kinetikai gátak 20 kcal/molnál alacsonyabbak és a reakciószabadentalpiák is stabilizálódást mutatnak (-4,9 és -13,7 kcal/mol közöttiek). **H** esetében ez könnyen magyarázható a reaktív divalens szénatom tetraavalens szerkezetűvé alakulásával, amely nagy stabilizációval jár. Emellett megfigyelhető, hogy **23-25** vegyületeknek a többi reakciópartnerrel szembeni gátja 30-35 kcal/mol, amelynél még van esély a reakció lejátszódására. Ezzel szemben **20-22** reakcióik végbemenetele nem valószínű, melyet a kinetikai gátak nagysága (40 kcal/molnál magasabbak) bizonyít. Ezen megfigyelések jól alátámasztják a kötési indexek vizsgálata során levont következtetéseket. A három index alapján a hat szililén-komplex két csoportba osztható, amelyből a **23-25** vegyületek indexei kisebbek, vagyis közelebb állnak a **b** határszerkezethez, amely a transzfer reakció számára kedvező. Ennek köszönhető az alacsony kinetikai és termodinamikai gátak. A másik csoportot képző **20-22** molekulák kötése, ahogy a kötési indexek is mutatják, kevésbé polarizáltak, így a transzfer folyamatok nehezebben játszódhatnak le, melyet a számított szabadentalpiák alátámasztanak.

A transzfer reakciók eredményeiben is észrevehető egy tendencia, miszerint a kis reaktánsok többségénél (**A-D**) **20-tól 25** irányában az aktiválási gátak és jó közelítéssel a végállapotok szabadentalpia értékei egy csökkenő sorozatot alkotnak. Ez is egyértelműen magyarázható a kötési indexek alapján, mivel **20-tól 25** irányába mindhárom index egy csökkenő sorozatot alkot, mellyel együtt a kettős kötés mértéke is egyre kisebb, így a vegyületekről a reaktáns könnyebben választja le az X csoportot. Tehát ezek alapján megállapítható, hogy **20-25** vegyületek transzfer reakciókban tapasztalható reaktivására a kötési indexek alapján jobban lehet következtetni, mint az NBO analízis alapján.

A **20-25** szililén-komplexek szintenként való alkalmazásához a transzfer reakciók lejátszhatósága szükséges. Az eredmények alapján **23-25** vegyületek ígéretesek erre a

feladatra, mivel a folyamatok során nem lép fel magas kinetikai gát. Azonban a pontosabb megállapításokhoz további sikeres kísérleti eredmények szükségesek, amelyek alátámasztják az elméleti vizsgálatokból levont következtetéseket.

6. táblázat. A transzfer reakciók átmeneti és végállapotainak szabadentalpia értékei B97-D/cc-pVTZ//B97-D/6-31G* szinten számítva kcal/molban.

		C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂ H ₂	CO	CH ₂ O	CH ₂ S	NHC*
		A	B	C	D	F	G	H
20	ΔG^*	76,6	>76,3 ^b	116,9	47,6	>98,9 ^b	67,7	58,8
	ΔG	47,6	76,3	96,4	1,7	98,9	54,7	-11,6
21	ΔG^*	56,3	60,0	72,5	43,2	>64,5 ^b	33,1	25,2
	ΔG	35,0	48,0	59,8	14,2	64,5	32,0	-5,2
22	ΔG^*	46,4	54,9	71,5	31,9	>57,0 ^b	35,1 ^a	51,5
	ΔG	24,4	43,8	53,7	-5,5	57,0	23,7	-17,4
23	ΔG^*	36,0	35,5	35,8	29,7	33,6	14,0	11,8
	ΔG	9,8	9,5	13,1	12,6	17,9	-4,9	-13,2
24	ΔG^*	33,2	28,8	31,0	24,9	27,4	23,0	17,3
	ΔG	3,5	1,6	2,5	9,3	8,0	-13,7	-10,4
25	ΔG^*	31,0	31,6	30,9	24,4	27,5	11,2	19,5
	ΔG	4,8	1,6	3,3	10,5	8,9	-12,2	-8,3

