

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Szabó Miklós József

ALKOXIKARBONIL-METILÉN-TRIKARBONIL- TRIFENILFOSZFIN-KOBALT KOMPLEXEK SZERKEZETI JELLEGZETESSÉGEINEK VIZSGÁLATA

Témavezető: Dr. Bencze Lajos, egyetemi tanár

Készült a Veszprémi Egyetemen,
a Kémia Tudományterület, Szerves Kémia Program,
Elméleti Kémia (SZK2) alprogram keretében

Veszprém

2002

**ALKOXIKARBONIL-METILÉN-TRIKARBONIL-TRIFENILFOSZFIN-KOBALT
KOMPLEXEK SZERKEZETI JELLEGZETESSÉGEINEK VIZSGÁLATA**

Írta:

Szabó Miklós József

Készült a Veszprémi Egyetem Kémia Tudományterület, Szerves Kémia Program,
Elméleti Kémia (SZK2) alprogramja keretében.

Témavezető: Dr. Bencze Lajos, egyetemi tanár

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Veszprém,

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Első bíráló neve: (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

Második bíráló neve: (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

Harmadik bíráló neve: (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

<i>Tartalomjegyzék</i>	4
<i>KIVONAT</i>	5
<i>1. Bevezetés</i>	7
<i>2. Szakirodalmi összefoglaló</i>	9
<i>2.1. Kémiai informatikai számítási módszerek (átmenetifém-vegyületekre)</i>	10
2.1.1. Molekulagrafika.....	10
2.1.1. Molekulamechanikai módszerek.....	11
2.1.3. Elektronikus szerkezeti módszerek.....	12
2.1.3.1. Ab initio módszerek.....	12
2.1.3.2. Félempirikus módszerek.....	13
<i>2.2. Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexek szerkezeti jellegzetességei</i>	17
2.2.1. Királis konformációk.....	17
2.2.2. "Autoszolvatáció", spektroszkópia.....	21
2.2.3. Intermolekuláris kölcsönhatások.....	24
<i>3. Eredmények és értékelésük</i>	26
<i>3.1. Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexek szerkezetének kvantitatív analízise</i> ..	26
3.1.1. Kötéstávolságok és kötésszögek vizsgálata.....	29
3.1.2. Torziósszögek elemzése.....	37
3.1.3. Intramolekuláris kölcsönhatások.....	47
3.1.4. Intermolekuláris kölcsönhatások.....	50
<i>3.2. Észter csoport η^3-típusú koordinációja alkoxikarbonil-metilén -trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexekben</i>	61
3.2.1. Kvantumkémiai számítások eredményei.....	62
3.2.1.1. Szabad észter csoportok.....	62
3.2.1.2. Komplexek geometriai tulajdonságai.....	64
3.2.1.3. Frekvenciaszámítások.....	68
3.2.1.4. Kötési energiák.....	69
3.2.1.5. A komplexek elektronikus szerkezete.....	70
3.2.1.6. Az egyensúlyi konformációk energiataralma.....	75
<i>3.3. Királis konformerek interkonverziója</i>	79
3.3.1. Merev konformáció analízis.....	80
3.3.1.1. Az észter csoport konformációanalízise.....	81
3.3.1.2. A $Csp^2-Csp^3-Co-Csp(O)$ diéderes szög vizsgálata.....	82
3.3.1.3. A $Ph_3P-Co(CO)_3$ egység konformációanalízise.....	83
3.3.1.4. A trifenilfoszfin ligandum konformációanalízise.....	85
3.3.2. Relaxált konformáció analízis.....	87
3.3.2.1. Az észtercsoport epimerizációja.....	88
3.3.2.2. A trifenilfoszfin epimerizációja.....	93
3.3.2.3. A sztereogén centrumok együttes inverziója.....	95
3.3.3. A molekuláris inverzió mechanizmusa.....	96
<i>4. Összefoglalás</i>	100
<i>Új tudományos eredmények összefoglalása</i>	102
<i>FÜGGELÉK</i>	109
<i>Irodalomjegyzék</i>	115

KIVONAT

ALKOXIKARBONIL-METILÉN-TRIKARBONIL-TRIFENILFOSZFIN-KOBALT KOMPLEXEK SZERKEZETI JELLEGZETESSÉGEINEK VIZSGÁLATA SZABÓ MIKLÓS JÓZSEF

A dolgozat olyan egymagvú trigonális bipiramidális geometriájú kobalt komplexek szerkezeti jellegzetességeinek vizsgálatával foglalkozik, amelyekben ekvatoriális síkban három karbonil ligandum, axiális helyzetben pedig egy trifenilfoszfin és egy alkokarbonil-metilén ligandum található.

A szerző a szakirodalomban fellelhető vegyületek kristályszerkezeti adatbázisára alapozva geometriai elemzést készített, melynek során a molekulaszervezetek kötéstávolságainak, kötésszögeinek, torziós szögeinek és intramolekuláris távolságainak molekulagrafikai eszközökkel történő vizsgálatát végezte el. A korábban megállapított kvalitatív megfigyeléseket kvantitatív szemlélettel egészítette ki. A dolgozat tartalmazza a kristályokon belüli intermolekuláris kölcsönhatások részletes vizsgálatát is, amely jól demonstrálja, hogy a szilárd fázisban jelenlévő C-H $\cdots$ O és C-H $\cdots$ π kölcsönhatások a fő csomagolási motívumok.

A szerző, az elektronikus szerkezeti módszereket független kísérleti eszközként használja a kristályokban lévő királis konformerek és ezekben fellépő különös sztereoszelekció kialakulásának vizsgálatához. Bizonyítja és jellemzi a vegyületekben az alkokarbonil csoport és kobalt atom között kialakuló η^3 -típusú parciális koordinatív kötés kialakulását.

Bizonyítást nyert, hogy a királis információ a két axiális ligandum között, a molekula tengelye mentén lévő kötéseken keresztül terjed az ekvatoriális helyzetben lévő Co(CO)₃ rész közvetítésével. A szerző ennek tanulmányozására konformációs elemzéseket végzett félempirikus módszerek segítségével. Ebből kiderült, hogy az egyszeres kötések részleges elforgatása által okozott geometriai változások a szomszédos ligandumok és csoportok összekapcsolt elmozdulásával járnak együtt. A disszertációban a szerző javaslatot tesz a királis konformációk inverzióval történő átalakulásának mechanizmusára.

ABSTRACT

ANALYSES OF STRUCTURAL FEATURES OF [(ALKOXY-CARBONYL)METHYL]COBALT TRICARBONYL TRIPHENYLPHOSPHINE COMPLEXES

Miklos Jozsef SZABO

Detailed structural analyses were carried out for internal coordinates, intra- and intermolecular atomic contacts based on the experimental training set of existing solid phase structures. Possible answers were found to the origin of chirality and to the formation of intense diastereoselection in the solid state. Analysis of experimental structures, spectroscopic data and additionally quantum chemical calculations all proved that a η^3 -type partial coordinative bond of the α -ester group is responsible for stereoselective self-assembly and formation of chiral conformation. By conformational analysis a mechanism was suggested to describe the inversion of chiral conformations.

AUSZUG

UNTERSUCHUNG DER STRUKTURELLEN EIGENSCHAFTEN DER [(ALKOXY-CARBONYL)METHYL]COBALT TRICARBONYL TRIPHENYLPHOSPHAN KOMPLEXE.

Miklos Jozsef SZABO

In der vorliegenden Arbeit wird auf Grund in der Fachliteratur auffindbaren kristallstrukturellen Datenbasis der Verbindungen eine geometrische Analyse durchgeführt, wobei die interne Koordinaten, intra- und intermolekulare Atomkontakten auf dem experimentellen strukturellen Vorrat basierend untersucht wurden. Mögliche Erklärungen wurden für die entstehende Chiralität und die Formation der intensiven Diastereoselektion in der Kristallphase gefunden. Die Analyse der experimentellen Strukturen, spektroskopischen Daten und zusätzlichen quantumchemischen Kalkulationen haben bewiesen, dass die η^3 -Typ partielle koordinative Bindung der α -Ester Gruppe für die stereoselektive Selbstorganisation und Formation der chiralen Konformation verantwortlich ist. Bei der Analyse der Konformationen wird ein Mechanismus vorgeschlagen, um die Inversion der chiralen Konformationen beschreiben zu können.

1. Bevezetés

A fémorganikus kémiában homogén katalizátorként gyakran használnak kobalt-karbonil vegyületeket. Az egymagvú, kobalt központú komplexek aktív oxo-szintézis katalizátorok és intermedierek, ezért tanulmányozásuk mind gyakorlati, mind pedig elméleti kémiai szempontból igen hasznos. A téma közvetlenül kapcsolódik a VE Szerves Kémiai Tanszéken dolgozó és egykor ott dolgozó kutatók (Markó L., Ungváry F., Sisak A., Pályi Gy., Váradi Gy., Horváth I., Kovács I., stb.) munkájához. A kutatást a Veszprémi Egyetem Szerves Kémia Tanszékén, kémia tudományterület szerves kémia doktori program, elméleti kémia alprogram keretében végeztem.

A kiralitás a közelmúlt kémiai kutatásának egyik legdinamikusabban fejlődő tárgya. Ennek oka egyrészt az, hogy valamennyi élő szervezet a királis molekulákból csak az egyik enantiomert vagy ennek nagy fölöslegét használja. Másrészt a királis molekulák enantiomerjeit nemkirális kiindulási anyagból lehet előállítani, mert a tiszta enantiomerek energiája (a ma lehetséges mérési határokon belül) pontosan azonos; ezért ilyen reakcióban a két enantiomer 1:1 elegye, racemát keletkezik. Tiszta enantiomer előállítása csak valamely anyag tiszta enantiomerjének hozzáadása révén lehetséges. Ez az úgynevezett királis indukció. Ennek révén valamennyi ma forgalomban lévő királis szerves vegyület közvetlenül vagy követve élő szervezetekből származó királis adalékok leszármazottja. A királis adalékok az említett reakció valamely fázisában kapcsolatot létesítenek a reagensek, vagy az intermedierek valamelyikével. Ekkor diasztereomerek keletkeznek, melyek energiája már különböző, így az új királis szerkezet konfiguráció és/vagy konformáció kialakulásának ekkor már nincs elvi akadálya. Az a reakciólépés, amikor a királis információ hatására az új királis szerkezeti elem keletkezik, a királis információ továbbadásának pillanata, rendkívüli jelentőségű a mai szintetikus kémiában.

Királis vegyületek tiszta enantiomerjeire óriási a kereslet mind a gyógyszeriparban mind pedig az egyes technikai anyagok előállításánál. A tiszta enantiomerek rendkívül drágák, ezért roppant hasznos, ha a királis indukciót katalitikusan tudják megvalósítani, aminek egyik előnyös változata a fémkomplexekkel végrehajtott katalízis, királis ligandumok jelenlétében.

A fenti eredmények és még további fizikai következmények vezetnek el ahhoz a hipotézishez, hogy a biológiai kiralitás nem csupán egy elégséges, hanem egyenesen szükséges feltétele az életnek, hiszen számos biokémiai reakció láncolat és ciklus

kizárólag csak királis anyagokkal vagy azok jelenlétében enantioszelektíven játszódik le. A biológiai kiralitás eredete jelenleg még nem tisztázott. Számos leleményes elmélet született ennek magyarázatára. Egyesek a polarizált sugárzásban, mások a gyenge mágneses aszimmetrikus hatásában keresik a magyarázatot. A jelentős erőfeszítések ellenére a kísérleti bizonyítása ezen elgondolásoknak még kezdeti fázisban van.

Pályi Gyula és munkatársai, egymagvú kobalt organikus (alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt) vegyületek előállítására, és az azt követő spektroszkópiai elemzés során az összes lehetséges királis konformáció közül csak fele, vagy egyes speciális esetekben annál is kevesebb királis konformációt detektáltak. A statisztikusan lehetséges királis konformációk hiányának következtében vizsgálataim közvetlenül kapcsolódnak (a biológiai kiralitás legfrekvenciáltabb kérdésköréhez) az enantioszelektív szintézisekhez.

Dolgozatomban a királis információ molekulán belüli terjedésével, különösen a fém és a ligandumok szerepével foglalkozom néhány egymagvú kobaltorganikus vegyület vizsgálatán keresztül. Munkám során a kémiai informatika eszköztárát használtam fel, hogy független kísérleti eszközként egyrészt a meglévő preparatív és spektroszkópiai információkat kiegészítve, másrészt pedig új kémiai információkkal járuljak hozzá a kísérletileg tapasztalt jelenségek értelmezéséhez.

Ehhez elengedhetetlen volt, hogy a meglévő szerkezeti és spektroszkópiai információkat összegyűjtve körültekintő szerkezeti elemzést készítek. A molekulák belső koordinátái — kötéstávolságok, kötésszögek, diéderes szögek és más intra és intermolekuláris atomkapcsolatok — elemzésével leíró jelleggel térképeztem fel az általam vizsgált vegyületcsalád szerkezeti tulajdonságait. Ezekre az ismeretekre alapozva továbbá részletesen megvizsgáltam a királis információ molekulán belül történő terjedésének lehetőségeit. Majd lehetséges választ kerestem a tapasztalt kiralitás, és drasztikus diaszteroselektió kialakulására, egy már korábbiakban "auto-szolvatációként" említett jelenség részletes magyarázatával.

Munkatársaimmal észrevettük, hogy a molekulák különböző fregmentumainak királis konformációi összehangolt módon szabályok szerint, egymással kölcsönhatásban rendeződnek össze. Ezek az interakciók eredményezik a királis konformációk kialakulását és szelektív kiválasztódását. Azonban rendkívül meglepő módon hasonlítanak a klasszikus mechanikai szerkezetekre, úgymint fogaskerék-kapcsolatra, tengelykapcsolatra és mechanikai óraszerkezetekre. Ezen a ponton kutatásaink átfednek egy manapság igen dinamikusan fejlődő szakterülettel a nanotechnológiával, ezen belül is a molekuláris szerkezetekkel.

2. Szakirodalmi összefoglaló

Napjainkban, a kommunikáció és az információ forradalmának kétségtelenül lenyűgöző hatása van szinte minden egyes humán és reál tudományára. A számítógépek alkalmazása révén napjaink természettudománya — beleértve a kémia szakterületet is — hatalmas lendületet kapott, mivel számos korábban már megalapozott elmélet gyakorlatban történő alkalmazására kerülhetett sor. A folyamat új dimenziókat nyitott meg a vegyészetben, a vegyészmérnöki tudományokban és a kémia oktatásában is. Számítóerő alkalmazása nélkül ma már elképzelhetetlen lenne gazdaságilag versenyképes technológiák tervezése, üzemeltetése. A kutatásban pedig a költséges kísérleteket a hozzávetőleg olcsóbb és gyakran sokkal adekvátabb modellezéssel próbálják segíteni. A fejlődés eredményeként új tudományágak alakultak ki, melyek a modellalkotás eszköztárát és a számítástechnika növekvő teljesítményét felhasználva elégítik ki korunk rohamosan növekvő igényeit.

A kémiai informatika (computational chemistry) az elméleti kémia tudományterület azon ága, ahol a kémiai problémákat elméleti kémiai modellek és a számítástechnika eszköztárának együttes felhasználásával oldják meg [1]. Az alkalmazhatóság egyik fő dilemmája az, hogy bármely modell alkalmazása során találunk olyan kivételt amelyet választott modellünk szegényesen jellemez, azonban ennek kiküszöböléséhez vagy speciálisan a kivétel problémájára koncentrálnak fejlesztünk újabb modellt, vagy pedig bővítjük a modellrendszer érvényességének korlátjait. Nagy bonyolultságú modell gyakorlati alkalmazása esetén viszont a számítás akár ésszerűtlenül hosszú ideig is tarthat. Az összhang megtalálása érdekében egyrészt célszerű gazdaságossági megfontolásokat tenni. Ehhez el kell fogadnunk, hogy a számítástudomány jelenlegi fejlettségi szintjén a számítóerő véges kapacitása határozza meg a felhasználhatóság korlátját. A fent említett két alapvető probléma áthidalására közelítő modelleket kell alkalmazni. Ebből következik, hogy a kémia nagyon kevés aspektusa számítható ki tökéletes módon, ezért a legtöbb megoldás csupán kvalitatív illetve közelítő kvantitatív módon létezik. Végzetes hibát okozhat tehát az, ha a kutatók az eredményeket tökéletes érvényű fizikokémiai mennyiségeknek tekintik, figyelmen kívül hagyva azok bizonytalanságát. Mindazonáltal a kémiai számítások — csakúgy mint a spektroszkópiai módszerek — eredményei forradalmian újszerű tartalommal bírnak abban az esetben, ha tudatában vagyunk módszerünk korlátainak. A kémiai informatikai eszközök legnagyobb előnye az, hogy a klasszikus kutatási módszerek mellett független módszerként használhatók fel. A számítógép tehát egy külön kísérleti eszközzé vált amely azon kívül, hogy képes meghatározni más spektroszkópiai eszközök által mérhető mennyiségeket (ilyenek

például az elektronsűrűség, molekulageometria, dipólusmomentum, kvadropólus-momentum, reakcióhő, NMR, IR, UV, spektrumok, stb.) jó néhány más egyéb mennyiség kiszámítására is képes, amelyek létező kémiai fogalmak de eddig kísérletileg alig vagy egyáltalán nem voltak meghatározhatók (mint például kötésrend, atomi parciális ponttöltések, töltéseloszlások, töltés, energia és elektronsűrűség particionálások stb.).

