



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

Nagy térkitöltésű csoportok katalitikus hatása

Tézisfüzet

Szerző: **Szilvási Tibor**

Témavezető: **Dr. Veszprémi Tamás**

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

2015

1. Bevezetés

A széncsoport nehezebb elemeinek stabil divalens vegyületei régóta ismertek, éppen ezért izgatja az emberek fantáziáját az analóg szén és szilícium vegyületek létezése, melyeket karbéneknek illetve szililének nevezünk.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken évtizedes hagyománya van a széncsoport divalens vegyületei kvantumkémiai vizsgálatának. Az ilyen molekulák nagyon reaktívak, ezért sokáig csak reakciók köztitermékeként voltak ismeretesek. Az első stabil karbént, majd szililént is csak a 90-es évek elején sikerült előállítani. Ezt követően folyamatosan újabb és újabb vegyületeket izoláltak, melyek szerkezetét és stabilitását elméleti úton is vizsgálták. Az előállításuk óta folyamatosan vizsgálják lehetséges reakcióikat elméleti és kísérleti munkákban egyaránt. Jelenleg katalizátorként való felhasználásuknak komoly jövője mutatkozik. A szililének egyik leggyakoribb reakciótípusa az inzertáció, mely során egy kötés felhasad és a szilícium két új kötést alakít ki.

Munkám központi vegyülete az egyik legújabb, 2006-ban Driess és munkatársai által előállított szililén, melynek érdekessége, hogy ez az első olyan vegyület melyben a divalens szilíciumatom hattagú gyűrűbe van foglalva. Elektronszerkezete különleges, mivel a hattagú gyűrűben 7 π -elektron van, ami nem alkot delokalizált elektronrendszert. A Driess-szililén reakcióiban is meglepő, hiszen például fehér foszforral eddig más szililének esetén nem figyeltek meg reakciót. Munkám központi kérdése, hogy mivel magyarázható ez a reakció.

2. Irodalmi háttér

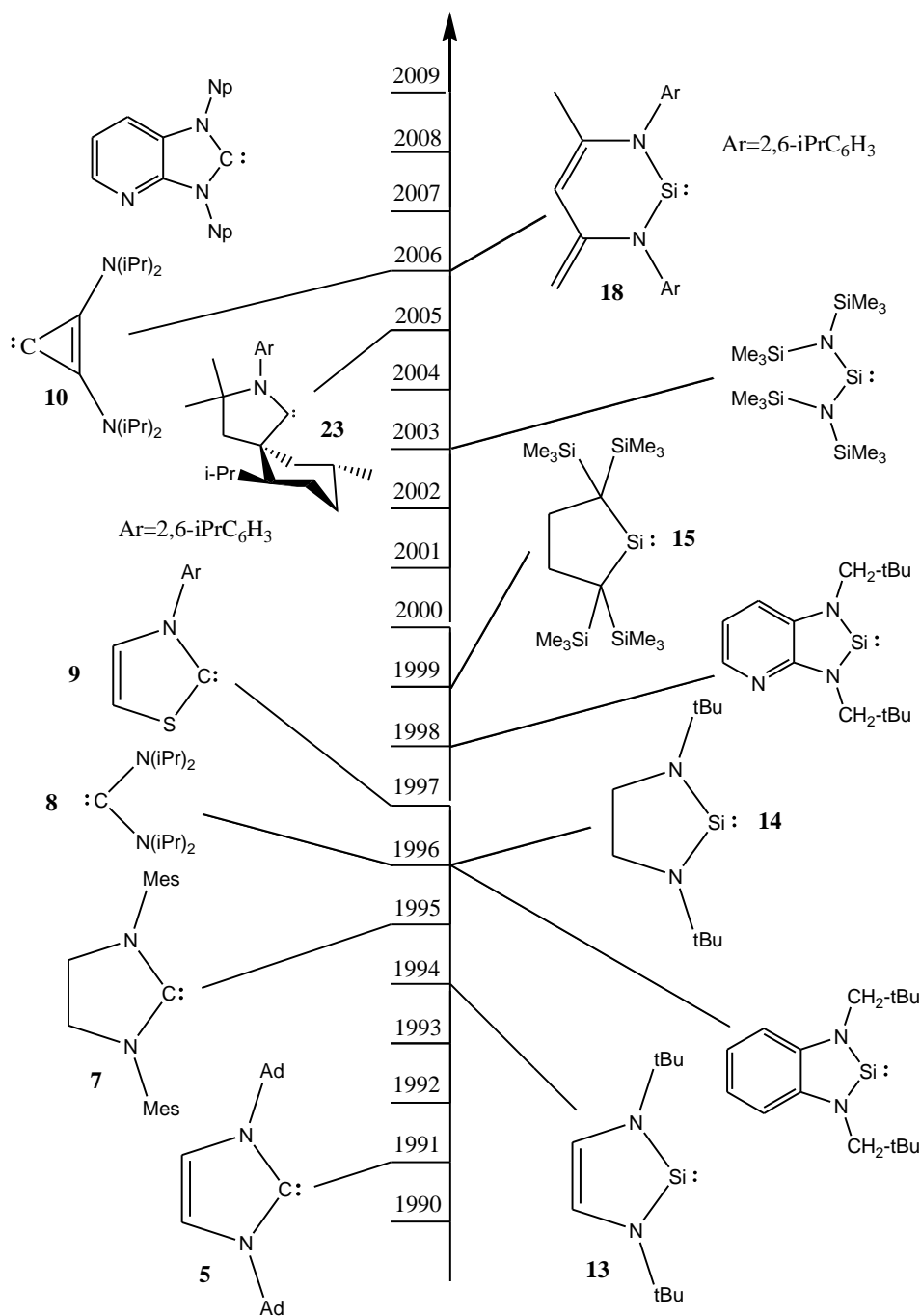
Már a XIX. század folyamán próbálkoztak karbénnek, azaz divalens szénvegyületek előállításával és az erőfeszítéseket „siker” koronázta azonban az első stabilis, minden kétséget kizáróan karbén vegyületet, 1991-ben Arduengo és társai találták meg¹ (1. ábra, **5**). Az előzőeket további, szerkezetileg eltérő karbénnek követték, például a mezitil védőcsoporttal ellátott telített gyűrűs karbén (**7**).² Előállítottak továbbá nyílt láncú diamino-karbént, ahol csak izopropil védőcsoportokat alkalmaztak³ (**8**), illetve tiazol-ilidén alapú vegyületet is, amely az első nem diaminocsoporttal stabilizált karbén volt (**9**).⁴