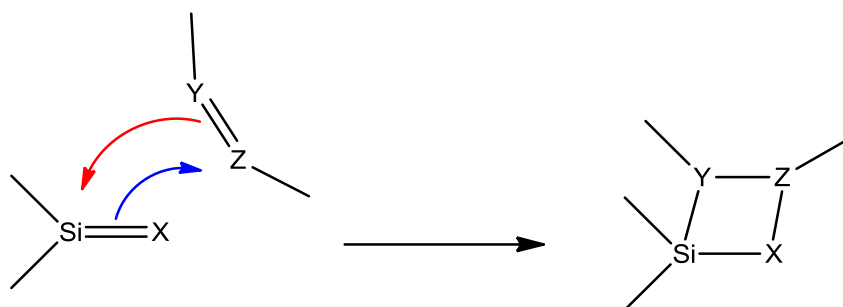
^a A reakció két lépésben játszódik le

^b A reakció átmeneti állapotát nem sikerült megtalálni

* 2,6-diizopropil-fenil szubsztituált imidazol-2-ilidén

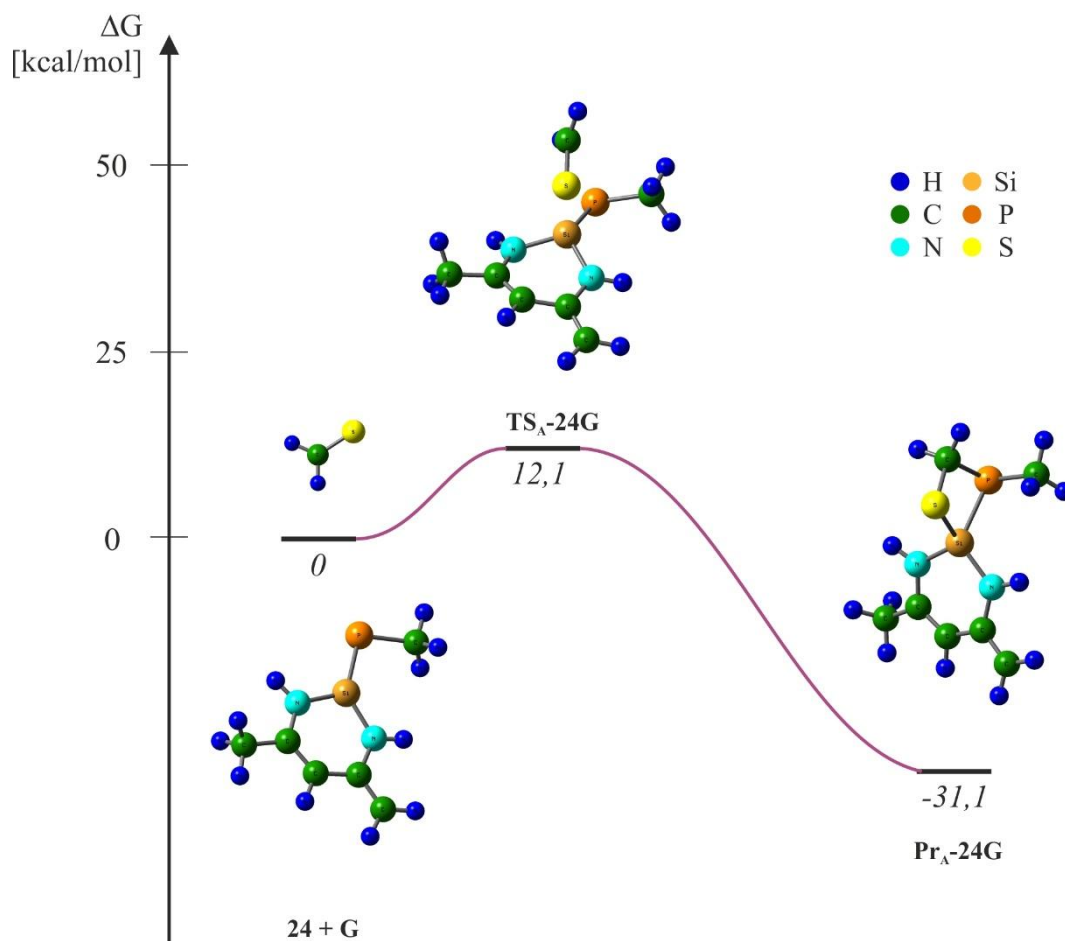
4.4. Az addíciós reakciók vizsgálata

Habár a szililén-komplexek szintenként való alkalmazásának legfontosabb vizsgálati szempontja a transzfer reakciók lejátszhatósága, előfordulhat más reakció jelenléte is. Ebből kiindulva egy másik mechanizmust (melléreakciót) is megvizsgáltam, amely során **A-G** molekulák nem leválasztják a szilícium atomhoz kapcsolódó csoportokat, hanem helyette cikloaddíciós reakcióval összekapcsolódnak a vegyületek Si-X részével, létrehozva egy négy tagú gyűrűt (26. séma).



26. séma. 20-25 vegyületek cikloaddíciós reakciója.

Ezek a folyamatok nagy térkitöltésű csoportok (mint reaktánsok) esetén nem mehetnek végbe, mert a szililén centrumhoz nem férnek hozzá, mivel a szililént is védik nagy térkitöltésű csoportok. Ezt bizonyítja, hogy **H** karbén esetén ilyen reakciót nem tapasztaltam, ezért nem is tárgyalom őket külön, pedig kis szubsztituensek esetén az addíciós reakció ismert szililének és karbének között. Emiatt egyszerű molekulákkal vizsgáltam ezt a reakciótípust, nagy térkitöltésű csoportok nélkül. A **H** karbén helyett a szén-dioxid (**E**) molekulát választottam hetedik reaktánsnak. Mivel, az előzőekhez hasonlóan, ebben az esetben is a reakciók folyamán hasonló átmeneti állapotokat találtam (és mindegyik egy lépéses folyamat), ezért csak egy példán mutatom be a cikloaddíció lépéseit. Az összehasonlítás érdekében itt is a **24G** reakciót választottam (3. ábra). A **TS_A-24G** állapotban a szilícium és kén illetve a szén és foszfor közötti távolságok még sokkal