



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

STABIL KARBÉNEK ÉS REAKCIÓIK – ÚJ LEHETŐSÉGEK

Tézisfüzet

Szerző: **Hollóczki Oldamur**

Témavezető: **Dr. Nyulászi László**
Egyetemi Tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2010

1. Bevezetés

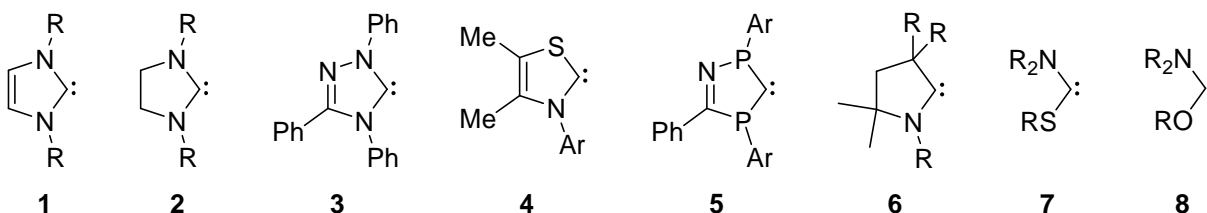
A karbének az utóbbi évtizedekben igen sokat kutatott vegyületcsaláddá váltak, mely különleges szerkezeti sajátágaiknak, valamint szabad vegyületeként, vagy fémkomplexek ligandumaiként mutatott változatos katalitikus reakcióiknak köszönhető. Ezek jelentőségét nem csak a kapcsolódó ipari eljárások nagy száma, de a karbénkomplexekhez kapcsolható két Nobel-díj (Fisher - 1973; Schrock, Chauvin, Grubbs - 2005) is mutatja.

A dolgozatom fő témájául szolgáló szabad karbének vizsgálatának két fő iránya lehet: egyrészt a karbéneket stabilizáló hatások alaposabb megismerése, amely új stabil karbének tervezését teszi lehetővé, s így újabb katalitikus eljárások válhatnak elérhetővé. Másrészt a már ismert karbének reakcióinak alapos feltérképezése, illetve azok mélyebb megértése, mely újabb reakciók tervezését, esetleg a különböző bomlási folyamatok megakadályozását segíti.

A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén (illetve a korábbi Szervetlen Kémia Tanszéken) a Nyulászi László Professzor Úr vezette csoport a fent említett mindkét kutatási területen nagy tapasztalattal rendelkezik, így a doktori képzés során végzett kutatásaim is e területekre irányultak.

2. Irodalmi háttér

A karbének két vegyértékű szénatomot tartalmazó vegyületek. Bár számos instabil származékuk alapállapota triplet, ¹ az előállíthatóságot leggyakrabban gátló dimerizáció megakadályozása céljából a szingulett állapot stabilizálása kulcsfontosságú. Ez π -elektronküldő vagy π -elektronzívó csoportok segítségével történhet, melyet az aromáság, és a nagyméretű csoportok árnyékoló hatása egészít ki. Ezen elvek alapján számos stabil karbént előállítottak (pl. **1-6**), ¹ melyek közül az imidazol-2-ilidén (**1**) stabilitása kiemelkedő.

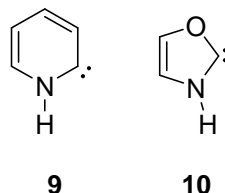


A már előállított karbének szerkezetének, és az őket stabilizáló hatások ismeretében két olyan vegyületet találtunk, mely eddig szabad formában nem ismert, ám vélhetően elegendő stabilitással rendelkezik ahhoz, hogy megfelelően helyettesítve izolálható legyen. A piridin-2-ilidén (Hammick-intermedier, **9**) intermedierként való jelenlétét először az α -pikolinsav dekarboxilezésekor tételezték fel, ² s jelenlétét nagyvákumban ki is mutatták.

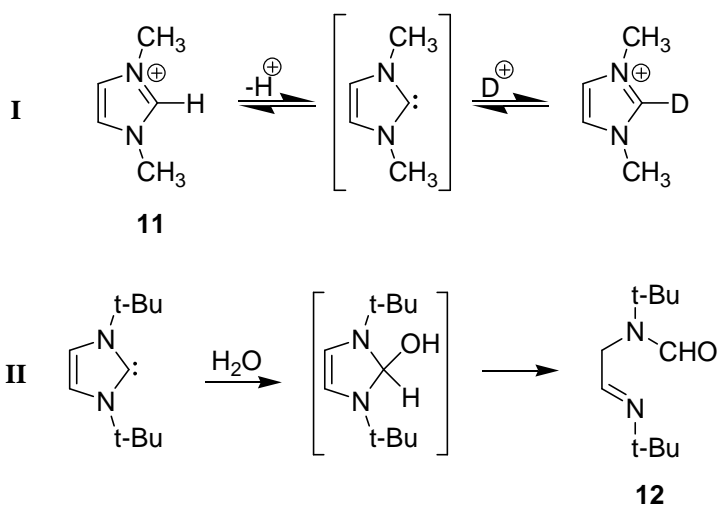
¹ Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39.