A kísérleti és a számított eredmények összehasonlítását érdemes nagyon körültekintően elvégezni. Az idealizált vákuumban számított egyensúlyi molekulaszervezet és a röntgenszerkezet összehasonlításakor tudatában kell lenni annak, hogy a szilárdfázisú kísérleti geometriát a molekulák között kialakuló másodrendű kötések befolyásolják. A frekvencia számítások eredményének elemzésekor pedig figyelembe kell venni az összehasonlításhoz alkalmazott kísérletek körülményeit; oldószer fajtáját és a minta halmazállapotát is.

2.1. Kémiai informatikai számítási módszerek (átmenetifém-vegyületekre)

2.1.1. Molekulagrafika

A molekulaszervezetek térbeli ábrázolása szempontjából elengedhetetlen a matematikai reprezentáció megválasztása, melynek az atomok térbeli helyzetének leírása szempontjából két alapvető formája van. Descartes-féle koordináta-rendszerben az atomok térbeli helyzetét az egymásra merőleges x, y, z tengelyek metszeteinek értékeivel lehet meghatározni. A *cartesian koordinátákkal* történő leírásnál egy adott (n atomos) rendszer atomjai helyzetének meghatározásához $3n$ paraméter szükséges. Ezzel szemben a *belső koordinátákkal* történő leírás során az atomok pozícióját, az egymással szomszédos helyzetben lévő atomok kötéstávolságai, kötésszögei, torziós szögei alapján, relatív módon lehet megadni. A teljes molekulára vonatkozó geometriai tulajdonságok rendszerét Z -mátrixnak nevezik, melynek létrehozása meghatározott szabályokhoz kötődik.

Noha a háromdimenziós molekulaszervezetek létrehozása mind cartesian mind pedig belső koordináta rendszerben megvalósítható, nagyobb atomszámú molekulák vagy bonyolult (kondenzált gyűrűs) szerkezetek építésekor speciálisan erre a célra készített építő ill. szerkesztő (molecular builder) programokat lehet alkalmazni. Ezek a programok gyakran grafikus felületként (pl. MOLEKEL [2], MOLDEN [3], Spartan builder[72], Cerius² graphical interface[70]) szolgálnak modellező programok kívülről történő irányításához és az eredmények kiértékeléséhez. Lehetőséget nyújthatnak kémiai tulajdonságok (potenciális

energiafelület, elektronsűrűség, spinsűrűség, töltéssűrűség, molekulaorbitálok grafikus reprezentációja stb.) síkbeli és térbeli megjelenítésére, továbbá a szerkezetek részletes geometriai elemzésére, geometriai paraméterek (távolságok, szögek, diéderes szögek, stb.) mérésére.

2.1.1. Molekulamechanikai módszerek

A molekulamechanikai (MM) módszerek szorosan véve nem tartoznak az elektronikus szerkezeti módszerek közé, ezért a választott tematikát tekintve célszerű bemutatásukat külön fejezetben tárgyalni. Az MM módszerek a klasszikus fizika törvényein alapulnak. A kötő (kötés nyújtási, hajlítási, és torziós, kevert termék, stb.) és nemkötő (Coulomb, van der Waals, stb.) interakciókból felépített erőkerek kitűnően alkalmazhatók sztérikus kölcsönhatások tanulmányozására. Azonos számú és típusú atomból felépülő vegyületek esetén az egyes izomerek sztérikus energiájának meghatározása révén a relatív stabilitás becslésére is használhatók. Szerves-, szervesetlen- [4], koordinációs- [5], fémorganikus vegyületekre [6], fémtartalmú fehérjék [7] tanulmányozására már sikeresen használtak erőter (force field) módszereket.

Az MM módszerek használhatóságának korlátot szab az a tény, hogy kizárólag azokra a kémiai környezetekre használhatók, amelyekre az adott erőter tartalmazza a megfelelő paramétereket. Viszont egy-egy kémiai környezet leírásához nagyszámú paraméterre van szükség, amelyek előállítása nem egyszerű feladat. A korábbi manuális paraméterező eljárásokat manapság már automatizált paraméteroptimalizáló módszerekkel váltják ki.

A Veszprémi Egyetemen Bencze és munkatársai olyan empirikus alapú paraméteroptimalizáló eljárást dolgoztak ki, amely számítógépes adatkezelő rendszerek segítségével nagyszámú empirikus adatból kiindulva képes adott kémiai környezetre vonatkozó MM paraméterek kifejlesztésére. Módszerüket már sikerrel tesztelték alkilfoszfinok [8] és alkilszilánok [9], továbbá hatszorosan koordinált pentakarbonil-karbén [10] rendszerekre. Az eljárás nagy érdeme az, hogy a korábbi iskolák (Allinger és Rasmussen) eljárásaival szemben [11] adott referencia molekula készlet (training set) esetére a legnagyobb geometriai pontosságra törekszik. Célfüggvénye az illesztési hiba és az erőállandók egyidejű minimalizálása, amely két tulajdonság együttesen az erőter elasztikusságát biztosítja. A szerkezeti tulajdonságokat tekintve "rugalmas" erőteret kapunk eredményül, amelyben a spektroszkópiai tulajdonságok egyenlőre még nincsenek figyelembe véve.

2.1.3. Elektronikus szerkezeti módszerek

2.1.3.1. *Ab initio* módszerek

A molekulamechanikával szemben az elektronikus szerkezeti módszereknél (Electronic Structure Method) nincsen szükség a kötések kívülről történő megadására, hanem pusztán az atomi koordináták megadásával elektronok és elektronsűrűség segítségével írják le és definiálják az atomokat összetartó és taszító kölcsönhatásokat.

A kémiai informatikai módszerek közül ezeknek van a legnagyobb erőforrásigénye. A kvantumkémia rohamos fejlődésével lehetőség nyílt közel a teljes periódusos rendszer elemeinek és azok vegyületeinek kvantummechanikai leírására. Ez persze nem jelenti azt, hogy bármely méretű rendszer korlátlan pontossággal leírható, és erre nincs is szükség, az egyszerűsítés célszerű és elkerülhetetlen.

Lényegében minden idetartozó modell a Schrödinger egyenlet megoldására törekszik [12]. Az „ab initio” számítási módszerek kísérleti információk nélkül végzik el ezt a feladatot. A Hartree-Fock approximáció (LCAO-HF) [13] nagy számú két elektronos integrálok lineáris kombinációján alapul. Az ún. SCF (self-consistent field) iteratív energiaminimalizációs eljárás során határozzák meg a molekulaorbitálokat. A HF számítások elvégzéséhez szükség van bázisfüggvényekre, amelyek további közelítést jelentenek a kiszámíthatóság biztosításához [14]. A bázisfüggvények olyan háromdimenziós függvényhalmazok, amelyek az atomi orbitálok matematikai leírásmódját biztosítják az ab initio módszerek számára. Az atomi orbitálok lineáris kombinációja pedig a molekulaorbitálokat írja le, amely egy további szükséges közelítésnek tekinthető, a Schrödinger egyenlet megoldásához. A bázisfüggvények kiterjesztésével, közelíteni lehet a tökéletes báziskészlethez. Idealizált esetben végtelen számú bázisfüggvény alkalmazásával eljuthatnánk a teljes megoldáshoz. Kémiai szempontból a HF módszer sok tekintetben megfelelő eredményt szolgáltat, azonban legnagyobb hiányossága kétségtelenül az, hogy az elektronkorrelációt (elektron-elektron kölcsönhatást) nem megfelelően veszi figyelembe. Emiatt a HF módszerrel számított kovalens kötéstávolságok általában rövidek, továbbá disszociáció esetén a módszer túl ionosan kezeli a vizsgált részeket [15].

A HF módszer hiányosságának kiküszöbölésére magasabb rendű Möller-Plesset (MP_n, $n = 2, 3, 4, \dots$) perturbációs elméletek [16] és az ún. Coupled-Cluster (CCS, CCSD CCSD(T)) módszerek [17] alkalmazhatók, amelyek már figyelembe veszik az elektronkorrelációt is. Ezek a módszerek jóval költségesebbek mint a HF módszer, viszont már nagy pontossággal használhatók energiaszámítások elvégzésére, kötésviszonyok és reakciómechanizmusok

vizsgálatára. Átmenetifém-vegyületek geometriájának leírására még az MPn módszerek sem adnak minden esetben kielégítő pontosságú eredményt [18]. A CC módszerek pedig rendkívül erőforrás-igényesek, csupán néhány atomos rendszerek esetében, vagy a vizsgált molekula nagyfokú szimmetriája esetén használhatók. Ilyenek lehetnek például az $M(CO)_6$ szabályos oktaéderes geometriájú rendszerek [19].

A fent említett módszerek mellett a sűrűségfunkcionál (DFT, density functional) módszerek képesek az elektronkorreláció figyelembevételére, azonban ezek merőben más közelítést jelentenek elődeiknél. Az „ab initio” módszerek esetében mindig először a hullámfüggvényeket kell meghatározni, majd ebből származtatható az elektronsűrűség, amely már valódi fizikai tartalommal bír. A DFT módszerek esetében elvileg nincs szükség a hullámfüggvények meghatározására, mert az energia és az elektronsűrűség közvetlenül is meghatározható, amely jelentős egyszerűsítést jelent a megoldás során [20]. Átmenetifémek számításaihoz — különösen az első sor átmenetifémekre — Becke 3 paraméteres hibrid kicserélődési potenciáljának (B3) [21], Lee-Jang-Paar (LYP) [22], Perdue (P86) [23], ill. Perdue-Wang (PW91) [24] korrelációs funkcionáljával kombinált használata vezet hatékony eredményre. Becke egyenletében szereplő konstansokat kísérleti adatokra történő illesztéssel határozták meg. A B3LYP és B3PW91 hibrid módszereknél az energiaszámítások hibája 3 kcalmol⁻¹, ami már jelentősen megközelíti a jóval bonyolultabb CC módszerek hibáját, 1-2 kcalmol⁻¹ [25a]. A valamivel olcsóbb BP86 módszer hasonlóképpen helyes eredményre vezet átmenetifém komplexek számításakor mind a geometriák mind pedig energiákra vonatkozóan [25f].

Habár a DFT módszerek az átmeneti fémek esetén alulbecslik a gyenge kölcsönhatásokat — mint pl. van der Waals interakciók — általánosságban jobb és megbízhatóbb eredményt adnak a geometriákra és a relatív energiákra (kötési energia, reakcióhő) mint akár a HF vagy az MP2 módszerek. A sűrűségfunkcionál módszerek gazdaságosság tekintetében tehát jelentősen felülmúlják, a geometriák pontosságát és az energiaszámításokat tekintve pedig megközelítik a CC módszerek jóságát. Egyértelműen megbízhatóbb eredményt csupán a nagy báziskészlettel használt CC módszerek adnak [26].

2.1.3.2. Félempirikus módszerek

A korai félempirikus (semi-empirical) módszerek Hückel és kiterjesztett Hückel módszerek (NDDO/INDO/CNDO) [27] legfőbb előnye, hogy már atomi ionizációs potenciálok segítségével is felparaméterezhetők az egész periódusos rendszerre. Néhány nehezebb atom esetében, (d és f-mező nagyobb rendszámú elemei), esetenként még ma is ez

az egyetlen célszerűen elérhető számítási módszer. Geometriai optimalizációra és energia jellemzők számítására kiegészítés vagy módosítás nélkül alkalmatlanok [28], elsődlegesen a helyes kvalitatív molekulaorbitálok, elektronszerkezet meghatározására használhatók, amelyek például remek alapul szolgálnak magasabb rendű módszerek sűrűség mátrixa kiindulási elemeinek meghatározására. Kétségtelen érdemük, hogy jól értelmezhető kapcsolatot teremtenek a kvalitatív elméletek (Qualitative MO Theory [29], FMO-theory [30], Woodward-Hofmann [31] szabály) felé.

A félempirikus módszerek közül az MNDO(d) [32] és a PM3(tm) [33] módszerek alkalmasak átmenetifém-vegyületek kezelésére, amennyiben a paraméterkészlet tartalmazza a kérdéses központi atomra vonatkozó adatokat. Ezek használatakor mindig nagyon körültekintően kell ellenőrizni azt, hogy a módszer vajon ténylegesen alkalmas-e a kérdéses kémiai környezetek kezelésére. Számítási igénye jóval kisebb mint az "ab initio" módszereké, ezért meglehetősen nagy, akár néhány ezer atomos rendszerek is vizsgálhatók. Elfogadható eredményt adnak az egyensúlyi geometrián végzett számítások esetén, azonban átmeneti régiókban nem mindig adnak kielégítő eredményt. A kötéstávolságokat, szögeket, egyszerű szerves molekulákra mintegy kétszer olyan nagy hibával modellezi, mint a HF módszerek nagy báziskészlettel. Általánosan elfogadott, hogy a félempirikus módszerek közül a PM3 módszer a legjobb szerkezet-meghatározásra, azonban a pontosságot tanácsos ellenőrizni a vizsgált vegyületcsoportokra [34]. A félempirikus módszerek kevésbé jól használhatók ionokra és gyökökre mint az egyszerű molekulákra. Ez általában a paraméterezéshez használt hiányosan összeállított referencia molekulaszerkezet készlet (training set) hibája. A PM3 módszer átmenetifémekre vonatkozó paraméterezését kísérleti (X-ray) adatok felhasználásával végezték el, ezért az energiaértékeket gyengébben modellezi. Átmenetifémek esetén a báziskészlet az $[nd, (n+1)s, (n+1)p]$ orbitálokat foglalja magába. Megfelelő tesztelés mellett fémorganikus komplex vegyületekre a PM3(tm), szervetlen koordinációs vegyületekre az MNDO/d módszer alkalmazható. A hiba nagysága hasonlóan a nemfémek elemekhez, kötéstávolságok esetén 0.03-0.05 Å, a szögekben pedig 3-5° körüli érték. A fentiek figyelembevételével teljes mértékben egyetértek a következő megjegyzéssel:

" The ability to perform a calculation is no guarantee that the results can be trusted."

Frank Jensen

A félempirikus módszerek közül a PM3 módszer átmenetifémekre vonatkozó paraméterekkel kibővített paraméterkészlete (PM3/tm) képes az általam vizsgált ötszörösen koordinált kobalt vegyületek kezelésére.

Különféle "ab initio" közelítések alkalmazásával a molekulamodelleken végzett számítások megoldása egyszerűsíthető, azonban még így is ritkán vizsgálhatók valós méretű rendszerek. A vizsgálatokat célszerű a molekula jellemző motívumainak megtartásával, a ligandumok fémcentrumtól távol eső részeinek elhanyagolásával végezni. Ezt legegyszerűbben a molekula csonkolásával érhetjük el, azonban Morokuma által kifejlesztett ONIOM módszer ezt a problémát jóval kifinomultabb módon hidalja át. Különösen nagyobb méretű molekulák esetén (fémorganikus komplexek [35], enzimek [36], stb.) vizsgálatokor fontos lehet a molekula makro méreteinek megőrzése, esetleg a teljes méretű rendszer vizsgálata. Az eljárás a „hagymahéjszerűen”, különböző méretű zónákra (real, intermediate, model) osztott molekula esszenciális és kevésbé fontosabb részeinek leírására más-más bonyolultságú módszereket (high, medium, low level of theory) alkalmaz [37]. A vegyület belső (inner layer) régióit magasabb szintű elektronikus szerkezeti módszerekkel (ab initio, DFT) írják le, míg a nagyobb makro méreteket (outer layer) erőter módszerekkel közelítik.

Az ab initio módszerekhez elengedhetetlenül fontos a báziskészletek méretének megfelelő megválasztása, mely fémorganikus komplexek vizsgálatokor még inkább nehéz feladat, mint egyszerű szerves molekulák esetében. A harmadik vagy annál nagyobb periódusban helyet foglaló elemeknek nagyszámú atomtörzs elektronja van, amelyek gyakran nem vagy csak elhanyagolható mértékben fontosak a kémiai érzékenység szempontjából. Nagy számú bázisfüggvény szükséges ezen elemek elektronszerkezetének leírásához. Különösen ügyelni kell a kémiai folyamatokban résztvevő vegyértékelektronok és azok feletti betöltetlen orbitálok megfelelő leírására [38]. A periódusos rendszer nehezebb elemei esetében relativisztikus hatások lépnek fel, amelyek figyelembe vétele teljes relativisztikus számításokat igényelne, amelyek jelenleg még széleskörűen nem használhatóak [39]. A fenti két problémát effektív atomtörzs-potenciálok (ECP = Effective Core Potential) használatával praktikusán lehet megoldani [40]. Ilyenkor ugyanakkora számítóerő ráfordítás mellett nagyobb valós rendszer vizsgálható, hiszen az atomtörzsek részletes elektronszerkezetét arra alkalmas atomtörzs-potenciállal (pseudopotential) helyettesítik. Ezt a nyereséget a vegyértékhéj és az felett lévő héjak részletességének növelésére lehet fordítani, melynek során további polarizációs és diffúz függvényekkel lehet kiegészíteni a báziskészlet külső régióit. Frenkig és munkatársai részletesen tanulmányozták e kézenfekvő egyszerűsítés hatását, és összehasonlították a teljes elektronos báziskészletek pontosságával. Az effektív atomtörzs

potenciál alkalmazásával kapott eredmények nagyon közel esnek a teljes elektronkészlettel végzett számítások eredményeihez, továbbá addig soha nem tapasztalt pontossággal lehetett meghatározni a koordinációs vegyületek kötésviszonyainak jellegzetességeit [41].