nagyobbak, mint a végállapotban, tehát az új kötések csak az átmeneti állapot után jönnek létre. Emellett a Si-P kötés tengelye még csak kis mértékben mozdult ki a gyűrű síkjából, amely ahhoz szükséges, hogy a kialakuló négy atomos gyűrűben minimális feszültség keletkezzen.



3. ábra. Az addíciós reakciók mechanizmusa a 24G példáján. A mechanizmus jobb áttekinthetősége érdekében a 2,6- $iPr_2C_6H_3$ nagy térkitöltésű csoportokat nem tüntettem fel hanem hidrogénnel helyettesítettem.

A számítások során kapott eredményeket, azaz a végállapotok és átmeneti állapotok szabadentalpia értékeit a 7. táblázatban összegeztem kcal/mol mértékegységben. Jól látható, hogy az addíciós reakciók esetében szinte mindegyik folyamat képes lejátszódni. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy **20-25** vegyületekben lévő szilícium tetravalens szerkezetűvé alakulása nagy stabilizációval jár. Az egyetlen kivételt a szén-monoxid (**D**) esetében tapasztaltam, ahol a magas kinetikai (30-35 kcal/mol) és termodinamikai (a legtöbb reaktánsnál 30 kcal/mol körüli kivéve **22** esetében ahol 2 kcal/mol) gát egyaránt ellenzi a reakciók végbemenetelét. Ennek magyarázata a kialakuló négyes gyűrűvel van kapcsolatban. A szén-monoxidban a

szénnek és az oxigénnek is egy-egy nemkötő elektronpárja van. A cikloaddíció során a **D**-ben felszakad egy π -kötés és így létrejön az Si-X-C-O gyűrű, melyben a szénatom divalens szerkezetű és nemkötő elektronpárral rendelkezik. Tehát a reakcióban egy négytagú gyűrűs karbén keletkezik, amelynek nagymértékű reaktivitása okozza a magas kinetikai és termodinamikai gátat.

7. táblázat. Az addíciós reakciók átmeneti és végállapotainak szabadentalpia értékei B97-D/cc-pVTZ//B97-D/6-31G* szinten számítva kcal/molban.