² Dyson, P.; Hammick, D. L. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724.

A kalogénnel helyettesített karbének (**4**, **7** és **8**) előállíthatósága alapján felmerül a kérdés, hogy vajon stabilizálható-e az ismeretlen oxazol-2-ilidén (**10**) megfelelő helyettesítő csoportok segítségével? Munkám egyik nagyobb egységét e két karbén stabilitásának és stabilizálhatóságának vizsgálata képezte.



Az imidazol-2-ilidének (**1**) reaktivitását magános elektronpárjuk nagymértékben meghatározza, igen erős Lewis bázis tulajdonságokat kölcsönözve nekik (pK=21). Ezt mutatja átmenetifém-komplexeik kiemelkedő stabilitása, valamint az igen gyenge Lewis savnak mondható szilícium származékokkal (pl. SiCl₄, SiMe₂Cl₂) alkotott pentakoordinált szilíciumot tartalmazó komplexeik is.³ Noha más elektrondonorokkal (foszfinok és aminok) nem csak a pentakoordinált, hanem hexakoordinált szilíciumvegyületek képződését is leírták (így pl. 1809-ben állította elő Guy-Lussac a SiF₄(NH₃)₂ molekulát),⁴ karbénékből származtatható, hexavalens szilíciumot tartalmazó vegyületek az irodalomból nem ismertek. E szerkezetek stabilitásának, és előállíthatóságának vizsgálata szintén munkám célja volt.



1 bázikussága folytán az imidazólium kation képződése protonforrásokkal, így vízzel meglehetősen kézenfekvő reakció. Bár karbének vizes közegben lejátszódó hidrolízisét eddig közvetlenül nem vizsgálták, az imidazólium só kettes helyzetű hidrogénjének H/D cseréje nehézvízben pillanatszerűen protonálódó karbén intermedier jelenlétére utal.⁵ Érdekes módon, **1**(R = t-Bu) tetrahydrofuranban, ekvimoláris mennyiségű vízzel való

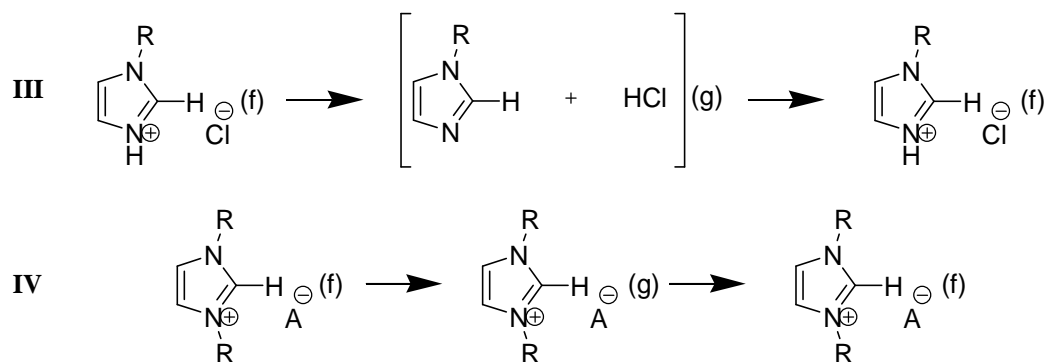
³ Kuhn, N.; Kratz, T.; Blaser, D.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245.

⁴ Guy-Lussac, J. L.; Thenard, L. J. *Mem. Phys. Chim. Soc. Arcueil* **1809**, *2*, 317.

⁵ Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Tóth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.

reakciójában, a protonálódás helyett egy nyílt láncú termék (**12**) képződik (**II.** reakció).⁶ E folyamat meglepő módon igen lassú, végbemenetele hónapokat vesz igénybe. Noha a karbének vízzel való reakciója e vegyületek kezelhetőségét nagymértékben megnehezíti, e folyamat mechanizmusával, illetve a karbén-víz rendszer fent leírt kettős viselkedésével kapcsolatban eddig nem jelent meg átfogó közlemény. Ezért a doktori képzés alatt végzett kutatómunkám egyik fő egységét ennek a folyamatnak a vizsgálata képezte.

Látható, hogy az imidazol-2-ilidénből protonálással imidazólium sók keletkezhetnek. Az ellenkező irányú folyamat, tehát az imidazólium sók deprotonálása **1** egyik leggyakoribb előállítási módja, tehát az imidazólium sók, és az imidazol-2-ilidének kémiája igen nagy rokonságot mutat. Az imidazólium vegyületek sok esetben alacsony olvadáspontú sókként, ún. ionos folyadékként viselkednek. E folyadékok napjainkban igen népszerűek, ami többek között kis illékonyságuknak, jó termikus stabilitásuknak, különös oldási tulajdonságaiknak köszönhető.⁷ E vegyületek két csoportra oszthatók, protikus, és aprotikus ionos folyadékokra. Az 1,3-dialkilimidazólium sók ez utóbbiak közé tartoznak. E két csoport közötti alapvető különbséget jelentő mozgékony protonok jelenléte a protikus ionos folyadékok esetén megteremti a kationról az anionra való protontranszfer lehetőségét, amely semleges, ezért illékony bázist és savat eredményez (**III.** reakció).⁸ E semleges vegyületek képződésével magyarázható, hogy a protikus ionos folyadékok jóval enyhébb körülmények között desztillálhatók, mint az aprotikus származékok, melyek esetén maguk az ionpárok párolognak az oldatból (**IV.** reakció).⁹