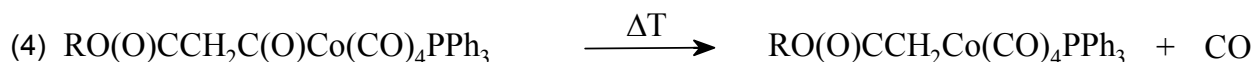
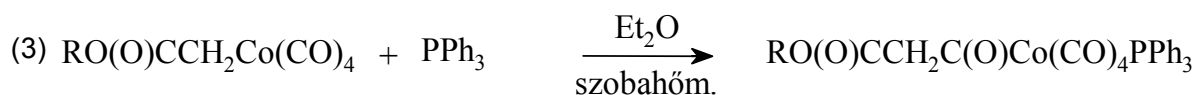
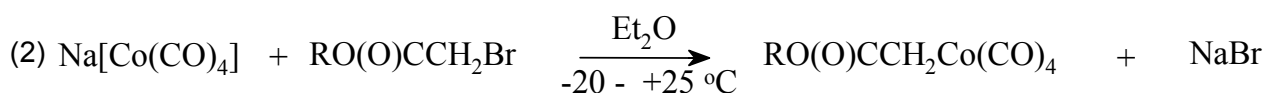
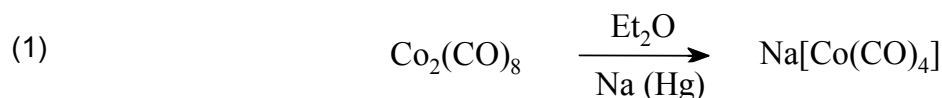
Az elektronikus szerkezeti módszerek jól használhatók átmenetifém ill. átmenetifém-katalizált reakciók mechanizmusának vizsgálatához. A reaktánsok, termékek és intermedierek szerkezetének és energiájának a meghatározásával a reakcióutak tisztázhatók. Az átmenetifémek illetve a ligandumok cseréjével megvizsgálható a kémiai reakciók szelektivitása és a reakciópartnerek reaktivitása. Ezáltal könnyedén megvalósítható új vegyületek (pl.: katalizátorok) tervezése és "virtuális" tesztelése [42] is.

2.2. Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexek szerkezeti jellegzetességei

Kutatásaink központjában Pályi Gyula professzor kutatócsoportja (Modenai Egyetem, Olaszország) által előállított alkoxikarbonil-metilén-kobalt-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt származékok ($\text{RO(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PR}'_3$ R, R' = alkil, aril) szerkezeti jellegzetességeinek feltárása, az általuk észrevett jelenségek értelmezése és ezek magyarázata áll.

2.2.1. Királis konformációk

Az ötszörösen koordinált kobalt komplexek jól ismertek a kémia irodalomban [43]. A jellegzetes torzított trigonális bipiramidális geometria általános jellegzetessége az alkil- ($\text{RCo(CO)}_3\text{L}$) és acil- ($\text{RC(O)Co(CO)}_3\text{L}$) szerkezet, ahol L terciér-foszfin, jodid ion vagy karbonilcsoport [44]. Mindazonáltal ezek a vegyületek prekurzorként, közti termékként bizonyítottan fontos szerepet játszanak számos homogén-katalitikus szintézis (oxo szintézis, hidroformilezés, hidrogénezés) katalitikus ciklusában.



(1) *Iniciálás*

(2) *Ionos metatézis*

(3) *PPh₃ koordináció*

(4) *Dekarbonilezés*

1. ábra: Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt vegyületek előállítása

1. táblázat: Alkoxi-karbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexek
(ROC(O)CH₂Co(CO)₃PR'₃) és kristályaikban kialakuló királis konformációk

Vegyület	R	R'	Tércsoport	<i>reP</i>	<i>siP</i>	<i>reM</i>	<i>siM</i>
I	Me	PPh ₃	P-1		20	19	
II	Et	PPh ₃	P ₂ ₁ /n	8			9
III	n-Pr	PPh ₃	P ₂ ₁ /n	21			22
IV	i-Pr	PPh ₃	P1		12	11	
V	s-Bu	PPh ₃	P ₂ ₁ /n	13			14
VI	t-Bu	PPh ₃	P ₂ ₁ /c		24	23	
VII	c-Hex	PPh ₃	P ₂ ₁ /c	3			4
VIII	c-Hex	PPh ₃	P-1	5			6
IX	CH ₂ Ph ^h	PPh ₃ ^g	P-1	1(?)	2(?)	1(?)	2(?)
X	(S)-Lact ^a	PPh ₃	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁				7
XI	D-Menth ^b	PPh ₃	P ₂ ₁	15			16
XII	L-Menth ^c	PPh ₃	P ₂ ₁	17			18
XIII	i-Pr	PPh ₂ (n-Menth ^d)	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁	10			
XIV	Gluc ^e	PPh ₃ ^g	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁		27(?)		
XV	(Bis-Me) ^f	PPh ₃	P ₂ ₁ /n		25	26	

^a (S)-{α-[EtOC(O)]CH(CH₃)}; ^b (1S,2R,5S)-mentil; ^c (1R,2S,5R)-mentil; ^d (1S,2S,5R)-mentil; ^e 1,2:5,6-di-O-izopropilidén-α-D-glükofuranóz; ^f 1,2-bis(metoxikarbonil)etil-kobalt; ^g A foszfin kiralitása nem határozható meg egyértelműen a fenilgyűrűk rendezetlensége miatt; ^h a kristályszerkezet rendezetlen (disordered), korábban már publikálták, de újra megismételték [45(a)]

Akirális és királis R és R' ligandumokat kipróbálva számos alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt vegyületet állítottak elő [45(a-d)] (1.ábra), melyek közül 14-nek a kristály és molekula szerkezetét is meghatározták [45(e)]. A vegyületek részletes analitikai vizsgálata során (IR, CD, röntgen diffrakció) számos érdekes szerkezeti tulajdonságra figyeltek fel [46]; akirális komplexekkel királis szerkezetek "konformációk" [47] kialakulását (1.táblázat), melyek a következő karakterisztikus tulajdonságokkal rendelkeznek (i-ix).

(i) Az alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-kobalt vegyületek terciérfoszfin származékainak jellegzetes torzított trigonális bipiramidális szerkezetében az ekvatoriális síkban három CO ligandum, a két átellenes axiális pozícióban pedig egy trifenilfoszfin és egy alkoxikarbonil-metilén ligandum helyezkedik el (2.ábra). Csupán a **10** szerkezet foszfinja tér el ettől kismértékben, mivel a PPh₃ egyik fenilgyűrűje mentilcsoporttal van helyettesítve, ezáltal difenil-mentil-foszfin képez.

(ii) A kristályokban egymással fedésbe nem hozható tükörképi viszonyban lévő molekulák vannak, melyek az axiális ligandumokon legalább egy-egy aszimmetriacentrummal rendelkeznek.

(iii) A kiralitás forrása e konformációkban az észtercsoportnak a kobalthoz viszonyított térállása (*re* és *si*) és a trifenilfoszfin csavarodottsága (**P** vagy **M**), helicitása (3.ábra).

Az észtercsoport királis konformációinak meghatározásakor [47] használt *re/si* elnevezések a CIP konvencióra épülnek. Ehhez azonban elengedhetetlenül szükség volt egy olyan kötés feltételezésére, mely a kobaltatom és az észtercsoport sp^2 szénatomja között alakul ki. Az észtercsoport sp^2 szénatomja a feltételezett kötés által négy vegyértékű királis atommá válik, melynek segítségével az egyes pseudo konfigurációk (R)→*re* vagy (S)→*si* meghatározhatók.

(iv) Az észtercsoport síkja közel párhuzamos helyzetű a komplex vegyület ekvatoriális síkját meghatározó $Co(CO)_3$ résszel. Más lehetségesnek tűnő orientáció, amelyet a $Co-Csp^2$ kötés rotációja okozhatna nem kedvezményezett.

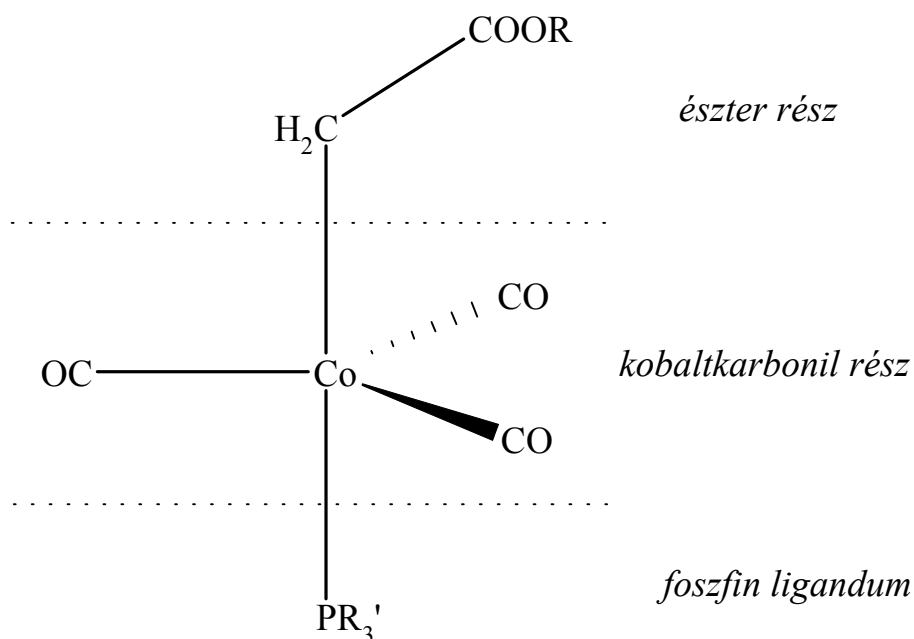
(v) Az észtercsoport Csp^2 atomjának a kobalthoz viszonyított távolsága $<3 \text{ \AA}$, ami a van der Waals erőket meghaladó mértékű kölcsönhatást "autoszolvatációt" feltételez [48] Ezáltal mind a kobalt atom mind pedig a karboxilcsoport Csp^2 atomja királissá válik.

(vi) Mindig hiányzik a statisztikusan lehetséges izomereknek legalább az 50% -a.

(vii) Királis R esetén csak egyetlen királis konformáció vagy két független molekula mutatható ki. Az s-butil származék (**V**) szerkezetében a foszfin és észter enantiomorf részekén túl az alkilcsoporton (s-butil) egy további aszimmetriacentrum is található, amely centrális kiralitását tekintve R és S lehet. A három sztereogén centrum összesen 2^3 , azaz 8 sztereoizomer (*rePS*, *reMS*, *siPS*, *siMS*, *rePR*, *reMR*, *siPR*, *siMR*) kialakulását tenné lehetővé. Ezzel szemben a kísérletileg meghatározott kristályszerkezetben csak kettő királis konformáció található meg (*rePS*, *siMR*) [45e, 56]. A tejsav (**X**) és glükofuranóz (**XIV**) származékok esetében is királis centrumok vannak az alkilcsoporton, amely rendkívüli sztereoszelekció megnyilvánulásával jár együtt, hiszen mindkét vegyületnél a lehetséges sztereoizomerek közül csupán egyetlen módosulat képződik.

(viii) Egy királis R' és másik két R'=Ph (**XIII**) ugyancsak egy királis konformáció kialakulását hozza magával.

(ix) A ciklohexil származék esetében a kristály csomagolási motívumai olyannyira hangsúlyozott mértékben vannak jelen, hogy 2 különböző polimorf kristálymódosulat kialakulását (P-1 és P2₁/c) teszik lehetővé.



2. ábra: Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexek

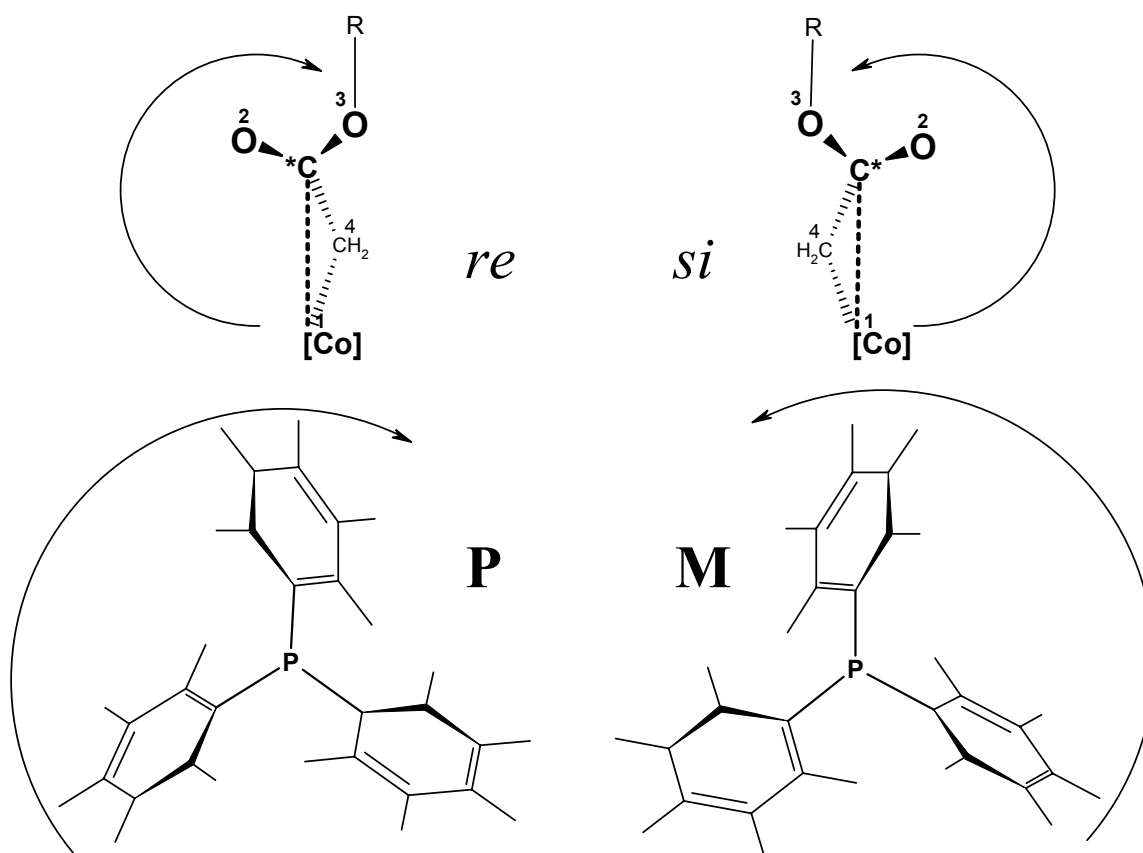
Noha a kobalt katalizált homogénkatalitikus reakciók az egyik legrégebben vizsgált reakciók [49], és a vizsgálatok során számtalan új vegyületet szintetizáltak, azonban a fenti 14-hez hasonló vegyületet, csak egyetlen egyet találtunk az irodalomban. Kobalt-katalizált hidroformilezési reakciók mechanizmusának vizsgálata közben Ungváry Ferenc egy újabb alkoxi-karbonil-metil-tercierfoszfin-kobalt származék szerkezetét határozta meg (XV) [50]. Figyelemreméltó, hogy a kobalthoz kapcsolódó tercier szénatomról még egy további észter tartalmú ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$) szerves csoport ágazik el (1. függelék). Ennek ellenére a komplex tökéletesen beleillik a vizsgált vegyületeink sorába, hiszen az összefoglalt (i)-(iv) jellegzetességeknek megfelel.

A legtöbb nemkirális R és R' származékokra vonatkozóan a szerkezeti eredmények legmeglepőbb vonása az, hogy a trifenilfoszfin ligandum egy királis konformációjához (**P** vagy **M**) a komplex molekula transz-axiális pozíciójában elhelyezkedő észtercsoport mindig csak egy konformációja tartozik, az amely a **P** - PPh_3 csoport esetében *re*, **M** - PPh_3 -nál pedig *si* oldalával orientálódik a kobalt felé. Ez alól csupán a benzil származék (**IX**) képez kivételt, ahol a kristályszerkezet rendezetlensége (disordered) a benziloxikarbonil-csoportra is kiterjed, ezáltal lehetővé téve mind a 4 lehetséges királis konformáció megjelenését.

Az egyes észter és foszfin aszimmetriacentrumok párosulásában egyenlőre még nem mutattak ki szabályszerűséget, azaz a ténylegesen észlelt *si/re* és a **P/M** királis konformációk kombinációja molekulákként változó.