		C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂ H ₂	CO	CO ₂	CH ₂ O	CH ₂ S
		A	B	C	D	E	F	G
20	ΔG^*	20,5	15,6	21,4	31,8	14,6	8,6	15,0
	ΔG	-6,0	-20,9	14,2	18,8	-7,8	-24,0	-23,2
21	ΔG^*	24,9	19,3	18,7	37,7	19,4	9,2	15,0
	ΔG	1,8	-13,6	8,3	36,1	5,9	-13,2	-14,0
22	ΔG^*	25,3	19,1	17,8	30,7	15,3	14,3	13,6
	ΔG	-19,9	-33,1	-4,4	2,4	-24,4	-34,2	-36,5
23	ΔG^*	26,9	21,3	10,1	36,1	18,6	10,9	12,0
	ΔG	-9,6	-26,9	-17,3	33,8	-3,9	-26,0	-28,2
24	ΔG^*	27,5	21,9	8,4	35,3	18,5	14,5	12,1
	ΔG	-12,4	-29,3	-21,6	31,1	-8,4	-28,6	-31,1
25	ΔG^*	25,4	19,1	6,2	35,1	18,9	9,7	6,2
	ΔG	-10,8	-29,8	-21,1	30,5	-4,9	-28,2	-29,9

A kétfajta reakciótípus (transzfer és addíció) vizsgálatára, egyetlen kivétellel, ugyanazokat a reaktánsokat alkalmaztam, így az eredmények alapján megállapítható, hogy melyik folyamat játszódhat le inkább a hat szililén-komplex esetében. Számításaimból egyértelműen következik, hogy szinte kizárólag az addíció a kedvezőbb. Azonban cikloaddíció során jobban meg kell közelítsék a reakciópartnerek a szililéneket, mint a transzfer folyamatoknál, ahogy a karbén példáján bemutattam, így nagy térkitöltésű csoportok alkalmazása esetén a cikloaddíciós reakció blokkolható, míg a relatíve kis aktiválási gáttal rendelkező transzfer-reakciók megvalósulhatnak.

5. Összefoglalás

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék több évtizedes hagyománnyal rendelkezik a szénsoport divalens vegyületeinek elméleti tárgyalásának és kvantumkémiai vizsgálatának területén. Munkám témakörének középpontjában a 2006-ban Driess és munkatársai által előállított szililén áll. Különlegessége, hogy az első olyan vegyület, amelyben a divalens szilíciumatom hattagú gyűrűbe van foglalva és emellett, ugyan a gyűrű hét π -elektront tartalmaz, mégsem alakul ki delokalizált elektronrendszer. Nemkötő elektronpárjának köszönhetően más reaktív csoportokhoz képes donálni. Dolgozatomban ilyen szililén-komplexek transzfer és addíciós reakcióit vizsgálom.

Az általam elért eredmények a következő pontokban foglalhatók össze:

1. Megvizsgáltam **20-25** vegyületek alapállapotához tartozó elektronszerkezetet szingulett-triplett energiagát számításával. A felhasadási értékek nagysága miatt nem lép fel tripllett állapot, így a reakciók számításakor szingulett állapotot feltételeztem.
2. Második lépésként a dimerizáció lehetőségét vizsgáltam. Általánosan elmondható, hogy a dimer képződés kedvező, mivel a szilíciumatom telítődik, tetravalens szerkezetűvé válik, de **24** és **25** esetében a kinetikai gát már magas a metil és fenil csoport szterikus gátlása miatt. Emellett egyszeresen pozitív kationokként is megvizsgáltam a dimerizációt, melynél már a legtöbb esetben gátoltta vált a folyamat.
3. A reakciók eredményeinek értelmezéséhez nélkülözhetetlen a szilíciumatom és a hozzá kapcsolódó X csoport közti kötés szerkezetének megértése. A vizsgálat során többféle alkalmazott módszert is felhasználtam. Az első ún. NBO analízis alapján mind a hat vegyületben a **b** határszerkezet dominál, amely a kedvezőbb szerkezet a transzfer reakcióknak. A kötések polarizáltsága **20**-tól **25** irányába csökken, de mindegyiknél jelentős. A másik módszer a kötési indexek vizsgálatán alapult, amely kissé eltérő képet adott. Az indexek alapján **20**-tól **25** irányába a kettős kötés jelleg csökken ellentétben az NBO eredményekkel. Emellett a három index értékeiben egy, a többihez

képest nagyobb mértékű csökkenés van **22** és **23** között, így két csoportra osztható a 6 vegyület, **20-22** és **23-25**. A **20-22** molekulákban inkább kettőhöz, míg **23-25** esetében inkább egyhez közelebbi a kötésrend.