Noha az imidazol-2-ilidén igen erős bázis (ld. feljebb), felmerül a kérdés, hogy vajon létezik-e olyan anion, amely 1,3-dialkilimidazólium kationnal ionos folyadékot képez, és képes reverzibilisen deprotonálni azt, hasonlóan a protikus ionos folyadékokhoz. Munkám során ezen kérdés megválaszolása is céljaim között szerepelt.

3. Számítási módszerek

⁶ Denk, K. D.; Rodezno, J. M.; Gupta, S.; Lough, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 242.

⁷ Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis* 2. Edition, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2007.

⁸ Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206.

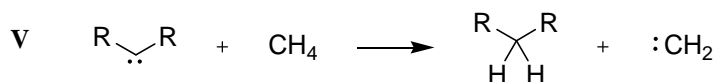
⁹ Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegreen, J. A. *Nature*, **2006**, 439, 831.

A doktori képzés alatt végzett kutatómunkám során az előző fejezetben leírt problémákat kvantumkémiai számítások segítségével vizsgáltam. A számításokat a Gaussian 03 programcsomaggal végeztem, kivéve a Bader-analízist, mely az AIM2000 programmal történt.

A geometria optimalizálás során kapott szerkezetekre frekvenciaszámítással minden esetben ellenőriztem a második deriváltakat, hogy az adott stacionárius pont jellegét megállapítsam. A számításokat legtöbbször DFT módszerekkel végeztem (sokszor a B3LYP/6-311+G** szinten), majd az eredményeket más számítási szinteken (pl. más DFT funkcionálok, illetve MP2, CCSD(T); más típusú/méretű bázisok) ellenőriztem, illetve az elérhető kísérleti eredményekkel való összhangot vizsgáltam.

A piridin-2-ilidén és az oxazol-2-ilidén stabilitásának vizsgálatakor e vegyületek aromasságát is jellemeztem. Ez az ún. korrigált izomerizációs stabilizációs energia (ISE_c), a kötésrendek kiegyenlítését leíró Bird-index (BI), valamint a gyűrű középpontjában kapott mágneses árnyékolás (magtól független kémiai eltolódás, NICS) kiszámításával történt.

A karbének stabilitásának jellemzése egy az irodalomból ismert izodezmikus reakció energiájának számításával történt, mely az R₂C molekulára az V. egyenletként írható fel. V. reakció és a dimerizáció energiája igen jó korrelációt mutat, ezért egyszerűsége miatt alkalmazása jó lehetőséget biztosít stabil karbének tervezésére. A dimerizáció során, a szénen lévő nagy térkitöltésű helyettesítő csoportok következtében fellépő sztérikus hatásokat e reakció nem veszi figyelembe, ami a stabilitás óvatos alulbecslését eredményezi.



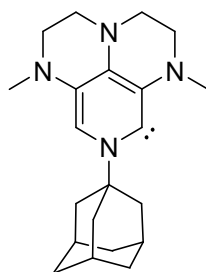
4. Eredmények

4.1. A piridin-2-ilidén stabilitása és stabilizálhatósága

A piridin-2-ilidén stabilitását a B3LYP/6-311+G** szinten vizsgáltam. A számított ISE_c, BI és NICS indexek alapján a piridin-2-ilidén stabilitásának jelentős részét az aromasság adja, mely az izomer piridinhez képest csak 20%-kal kisebb. Az alaplomkula stabilitása a korábbi eredményekkel összhangban 91,6 kcal/mol értéknek adódott, mely ugyan jóval kisebb, mint **1**-re, de a már előállított **2**-re kapott érték csak néhány kcal/mollal nagyobb. Ez az érték a gyűrű nitrogénatomján és szénatomjain történő helyettesítéssel jelentősen befolyásolható. A nitrogénhez nagy méretű csoportok kapcsolásával a karbén várhatóan sztérikusan stabilizálható, ezért ebben a pozícióban a bis(trimetilszilil)metil, 10-metilantrencen-9-il, mezitil és adamantil csoportok hatását vizsgáltam. Az adamantil és bis(trimetilszilil)metil csoportok a stabilitást kis mértékben, 2-3 kcal/mollal növelik, feltételezhetően a σ-elektronküldő tulajdonságuk következtében. A gyűrű szénatomjain történő szubsztitúció vizsgálata során megállapítottam, hogy míg az alkil és fenilcsoportok

jelentősen nem befolyásolják, az amino csoportok és kisebb mértékben a metoxi csoportok növelik a stabilitást (3-4 kcal/mollal).