¹ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline: J. Am. Chem. Soc. 113, 361 (1991)

² A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall: J. Am. Chem. Soc. 117, 11027 (1995)

³ R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen: Angew. Chem. 108, 1211 (1996)

⁴ A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich: Liebigs Ann. 365 (1997)



1. ábra. Fontosabb karbének és szililének előállításának időrendje.

A karbénnel analóg divalens szilíciumvegyületek azaz szililének kutatása a karbénekkel párhuzamosan folyt. Az (5) karbén megjelenését követően rövid időn belül Denk és csoportja előállította a szililén⁵ (13) analógot is (1. ábra). Ezen vegyületek szintén rendkívüli stabilisak, többek között nitrogén atmoszférában korlátlan ideig eltarthatók, desztillálhatók és szublimálhatók. Ezt követően további szililének előállítása indult meg a karbénekhez hasonlóan.⁶ Egyik

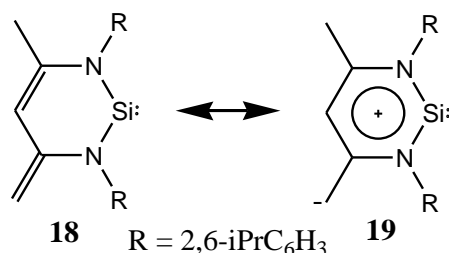
⁵ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler: J. Am. Chem. Soc. 116, 2691 (1994)

⁶ J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Kárpáti, L. Nyulászi, T. Veszprémi: Chem.-Eur. J. 4, 541 (1998)

ilyen volt a Wanzlick típusú telített gyűrűs szililén, amelyet West és csoportja állított elő (14).⁷ Még különösebb stabilis szililént (15) mutattak be Kira és munkatársai 1999-ben.^{8,9,10}

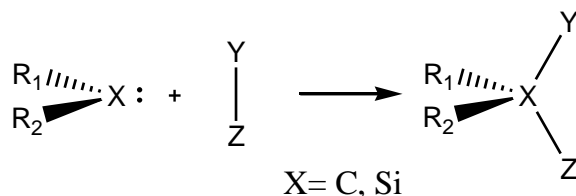
A kezdetben előállított összes karbén és szililén öttagú gyűrűbe volt foglalva, melynek oka a kedvező delokalizációs lehetőség. Felmerült a kérdés, hogy előállítható-e másfajta gyűrűs karbén illetve szililén. A problémával csoportunk is foglalkozott.¹¹ Elméleti számítások alapján különböző, potenciálisan stabilis hattagú gyűrűs szerkezetekre tettek javaslatokat, de ezek gyakorlati megvalósítása nem járt sikerrel. A kérdést végül Driess és csoportja döntötte el 2006-ban, mikor előállították az első hattagú gyűrűs szililént¹² (18).

18 szerkezete rendkívül érdekes, mivel formálisan 7 π -elektron található a központi gyűrűben. Noha létezik aromás jellegű határszerkezete (2. ábra, 19), a gyűrű elektronszerkezetére vonatkozó számítások nem igazolták az aromás delokalizációt, tehát valószínűleg a 18-ban definiált határszerkezet a meghatározó.¹³



2. ábra. Hattagú gyűrűs szililén határszerkezetei.

Karbének és szililének egyik legfontosabb reakciótípusa az inzertáció vagy beékelődés, mikor a reaktáns molekulában egy egyszeres kötés felszakad majd az így telítetlenné vált atomok a divalens központi atommal egy-egy kötést létesítenek és egy tetravalens atomot hoznak létre (3. ábra).



3. ábra. Karbének és szililének inzertációs reakciótípusa.