4. Megvizsgáltam a hat szililén-komplex és hét reaktáns transzfer reakcióit, felderítve a hozzájuk tartozó átmeneti állapotokat. A folyamatok alapvetően egy lépésesek voltak, egyetlen kivételt **22G** képezte. Az eredmények egyértelműen magyarázhatóak a kötési indexek tendenciája alapján. **20-22** vegyületek esetében gátoltak a transzfer folyamatok, míg **23-25** esetében a relatíve kis gátak miatt megvalósíthatók. Emellett **A-D** reaktánsoknál az aktiválási gátak **20**-tól **25** irányába egy csökkenő sorozatot alkotnak hasonlóan a kötési indexekhez. Ezek alapján megállapítható, hogy **20-25** vegyületek transzfer reakciókban tapasztalható reaktivitására a kötési indexek alapján jobban lehet következtetni, mint az NBO analízis alapján. A kedvező transzfer reakciók következtében **23-25** szililén-komplexek szintenként alkalmazhatóak.
5. Az addíció, mint mellékreakció szinte kivétel nélkül kedvezőbb mechanizmusnak bizonyult. Ebben az esetben is a kialakuló tetravalens szerkezettel magyarázható a stabilizáció. Azonban nagyobb térkitöltésű csoportok, mint reaktánsok esetén gátolttá válhat az addíció, míg a relatíve kis aktiválási gáttal rendelkező transzfer folyamatok megvalósulhatnak.

6. Irodalomjegyzék

- ¹ J. B. Dumas, E. Péglot: *Ann. Chim. Phys.* 58, 5 (1835)
- ² C. D. Chang: *Natural Gas Conversion*, Elsevier, New York (1991)
- ³ R. Gleiter, R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5457 (1968)
- ⁴ H.-W. Wanzlick, E. Schikora: *Angew. Chem.* 80, 154 (1960)
- ⁵ D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2518 (1964)
- ⁶ B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 980 (1985)
- ⁷ A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand: *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6463 (1988)
- ⁸ M. Regitz: *Angew. Chem.* 103, 691 (1991)
- ⁹ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 361 (1991)
- ¹⁰ A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5530 (1992)
- ¹¹ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 11027 (1995)
- ¹² R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen: *Angew. Chem.* 108, 1211 (1996)
- ¹³ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich: *Liebigs Ann.* 365 (1997)
- ¹⁴ V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand: *Science* 312, 722 (2006)
- ¹⁵ T. J. Drahnak, J. Michl, R. West: *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5427 (1979)
- ¹⁶ R. West, M. J. Fink, J. Michl: *Science* 214, 1343 (1981)
- ¹⁷ M. J. Michalchik, M. J. Fink, D. J. De Jong, C. W. Carlson, K. M. Welsh, R. West: *Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.* 9, 75 (1986)
- ¹⁸ P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Krispin: *Chem. Ber.* 122, 1629 (1989)
- ¹⁹ H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller: *Angew. Chem. Int. Ed.* 29, 295 (1990)
- ²⁰ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 2691 (1994)
- ²¹ W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behn, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner: *Angew. Chem. Int. Ed.* 31, 1485 (1992)
- ²² R. West, M. Denk: *Pure Appl. Chem.* 68, 785 (1996)
- ²³ S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: *The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai*, pp93 (1999)
- ²⁴ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto: *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9722 (1999)
- ²⁵ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 263 (1999)
- ²⁶ M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen: *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4349 (2006)
- ²⁷ M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz: *J. Am. Chem. Soc.* 128, 9628 (2006)
- ²⁸ K. Nyíri, T. Veszprémi: *Organometallics*, 28, 5909 (2009)
- ²⁹ B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chendrasekhar, P. v. R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.* 108, 270 (1986)
- ³⁰ L. Nyulászi, A. Belghazi, S. Kis-Szétsi, T. Veszprémi, J. Heinicke: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 313, 73 (1994)
- ³¹ T. Veszprémi, L. Nyulászi, B. Hajgató, J. Heinicke: *THEOCHEM* 431, 1 (1994)
- ³² L. Nyulászi, P. Várnai, T. Veszprémi: *THEOCHEM* 358, 51 (1994)
- ³³ R. S. Grev, H. F. Schaefer III, P. P. Gaspar: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5638 (1991)
- ³⁴ D. A. Dixon, A. J. Arduengo III: *J. Phys. Chem.* 95, 4180 (1991)
- ³⁵ B. Pintér, T. Veszprémi: *Organometallics* 27, 5571 (2008)
- ³⁶ C. Heinemann, W. A. Herrmann, W. J. Thiel: *J. Organomet. Chem.* 475, 73 (1994)
- ³⁷ R. R. Sauers: *Tetrahedron Lett.* 37, 149 (1996)
- ³⁸ T. J. Müller: *J. Organomet. Chem.* 686, 251 (2003)
- ³⁹ Y. Apeloig, M. Karni, T. Müller: *Silylenes and Multiple Bonds to Silicon: Synergism between Theory and Experiment*. In N. Auner, J. Weis (eds.) *Organosilicon Chemistry II From Molecules to Materials*. VCH, Weinheim, (1996) pp852
- ⁴⁰ L. A. Leites, S. S. Bukalov, M. Denk, R. West, M. Haaf: *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 329, 550 (2000)