Az alkilkobalt-trikarbonil-tercierfoszfin származékok királis konformációinak vizsgálatát új alapokra helyezve, a számítógépes modellek alkalmazásának lehetőségeit

használtuk ki. Kezdetben a statisztikusan lehetséges királis konformációk vizsgálatát, majd az egyes királis konformációk, mint végpontok között történő lehetséges átalakulásokat (trajektóriákat) vizsgáltuk meg.



3. ábra: Királis konformációk jelölésrendszere az alkil és a foszfin ligandumon

2.2.2. "Autoszolvatáció", spektroszkópia

Kiroptikai vizsgálatok során figyelték arra, hogy az $\text{RO(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PR}'_3$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{alkil, aril}$) vegyületek királis R és/vagy R' csoportokkal olyan cirkuláris dikroizmus (CD) színeképeket adnak [51];

(a) amelyek gyökeresen különböznek a szabad ligandumok CD színeképeitől;

(b) és olyan CD sávok jelentkeznek, melyek a komplexben jelenlévő átmenetifém valamely elektronátmenetének részvételével magyarázhatók. Ez az eredmény más szavakkal úgy értelmezhető, hogy a komplexben kialakuló, a klasszikus vegyérték-kapcsolatokon túlmenő kölcsönhatások a fémét „királisan perturbálják”, ami az elektronátmenetek egy részének a CD színeképben való jelentkezését okozza.

A kutatások ezen szakaszában az egyetlen rendelkezésre álló szerkezet a benzil származék volt ($\text{PhCH}_2\text{O(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PPh}_3$), melynek röntgendiffrakciós szerkezete ezt

némileg alátámasztotta [45a]. Az észtercsoport sp^2 szénatomjának aránylag közeli helyzetét (292pm, van der Waals sugarak összege 385pm) mutatta. Az ilyen molekulán belüli, a vegyértékkapcsolatokon túlmenő kölcsönhatást "autoszolvatációnak" nevezik [52]. A távolságok eléggé rövidek ahhoz, hogy következtetéseket lehessen belőlük levonni, de nem elég rövidek ahhoz, hogy egyértelmű bizonyítékokkal szolgáljanak a molekula kobaltkarbonil része és az észtercsoport között feltételezett interakcióról. Az észlelt interakciót a molekula kobalt-karbonil része és az észter között kialakuló u.n. külső szférás kelát típusú interakcióként minősítették. A jelenségek magyarázatára kétféle hipotézist állítottak fel.

(i) az interakció elektronsűrűség átmenetet okoz az észtercsoport karbonil vagy oxigén atomjától a fém vagy a koordinált karbonil π^* orbitáljára, vagy

(ii) töltésátmenetet (charge transfer) okoz a nemkötő (a) fém d vagy (b) karbonil p orbitáljairól az észter karbonilcsoportjának π^* orbitáljára.

Ehhez hasonló hatásokat más kobalt- és vaskarbonil komplexekben szintén tapasztaltak, ahol a jelenséget "through-the-space" [53] és β -hatásként [54] nevezték el.

A $ROC(O)CH_2Co(CO)_{4-n}(PR'_3)_n$ vegyületek infravörös spektrumában szintén olyan jelek fedezhetők fel, amelyek a korábbi következtetésekkel rokoníthatók. A nagyszámú (11 vegyületre) infravörös mérések összegyűjtésével további értékes információkat lehet begyűjteni az axiális észtercsoport(ok) vegyértékrezgéseivel kapcsolatosan, melyek közvetetten szintén felvethetik a kobalt centrummal létesített kapcsolat érvényességét (2.táblázat) [45a,50,55, 56, 57, 58].

Általános tendenciakét elmondható, hogy a karbonilcsoport kobalt centrumtól való távolságának növekedésével az észlelt ν_{CO} hullámszám növekedik. Legkisebb hullámszámú, és egyben a legkisebb energiájú az acil származék ν_{CO} rezgése $1650-1704\text{cm}^{-1}$ (n-hexán). Az α -észtercsoport karbonil rezgése $1696-1712\text{ cm}^{-1}$ -ig terjed. Mindazonáltal a **X** és **XV** vegyületekben a kobaltatomhoz metilén-csoporton keresztül kapcsolódó α -észtercsoport mellett egy további észtercsoport is található, mégpedig a γ - és δ -pozícióban, ezek észtercsoportjainak karbonil rezgései szintén különböznek. A kobalthoz képest γ -pozícióban lévő észter CO rezgése 1736cm^{-1} (CH_2Cl_2), a δ -pozícióban lévőé pedig 1754cm^{-1} (n-hexán) míg egy szabad, koordinálatlan állapotban lévő észter karboniljának ν_{CO} rezgése 1780cm^{-1} (metilacetát példájában).

A korábban autoszolvatációként említett α -észtercsoport és kobalt atom között fellépő interakció vizsgálatára kvantumkémiai módszereket alkalmaztunk.

2. táblázat: ν_{CO} cm^{-1} rezgések az alkil- és acil-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt vegyületekben

	Oldósz.	ROOCCH ₂ Co(CO) ₃ PPh ₃		ROOCCH ₂ COCo(CO) ₃ PPh ₃			Ref.
		terminális CO-k	észter CO	terminális CO-k	acil CO	észter CO	
I	n-hexán	2050 vw; 1985 s 1974 s	1712 w	2050 vw 1986 s 1975 s	1702 w	1755 w	[55]
II	n-hexán	2049 vw 1985 s 1974 s	1709 m	2053 w 1987 s 1969 s	1680 m	1747 w	[58]
III	n-hexán	2050 vw; 1985 s 1974 s	1709 w	2053 w; 1987 s 1969 s	1680 m	1747 w	[55]
IV	n-hexán	2050 vw 1984 s 1974 s	1704 w	2050 vw 1988 s 1978 s	1704 w	1744 w	[55]
V	n-hexán	2050 vw 1984 s 1974 s	1704 w	2050 vw 1984 s 1974 s	1704 w	1741 w	[56]
VI	n-hexán	2050 vw; 1984 s 1973 s	1700 w	(mérés közben elbomlott)			[55]
VII VIII	n-hexán	2046 w 1984 s 1975 s	1705 w	2046 w 1984 s 1975 s	1700 w	1740 w	[55]
IX	n-hexán	2048 vw 1983 vs 1971 vs	1698 w	-		-	[45a]
X	n-hexán	2050 vw 1982 s 1971 s	1754 m (δ) 1705 m (α)	-		-	
XIV	n-hexán	2052 w 1987 vs 1977 s	1716 w	-		-	[57]
XV	CH ₂ Cl ₂	2046 vw 1981 vs 1970 vs	1736 m (γ) 1697 m (α)	2053 w 1987 vs 1968 vs	1650 m	1737 s 1663 m	[50]
	KBr	2043 vw 1980 vs 1967 vs	1729 s (γ) 1696 m (α)	2050 w 1984 s 1966 vs	1648 m	1736 s; 1665 m	

2.2.3. Intermolekuláris kölcsönhatások

A molekulán belüli kölcsönhatások feltárásán túl a molekulák közötti kölcsönhatások ismerete is elengedhetetlen, hiszen az általunk vizsgált vegyületek kristályszerkezeteinek csomagolási motívumai között hangsúlyozottan szerepelnek a molekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatások.

Bizonyítottan fontos szerepet játszanak a szerves és fémorganikus vegyületek kristályainak [59] szerveződésében azok az $X-H\cdots A$ típusú hidrogénkötések is [60], amelyek nem kimondottan elektronegatív X , $A = F, O, \dots$, hanem $X = Csp^3, Csp^2, Csp, Car$ és $A = O, N, \dots$ hídffóatomokkal képeznek hidrogénkötéseket. Az $X-H\cdots\pi$ kötések iránti nagy figyelem az utóbbi évek kutatásainak eredménye. A hidrogénkötés akceptor oldala az elektronegatív atomok mellett, szintén lehet valamely π rendszer, aromás gyűrű, kettes vagy hármas kötésű rendszer [61].

Az átmeneti fématom maga is hidrogénkötés hídatomjává válhat. Vagy direkt módon $M\cdots H$ (M = fématom), vagy pedig egy fémhidrid $X-H\cdots H-M$ (M = fém vagy bór) képez hidrogén vagy u.n. dihidrogén kötést [62].

Braga és munkatársai által vizsgált fémkarbonil klasszterek kristályaiban intermolekuláris $C-H\cdots O$ kölcsönhatások határozzák meg a csomagolási motívumokat [63]. A $C-H\cdots O$ kötés hálózatban kiterjesztett Hückel számítások szerint a híd helyzetben lévő karbonilcsoportra fémcentrumról érkező viszont-koordináció nagyobb mint a terminális karbonilcsoport esetében, ennek megfelelően a karbonil oxigén atomjának növeli a töltését. Így a szilárd fázisú $C-H\cdots O$ interakció erőssége a híd helyzetű karbonilcsoportnál nagyobb.

Novoa és Mota teoretikus tanulmányában [64] számításokat végzett (MP2 szinten) $C-H\cdots O$ és $C-H\cdots\pi$ hidrogénkötések erősségének meghatározása céljából. A modellvegyületek meglehetősen kis méretű szerves molekulák voltak, méretüket tekintve az etén dimertől a benzol dimerig bezárólag. A $C-H\cdots\pi$ kötések energiája legjobb becslésük szerint (MP2/6-31+G(2d,p)) $0.55 - 2.55 \text{ kcalmol}^{-1}$ tartományban van. A $C-H\cdots O$ kölcsönhatás erősségére ugyanitt találhatunk adatokat: etilén-víz dimer esetén $0.96 \text{ kcalmol}^{-1}$, acetilén-víz dimer esetében $2.56 \text{ kcalmol}^{-1}$, benzol-víz esetében pedig $1.26 \text{ kcalmol}^{-1}$ az interakció energiája (MP2/6-31+G(2d,p)).

Tanabe és Szczesniak [65] munkája szerint, a $CH\cdots\pi$ interakciók energiájának számítása erősen báziskészletfüggő, továbbá Smidth, Schlag és Tamabe szerint [66] az elektronkorreláció figyelembevételét sem nélkülözheti, aminek következményeképpen polarizációs függvényeket is tartalmazó nagy báziskészlet és elektronkorrelációt is

figyelembevevő (MP2, CCSD(T)) módszer szükséges a pontos interakciós energia meghatározásához. A becsült interakciós energia benzol-metán komplexben $-1.45 \text{ kcal mol}^{-1}$, melynek jellegét főként a diszperziós interakció határozza meg, míg az elektrosztatikus járulék elenyésző, továbbá az összetartásban a töltés átmenetnek sincs meghatározó szerepe.

Az általam vizsgált kobalt komplexek röntgenszerkezetekben jó néhány esetben olyan jelenségek figyelhetők meg, ahol az intermolekuláris hatások kiemelkedő szerephez jutnak. Rendezetlen (disorderes) kristályszerkezete van a n-propil- (III), benzil- (IX) származékoknak, továbbá a glükofuranóz (XVI) származék molekulaszervezetben jelentős torzulás mutatkozik, amely intermolekuláris kölcsönhatások jelenlétével magyarázható. Polimorfia megjelenésével pedig a ciklohexil származéknál (VII, VIII) találkozhatunk.

A Veszprémi Egyetem Müller (Elméleti Kémia) Laboratóriuma, Bencze Lajos irányításával az 1990-es évek közepén kapcsolódott be a Pályi komplexekkel kapcsolatos kutatásokba. Az elméleti kémiai számítások fő célja részben az eddigi eredmények értelmezése, részben pedig a további preparatív munka iránya kijelölésének támogatása volt.

A számítások elvégzéséhez elsősorban 3 professzionális szoftver áll rendelkezésre. A Cerius² Anyagtudományi Szakértői Rendszer [67] rendelkezésre álló moduljainak a segítségével molekulagrafikai vizsgálatokat és molekulamechanikai szimulációkat lehet végezni. A Gaussian98 [68] programmal magas szintű ab initio és sűrűségfüggvény (DFT) módszerek, a SPARTAN 5.0 [69] programmal pedig félempirikus és magas szintű ab initio és DFT módszerek állnak rendelkezésre.

3. Eredmények és értékelésük

3.1. Alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexek szerkezetének kvantitatív analízise

Pályi Gyula és munkatársai flexibilis alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt komplexek kristályos fázisban létrejövő önszerveződését figyelték meg. Kvalitatív megfigyeléseiket — amelyek az irodalmi részben (i) - (ix) pontokban vannak összefoglalva — 14 röntgenszerkezet krisztallográfiai vizsgálatára alapozták.

A jelenségek pontosabb megértése végett a molekulaszerkezetek vizsgálatának molekulagrafikai szemlélettel való kibővített kvantitatív elemzése ígéretesnek bizonyult. Ennek során a kristályokban fellelhető molekulaszerkezetek belső koordinátáinak — kötéstávolságok, kötésszögek, torziós szögek — és más intermolekuláris távolságainak statisztikai vizsgálatát készítettem el.

Az elemzést egy automatikus módszer segítségével végeztem el, amelyet korábban molekulamechanikai erőterek fejlesztéséhez használtunk fel [8-10]. A módszer lényege abban áll, hogy a kezdetben kiválasztott molekulaszerkezetek halmazának (training set) geometriai paramétereit, kötéstávolságokat, kötésszögeket, diéderes szögeket egy arra szolgáló algoritmus [10] segítségével hiánytalanul meg lehet mérni. Ezután a mérési eredmények tetszés szerinti formában, különböző statisztikai elemzéseknek vethetők alá. Az egyes statisztikai mérőszámok felhasználásával a teljes referencia molekulakészlet geometriai adatai egységes halmazként kezelhetők, átlag, szórás, minimum, maximum értékekkel jellemezhetők.

A szerkezeti elemek (belső koordináták) méréséhez szükség volt egy áttekinthető jelölésrendszer kialakítására, amely az ötszörösen koordinált alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt vegyületek összességére mint vegyületcsaládra érvényes és a kémiai környezet jellemző tulajdonságainak leírására alkalmas. Itt egyrészt a torzított trigonális bipiramidális geometria jellegzetességeinek leírására törekszem, továbbá szeretném kvantitatívan jellemezni a megfigyelt királis konformációk jellegzetességeit is. A leírás módja lényegében analóg a molekulamechanikában használt *atomtípusok* meghatározásának folyamatával, ahol a *tipizálással* az egyes *kémiai környezetű* atomok jelölésrendszere alakítható ki.

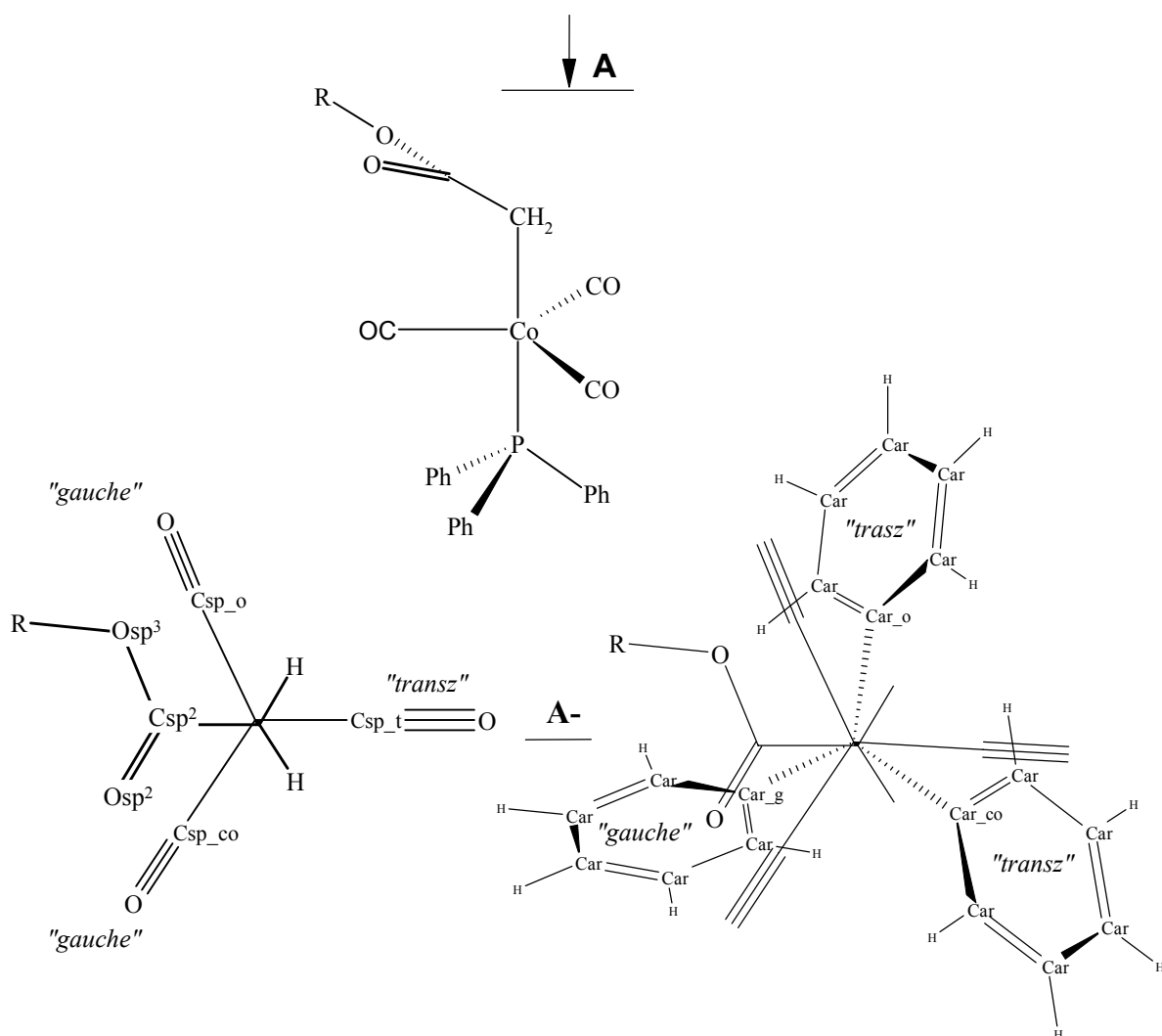
Az ötszörösen koordinált trigonális bipiramidális geometriájú kobalt atomhoz ekvatoriális síkban 3 terminális karbonilcsoport kapcsolódik, axiális síkban pedig egy alkoxikarbonil-metilén és egy tercier foszfin ligandum.