⁷ R. West, M. Denk: Pure Appl. Chem. 68, 785 (1996)

⁸ S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Sendai, pp93 (1999)

⁹ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto: J. Am. Chem. Soc. 121, 9722 (1999)

¹⁰ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, Chem. Lett. 263 (1999)

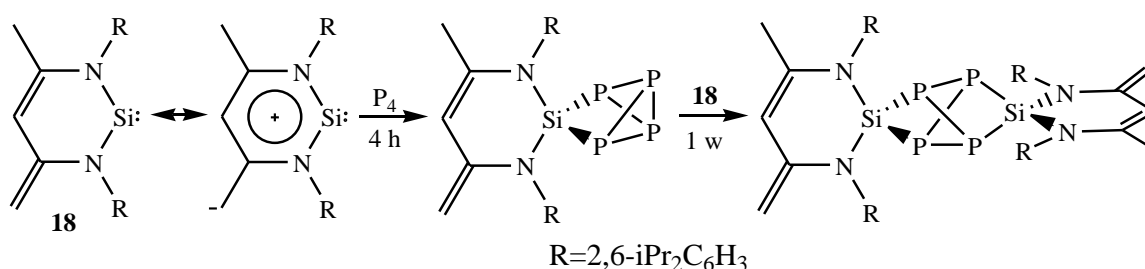
¹¹ T. Veszprémi, L. Nyulászi, T. Kárpáti: J. Phys. Chem. 100, 6262 (1996)

¹² M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz: J. Am. Chem. Soc. 128, 9628 (2006)

¹³ K. Nyíri, T. Veszprémi: Organometallics, 28, 5909 (2009)

Az irodalomban számos kísérleti munka foglalkozik szililének inertizációs reakcióival. Számos ismert egyszerű molekulával megfigyeltek beékelődési reakciót, például vízzel^{14,15,16}, alkohollal¹⁷, ammóniával¹⁸, hidrazinnal¹⁹ vagy acetilénnel²⁰. Emellett változatos kötésfajtákra is vannak kísérleti eredmények, pl. Li-C²¹, M-N^{22,23} (M = Li, Na, K), P-P²⁴, C-Hlg^{25,26} vagy Si-Hlg^{27,28} (Hlg = Cl, Br, I).

Az általam vizsgált reakciók is az inertizáció tárgykörébe tartoznak. Kutatásom célja elsősorban a 2006-ban Driess és csoportja által előállított első hattagú gyűrűs szililén³³ (**18**) inertizációs reakcióinak vizsgálata volt. Ezek közül is a legfontosabb a fehér foszforral való reakció. A témát az ihlette, hogy 2007-ben Driess és munkatársai kimutatták **18** reakcióját fehér foszforral (4. ábra) amely az első szililén, ami foszforral reagál.



4. ábra. **18** inertizációs reakciója fehér foszforral.

3. Alkalmazott módszerek

Kutatásom alapvetően elméleti volt, így változatos kvantumkémiai programokat használtam, mint például Gaussian, Q-Chem vagy ACES II. A vizsgált vegyületek nagy részét sűrűségfüggvény elmélettel (DFT) optimaltam, míg a pontosabb energiaszámításokhoz DFT és poszt-HF módszereket is alkalmaztam. Kis rendszereken pontosabb ellenőrző számításokat coupled cluster (CC) módszerrel végeztem.

¹⁴ R. Becerra, J. P. Cannady, R. Walsh: *J. Phys. Chem. A*, 107, 11049 (2003)

¹⁵ S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4159 (2007)

¹⁶ U. N. Alexander, K. D. King, W. D. Lawrance: *J. Phys. Chem. A* 106, 973 (2002)

¹⁷ W. J. Leigh, S. S. Kostina, A. Bhattacharya, A. G. Moiseev: *Organometallics*, 29, 662 (2010)

¹⁸ A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 4600 (2009)

¹⁹ A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel: *Organometallics*, 28, 6574 (2009)

²⁰ S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3250 (2008)

²¹ X. Cai, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg: *J. Organomet. Chem.* 651, 150 (2002)

²² B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg: *Chem. Commun.* 1427 (2000)

²³ F. Antolini, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. C. Slootweg: *Dalton Trans.* 3288 (2004)

²⁴ Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4511 (2007)

²⁵ D. F. Moser, T. Bosse, J. Olson, J. L. Moser, I. A. Guzei, R. West: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4186 (2002)

²⁶ D. F. Moser, A. Naka, I. A. Guzei, T. Müller, R. West: *J. Am. Chem. Soc.* 127, 14730 (2005)

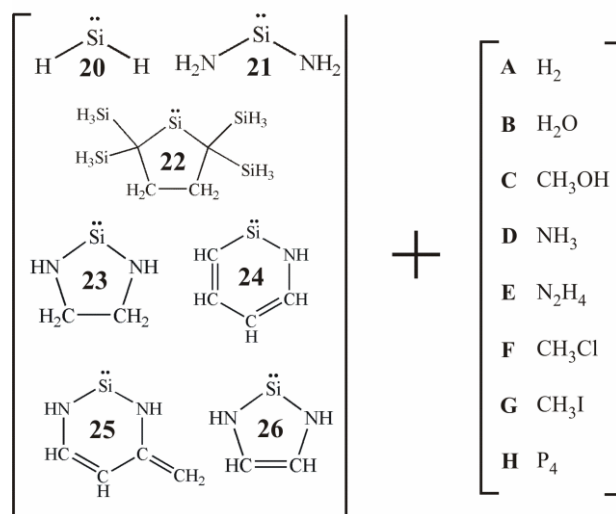
²⁷ S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira: *Chem. Lett.* 11, 1102 (2001)