-
- ⁴¹ L. A. Leites, G. I. Magdanurov, S. S. Bukalov, S. P. Nolan, N. M. Scott, R. West: *Mendeleev Commun.* 17, 92 (2007)
- ⁴² R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1639 (1998)
- ⁴³ A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. Z. Klooster, T. F. Koetzle: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 6812 (1994)
- ⁴⁴ M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 347 (2001)
- ⁴⁵ L. Nyulászi, T. Veszprémi, A. Forró: *Phys Chem. Chem. Phys.* 2, 3127 (2000)
- ⁴⁶ G. Trinquier, J. P. Malrieu: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 8634 (1991)
- ⁴⁷ J. Maxka, Y. Apeloig: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 737 (1990)
- ⁴⁸ G. Trinquier, J. P. Malrieu: *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5303 (1987)
- ⁴⁹ Y. Apeloig, T. Müller: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5363 (1995)
- ⁵⁰ Y. Apeloig: *Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds*. In S. Patai, Z. Rappaport (eds.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Wiley, NY (1989) pp167-184
- ⁵¹ P. P. Gaspar, R. West: *Silylenes*. In Z. Rappaport, Y. Apeloig (eds.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 2, Wiley, NY (1998)
- ⁵² R. S. Grev, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, III. H. F. Schaefer, M. S. Gordon: *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7337 (1988)
- ⁵³ M. S. Gordon, J. A. Boatz: *J. Phys. Chem.* 94, 7331 (1990)
- ⁵⁴ N.J. Hill, R. West: *J. Organomet. Chem.* 689, 4165 (2004)
- ⁵⁵ M. Kira: *Pure Appl. Chem.* 72, 2333 (2000)
- ⁵⁶ G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand: *Science* 316, 439 (2007)
- ⁵⁷ a.) R. Becerra, H. Monty Frey, B. P. Mason, R. Walsh: *J. Organomet. Chem.* 521, 343 (1996)
b.) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12714 (1998)
c.) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West: *Acc. Chem. Res.* 33, 704 (2000)
d.) N. Tokitoh, R. Okazaki: *Coord. Chem. Reviews*, 210, 251 (2000)
e.) B. Gehrhus, F. Lappert: *J. Organomet. Chem.* 617-618, 209 (2001)
f.) R. Becerra, J. P. Cannady, R. Walsh: *J. Phys. Chem. A* 106, 4922 (2002)
g.) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: *Silicon Chem.* 2, 137 (2003)
h.) T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh: *Chem. Comm.* 2218 (2004)
i.) T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh: *Organometallics* 23, 4723 (2004)
j.) M. Delawar, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock: *Dalton Trans.* 2945 61 (2005)
k.) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, H. Jansen: *J. Organomet. Chem.* 691, 811 (2006)
l.) R. H. Walker, K. A. Miller, S. L. Scott, Z. T. Cygan, J. M. Bartolin, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl: *Organometallics* 28, 2750 (2009)
m.) M. Asay, C. Jones, M. Driess: *Chem. Rev.* 111, 354 (2011)
n.) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess: *Organometallics*, 30, 1748 (2011)
- ⁵⁸ R. Becerra, J. P. Cannady, R. Walsh: *J. Phys. Chem. A*, 107, 11049 (2003)
- ⁵⁹ S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4159 (2007)
- ⁶⁰ U. N. Alexander, K. D. King, W. D. Lawrance: *J. Phys. Chem. A* 106, 973 (2002)
- ⁶¹ W. J. Leigh, S. S. Kostina, A. Bhattacharya, A. G. Moiseev: *Organometallics*, 29, 662 (2010)
- ⁶² A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 4600 (2009)
- ⁶³ A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel: *Organometallics*, 28, 6574 (2009)
- ⁶⁴ S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3250 (2008)
- ⁶⁵ X. Cai, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg: *J. Organomet. Chem.* 651, 150 (2002)
- ⁶⁶ B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg: *Chem. Commun.* 1427 (2000)
- ⁶⁷ Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4511 (2007)
- ⁶⁸ S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: *Chem. Lett.* 11, 1102 (2001)
- ⁶⁹ Y. Xiong, S. Yao, M. Driess: *Organometallics*, 28, 1927 (2009)
- ⁷⁰ L. Sun, G. Jin, W. Feng, P. Lu, M. He, J. Xie: *J. Organomet. Chem.* 696, 841 (2011)
- ⁷¹ S. S. Rynin, V. I. Faustov, S. E. Boganov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov: *J. Organomet. Chem.* 695, 2345 (2010)
- ⁷² R. Azhakar, S. P. Sarish, G. Tavcar, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, D. Koley: *Inorg. Chem.* 50, 3028 (2011)
- ⁷³ A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann: *Chem. Commun.* 2372 (2001)