Az imidazol-2-ilidének imidazólium sókból történő előállításának analógiájára a piridínium sókból deprotonálással való szintézis lehetséges melléktermékeit is megvizsgáltam. Megállapítottam, hogy amennyiben a nitrogéneken lévő helyettesítő csoport α -helyzetű szénatomjához kapcsolódik hidrogén, a deprotonálódás során ez a proton is lehasadhat a kationról, ugyanis az így képződő piridínium-ilid néhány esetben stabilabb a megfelelő piridin-2-ilidénél (pl. 1-metilpiridin-2-ilidén esetén 7,1 kcal/mollal). A gyűrű hármas és négyes helyzetű szénatomjához kapcsolódó protonok lehasítása ugyan valamivel nagyobb energiájú termékeket szolgáltat, ám kinetikai kontroll esetén e folyamatok sem zárhatók ki. A fenti megfontolások alapján a **13** vegyületet javasoltam deprotonálással való előállításra.



13

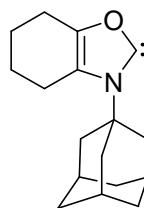
4.2. Az oxazol-2-ilidén stabilitása és stabilizálhatósága

Az oxazol-2-ilidén **V**. reakció alapján számolt stabilitása (96,1 kcal/mol) nagyobbak adódott az imidazol-2-ilidént leszámítva az összes kalkogénnel és nitrogénnel karbénre (pl. **4**, **7** és **8**) kapott értékeknél a B3LYP/6-311+G** szinten. Ennek ellenére érdekes módon a fent leírt indexek alapján jóval kevésbé aromás, mint a tiazol-2-ilidén, vagy az imidazol-2-ilidén, ezért stabilitása nem aromáságából, hanem főleg az oxigén és a nitrogén π -elektronküldő karakteréből származik.

A széneken történő helyettesítéssel az oxazol-2-ilidén stabilitását nem növekszik számottevően. A nitrogénhez nagy méretű csoportok kapcsolásával a stabilitás valamivel nagyobb mértékben növelhető, adamantil csoport esetén 101,2, szupermezitil csoport esetén 102,6 kcal/mol stabilizációs energia adódik az **V**. reakcióban.

Az oxazol-2-ilidén esetén a dimerizáció mellett az izocianátra, és acetilénre történő bomlás lehetősége is felmerül. Bár e reakció termodinamikai feltétele teljesül ($\Delta E = -1,4$ kcal/mol, $\Delta G = -17,1$ kcal/mol), B3LYP/6-311+G** szinten az aktiválási energia 43,7 kcal/molnak adódott az alapmolekula esetén, mely arra utal, hogy a reakció szobahőmérsékleten gátolt. E reakció azonban termodinamikailag is kedvezőtlené tehető, a reakció termékeit a két szomszédos szénatom gyűrűbe zárásával destabilizálva ($\Delta E = 33,2$ kcal/mol $\Delta G = 14,4$ kcal/mol).

A fenti hatásokat összegezve szintézisre a **14** vegyület javasolható.



14

4.3. Karbénékből származtatható, penta- és hexakoordinált szilíciumvegyületek stabilitása és előállíthatósága

Számos karbén szilícium-tetrafluoriddal és -tetrakloriddal való komplexképzésének energiáját kiszámítottam a B3LYP/6-311+G** szinten. A korábban más ligandumokkal már előállított szerkezetekhez hasonlóan, a karbénékből származtatható penta- és hexakoordinált szilíciumvegyületek is a potenciálisenergia-felület minimumainak adódtak. A pentakoordinált szerkezetekben a SiF₄ származék esetén a karbének legtöbbször axiális, míg a SiCl₄ származék esetén általában ekvatoriális helyzetet vesz fel. Ez jó egyezést mutat a már ismert, **1** és szilícium-kloridok reakciójával előállított komplexekével, melyekben a karbén ekvatoriális helyzetben helyezkedik el.

A gyakorlati szempontból fontosabb diaminokarbének esetén a pentakoordinált komplexek képződésének energiája igen nagyra adódott: SiF₄ esetén 21-30 kcal/mol, míg a SiCl₄ esetén 17-19 kcal/mol közötti értékek, melyek jóval nagyobbak, mint az amin és foszfin ligandumokra kapottak (pl. ammóniára SiF₄-dal -8,5 kcal/mol azonos szinten).

A hexakoordinált származékok legstabilabb konformereiben a két ligandum egymással szemben, transz konformációban helyezkedik el. E vegyületek képződési energiája szintén igen nagy (mindkét halogén esetén 30-60 kcal/mol közötti érték), általában több mint kétszerese a pentakoordinált származékok esetén kapottaknak, és jóval nagyobb, mint más ligandumokkal, pl. ammóniával képzett ismert vegyületek esetén (SiF₄-dal -21,6 kcal/mol). Ez arra utal, hogy a karbének várhatóan képeznek ilyen jellegű vegyületeket.