²⁸ Y. Xiong, S. Yao, M. Driess: *Organometallics*, 28, 1927 (2009)

4. Eredmények

4. 1. Szililének direkt inzertációs reakciói^{S1}

A munkám megkezdésekor részletes tesztszámításokat végeztem, hogy megbizonyosodjak a választott kvantumkémiai módszer eredményességéről. Megállapítottam, hogy a B3LYP/cc-pVTZ módszer általánosságban kielégítően írja le a problémakört. 7 szililén és 8 reaktáns összesen 56 direkt inzertációs reakcióját derítettem fel a hozzájuk tartozó átmeneti állapotokkal együtt (5. ábra).



5. ábra. A direkt inzertációs reakcióban vizsgált szililének és kis molekulák.

Értelmeztem a karbének és a szililének különböző direkt inzertációs mechanizmusát a divalens centrumok üres p-pályájának eltérő betöltöttségével. A számított eredmények alapján megállapítottam a különböző szililének reaktivitásának sorrendjét és értelmeztem a leggyakoribb termodinamikai stabilizáló effektusok egymáshoz viszonyított hatását. Meglepő az első hattagú szililén (**18**) és a jól ismert telített öttagú szililén (**14**) reaktivitásának azonossága, mely szemben áll az eddigi kísérleti tapasztalatokkal. Érdekes összefüggést találtam az aktiválási szabadentalpia és reakciószabadentalpia különbsége között, amelyet minden esetben közel állandónak találtam egy-egy reaktánsra szililéntől függetlenül.

4. 2. A hattagú gyűrűs szililén speciális inzertációs reakciói^{S2}

Felderítettem **25** lehetséges speciális inzertációs mechanizmusait B3LYP/cc-pVTZ szinten, amely során összesen 18 lehetséges mechanizmust tártam fel. Felderítettem egy központi

intermediert, amelyben minden mechanizmus összefut. A speciális inzertációs reakcióutak alapján módosítottam Driess és munkatársai koncertikus mechanizmusra vonatkozó elképzelését egy S_N2 -típusú mechanizmusra szililének alkil- és szilil-halogenidekkel való reakciója esetén. A mechanizmusok között alapvetőnek bizonyult egy proton- illetve az analóg metil-transzfer reakció, amely csak **25**-öt jellemzi. Ez a mechanizmus mutatja meg **18** alapvető eltérését a többi szililéntől, amelyeknél ez a mechanizmus nem elképzelhető. Különböző speciális inzertációs reakciómechanizmusokkal értelmeztem négy reaktáns (víz, kén-hidrogén, ammónia és hidrazin) szililének esetén eddig teljesen egyedülálló reakcióját.

4. 3. **18** reakciója fehér foszforral^{S3,S4}

4 különböző mechanizmust derítettem fel B3LYP/cc-pVTZ módszerrel **25** egyedülálló fehér foszforral való reakciójában, amely reakciót eddig még nem tapasztalták más szililének esetén. Módosítottam az irodalomban addig feltételezett direkt inzertációs mechanizmust, javasolva egy annál lényegesebben kedvezőbbet. Mivel még a kedvezőbb mechanizmus sem magyarázta meg kielégítően a kísérleti eredményeket, ezért felderítettem **18** szubsztituenseinek a hatását. Megállapítottam, hogy számottevő csökkenés tapasztalható a gátmagasságban a szubsztituensek nélküli esethez képest. Ezt az eredményt támasztották alá B3LYP-D/cc-pVTZ, ω B97X-D/cc-pVTZ, SOS-MP2/cc-pVTZ energiaszámítások is.

4. 4. Szubsztituenshatás **7**, **13** és **14** fehér foszforral való reakciójában^{S4}