A terminális karbonilok jelölésénél el kellett dönteni, hogy a három karbonilcsoport egyenértékű-e egymással vagy van valamilyen ismérv, amely szerint szisztematikusan megkülönböztethetők egymástól. Ennek eldöntéséhez a molekulát az axiális Csp^3-Co-P tengely irányából szemlélve lehet ötletet meríteni (4. ábra). Mivel az észtercsoport síkja kis eltéréssel szinte párhuzamos az ekvatoriális síkkal, jól elkülöníthető, hogy az egyes terminális karbonilok az észtercsoporthoz képest relatív helyzetüket tekintve más-más pozícióban vannak. Az észtercsoporttal transz helyzetben lévő CO sp hibridállapotú szénatomját ezért Csp_t -vel jelöltem. Az azonos oldalon lévő gauche helyzetben lévő CO-k sp hibridállapotú szénatomjait pedig az észtercsoport oxigénatomjaihoz képest neveztem el. A Csp_o jelű szénatom az észter éteres oxigénjéhez, a Csp_{co} szénatom pedig az észter karbonilos oxigénjéhez esik közelebb.

A trifenilfoszfin 3 fenilgyűrűjét (hasonlóan a terminális karbonilokhoz) az észtercsoporthoz viszonyított helyzetük szerint lehet megkülönböztetni. Egy fenilgyűrű az észtercsoporttal egyező (*gauche*) tér harmadban, a másik kettő pedig az átellenes (*transz*) oldalon helyezkedik el (4. ábra). A *transz* helyzetben lévő fenilgyűrűket pedig az észtercsoport karbonilos és éteres oxigénatomja szerint lehet megjelölni. A *transz* fenilgyűrűk foszforhoz kapcsolódó szénatomjai attól függően, hogy az észtercsoport karbonilos vagy éteres oxigénatomjához esnek közelebb Car_{co} vagy Car_o , a *gauche* fenilgyűrűnél pedig Car_g jelöléssel vannak ellátva.

A referencia molekulakészlet vizsgálatához kiindulásként a rendelkezésünkre álló röntgenszerkezetekből kiválasztásra került az összes olyan molekulaszerkezet, amelyek belső koordinátái valamilyen módon eltérnek egymástól. Ez az elv nem fedi teljesen a krisztallográfia által felállított "független molekulák" fogalmát, valamivel tágabb annál.

A kristály legkisebb periodikusan ismétlődő egységében az elemi cellában a molekulaszerkezetek elhelyezkedését a megfelelő tércsoportoz tartozó szimmetriaműveletek határozzák meg. A cellában elhelyezkedő molekulaszerkezetek ennél fogva geometriai transzformációval egymásba leképezhetők. Másrésztől azonban az így képzett molekulaszerkezetek rendszerint több királis konformációt képviselnek. Ezek kvalitatív azonosítása egyrészt az axiális helyzetben lévő ligandumok királis konformációja révén történhet, másrészt pedig statikusan, belső koordináták értékeinek megmérésével.



4. ábra: A ligandumok relatív helyzete a Pályi-féle kobalt komplexekben

Példaként az etil származék a $P2_1/n$ tércsoportú kristálycelláját említem meg, ahol 4 molekulaszerkezet található és ezek kristálytanilag nem függetlenek egymástól. Ez azt jelenti, hogy egyetlen molekulaszerkezetből szimmetriaműveletek segítségével a másik 3 szerkezet lezármaztatható. Az axiális helyzetű ligandumok lehetséges királis konformációi szerint viszont konformációs szempontból két-két különböző molekulaszerkezetet lehet megkülönböztetni egy adott kristálycellán belül, azaz kettő *reP* és kettő *siM* molekulaszerkezet található meg, melyek egymásnak tükörképi viszonyban lévő párjai. Az egyes királis konformációk kötéstávolság és kötésszög értékei azonosak, azonban a királis konformációkra jellemző torziósszög értékek noha értéküket tekintve egyenlők, azonban ellentétes előjelűek. Például a trifenilfoszfin konformációját leíró Co-P-Car-Car diéderes szögek értékei a **P** konformációban -45° , -44° , -51° míg az **M** királis konformációban ennek -1 szeresei. Az észtercsoportra jellemző Co-Csp³-Csp²-Osp² torziósszög a *re* királis konformációban -76° , a *si*-ben pedig $+76^\circ$. Az etil származék kristályából így két különböző

egymással fedésbe nem hozható tükörképi viszonyban lévő királis konformáció származtatható *reP* és *siM*, amelyeket egyenként vizsgáltunk meg a geometriai elemzés során.

Az egyes királis konformációk feltehetően egyszeres kötések rotációjával egymásba átalakíthatók. Az ehhez hasonló gátolt rotáció jelenségén alapuló izomériát atrop izomériának nevezik. Az királis konformereket is tartalmazó teljes molekula készlet (trainig set) amellyel a továbbiakban dolgozunk így már 27 molekulaszervezetre duzzadt (1. táblázat). A királis konformációk interkonverzióinak lehetőségeivel a 3.3. fejezetben részletesen foglalkozom.

3.1.1. Kötéstávolságok és kötésszögek vizsgálata

Miután meghatároztam a jelölésrendszert és a referencia molekulakészletbe tartozó molekulaszervezetek jellemzőit, a legerősebb, azaz a kötő kölcsönhatásokhoz tartozó geometriai paraméterek a kötéstávolságok és kötésszögek statisztikai elemzését mutatom be.

A 27 molekulára mért átlagos Co-P kötéstávolság 2.216Å, a Co-Csp³ kötéstávolság pedig 2.083Å. Az axiális alkil ligandum viszonylag nagy 0.014Å-ös szórása lazítottságára utal, illetve a megjelenő erős intermolekuláris hatások jelenlétére, amely még a kötéstávolságban is érezteti hatását. A foszfor – kobalt (Co-P) kötés 0.008Å-ös szórása ezzel szemben meglehetősen kicsi, amely az alkilcsoportnál erősebb kötődést feltételez. A külső intramolekuláris hatásokat pedig a flexibilisen elmozduló fenilgyűrűk feltehetően tompítják, így ezek hatása a Co-P kötéstávolságban már nem érvényesül (3. táblázat).

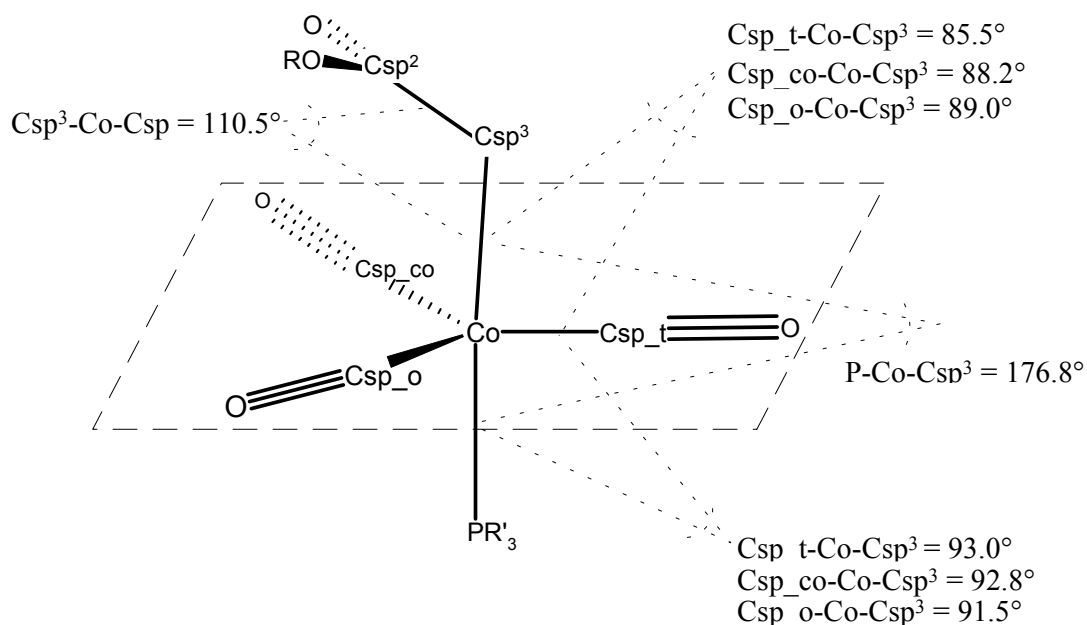
A Co-Csp kötéstávolság átlagos értéke az összes terminális karbonilra vonatkozóan 1.782Å. Az egyes *transz* és *gauche* karbonilcsoportok Co-Csp és Csp-Osp kötéstávolságainak átlagértékei csak igen kis mértékben (~0.01Å) térnek el egymástól (Co-Csp_t 1.774Å; Co-Csp_{co} 1.786Å; Co-Csp_{co} 1.786Å), a relatív sorrendjükben sincsen minden szervezetre általánosan érvényes tendencia. A *transz* helyzetben lévő karbonil ligandumok Co-Csp és Csp-O kötéstávolságainak szórása (0.025Å; 0.017Å) mintegy dupla akkor mint a *gauche* karboniloké (0.011Å; 0.008Å). Ebből arra lehet következtetni, hogy az észterrel *transz* helyzetben lévő karbonil sztérikusan lazítottabb, és egyúttal a külső hatásokra is érzékenyebben reagál. A terminális karbonilok távolságaira vonatkozóan kiugró értékeket a ciklohexil származék P-1 tércsoportú kristályának (VIII) szerkezeteiben találhatunk. Ennek oka az, hogy a szomszédos molekulában lévő ciklohexilcsoport közel kerül a *transz* helyzetű karbonilcsoporthoz, egy C-H...O hidrogénkötést alakít ki, melynek főbb geometriai jellemzői által H...O 2.89Å, C-H-O 118.6°, C-O-H 80° viszonylag erős kölcsönhatást lehet feltételezni. Ennek következtében a Csp-O kötés az átlagoshoz képest 0.05Å-el megnyúlik (1.190 Å), a Co-Csp kötés pedig 0.06Å-gel rövidül (1.712Å).

3. táblázat: Kobaltatom körüli kötéstávolságok (Å) elemzése (mintaszám 27)

	Csp ³ -Co	Co-P	Csp_t-Co	Csp_co-Co	Csp_o-Co	Csp_t-O	Csp_co-O	Csp_o-O
1	2.083	2.214	1.775	1.786	1.784	1.134	1.132	1.137
2	2.083	2.214	1.775	1.786	1.784	1.134	1.132	1.137
3	2.088	2.218	1.795	1.789	1.787	1.141	1.144	1.151
4	2.088	2.218	1.795	1.789	1.787	1.141	1.144	1.151
5	2.055	2.211	1.712	1.774	1.787	1.190	1.149	1.137
6	2.055	2.211	1.712	1.774	1.787	1.190	1.149	1.137
7	2.080	2.207	1.782	1.773	1.793	1.138	1.132	1.123
8	2.080	2.216	1.785	1.788	1.786	1.129	1.135	1.137
9	2.080	2.216	1.785	1.788	1.786	1.129	1.135	1.137
10	2.078	2.239	1.778	1.780	1.786	1.139	1.141	1.131
11	2.099	2.210	1.796	1.800	1.814	1.163	1.155	1.149
12	2.078	2.205	1.774	1.794	1.745	1.134	1.125	1.155
13	2.090	2.226	1.752	1.774	1.794	1.147	1.142	1.139
14	2.090	2.226	1.752	1.774	1.794	1.147	1.142	1.139
15	2.080	2.209	1.803	1.790	1.795	1.127	1.144	1.133
16	2.077	2.215	1.792	1.796	1.778	1.147	1.131	1.148
17	2.087	2.214	1.776	1.802	1.790	1.149	1.126	1.143
18	2.065	2.210	1.798	1.783	1.792	1.143	1.140	1.143
19	2.089	2.213	1.771	1.793	1.778	1.138	1.129	1.138
20	2.089	2.213	1.771	1.793	1.778	1.138	1.129	1.138
21	2.083	2.215	1.777	1.788	1.778	1.136	1.132	1.139
22	2.083	2.215	1.777	1.788	1.778	1.136	1.132	1.139
23	2.074	2.213	1.790	1.772	1.788	1.131	1.144	1.140
24	2.074	2.213	1.790	1.772	1.788	1.131	1.144	1.140
25	2.116	2.233	1.741	1.801	1.779	1.164	1.141	1.152
26	2.116	2.233	1.741	1.801	1.779	1.164	1.141	1.152
27	2.091	2.207	1.804	1.761	1.794	1.125	1.133	1.132
	Csp ³ -Co	Co-P	Csp_t-Co	Csp_co-Co	Csp_o-Co	Csp_t-O	Csp_co-O	Csp_o-O
ÁTLAG	2.083	2.216	1.774	1.786	1.786	1.144	1.138	1.141
SZÓRÁS	0.014	0.008	0.025	0.011	0.011	0.017	0.008	0.007
MIN	2.055	2.205	1.712	1.761	1.745	1.125	1.125	1.123
MAX	2.116	2.239	1.804	1.802	1.814	1.190	1.155	1.155

A kötésszögeket tekintve leginkább a trigonális bipiramidális geometria torzítottságának mértékét lehet megfigyelni (4. táblázat). Rögtön szembetűnik, hogy a molekula axiális tengelyét leíró $\text{Csp}^3\text{-Co-P}$ kötésszög 176.8° átlagos értéke (szórás 1.3°) 3.2° -al eltér az egyenestől. Ezzel összefüggésben a $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2$ kötésszög átlagértéke 110.5° (szórás 2.1°). A szög nagysága 1.0° -al nagyobb mint az ideális tetraéderes kötésszög, tehát az axiális alkil ligandum (ekvatoriális síkhoz viszonyított) ideális derékszöge az észtercsoporttal ellentétes irányba torzul (5. ábra).

A Co-Csp-O szögek szintén eltérnek az ideális 180° -tól. Azonban meglepő, hogy az észterrel *transz* helyzetben lévő karbonilcsoport ($\text{Co-Csp}_t\text{-O}$) átlagos kötésszöge 176.8° , a *gauche* karboniloké ennél 1.3° -al egyenesebb (178.0° és 178.1°).



5. ábra: A trigonális bipiramidális geometria torzulásai

A Csp-Co-Csp^3 kötésszög minden esetben kisebb mint az ideális 90° -os érték, tehát a terminális karbonilcsoportok az axiális alkilcsoport irányába hajlanak. Ennél is a *transz* karbonilcsoport $\text{Csp}_t\text{-Co-Csp}^3$ 85.5° -os szögében (1.7° szórással) figyelhető meg a legnagyobb 4.5° -os derékszögtől való eltérés, de a *gauche* karbonilokon is jól látszik ez a hatás: $\text{Csp}_{co}\text{-Co-Csp}^3$ 88.2° , 1.4° szórással; $\text{Csp}_o\text{-Co-Csp}^3$ 89.0° , 1.3° szórás mellett.