A karbén ligandum stabilitását, és a rajta lévő helyettesítők méretét, és a képződő komplex stabilitását figyelembe véve az 1,3-dimetilimidazol-2-ildén és szilícium-tetrahalogénidek reakciójából előállítható komplexek szintézisét javasoltam. Az e témában született közlemény megjelenése után három hónappal megjelent egy e vegyületek szintézisét leíró közlemény. A vegyületek szerkezete a számításokkal kapottakkal jó egyezést mutattak:

- (a) a szilícium-tetrafluoriddal képzett pentakoordinált szerkezetben (a szilícium-kloridokból előállított komplexekkel ellentétben) a karbén axiális helyzetben helyezkedik el
- (b) a karbén mennyiségének növelésével hexakoordinált szerkezetek állíthatók elő

(c) a hexakoordinált származékokban a két karbén transz helyzetű.

4.4. Az imidazol-2-ilidének hidrolízise

Láthattuk, hogy az imidazol-2-ilidén hidrolízise vizes oldatokban másképp megy végbe, mint a vizet csak nyomokban tartalmazó szerves oldószerekben. Az apoláris közegben kevés víz jelenlétében lejátszódó reakciót a karbén és egy, kettő illetve három vízmolekula reakciójával modelleztem a B3LYP/6-311+G** szinten. A reakció energiaprofilja egy illetve két vízmolekula jelenlétében hasonló: a víz és a karbén között egy igen stabil H-hidas szerkezet alakul ki, melyből a karbén O-H kötésbe történő koncertikus beékelődésével a II. reakció első lépéséhez hasonlóan egy addukt képződik. A H-hidas szerkezet és az addukt energiája meglepő módon hasonlóan adódott. Az adduktból a gyűrű felnyílásával a fent bemutatott, kísérletileg kapott termék (**12**) egy hasonló energiájú izomerje keletkezik, melyből a folyamat utolsó lépéseként alakulhat ki **12**.

A három vízmolekula jelenlétében lejátszódó reakció érdekessége, hogy egy imidazólium hidroxidként értelmezhető szerkezetet is sikerült optimálni, melynek energiája a karbén-víz hidrogénhidás szerkezethez hasonló. Ennek megfelelően a mechanizmus a koncertikus beékelődés helyett egy protonálás – hidroxid addíció reakciút követ. Bár a gátak jelentősen csökkentek a második és harmadik vízmolekula hozzáadásával, még a három víz jelenlétében is jelentősnek mondhatók (hidroxid addíció: 11,2 kcal/mol; gyűrűnyílás: 21,6 kcal/mol a B3LYP/6-311+G** szinten), összhangban az előzőleg tapasztalt kis reakciósebességgel.

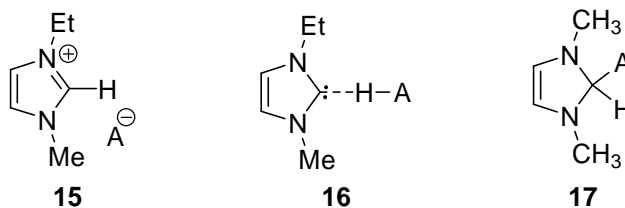
A vizes közeg modellezése az elsődleges szolvátburok kiépítésével történt, melyen belül a reakció köztitermékeit optimáltuk. Az így nyert adatokat kiegészítendő, ab initio molekuladinamikai számításokat is végeztünk, ahol 105 vízmolekula jelenlétében vizsgáltuk az 1,3-dimetilimidazol-2-ilidén reakcióját. Ezek alapján a folyamatban a karbén hidrogénhidás szerkezeténél 6,1 kcal/mollal stabilabb imidazólium hidroxid a reakcióban igen gyorsan keletkezik. Ez a szerkezet azonban az aromáság, és az ionok solvatációjának stabilizáló hatása következtében jóval stabilabb, mint a nyílt láncú termékek.

A Stuttgarteri Egyetem Szervetlen Kémia Intézetében dolgozó Dietrich Gudat Professoror csoportjával együttműködésben a fenti számítási eredmények helyességét ellenőrizendő az imidazol-2-ilidének hidrolízisét kísérletileg is megvizsgáltuk. Az inert atmoszférában, THF-d8 vagy C₆D₆ oldószerekben, 0,5-300 ekvivalens közötti különböző vízmennyiségekkel lejátszódó reakciókat NMR spektroszkópia segítségével követve a számítási eredményeket sikerült igazolni. (a) a korábbi kísérletekkel ellentétben mindkét nyílt láncú terméket kimutattuk a reakcióelegyben, melyek aránya a közegtől függött. (b) a karbén és a víz kémiai eltolódásainak megváltozása, új IR jelek megjelenése, valamint a benzolos oldatban lévő, a telítési koncentrációnál háromszor nagyobb vízmennyiség alapján a hidrogénhidás karbén-víz komplex jelenlétét feltételezhetjük. (c) a karbén nagy

vízfeleslegben közvetlenül először vizsgált hidrolízise során a nyílt láncú termékeket nem sikerült kimutatni. Érdeemes megjegyezni, hogy az imidazol-2-ilidént és 60 ekvivalens vizet tartalmazó oldatban csak részleges protonálódás történik, és a karbén ilyen körülmények között is számottevő mennyiségben van jelen.