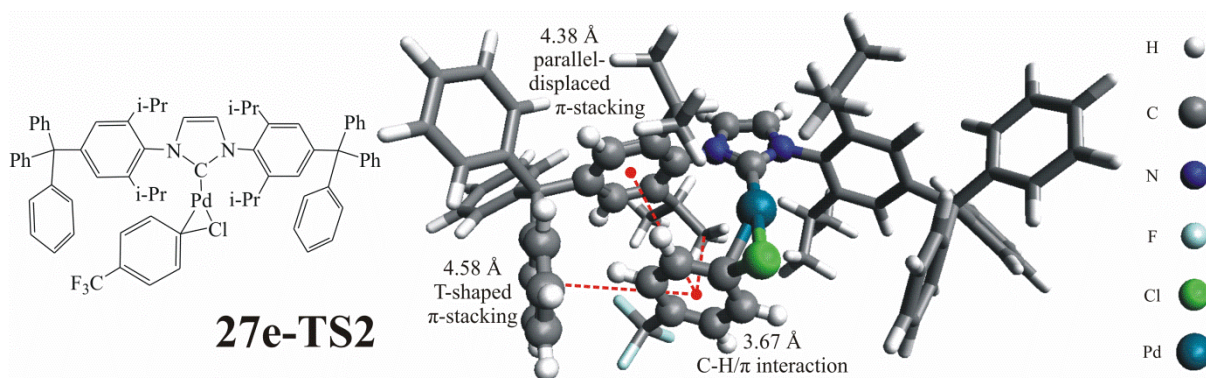
A nagy térkitöltésű csoportok belső katalitikus hatása, szemben áll a szokásos szerves kémiai képpel, miszerint csak a folyamatok gátlására alkalmasak. Ezért további két szililénre (**13** és **14**) és egy karbénre (**7**) is kiszámítottam a lehetséges mechanizmusokat hidrogén, terc-butil, 2,6-diizopropilfenil és S,S-2,6-diizopropilciklohexil szubsztituensek alkalmazásával egyaránt. Megállapítottam, hogy a 2,6-diizopropilfenil szubsztituensnek (**18** szubsztituensének) mindenkét szililén esetén hasonló számottevő aktiválási gátcsökkentő hatása van. Ezzel szemben a másik két szubsztituensnél ilyen számottevő hatás nem tapasztalható. Ezzel sikerült megmagyarázni **18** speciális reakcióját fehér foszforral, mivel a 2,6-diizopropilfenil szubsztituenset ezelőtt még sosem alkalmazták szililének esetén.

Mivel a karbének reakciója fehér foszforral más végterméket adott, mint **18**, ezért feltártam a karbének reakciójának lehetséges mechanizmusait is. 3 különböző mechanizmust találtam, melyek több hasonlóságot mutattak a szililének mechanizmusával. A szubsztituensek hatása **7** esetén még drasztikusabban jelentkezett, mint a szililének esetén. Ezzel szintén ér-

telmezni tudtam karbének reakcióját fehér foszforral, mivel minden stabil karbén, amely reagál fehér foszforral szintén tartalmazza a 2,6-diizopropilfenil szubsztituenszt.

4. 5. Nagy térkitöltésű csoportok katalitikus hatása Suzuki-reakcióban^{S5}

Felderítettem a Suzuki-reakció teljes katalitikus ciklusát karbén ligadummal és megállapítottam, hogy az oxidatív addíciós lépés (**TS2**) a sebesség-meghatározó. A teljes mechanizmust kiszámoltam több különböző nagy térkitöltésű csoportot feltételezve és megállapítottam, hogy a kritikus **TS2** átmeneti állapotban a legnagyobb 4-tritil szubsztituált 2,6-diizopropilfenil csoport (6. ábra, **27e-TS2**) esetén az aktiválási gát csökken a kisebb 2,6-diizopropilfenil csoportot tartalmazó analóg állapothoz képest. Ennek oka, egy csak az átmeneti állapotban megjelenő kedvező T-alakú π - π kölcsönhatás (6. ábra) ami csökkenti az aktiválási gátat. Megmutattam, hogy a nagyméretű 4-tritil szubsztituált 2,6-diizopropilfenil csoport egyúttal destabilizálja a katalizátor védőcsoportját, így növelve meg a katalizátor koncentrációját és ez által a katalitikus aktivitást.



6. ábra. **27e-TS2** átmeneti állapot szerkezete. Szaggatott vonalak a kedvező π - π és C-H/ π kölcsönhatásokat jelölik.

Rámutattam arra, hogy a szerves kémiai képpel ellentétes eredmények könnyen magyarázhatók az enzimreakciók segítségével. Az enzimreakciókban a katalitikus hatást a teljes molekula adja, nem csak egy reakciócentrum. Hasonlót tapasztaltam itt is. A szubsztituens megfelelő alakjából következő kedvező kölcsönhatások okozzák a katalitikus hatás növekedését.

5. Tézisek

1. 56 direkt inzertációs reakció vizsgálatával kimutattam, hogy a hattagú és öttagú gyűrűs szililének szilícium centruma hasonló reaktivitású, szemben az irodalomban eddig feltételezettel.^{S1}
2. Megmutattam, hogy hattagú gyűrűs szililének inzertációs reakciója lejátszódhat egy 1,4-addíciós reakción keresztül is, ami megmagyarázta a korábbi kísérleti tényeket.^{S2}
3. Felderítettem, hogy szililének fehér foszforral való reakció során létezik az irodalomban feltételezett direkt inzertációs mechanizmusnál jóval kedvezőbb reakcióút is.^{S3}
4. A 2,6-izopropilfenil nagy térkitöltésű csoport, melyet általában a reakciók gátlása miatt használnak, képes karbén és szililének fehér foszforral történő reakciójának elősegítésére.^{S3,S4}
5. Bizonyítottam Suzuki-reakció esetén, hogy nagy térkitöltésű csoportok megfelelő választása esetén katalizálni lehet a lejátszódó folyamatokat és ezzel egy új katalizátor-tervezési elvet vezettem be.^{S5}

6. Alkalmazási lehetőségek

Az általam bemutatott enzim-szerű katalizátor tervezési elvet széles körben lehet felhasználni katalitikus folyamatok optimalizálásához, sőt akár új katalitikus folyamatok létrehozásához is.