4. táblázat: Kötésszögek (°) elemzése I. (mintaszám 27)

No	Csp_t Co Csp_co	Csp_t Co Csp_o	Csp_o Co Csp_co	Csp_t Co Csp ³	Csp_co Co Csp ³	Csp_o Co Csp ³	Csp_t Co P	Csp_co Co P	Csp_o Co P	Csp ² Csp ³ Co
1	116.9	123.8	118.7	84.6	88.5	89.4	94.8	92.3	90.4	107.3
2	116.9	123.8	118.7	84.6	88.5	89.4	94.8	92.3	90.4	107.3
3	115.1	119.4	125.1	87.1	89.7	87.2	94.5	91.9	89.7	109.3
4	115.1	119.4	125.1	87.1	89.7	87.2	94.5	91.9	89.7	109.3
5	117.9	120.8	120.8	84.1	89.1	89.1	92.3	93.3	92.0	113.0
6	117.9	120.8	120.8	84.1	89.1	89.1	92.3	93.3	92.0	113.0
7	116.6	118.4	124.5	87.0	86.8	89.0	93.6	93.5	90.1	110.8
8	122.4	117.7	119.4	84.3	86.6	91.9	91.9	92.6	93.0	111.6
9	122.4	117.7	119.4	84.3	86.6	91.9	91.9	92.6	93.0	111.6
10	120.5	116.5	122.3	85.0	87.6	89.0	92.0	91.0	95.5	111.4
11	120.0	120.6	118.5	81.6	88.9	90.1	94.7	93.3	91.5	110.8
12	120.7	122.1	116.9	88.7	86.0	90.2	89.7	94.0	91.5	113.5
13	120.3	117.4	121.5	85.1	87.4	88.7	92.3	93.5	92.9	112.1
14	120.3	117.4	121.5	85.1	87.4	88.7	92.3	93.5	92.9	112.1
15	118.8	122.0	118.7	84.8	90.4	88.4	91.6	92.7	92.2	112.4
16	113.8	120.7	125.1	87.1	89.2	87.0	92.8	93.6	90.4	109.3
17	114.2	119.6	125.8	87.8	89.2	87.0	92.8	93.4	90.1	109.6
18	118.7	122.6	118.3	84.9	90.4	88.0	91.4	92.8	92.7	113.2
19	121.3	120.8	117.2	83.5	89.5	89.6	91.9	93.3	92.5	110.7
20	121.3	120.8	117.2	83.5	89.5	89.6	91.9	93.3	92.5	110.7
21	120.2	119.2	120.0	84.3	86.7	90.8	92.6	92.5	93.1	111.5
22	120.2	119.2	120.0	84.3	86.7	90.8	92.6	92.5	93.1	111.5
23	118.6	114.2	126.7	86.9	87.9	88.1	95.0	91.4	90.8	109.2
24	118.6	114.2	126.7	86.9	87.9	88.1	95.0	91.4	90.8	109.2
25	120.5	115.7	123.5	86.2	88.7	89.2	93.3	93.4	89.1	106.0
26	120.5	115.7	123.5	86.2	88.7	89.2	93.3	93.4	89.1	106.0
27	118.2	111.4	129.7	88.8	85.4	87.6	95.3	93.3	90.2	111.1
ÁTLAG	118.8	119.0	121.7	85.5	88.2	89.0	93.0	92.8	91.5	110.5
SZÓRÁS	2.4	3.0	3.5	1.7	1.4	1.3	1.4	0.8	1.5	2.1
MIN	113.8	111.4	116.9	81.6	85.4	87.0	89.7	91.0	89.1	106.0
MAX	122.4	123.8	129.7	88.8	90.4	91.9	95.3	94.0	95.5	113.5

4. táblázat: Kötésszögek (°) elemzése II. (mintaszám 27)

No	Car_g P Co	Car_co P Co	Car_o P Co	Csp ³ Co P	Co Csp_t O	Co Csp_co O	Co Csp_o O	Co Csp ³ H	Csp ³ Csp ³ Co	Csp ³ P Co
1	112.8	115.6	114.6	179.2	177.4	177.6	179.3	109.3	-	-
2	112.8	115.6	114.6	179.2	177.4	177.6	179.3	109.3	-	-
3	114.4	116.0	113.5	176.9	177.1	177.8	178.3	110.1	-	-
4	114.4	116.0	113.5	176.9	177.1	177.8	178.3	110.1	-	-
5	115.4	113.4	113.8	176.3	176.1	177.7	179.4	108.9	-	-
6	115.4	113.4	113.8	176.3	176.1	177.7	179.4	108.9	-	-
7	115.7	114.8	114.2	179.1	177.4	178.4	177.7	109.2	-	-
8	115.3	114.2	114.2	174.8	177.2	178.8	179.2	109.3	-	-
9	115.3	114.2	114.2	174.8	177.2	178.8	179.2	109.3	-	-
10	-	109.9	116.0	175.4	176.6	179.4	175.1	109.3	-	112.8
11	111.3	115.0	114.6	176.3	176.1	176.8	177.6	109.3	-	-
12	113.5	118.3	113.2	178.1	171.4	176.2	177.9	108.8	-	-
13	116.9	114.6	112.8	177.4	178.1	179.6	178.0	109.2	-	-
14	116.9	114.6	112.8	177.4	178.1	179.6	178.0	109.2	-	-
15	115.3	113.8	113.5	176.0	177.8	177.5	179.2	109.2	-	-
16	115.0	114.0	113.7	177.0	176.9	178.2	177.3	109.9	-	-
17	114.9	113.6	113.7	176.8	176.4	178.7	179.0	109.5	-	-
18	114.9	113.6	113.4	175.9	177.9	178.0	177.4	108.9	-	-
19	116.0	114.3	113.6	175.3	178.7	178.0	178.9	109.4	-	-
20	116.0	114.3	113.6	175.3	178.7	178.0	178.9	109.4	-	-
21	115.2	114.3	114.9	175.9	177.9	178.2	179.0	109.4	-	-
22	115.2	114.3	114.9	175.9	177.9	178.2	179.0	109.4	-	-
23	112.9	116.0	114.0	178.0	177.0	177.8	177.7	109.8	-	-
24	112.9	116.0	114.0	178.0	177.0	177.8	177.7	109.8	-	-
25	113.2	116.6	111.9	177.8	174.1	176.9	175.8	108.6	114.1	-
26	113.2	116.6	111.9	177.8	174.1	176.9	175.8	108.6	114.1	-
27	114.2	115.7	114.8	175.8	176.8	178.2	175.1	109.4	-	-
	Car_g P Co	Car_co P Co	Car_o P Co	Csp ³ Co P	Co Csp_t O	Co Csp_co O	Co Csp_o O	Co Csp ³ H	Csp ³ Csp ³ Co	Csp ³ P Co
ÁTLAG	114.6	114.8	113.8	176.8	176.8	178.0	178.1	109.3	114.1	112.8
SZÓRÁS	1.4	1.5	0.9	1.3	1.5	0.8	1.3	0.4	0.0	
MIN	111.3	109.9	111.9	174.8	171.4	176.2	175.1	108.6	114.1	112.8
MAX	116.9	118.3	116.0	179.2	178.7	179.6	179.4	110.1	114.1	112.8

A foszfin oldaláról szemlélve hasonlóképpen az előbbiekhöz, a terminális karbonilok észter irányába történő hajlítottságát a 90° -nál nagyobb Csp-Co-P kötésszögek jelzik. Ismét az észterrel átellenes oldalon lévő karbonilon jelentkezik a hangsúlyozottabban a torzulás, Csp_t-Co-P 93.0° 1.4° szórással, de a *gauche* karbonilok kötésszögében is jól látható: Csp_{co}-Co-P 92.8° , 0.8° szórással; Csp_o-Co-P 91.5° , 1.5° szórással. Ehhez hasonló torzulást a kobalt-tertrakarbonil-hidrid (HCo(CO)₄) szerkezetében figyeltek meg [70], amely szintén torzított trigonális bipiramidális geometriával rendelkezik. Az ekvatoriális karbonilok Co-Csp kötéstávolsága $1.818\text{\AA}$, a Csp-O távolsága pedig $1.414\text{\AA}$, míg az ekvatoriális és axiális karbonilok által bezárt szög 99.7° , amelyek az ekvatoriális CO-k axiális hidrogén irányába történő hajlítottságát jelzik. A jelenségre Elian és Hoffmann adták meg a magyarázatot kiterjesztett Hückel számítások segítségével [71]. Az ekvatoriális karbonilok hajlítottsága csökkenti a sztérikus taszítás mértékét, miáltal az $1s-a_1$ orbitálok átfedése javul.

Az ekvatoriális síkban lévő karbonilok által bezárt szögekre elmondható, hogy a szögek értéke $2-3^\circ$ szórással 120° körül mozog, de sem az észtercsoport alatt lévő Csp_o-Co-Csp_{co}, sem pedig a másik két Csp_t-Co-Csp_o és Csp_{co}-Co-Csp_t szög nincsenek szisztematikusan az ideális érték felett vagy alatt, habár az átlagértékek itt is enyhe tendenciát sugallnak. A $2-3^\circ$ -os nagy szórás érték mindenképpen azt mutatja, hogy a karbonilcsoportok az ekvatoriális síkban szabadabban mozdulhatnak el, mint erre merőleges irányban. Az axiális tengely ekvatoriális síkkal bezárt szögei, úgymint P-Co-Csp és Csp-Co-Csp³ szögek szórása csupán 1.5° körüli értékek. Az átlagtól jelentősen eltérő értékeket a glükofuranóz- (**27**) a mentil-(**15,16,17,18**) és borostyánkősav-észter (**25,26**) származéknál találunk. A Csp-Co-Csp szögeknél a teljes molekulakészletre számított átlagértékekhez képest jelentős, 5° feletti eltérést találhatók. A nagyméretű alkilcsoportok méretüknél fogva jelentős hatással vannak az ekvatoriális síkban lévő szögekre.

A távolságokra és szögekre nézve egyaránt kiugró, az átlagtól lényegesen eltérő értékeket az izopropil (**IV**) származéknál találunk. A röntgenszerkezetben két egymástól független molekula található (**11,12**), melyek geometriai paraméterei nagymértékben különböznek. A két molekulára képzett szerkezeti paraméterek átlagértékei azonban közel esnek a 27 molekulára végzett elemzés geometriai átlagértékeihez (5. táblázat), ezért igen valószínű, hogy ennél a vegyületnél a röntgenszerkezet-meghatározás során keletkező hibáról lehet szó.

5. táblázat: Az $i\text{PrO}(\text{O})\text{CCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ molekula kristályában (IV) lévő két független molekula szerkezet (11,12) kötéstávolságainak (Å) elemzése

	Co-Csp _t	Co-Csp _{co}	Csp _o -Co	Csp _t -O	Csp _{co} -O	Csp _o -O	Co-Csp ³	Co-P
D _{ÁTLAG}	1.774	1.786	1.786	1.144	1.138	1.141	2.083	2.216
D ₁₁	1.796	1.800	1.814	1.163	1.155	1.149	2.099	2.210
D ₁₂	1.774	1.794	1.745	1.134	1.125	1.155	2.078	2.205
D _{ÁTL11,12}	1.785	1.797	1.780	1.148	1.140	1.152	2.088	2.208
Δ _{ÁTL}	-0.011	-0.011	0.006	-0.004	-0.002	-0.011	-0.005	0.009
Δ ₁₁	-0.021	-0.015	-0.029	-0.019	-0.017	-0.008	-0.016	0.006
Δ ₁₂	0.000	-0.008	0.041	0.010	0.013	-0.014	0.005	0.011

D_{ÁTLAG}: számtani középérték a teljes referencia molekulakészletre

D_{ÁTL11,12} = (D₁₁ + D₁₂) / 2, számtani középérték a két i-Pr származék szerkezetére

Δ_{ÁTL} = D_{ÁTLAG} - D_{ÁTL11,12}

Δ₁₁ = D_{ÁTLAG} - D₁₁

Δ₁₂ = D_{ÁTLAG} - D₁₂

Az irodalmi adatok összegyűjtésekor az észtercsoportok karbonil rezgéseinek összevetésén keresztül már bemutattam, hogy a kobalt atomtól különböző távolságban lévő észtercsoportok ν_{CO} rezgésének hullámszáma eltér egymástól, mégpedig a távolság csökkenésével csökkenő tendenciát mutat. Ennek kapcsán érdekes lehet az egyes észtercsoportok geometriai adatainak összehasonlítása. A szerkezetek közül ezért kiválasztottam a laktát (7) és borostyánkősav-észter származékokat (25,26), hiszen ezek észtercsoportjukon az α -észter mellett egy további észtercsoportot is tartalmaznak β ill. δ pozíciókban. A Csp²-Osp² kötéstávolság a kobalthoz közelebbi észtercsoportokban 0.02-0.05 Å -gel hosszabb mint a távolikban, az Osp²-Csp²-Osp³ szög ezzel összhangban a közelebbi észtercsoportokban 4-5°-al nyitottabb. Az α -észtercsoport szénatomja mintegy 2.9 Å távolságban, míg a β és δ csoportok ennél jóval messzebb 4.4 Å és 4.7 Å távolságban vannak a kobaltatomtól (6. táblázat).

Az átlagostól lényegesen eltérő értékek, Csp²-Osp² 1.313 Å (Átlag:1.214 Å) és Csp²-Osp³ 1.200 Å (Átlag:1.336 Å), a benzil származék (1,2) kristályában találhatók. Mint ahogyan már korábban is említettem ennek oka a kristály rendezetlenségére és az intermolekuláris kölcsönhatások jelenlétére vezethető vissza, amelyre a 3.1.3. fejezetben fogok részletesen kitérni.

6. táblázat: A kobalt centrumtól különböző távolságban lévő észtercsoportok geometriai paramétere

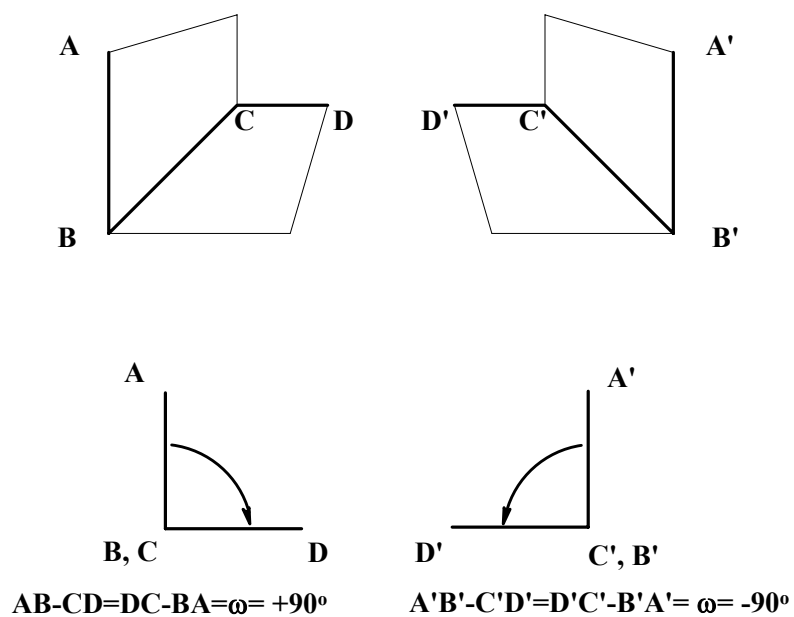
	α - észter						távolabbi észter					
Vegy.	Csp ² Osp ² (Å)	Csp ² Osp ³ (Å)	Osp ² Csp ² Osp ³ (°)	Co Csp ² (Å)	Co Osp ² (Å)	Co Osp ³ (Å)	Csp ² Osp ² (Å)	Csp ³ Osp ³ (Å)	Osp ² Csp ² Osp ³ (°)	Co Csp ² (Å)	Co Osp ² (Å)	Co Osp ³ (Å)
1	1.313	1.200	117.0	2.984	3.636	3.657	-	-	-	-	-	-
2	1.313	1.200	117.0	2.984	3.636	3.657	-	-	-	-	-	-
3	1.214	1.355	122.8	2.932	3.654	3.527	-	-	-	-	-	-
4	1.214	1.355	122.8	2.932	3.654	3.527	-	-	-	-	-	-
5	1.213	1.342	121.5	2.954	3.545	3.738	-	-	-	-	-	-
6	1.213	1.342	121.5	2.954	3.545	3.738	-	-	-	-	-	-
7	1.207	1.354	121.1	2.939	3.724	3.470	1.175	1.330	125.4	4.738	4.104	6.019
8	1.202	1.328	122.3	2.955	3.521	3.713	-	-	-	-	-	-
9	1.202	1.328	122.3	2.955	3.521	3.713	-	-	-	-	-	-
10	1.216	1.334	121.9	2.951	3.694	3.530	-	-	-	-	-	-
11	1.271	1.323	117.3	2.988	3.565	3.699	-	-	-	-	-	-
12	1.169	1.382	127.6	2.954	3.639	3.682	-	-	-	-	-	-
13	1.195	1.339	123.0	2.966	3.709	3.494	-	-	-	-	-	-
14	1.195	1.339	123.0	2.966	3.709	3.494	-	-	-	-	-	-
15	1.175	1.378	125.4	2.948	3.619	3.547	-	-	-	-	-	-
16	1.228	1.341	121.3	2.963	3.698	3.550	-	-	-	-	-	-
17	1.205	1.350	122.9	2.969	3.698	3.553	-	-	-	-	-	-
18	1.198	1.367	123.0	2.933	3.616	3.554	-	-	-	-	-	-
19	1.206	1.332	122.1	2.948	3.636	3.548	-	-	-	-	-	-
20	1.206	1.332	122.1	2.948	3.636	3.548	-	-	-	-	-	-
21	1.202	1.347	121.6	2.952	3.530	3.674	-	-	-	-	-	-
22	1.202	1.347	121.6	2.952	3.530	3.674	-	-	-	-	-	-
23	1.190	1.352	124.0	2.930	3.537	3.579	-	-	-	-	-	-
24	1.190	1.352	124.0	2.930	3.537	3.579	-	-	-	-	-	-
25	1.222	1.343	118.2	2.886	3.572	3.503	1.200	1.293	123.4	4.385	5.168	4.948
26	1.222	1.343	118.2	2.886	3.572	3.503	1.200	1.293	123.4	4.385	5.168	4.948
27	1.197	1.358	122.0	2.952	3.744	3.425	-	-	-	-	-	-
Átlag	1.214	1.336	121.8	2.949	3.618	3.588	1.192	1.305	124.1	4.503	4.813	5.305
Szórás	0.034	0.042	2.5	0.024	0.071	0.091	0.014	0.021	1.2	0.204	0.614	0.618
Min	1.169	1.200	117.0	2.886	3.521	3.425	1.175	1.293	123.4	4.385	4.104	4.948
Max	1.313	1.382	127.6	2.988	3.744	3.738	1.200	1.330	125.4	4.738	5.168	6.019

Az észtercsoport (COO) és az ekvatoriális sík (három Csp szénatom) által bezárt szög átlagos értéke 22.5° , melynek szórása 4.3° . E sajátos elhelyezkedés megerősíti annak a lehetőségét, hogy a kobaltatom és az észtercsoport között kölcsönhatás alakuljon ki. Az alfa észtercsoport C=O kötéstávolságainak megnyúlása és a C=O IR rezgési adatok összességében az α -észter aktiváltságát jelzik. A központi kobalt atom és az α -észtercsoport kölcsönhatásának továbbá a komplexek stabilitásának vizsgálatára nagy pontosságú sűrűségfukcionál módszereket alkalmaztam, melyek eredményeit a 3.2. fejezetben ismertetem.