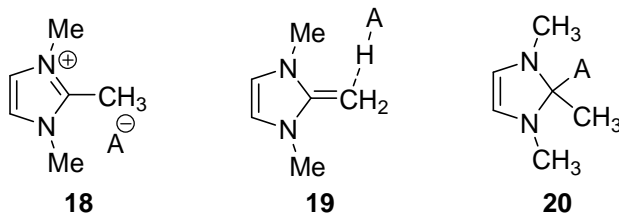
4.5. Semleges vegyületek keletkezésének lehetősége ionos folyadékokban

Az 1,3-dialkilimidazólium sókat 1,3-dimetilimidazólium sókkal modelleztem a B3LYP/6-31+G* szinten. A protontranszfer lehetőségének megvizsgálására különböző bázicitású anionokkal is kiszámítottam az ionpárok lehetséges izomereit. Míg a legkevésbé bázikus anionok esetén (pl. Cl⁻, TfO⁻, Tf₂N⁻) csak az ionos szerkezeteket (**15**), addig a közepesen bázikus anionok esetén (pl. fenolát, acetát, SH⁻, CN⁻) a karbén és a megfelelő sav között hidrogénhidat tartalmazó (**16**), és az anion kettes helyzetű szénatomra való addíciójával kialakult (**17**) izomereket is sikerült optimálni. Az anionok bázicitásának növekedésével **15** stabilitása **16**-hoz képest jelentősen lecsökken, és fokozatosan ez utóbbi vegyületek válnak a legkisebb energiájú szerkezetté, így a legbázikusabb anionok esetén (metanolát, hidroxid) csak **16** és **17** szerkezetek adódnak a potenciálisenergia-felület minimumának.



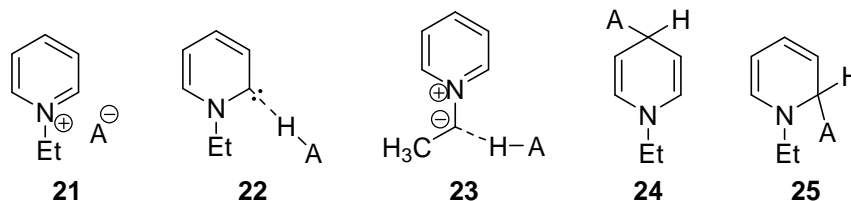
A **15** és **16** szerkezetek karbénre és savra való disszociációjának energiája a közepesen bázikus anionok esetén 9-18 kcal/molnak adódott. Ez alapján elképzelhető, hogy nagyobb hőmérsékleten, és kisebb nyomáson a disszociáció okozta entrópiánövekedés lehetővé teszi e folyamatot, és ezen anionok esetén a párolgás a protikus ionos folyadékokhoz hasonló módon megy végbe.

A közepesen bázikus anionok közé sorolható acetát anion vizsgálatának jelentőségét az adja, hogy az 1-etil-3-metilimidazólium acetát egy kereskedelmi forgalomban kapható ionos folyadék. Mivel e vegyületre a **15** és **16** izomerek energiája hasonlóan adódott, ezért e vegyületet kísérleti módszerekkel is megvizsgáltuk. A fotoelektron spektroszkópiai mérések során kapott spektrum **16** jelenlétét mutatta, ami e szerkezet **15**-nél nagyobb stabilitására utal. Érdekes módon, a tömegspektroszkópiai mérések alapján a szabad karbén és ecetsav jelenlétére következtethetünk, mely az utóbbi mérés során alkalmazott kis nyomás disszociációt elősegítő hatásával indokolható. Feltételezve, hogy a karbén az oldatban is jelen van – bár jóval kisebb koncentrációban – a bázikusabb anionok használata megteremti a lehetőségét, hogy maga az ionos folyadék oldószer viselkedjen katalizátorként.



Munkám során más kationokból álló ionos folyadékok esetén is megvizsgáltam a semleges vegyületek keletkezésének lehetőségét. Az egyik vegyületcsalád az 1,3-dialkil-2-metilimidazólium sók voltak, melyeket 1,2,3-trimetilimidazólium származékokkal modelleztem. Az 1,3-dialkilimidazólium sókhoz hasonlóan a legkevésbé bázikus anionoknál csak az ionos **18**, közepesen bázikus anionok esetén **18**, **19** és **20**, míg a legbázikusabbak esetén csak **19** és **20** szerkezeteket sikerült optimalni. Érdekes, hogy a **19** szerkezetekben a sav egy etén egység egyik pillératomjával alakít ki hidrogénhidat, amely e kötéskötés enyhe polarizáltságával magyarázható. E kötések erőssége azonban igen kicsi, ezért ugyan az anion bázikusságával az ionos **18** szerkezetek stabilitása csökkenő trendet mutat, még a bázikusabb anionok esetén sem lesz **19** a legstabilabb izomer. Ennek ellenére a disszociációs energiák az előző csoporthoz hasonlóan adódnak, ami a nagyobb hőmérsékleten és alacsonyabb nyomáson való disszociáció lehetőségét veti fel.