7. Közlemények

Az értekezés tárgyat képező közlemények

[S1] K. Nyíri, T. Szilvási, T. Veszprémi: *The Mechanism and Energetics of Insertion Reactions of Silylenes*, Dalton Trans., 2010, 39, 9347. (IF: 3.647; I: 8)

[S2] T. Szilvási, K. Nyíri, T. Veszprémi: *On the Unique Insertion Mechanisms of β -Diketiminato-Silylene*, Organometallics, 2011, 30, 5344. (IF: 3.963; I: 4)

[S3] T. Szilvási, T. Veszprémi: *On the Mechanism of the Reaction of White Phosphorus With Silylenes*, Dalton Trans., 2011, 40, 7193. (IF: 3.838; I: 1)

[S4] T. Szilvási, T. Veszprémi: *Why Do Carbenes and Silylenes Activate White Phosphorus Differently?*, *Struc. Chem.*, 2015, 26, 1335. (IF: 1.837; I: 0)

[S5] T. Szilvási, T. Veszprémi: *Internal Catalytic Effect of Bulky NHC Groups in Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction*, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1984. (IF: 7.572; I: 10)

A szerző egyéb közleményei

[S6] T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molecular-tailoring: Reaction Path Control With Bulky Substituents*, *Organometallics*, 2012, 31, 3207. (IF: 4.145; I: 10)

[S7] M. Vörös, T. Demjén, T. Szilvási, A. Gali: *Tuning the Optical Gap of Nanometer-size Diamond Cages by Sulfurization: A Time-Dependent Density Functional Study*, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108, 267401. (IF: 7.943; I: 17)

[S8] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess: *A Fragile Zwitterionic Phoshasilene as a Transfer Agent of the Elusive Parent Phosphinidene (:PH)*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 11795. (IF: 11.444; I: 20)

[S9] T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molecular-tailoring: Substituent Design for Hexagermabenzene*, *Organometallics*, 2013, 32, 4733. (IF: 4.253; I: 4)

[S10] N. C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue: *From a Zwitterionic Phoshasilene to Base Stabilized Silyliumylidene-phosphide and Bis(silylene) Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 17958. (IF: 11.444; I: 17)

[S11] P. Bagi, T. Kovács, T. Szilvási, P. Pongrácz, L. Kollár, L. Drahos, E. Fogassy, G. Keglevich: *Platinum(II) Complexes Incorporating Racemic and Optically Active 1-alkyl-3-phospholene P-ligands: Synthesis, Stereostructure, NMR Properties and Catalytic Activity*, *J. Organomet. Chem.*, 2014, 751, 306. (IF: 2.173; I: 7)

[S12] Z. Benedek, T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molecular-tailoring: A Possible Synthetic Route to Hexasilabenzene*, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 1184. (IF: 4.197; I: 5)

[S13] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, E. Irran, M. Driess: *A Donor-stabilized Zwitterionic "Half-parent" Phoshasilene and Its Unusual Reactivity Towards Small Molecules*, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 1947. (IF: 5.731; I: 12)

[S14] T. Szilvási, A. Gali: *Fluorine Modification of the Surface of Diamondoids: A Time-Dependent Density Functional Study*, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 4410. (IF: 4.772; I: 2)

[S15] N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue: *New Route to Access an Acyl-functionalized Phoshasilene and an Unprecedented Four-membered Si-P-C-O Heterocycle*, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 9312. (IF: 5.731; I: 5)

[S16] P. Bagi, T. Szilvási, P. Pongrácz, L. Kollár, L. Drahos, G. Keglevich: *Platinum (II)*

Complexes Incorporating Racemic and Optically Active 1-Aryl-3-phospholene P-Ligands as Potential Catalysts in Hydroformylation, *Current Organic Chemistry*, 2014, 18, 1529. (IF: 2.537; I: 2)

[S17] S. U. Ahmad, T. Szilvási, S. Inoue: *A Facile Access to a Novel NHC-stabilized Silyliumylidene Ion and C–H Activation of Phenylacetylene*, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 12619. (IF: 6.834; I: 4)

[S18] G. Tan, T. Szilvási, S. Inoue, B. Blom, M. Driess: *An Elusive Hydridoaluminum(I) Complex for Facile C–H and C–O Bond Activation of Ethers and Access to Its Isolable Hydridogallium(I) Analogue: Syntheses, Structures, and Theoretical Studies*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 9732. (IF: 12.113; I: 2)

[S19] Y. Xiong, T. Szilvási, S. Yao, G. Tan, M. Driess: *Synthesis and Unexpected Reactivity of Germyliumylidene Hydride [GeH]⁺ Stabilized by a Bis(N-heterocyclic-carbene)borate Ligand*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11300. (IF: 12.113; I: 6)

[S20] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, M. Driess: *An Amplified Ylidic ‘Half-Parent’ Iminosilane LSi=NH*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 14207. (IF: 12.113; I: 1)