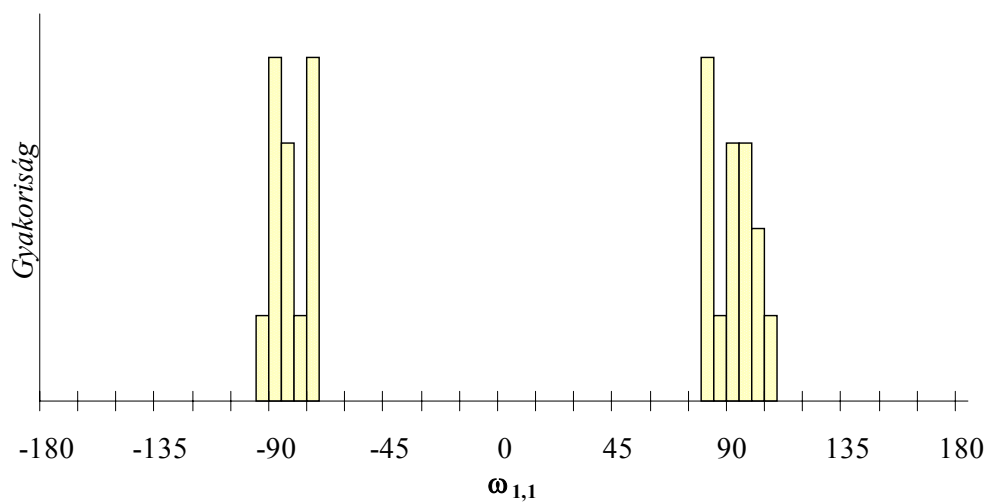
3.1.2. Torziósszögek elemzése

A kiralitás leírására a Pályi-féle kobalt komplexek konformációiban az észtercsoport kobalthoz viszonyított térállását (*re* és *si*) és a trifenilfoszfin csavarodottságát (**P** vagy **M**), helicitását lehet felhasználni. A konformációs kiralitás eredetének vizsgálatához olyan geometriai paraméterek szükségesek, amelyekkel a fenti kvalitatív megállapításokat számszerűsíteni lehet. Erre megfelelő eszközként a diéderes szögmérést célszerű felhasználni, melynek definíciója a 6. ábrán tanulmányozható. Az ABCD irány az óramutató járásával egyező pozitív irányt és ezzel együtt pozitív diéderesszöget, az A'B'C'D' irány pedig az óramutató járásával ellentétes negatív irányt jelöli. A diéderes szög nagyságát pedig BC egyenes irányából figyelve az AB-CD és A'B'-C'D' szakaszok által bezárt szögek határozzák meg.

Az ötszörösen koordinált kobalt komplexekben az észtercsoport és fenilgyűrűk királis konformációinak kialakulását szigma kötések gátolt rotációja okozza. Az észtercsoport helyzetét a $X-Csp^3-Csp^2-Y$ diéderes szögekkel egyértelműen le lehet írni, ahol X atom a kobalt vagy hidrogén, Y atom pedig az Osp^3 ill. Osp^2 atomok. Az X és Y atomok bármely kombinációja olyan torziós szögeket képez, amelyek alkalmasak a Csp^3-Csp^2 kötés rotációjának leírására ($\omega_{1,i}$), ezek közül a $Co-Csp^3-Csp^2-Osp^2$ ($\omega_{1,1}$) torziósszöget választottam az észtercsoport helyzetének leírására.



6. ábra: A diéderes szög definíciója



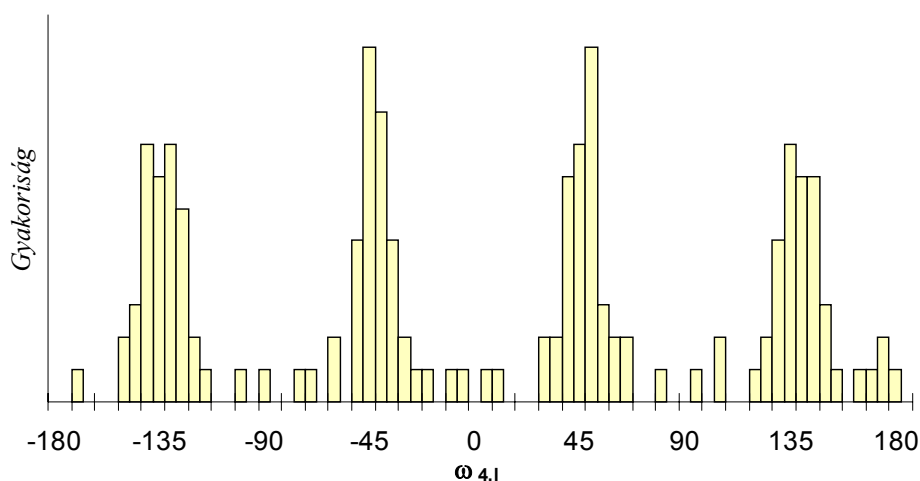
Konformáció	$\omega_{1,1} \sim -90^\circ$	$\omega_{1,1} \sim 90^\circ$
	<i>re</i>	<i>si</i>
Átlag	-85.9	87.0
Szórás	7.3	8.2
Min.	-95.8	75.0
Max.	-75.0	100.7

7. ábra: A Co-Csp³-Csp²-Osp² ($\omega_{1,1}$) diéderes szögek eloszlása

A $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ torziósszög 27 molekulaszerkezetre alkalmazott statisztika eloszlása azt jelzi, hogy az ω_1 diéderes szögnek $\pm 90^\circ$ körül vannak maximumai (7. ábra). Ezt azt jelenti, hogy a királis konformáció meghatározásához nincsen szükség a CIP konvencióra, hiszen azt annál jóval egyszerűbben a diéderes szög mérésre visszavezetve is meg lehet állapítani. Az észtercsoport *re* térállása az $\omega_1 = -90^\circ$, a *si* térállása pedig $\omega_1 = +90^\circ$ -os ideális értékével párosul. Az észtercsoportnak ettől jelentősen eltérő, más elhelyezkedése szilárd fázisban nem megengedett. A $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ kötés diéderes szögeinek binodikus eloszlása nagyfokú szelektivitást mutat, amelyet a csúcsok alacsony szórásértékei 7° és 8° támasztanak alá. Az átlagértékek pedig csupán $3\text{-}4^\circ$ -al kisebbek mint 90° (7. ábra). Az észtercsoport orientációja, ahogyan azt már Pályiék is sejtették, a központi kobaltatom és az észtercsoport között kialakuló kölcsönhatás létét erősíti meg.

A trifenilfoszfin fenilgyűrűinek szabályos spirális elrendeződését az óramutató járásának irányával rokoníthatóan **P** (plusz) és **M** (mínusz) jelöléssel látták el. Kvantitatívan ezt a fenilgyűrűk helyzetét leíró Co-P-Car-Car ($\omega_{4,l}$ $l=1,2,3$) diéderes szögekkel lehet bemutatni. A röntgenszerkezetek statisztikai elemzése szerint az $\omega_{4,l}$ eloszlás 4-es periodicitású, $\pm 45^\circ$ és $\pm 135^\circ$ -os értékeknél rendelkezik maximummal (8. ábra). A -45° és $+135^\circ$ körüli csúcsokkal a **P**, a $+45^\circ$ és -135° körüli csúcsokkal pedig az **M** elnevezés párosul. A $\pm 45^\circ$ -os értékek a fenilgyűrű azon orto szénatomjához tartoznak, amelyek a spirális konformációban közelebb esnek az ekvatoriális karbonilokhoz. Az azonos fenilgyűrűhöz tartozó diéderes szögpárok értékei közötti különbség 180° , ami az aromás gyűrűk sík-hatszög geometriai tulajdonságából ered.

Az $\omega_{4,l}$ $\pm 45^\circ$ és $\pm 135^\circ$ -os ideális értékektől való eltérések a trifenilfoszfin propellerszerű (helikális) konformációjának torzulását jelzik. Az $\omega_{4,l}$ torziósszögek viszonylag nagy szórása ($15\text{-}19^\circ$) azt mutatja, hogy a fenilgyűrűk flexibilitása meglehetősen nagy, az elmozdulás kicsi energiagátlással megy végbe, a gyűrűk ideális helyzetükből meglehetősen könnyen elmozdíthatók. Az eltéréseket feltételezésünk szerint jórészt a kristályos fázisban kialakuló intra- és intermolekuláris kölcsönhatások okozzák, melyek leginkább az **1,2,27** szerkezetnél vannak jelen, ahol a fenilgyűrűk helicitásának torzulása már olyan mértékű, hogy szinte már a szabályos királis konformációk megszűnését eredményezi (7. táblázat). A jelenséget továbbiakban a 3.1.3. fejezetben részletesebben is megvizsgáltuk.



Tartomány	$-180 < \omega_{4,1} < -90$	$-90 < \omega_{4,1} < 0$	$0 < \omega_{4,1} < 90$	$90 < \omega_{4,1} < 180$
Konformáció	M	P	M	P
Átlag	-135.8	-43.6	42.7	137.6
Szórás	15.8	14.8	14.7	18.9
Min.	-174.7	-75.6	1.0	90.5
Max.	-91.8	-6.6	75.6	177.5

8. ábra: A Co-P-Car-Car ($\omega_{4,1}$) diéderes szögek ($^\circ$) eloszlása

Az észtercsoport és foszfin ligandum kiralitása közötti kapcsolat az 1.táblázatból jól látszik. A foszfin ligandum egy adott királis konformációjához az észtercsoportnak csupán egy királis konformációja tartozik. A jelenség pontosabb, kvantitatív megfogalmazását az ω_1 és $\omega_{4,1}$ diéderesszögek korrelációs diagramja tartalmazza (9. ábra). A négy lehetséges királis konformációt, amelyek a kristályszerkezetekben megjelennek az $\omega_{1,1}$, $\omega_{4,1}$ diéderes szögek korrelációjával lehet leírni. A diagram origója, inverziós centrumként azonosítható. A korrelációs diagramban lévő inverziós centrum a kristálycellákban lévő inverziós centrum matematikai reprezentációja. Ezen formális tükrözés néhány esetben nem érvényes, ahol a kristályban lévő komplexeknek csak egy enantiomerikus formája van jelen (7,10,27). Ezeknél a kristályoknál természetesen a kristálycellában sincsen inverziós centrum, amint azt a $P2_12_12_1$ térceport is jelez.

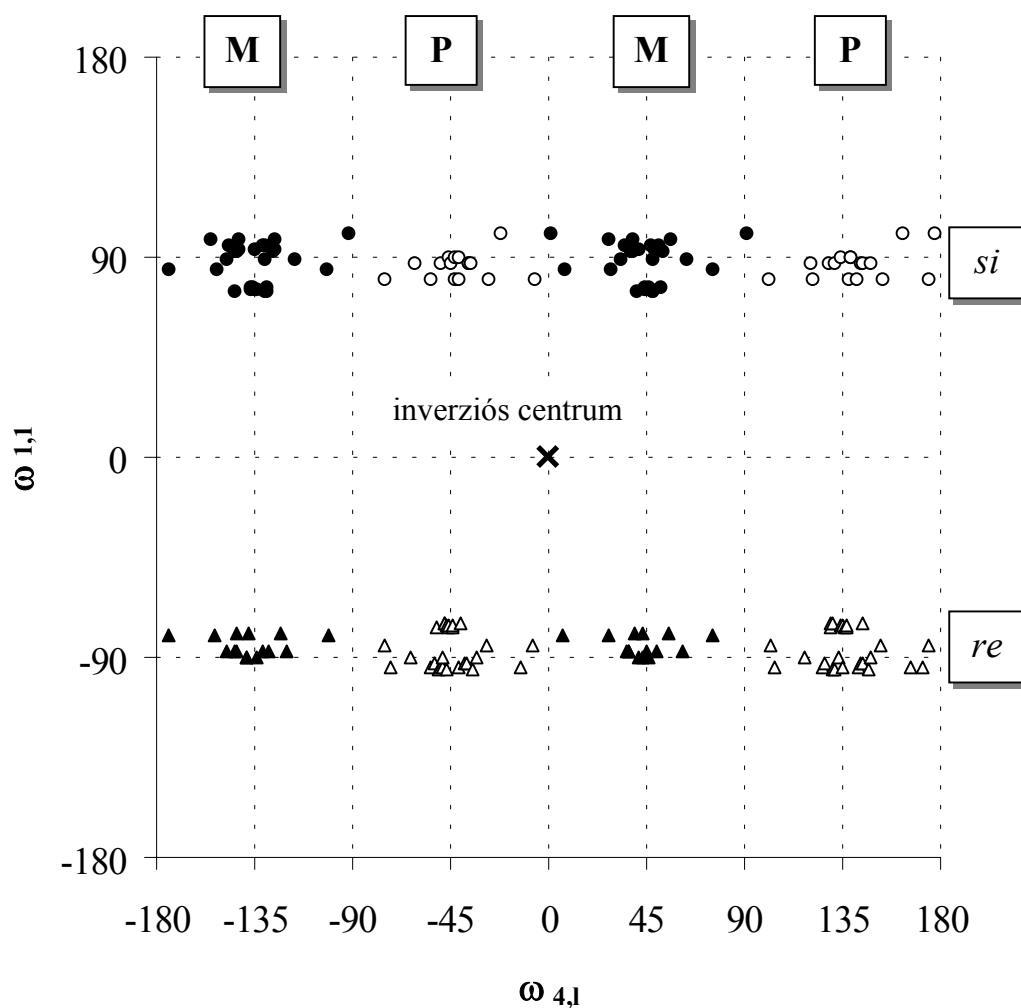
7. táblázat: Királis konformációkra jellemző $\omega_{1,1}$ és $\omega_{4,1}$ diéderesszögek

Vegyület	$\omega_{1,1}$	$\omega_{4,1}$	$\omega_{4,2}$	$\omega_{4,3}$
1	-79.7	6.6	75.6	6.0
2	79.7	-6.6	-75.6	-27.7
3	-93.1	-52.4	-38.3	-37.6
4	93.1	52.4	38.3	37.6
5	-75.0	-47.3	-40.7	-48.2
6	75.0	47.3	40.7	48.2
7	98.2	38.3	27.5	56.1
8	-76.1	-51.3	-45.6	-44.5
9	76.1	51.3	45.6	44.5
10	-94.3	-12.6	-54.3	-72.5
11	-79.4	42.8	55.3	39.5
12	79.8	-43.04	-54.1	-41.5
13	-95.9	-46.4	-35.0	-50.1
14	95.9	46.4	35.0	50.1
15	-94.4	-49.5	-48.5	-41.7
16	89.3	47.9	32.7	63.7
17	-89.9	-48.5	-32.9	-63.5
18	93.3	48.8	48.9	41.4
19	-90.4	46.1	42.8	41.5
20	90.4	-46.1	-42.8	-41.5
21	-75.8	-45.6	-46.8	-44.5
22	75.8	45.6	46.8	44.5
23	-86.7	44.8	36.3	36.2
24	86.7	-44.8	-36.3	-36.2
25	-87.1	61.7	37.0	49.2
26	87.1	-67.7	-37.0	-49.2
27	100.7	-91.8	-22.1	1.0

$\omega_{4,1}$ Co-P-Car_o-Car az észterrel transz helyzetben lévő, éteres oxigénhez közel lévő fenilgyűrű

$\omega_{4,2}$ Co-P-Car_g-Car az észter csoporttal gauche helyzetben lévő fenilgyűrű

$\omega_{4,3}$ Co-P-Car_co-Car az észterrel transz helyzetben lévő, CO -hoz közelebb eső fenilgyűrű