A szintén gyakran alkalmazott 1-butilpiridínium sókat 1-etilpiridínium származékokkal modelleztem. E vegyületek esetén – mint a piridin-2-ilidén kapcsán láthattuk – a gyűrű kettős pozíciójban, és az oldalláncon is történhet deprotonálás. Az anionok közül a legkevésbé bázikusakkal ez esetben is csak az ionos **21** származék mutatkozott a potenciálisenergia-hiperfelület minimumának. Ezzel ellentétben a közepesen bázikus anionok esetén öt lehetséges izomert (**21-25**), míg a legbázikusabbak jelenlétében **22-25** izomereket sikerült optimalni. Az egyes szerkezetek relatív energiája alapján megállapítható, hogy a fentiekkel ellentétben piridínium sók esetén a bázikusabb anionok felé haladva nem a hidrogénhidas **22** és **23**, hanem az addícióval keletkező **24** és **25** származékok megjelenése valószínű. Ez jó összhangban van azzal az általános tapasztalattal, hogy az imidazólium kation igen elektrofil, és nukleofilekkel a **24** és **25** vegyületek analógjait képezi.



5. Tézisek:

1. Megállapítottam, hogy a Hammick-intermedier stabilitásának jelentős részét teszi ki aromássága, mely az izomer piridin aromásságának kb. 80%-a. A stabilitás a szénatomokon aminocsoportokkal, a nitrogéneken nagy méretű szubsztituensekkel

történő helyettesítéssel jelentősen megnövelhető. **13** szerkezetek előállítását érdemes megkísérelni.^{K1}

2. Az oxazol-2-ilidén megfelelő izodezmikus reakcióval számolt stabilitása nagyobbak bizonyult a már előállított imidazolidin-2-ilidénénél és tiazol-2-ilidénénél, azonban a szénen illetve nitrogénen való helyettesítéssel a stabilizáció csak kis mértékben növelhető.
3. Megállapítottam továbbá, hogy az oxazol-2-ilidén acetilénre és izocianátokra való bomlása ugyan exoterm, ám szobahőmérsékleten kinetikailag gátolt, továbbá a 4-es és 5-ös helyzetű szénatomokat, vagy a nitrogént és a mellette lévő szénatomot gyűrűbe zárva e bomlás endotermmé tehető, összességében **14** előállítása vélhetően lehetséges.
4. Megállapítottam, hogy a szilícium-tetrahalogenidekkel az aminokarbének igen stabil penta- és hexakoordinált komplexeket képeznek. Ezek közül a Hammick-intermedierből levezethető származékok képződésének energiája a legnagyobb, de az imidazol-2-ilidénből levezethető, eddig nem ismert hexakoordinált szilíciumvegyületről is megállapítottuk, hogy stabil, és előállítható. (Megjegyzendő, hogy a vegyület a kapcsolódó közleményünk megjelenése után néhány hónappal előállították, s geometriájuk a számításainkkal megegyező volt).^{K2}
5. Az imidazol-2-ilidének hidrolízisével kapcsolatos ellentmondó irodalmi adatokat egy összetett mechanizmus szerint újraértelmeztem. E folyamat a jelenlévő víz mennyiségétől függően különböző mechanizmus szerint megy végbe. Víznyomok jelenlétében egy igen lassú, több lépéses reakcióban a gyűrű felnyílik, és egy formamid származék keletkezik. Számításaim e mechanizmus egy eddig nem ismert termékét jósolták, amit az NMR spektroszkópiai mérések alátámasztottak. Nagy vízfölösleg esetén a gyors protonálódást követően további reakció nem történik, melynek oka vizsgálataim szerint a gyűrű aromasságának és a szolvatációnak az együttes hatása.^{K4}
6. Az imidazol-2-ilidének vízzel és (gyenge) savakkal igen erős hidrogénhidat képeznek, melyek közül az előbbi szerkezetet NMR és IR spektroszkópia segítségével, az utóbbit fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálattal sikerült kimutatni.^{K3}
7. Imidazólium alapú, aprotikus ionos folyadékokban az anionok bázicitásának növelésével elérhető a kation és az anion között végbemenő protonátadás. E folyamat 1,2-dialkilimidazólium származékok esetén karbénket (vagy azok megfelelő savval képzett H-hidas komplexeit), 1,2,3-trialkilimidazol származékok esetén 1,3-dialkil-2-metilénimidazolokat eredményez. 1-etil-3-metilimidazólium-acetát esetén e folyamatot fotoelektron- és tömegspektroszkópiai módszerekkel meg tudtuk figyelni.^{K3}

8. Piridínium alapú ionfolyadékokban a protonátadás helyett a nagyobb nukleofilitással rendelkező bázikusabb anionok a piridínium kationhoz kapcsolódhatnak, 1,2- vagy 1,4-dihidropiridin származékokat képezve.