[S21] C. Eisenhut, T. Szilvási, N. C. Breit, S. Inoue: *Reaction of an N-Heterocyclic Carbene-Stabilized Silicon(II) Monohydride with Alkynes: [2+2+1] Cycloaddition versus Hydrogen Abstraction*, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 1949. (IF: 5.731[#]; I: 1)

[S22] Z. Benedek, T. Szilvási*: *Can Low-valent Silicon Compounds Be Better Transition Metal Ligands Than Phosphines and NHCs?* *RSC Adv.*, 2015, 5, 5077. (IF: 3.840[#]; I: 2)

[S23] S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, T. Szilvási, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, M. Driess: *A Neutral Tetraphosphacyclobutadiene Ligand in Cobalt(I) Complexes*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 1250. (IF: 11.261[#]; I: 2)

[S24] F. Ullah, T. Szilvási, T. Veszprémi, P. Jones, J. Heinicke: *Bis(N,N'-dineopentylbenzimidazoline-2-ylidene)molybdenumtricarbonyl – Synthesis and Investigation of the Bent Structure of the Coordinatively Unsaturated (np2bi)₂Mo(CO)₃ Complex*, *J. Organomet. Chem.*, 2015, 783, 22. (IF: 2.173[#]; I: 0)

[S25] R. Zitz, H. Arp, J. Hlina, M. Walewska, C. Marschner, T. Szilvási*, B. Blom, J. Baumgartner: *Open-Shell Lanthanide (+II) or (+III) Complexes Bearing σ -Silyl and Silylene Ligands: Synthesis, Structure and Bonding Analysis*, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 3306. (IF: 4.762[#]; I: 1)

[S26] S. Yao, T. Szilvási, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, M. Driess: *Facile Transformation of P₄ by an Iron(I) β -Diketiminato Complex to Yield Coordination Complexes with Bridging P₂²⁻ Ligands*, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 6153. (IF:

6.834[#]; I: 0)

[S27] S. U. Ahmad, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue: *An NHC-Stabilized Silicon Analogue of Acylium Ion: Synthesis, Structure, Reactivity, and Theoretical Studies*, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 5828. (IF: 12.113[#]; I: 0)

[S28] Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, M. Driess: *Facile Rearrangement of a Bis(N-heterocyclic carbene)borate Chelate Ligand and Access to [:GeX]⁺ Complexes (X = H, Cl)*, Eur. J. Inorg. Chem., 2015, 2377. (IF: 2.942[#]; I: 0)

[S29] N. C. Breit, T. Szilvási, S. Inoue: *Facile Rotation around a Silicon-Phosphorus Double Bond Enabled through Coordination to Tungsten*, Chem. Commun., 2015, 51, 11272. (IF: 6.834[#]; I: 1)

[S30] R. Zitz, J. Hlina, K. Gatterer, C. Marschner, T. Szilvási*, J. Baumgartner: *Neutral “Cp-Free” Silyl-Lanthanide(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Bonding Analysis*, Inorg. Chem., 2015, 54, 7065. (IF: 4.762[#]; I: 0)

[S31] P. Bagi, K. Juhász, I. Timári, K. E. Kövér, M. Kállay, D. Mester, M. Kubinyi, T. Szilvási, P. Pongrácz, L. Kollár, K. Karaghiosoff, M. Czugler, L. Drahos, E. Fogassy, G. Keglevich: *The Resolution of 1-Isopropyl-3-Methyl-3-Phospholene-Oxide and Its Use as a Precursor for a P-ligand*, J. Organomet. Chem., 2015, 797, 140. (IF: 2.173[#]; I: 0)

[S32] T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich: *Peripheral Mechanism of a Carbonyl Hydrosilylation Catalyzed by an SiNSi Iron Pincer Complex*, Chem. Sci., 2015, 6, 7143. (IF: 9.211[#]; I: 0)

[S33] P. Bagi, K. Karaghiosoff, M. Czugler, D. Hessz, M. Kállay, M. Kubinyi, T. Szilvási, P. Pongrácz, L. Kollár, I. Timári, K. E. Kövér, L. Drahos, E. Fogassy, G. Keglevich: *Synthesis, Characterization and Application of Platinum(II) Complexes Incorporating Racemic and Optically Active 1-Phenyl-1,2,3,6-Tetrahydrophosphinine Ligand*, Heteroatom Chem., elfogadva. (IF: 1.076[#]; I: 0)

[S34] A. Olasz, T. Szilvási*: *Quantifying Kinetic Stability of Reactive Species with Unburied Volume and Inverse Cone Angle*, publikációra beküldve.

[S35] C. Eisenhut, N. C. Breit, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue: *Comparative Study: the Reactivity of an NHC-Stabilized Silylene Monohydride towards a Ketone and CO₂*, publikációra beküldve.