-
- ⁷⁴ C. Watanabe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 5386 (2008)
- ⁷⁵ P. Zark, A. Schafer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller: *J. Organomet. Chem.* 695, 403 (2010)
- ⁷⁶ B. Blom, A. Said, T. Szilvási, P. W. Menzenes, G. Tan, J. Baumgartner, M. Driess: *Inorg. Chem.* 54, 8840 (2015)
- ⁷⁷ B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tan, M. Driess: *Dalton Trans.* 44, 639 (2015)
- ⁷⁸ N. Metzler, M. Denk: *Chem. Commun.* 23, 2657 (1996)
- ⁷⁹ K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess: *J. Am. Chem. Soc.* 135, 11795 (2013)
- ⁸⁰ T. Veszprémi, M. Fehér: *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó (2002)
- ⁸¹ R. G. Parr, W. Yang: *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1989)
- ⁸² K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, M. Driess: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 14207 (2014)
- ⁸³ T. Szilvási, T. Veszprémi: *Organometallics* 31, 3208 (2012)
- ⁸⁴ T. Szilvási, T. Veszprémi: *Organometallics* 32, 4734 (2013)
- ⁸⁵ Z. Benedek, T. Szilvási: *Dalton Trans.* 43, 1184 (2014)
- ⁸⁶ K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess: *Chem-Eur. J.* 20, 1947 (2014)
- ⁸⁷ N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue: *Chem-Eur. J.* 20, 9312 (2014)
- ⁸⁸ S. U. Ahmad, T. Szilvási, S. Inoue: *Chem. Commun.* 50, 12619 (2014)
- ⁸⁹ Z. Benedek, T. Szilvási: *RSC Adv.* 5, 5077 (2015)
- ⁹⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- ⁹¹ M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen: *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 6731 (2006)