6. Közlemények

6.1. Az értekezés tárgyát képező közlemények

- K1. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. “Stabilizing the Hammick Intermediate” *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4794. (IF: 3,952 I: 3)
- K2. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. “Stability and Structure of Carbene-Derived Neutral Penta- and Hexacoordinate Silicon Complexes” *Organometallics*, **2009**, *28*, 4159. (IF: 4,204 I: 3)
- K3. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T. “Carbenes in Ionic Liquids” *New J. Chem. Közlésre elfogadva.* (IF(2009): 3,006)
- K4. **Hollóczki, O.**; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Mourgas, G.; Gudat, D.; Nyulászi, L. “The Hydrolysis of Imidazole-2-ylidenes” *J. Am. Chem. Soc. Közlésre beküldve* (IF(2009): 8,580)

6.2. Egyéb közlemények

- K5. Nyulászi, L.; **Hollóczki, O.**; Lescop, O.; Hissler, M. and Réau, R. “An aromatic–antiaromatic switch in P-heteroles. A Small Change in Delocalisation Makes a Big Reactivity Difference” *Org. and Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 996. (IF: 2,874 I: 10)
- K6. Aluri, B. R.; Burck, S.; Gudat, D.; Niemeyer, M.; **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L.; Jones, P. G.; Heinicke, J. “Ambident PCN⁻ Heterocycles: *N*- and *P*-Phosphanylation of Lithium 1,3-Benzazaphospholides” *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12263. (IF: 5,382)
- K7. Heinicke, J.; Aluri, B. R.; Niaz, B.; Bruck, S.; Gudat, D.; Niemeyer, M.; **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L.; Jones, P. G. “Ambident Reactivity of P=CH-N-Heterocycles: Lithiation and Substitution Sites”. Phosphorus, Sulfur, and Silicon Re. Elem. *Közlésre elfogadva.* (IF: 0,586)

6.3. Előadások angol nyelven

- E1. 2008.02.10-11. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Mechanistic investigations on the phosphine – phosphine-oxide redox system” 5th European Workshop on Phosphorous Chemistry, Regensburg an der Donau, Németország
- E2. 2008.05.23-24 **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Mechanistic investigations on the phosphine – phosphine-oxide redox system” MTA Szervetlen és Fémorganikus munkabizottsági ülése, Pécs

6.4. Előadások magyar nyelven

- E3. 2004.11.19. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „MTA Szervetlen és Fémorganikus munkabizottsági ülése, Budapest
- E4. 2006.04.18. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Hipervalens heterociklusos vegyületek aromaticitása” MTA Kemometriai és Molekulamodellezési Munkabizottságának, és az MKE QSAR és Modellezési Szakcsoportjának előadó ülése, Szeged
- E5. 2006.09.30. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Hipervalens heterociklusos vegyületek aromaticitása” MTA Szervetlen és Fémorganikus munkabizottsági ülése, Szekszárd
- E6. 2006.10.03-08. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Hipervalens heterociklusos vegyületek aromaticitása” XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Csíkszereda, Románia
- E7. 2007.02.07. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „A Piridin-2-ilidén stabilizálhatóságának vizsgálata” BME-VBK Oláh György Doktori Iskola Konferenciája
- E8. 2007.05.07. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Karbénekből származtatható, penta- és hexakoordinált szilíciumvegyületek stabilitása és előállíthatósága” MTA Szervetlen és Fémorganikus munkabizottsági ülése, Budapest
- E9. 2009.02.04. **Hollóczki, O.**; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Nyulászi, L. „Az imidazol-2-ilidén hidrolízise” BME-VBK Oláh György Doktori Iskola Konferenciája
- E10. 2009.04.29. **Hollóczki, O.**; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Nyulászi, L. „Karbének hidrolízise” MTA Kemometriai és Molekulamodellezési Munkabizottságának, és az MKE QSAR és Modellezési Szakcsoportjának előadó ülése, Szeged
- E11. 2009.05.09 **Hollóczki, O.**; Terleczy, P.; Szieberth, D.; Nyulászi, L. „Karbének hidrolízise” MTA Szervetlen és Fémorganikus munkabizottsági ülése, Mezőkövesd

6.5. Poszter prezentációk

- P1. 2006.06.24-28. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Aromaticity of hypervalent five-membered heterocycles” Third Humboldt Conference on Computational Chemistry, Várna, Bulgária
- P2. 2008.02.08. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Karbénekből származtatható magas koordinációjú szilíciumvegyületek stabilitásának vizsgálata” BME-VBK Oláh György Doktori Iskola Konferenciája
- P3. 2008.09.23-27. **Hollóczki, O.**; Nyulászi, L. „Stability and structure of carbene derived penta- and hexacoordinate silicon compounds” 44th Symposium on Theoretical Chemistry, Ramsau am Dachstein, Ausztria