[S36] D. Franz, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue: *A Monotopic Aluminum Telluride with an Al=Te Double Bond Stabilized by N-heterocyclic Carbenes*, Nature Commun. DOI: 10.1038/ncomms10037. (IF: 11.470[#]; I: 0)

[S37] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, M. Driess: *A Persistent 1,2-Dihydrophosphasilene*

Adduct, Angew. Chem. Int. Ed., asap. (IF: 11.261#; I: 0)

[S38] B. Blom, A. Said, T. Szilvási, P. W. Menezes, G. Tan, J. Baumgartner, M. Driess: *Alkaline-Earth Metal-Induced Liberation of Rare Allotropes of Elemental Silicon and Germanium From N-Heterocyclic Metallylenes*, Inorg. Chem., 2015, 54, 8840. (IF: 4.762#; I: 0)

[S39] B. Krámos, J. Oláh, T. Szilvási*: *Do Parameter-free Methods Outperform Empirically Tuned Analogs in Large Complex Systems?*, publikációra beküldve.

előző évi impakt faktor

Szerző előadásai

1. T. Szilvási, K. Nyíri, T. Veszprémi: *Szililének Inzertációs Reakcióinak Mechanizmusa*, KeMoMo–QSAR szimpózium, 2010, Szeged.
2. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molecular-tailoring: Internal Catalytic Effect of Bulky Substituents*, 16th International Symposium On Silicon Chemistry, 2011, Hamilton, Kanada.
3. T. Szilvási: *Szililének Inzertációs Reakciói*, Kémiai Előadói Napok, 2011, Szeged.
4. T. Szilvási: *Molecular-tailoring: Effect of Bulky Groups*, Young Scientist Award díjátadó, 2011, Düsseldorf, Németország.
5. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molecular-tailoring: Reaction Path Control With Bulky Substituents*, Oláh György Doktori Iskola IX. konferenciája, 2012, Budapest.
6. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Nagy Térkitöltésű Karbén Ligandumok Katalitikus Hatása a Suzuki-reakcióban*, Kálmán Erika Doktori Konferencia, 2012, Mátraháza.
7. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Nagy Térkitöltésű Karbén Ligandumok Katalitikus Hatása a Suzuki-reakcióban*, MTA Munkabizottsági ülés, 2012, Szeged.
8. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molekulaszabászat: Hexaszilabenzol, a Szilíciumkémia Szent Grálja*, KeMoMo–QSAR szimpózium, 2013, Szeged.
9. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Molekulaszabászat: Hexaszilabenzol, a Szilíciumkémia Szent Grálja*, Superman szuperszámítógép konferencia, 2013, Budapest.
10. Z. Benedek, T. Szilvási: *Szililének Alkalmazhatósága Átmenetifém Katalitikus Reakcióban*, KeMoMo–QSAR szimpózium, 2014, Szeged.
11. Z. Benedek, T. Szilvási: *Can Low-valent Silicon Compounds Be Better Transition Metal Ligands Than Phosphines and NHC?*, 17th International Symposium On Silicon Chemistry, 2014, Berlin, Németország.

12. T. Szilvási: *Can Low-valent Silicon Compounds Be Better Transition Metal Ligands Than Phosphines and NHC?*, Central European Symposium on Theoretical Chemistry, 2014, Nagy-börzsöny.
13. T. Szilvási: *Heavier Low-valent Group 14 Compounds: Alternatives for Carbenes and Phosphines as Transition Metal Ligands*, UniCat Colloquium, Technische Universität Berlin, 2014, Berlin, Németország.
14. T. Szilvási: *Homolytic activation of hydrogen with nonmetal compounds*, KeMoMo–QSAR szimpózium, 2015, Szeged.
15. T. Szilvási: *Olló-szerű (Pincer) ligandum stabilizált főcsoportbeli elemek: régi-új katalitikus tulajdonságok*, MKE II. Nemzeti Konferencia, 2015, Hajdúszoboszló.

Poszter prezentációk

1. K. Nyíri, T. Szilvási, T. Veszprémi: *The Mechanism of the Insertion Reactions of Silylenes: Frontiers of Chemistry: From Molecules to Systems*, 2010, Párizs.
2. T. Szilvási, T. Veszprémi: *On the Mechanism and Energetics of the Reaction of Carbenes and Silylenes With White Phosphorus: International Symposium On Silicon Chemistry*, 2011, Hamilton, Kanada.
3. K. Nyíri, T. Szilvási, T. Veszprémi: *Mechanisms of Insertion Reactions of Silylenes: International Symposium On Silicon Chemistry*, 2011, Hamilton, Kanada.
4. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Activation of White Phosphorus by Heteroleptic Silylenes*, 6th European Silicon Days, 2012, Lyon, Franciaország.
5. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Catalytic Effect of Internal Van Der Waals Interactions in Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction, Toward the First-principles Description of Van Der Waals Interactions in Complex Materials*, 2012, Lausanne, Svájc.
6. T. Szilvási, T. Veszprémi: *Internal Catalytic Effect of Bulky NHC Groups in Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reaction*, Oláh György Doktori Iskola X. konferenciája, 2013, Budapest.
7. T. Szilvási, A. Gali: *Fluorinated Diamondoids to Stabilize the Negatively Charged Nitrogen-vacancy Center in Diamond Nanoparticles*, European Theoretical Spectroscopy Facility, Young Researchers' Meeting, 2013, Budapest.
8. T. Szilvási, T. Veszprémi: *How to Synthesize Reactive Species: The Case of Hexasilabenzene*, 9th European Conference on Computational Chemistry, 2013, Sopron.