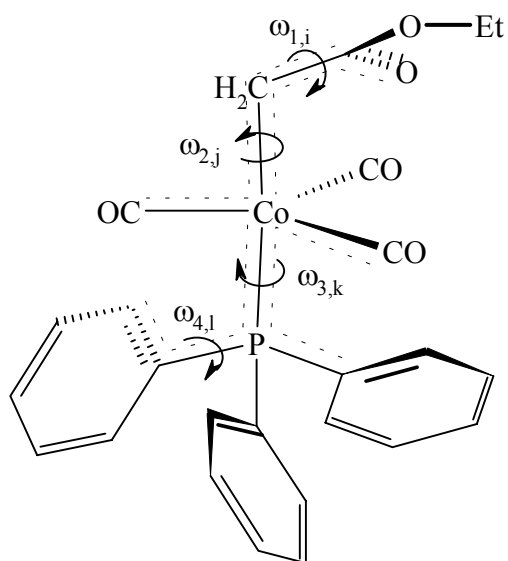


	P	M
si	2,11,24,20,25	2,4,6,7,9,14,16,18,22,27
re	1,12,19,23,26	1,3,5,8,10,13,15,17,21

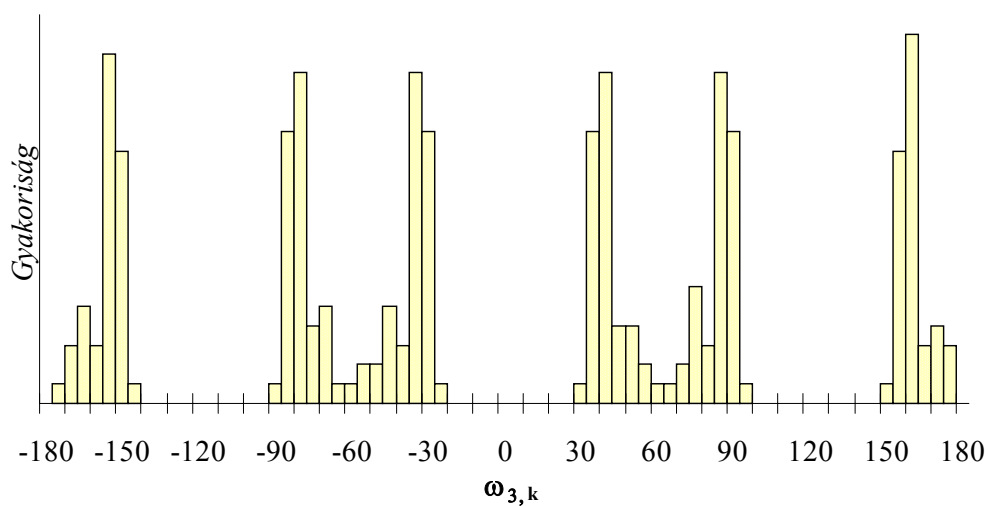
9. ábra: $\omega_{4,1}$ (Co-P-Car-Car) és $\omega_{1,1}$ (Co-Csp³-Csp²-Osp³) diéderes szögek regressziója

Ahogy az előbbieken bemutattam az észter és foszfín ligandumra vonatkozóan már csupán két diéderes szög segítségével is leírható a kiralitás. A két belső koordináta ($\omega_{1,1}$ és $\omega_{4,1}$) kapcsolata azt feltételezi, hogy van még további két olyan diéderes szög, $\omega_{4,j}$ (Csp²-Csp³-Co-P) és $\omega_{4,k}$ (Csp-Co-P-Car), amelyek a királis információ terjedésével kapcsolatba hozhatók (10. ábra).

Az $\omega_{4,k}$ diéderes szögeknek $\pm 40^\circ$, $\pm 80^\circ$, $\pm 160^\circ$ körüli értékeknél van maximuma (11. ábra). Ez az eloszlás első pillantásra egy 6-szoros periodicitású eloszlást sugall, amely tulajdonképpen két egybeolvadt 3-szoros periodicitású diagramnak felel meg. Az összeolvadást az $\omega_{4,1}$, $\omega_{4,k}$ torziósszögek korrelációjának bemutatásával lehet rendkívül egyszerűen értelmezni (12. ábra).

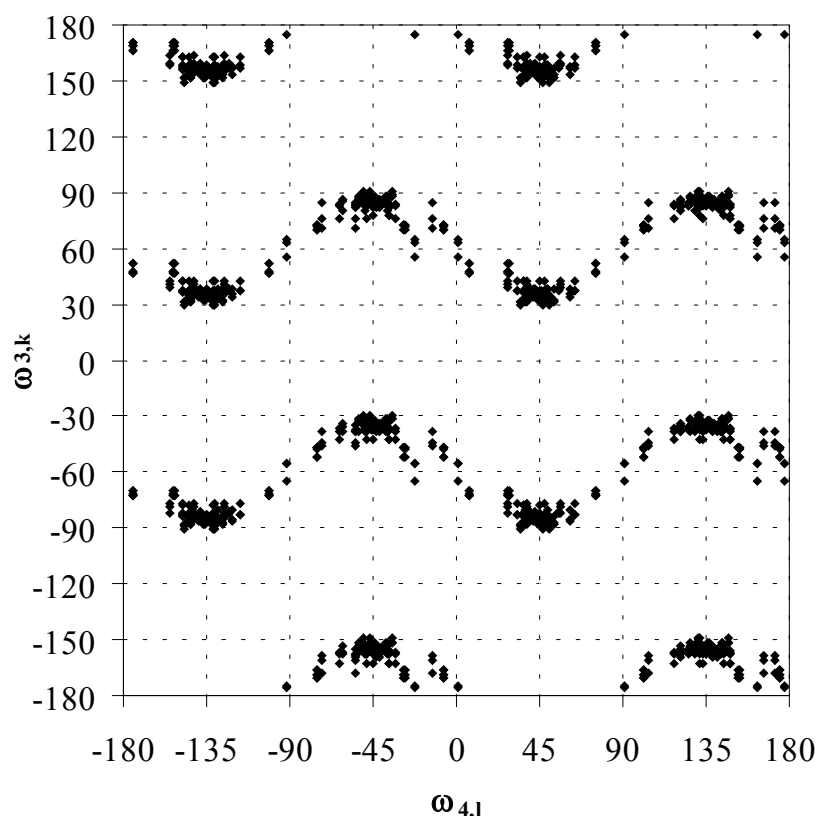


10. ábra: Csatolt rotációkban résztvevő diéderes szögek



Tartomány	$-180 < \omega_{3,k} < -120$	$-120 < \omega_{3,k} < -60$	$-60 < \omega_{3,k} < 0$	$0 < \omega_{3,k} < 60$	$60 < \omega_{3,k} < 120$	$120 < \omega_{3,k} < 180$
Konformáció	P	M	P	M	P	M
Átlag	-158.6	-81.8	-39.2	38.2	81.3	158.2
Szórás	6.6	6.0	7.6	6.0	6.7	5.9
Min.	-176.0	-90.6	-64.6	29.8	63.4	149.1
Max.	-149.1	-64.6	-29.8	55.7	90.6	174.9

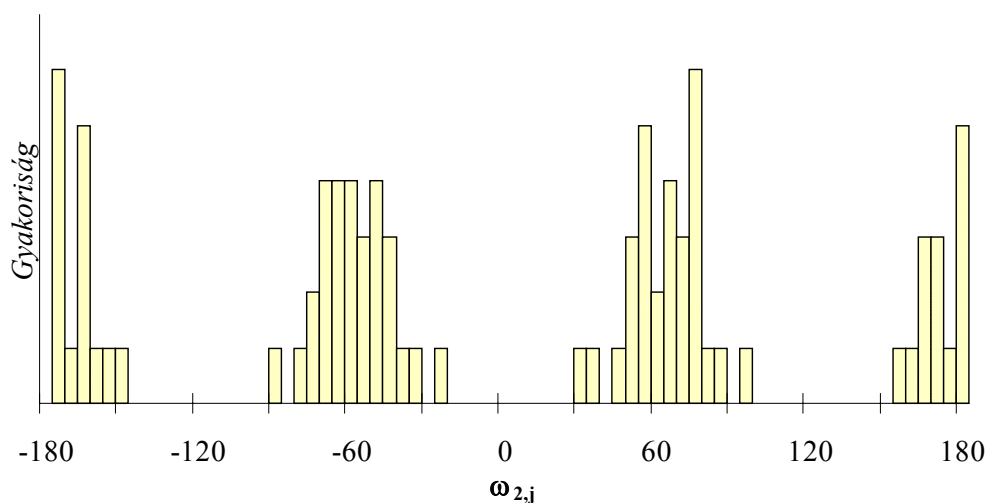
11. ábra: Az ($\omega_{3,k}$) diéderes szögek ($^{\circ}$) eloszlása



12. ábra: Az $\omega_{4,l}$ és $\omega_{3,k}$ diéderesszögek regressziója

A Csp-Co-P-Car diéderes szögek a trifenilfoszfín **P** vagy **M** konformációi szerint különböző értékeket vehet fel, és a két konformációhoz tartozó 3-as periodicitás jelenik meg a 6 csúcsban. A diagramon 6 ω_4 és 9 ω_3 diéderes szög, azaz 54 értékpár található molekulánként. A pontok 12 csoportot alkotnak periodicitás szerint ismétlődve. A foszfín ligandum konformációját (**P/M**) az ω_4 szögek $\pm 45^\circ$ és $\pm 135^\circ$ körüli értékei jellemzik, míg az ω_3 torziókat pedig a $\pm 40^\circ$, $\pm 80^\circ$, $\pm 160^\circ$ -os értékek. A diagramon látható, hogy egy adott foszfín konformációhoz (**P** vagy **M**) 6 pontcsoportot lehet hozzárendelni. A trifenilfoszfín **M** konformációjához az ω_3 diéderesszögek közül a $+160^\circ$, $+40^\circ$ és -80° körüli értékek tartoznak, míg a **P**-hez 80° , -40° és -160° körüli értékek. A fentiek figyelembevételével megállapítható, hogy a karbonilcsoportok és a trifenilfoszfín relatív helyzete nem "véletlenszerű", hanem a propellerszerű trifenilfoszfín ligandum királis konformációja által pontosan meghatározott. A PPh_3 ligandum kiralitása továbbadódik a karbonilcsoportok felé a Car-Car-P-Co-Csp kötések mint közvetítő csatornát felhasználva. A regressziós diagram "hullámszerű" képe egyrészt a szilárd fázisú kölcsönhatások torzító hatásáról árulkodik, másrészt viszont e torzítás révén becsülhetővé válik a foszfín ligandum **P** $\leftrightarrow$ **M** konformációváltása

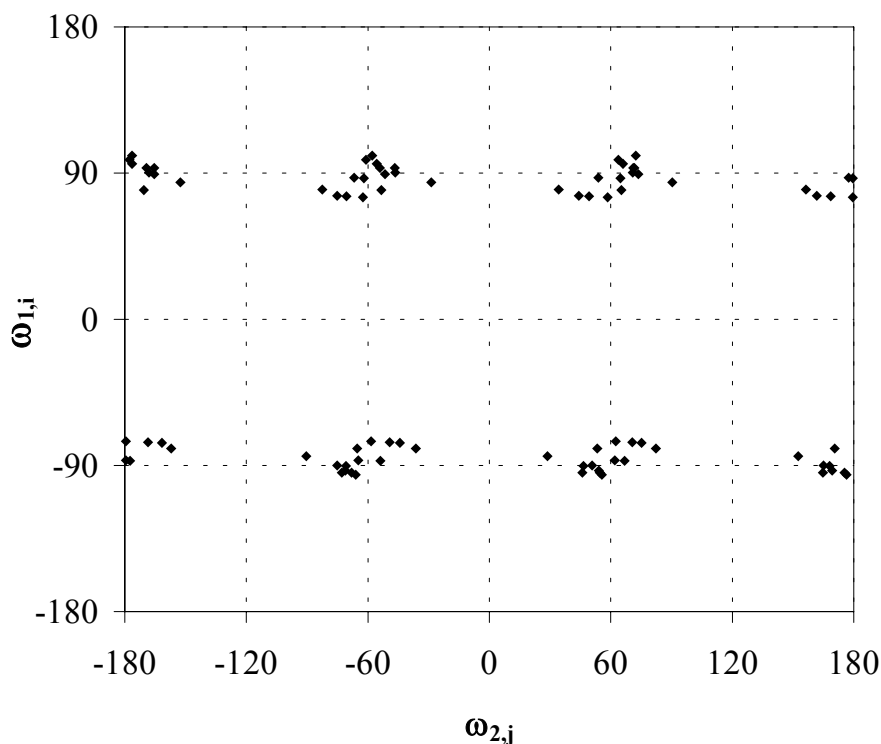
(izomerizációja). A foszfin ligandum és a CO csoportok helyzete tulajdonképpen egy csatolt összekapcsolódás révén értelmezhető.



Tartomány	$-120 < \omega_{2,j} < 0$	$0 < \omega_{2,j} < 120$	$-120 < \omega_{2,j} < 120$
Átlag	-58.8	60.6	180.0
Szórás	11.8	13.7	13.6
Min.	-75.3	28.6	152.6
Max.	-28.6	90.4	207.4

13. ábra: A ($\omega_{2,j}$) diéderes szögek eloszlása

A hármas periodicitású $\omega_{4,j}$ diéderes szögek eloszlási maximumai $\pm 60^\circ$ -nál és $\pm 180^\circ$ -nál találhatók (13. ábra), amely az egyszerű fedő/nyitott állással magyarázható. A Co-Csp³ kötés körüli rotációban a köztes konformációk preferáltak pontosan úgy, ahogyan egy ideális Csp³-Csp³ kötésnél. Az észter és CO csoportok közötti kapcsolat lényegében ezen a jelenségen nyugszik, hiszen a CH₂-COOR csoport mindig egy köztes CO helyzetbe igyekszik. A csatolás valószínűleg messze nem olyan erős mint a trifenilfoszfin és a karbonilok között, azonban semmiképpen sem elhanyagolható mértékű. Mivel az észtercsoport konformációi úgy alakulnak ki, hogy az észtercsoport kvázi-párhuzamos az ekvatoriális csoport síkjával, ezáltal az észtercsoport oxigén atomjai így tudnak a lehető legtávolabb kerülni az ekvatoriális síktól. Az észtercsoport irányából az ω_1 , ω_2 torziósszögekre így nincsen kifejezett hatása az észtercsoport konformációinak (14. ábra). Azonban a Csp³-Csp² kötés elfordulása az észtercsoport valamelyik oxigénatomjának az ekvatoriális síkhoz való közelebb kerülését eredményezheti, és ekkor már az észter ↔ CO csatolás is felerősödhet. Erre a jelenségre már a röntgenszerkezetek elemzése közben is találtunk példákat.



14. ábra: Az $\omega_{1,i}$ $\omega_{2,j}$ diéderesszögek regressziós diagramja

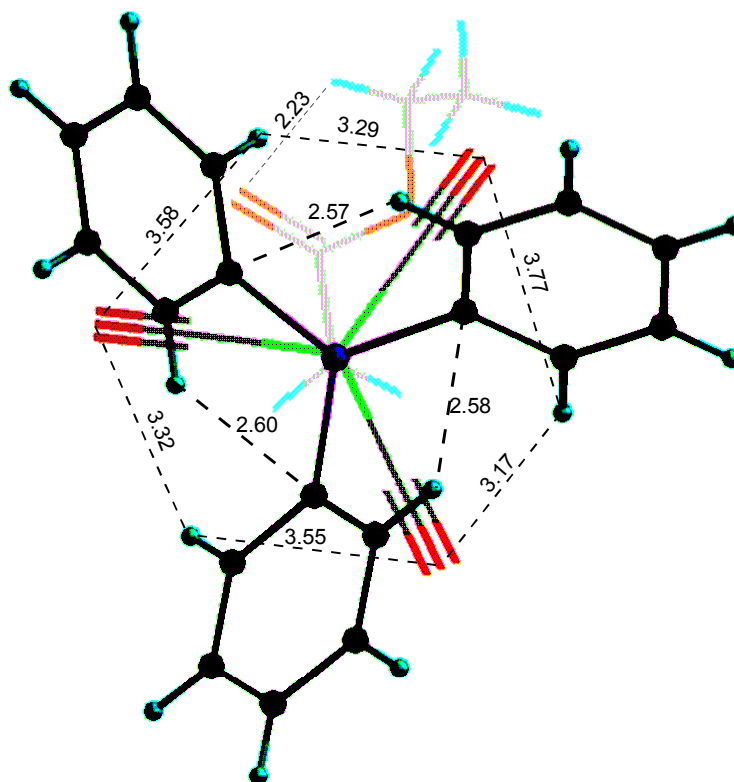
A korrelációs diagramokból kitűnik, hogy a sajátos konformációs tér a szilárdfázisú kölcsönhatások által az egyensúlyi szerkezeteket perturbálja, pl. fenilgyűrűk elfordulása révén, feltételezhetően a királis konformerek interkonverzióinak egyes lehetséges részleteit mutatja. Az a királis információ, amelyet a trifenilfoszfin jellegzetes helikális szerkezete indukál fenilgyűrűinek elfordulásával, a Car-Car-P-Co-Csp³-Csp² kötéseken keresztül molekulán belül terjed tovább. Az észter oldaláról szemlélve a röntgenszerkezetek elemzése ugyanezt a jelenséget közvetlenül nem bizonyítja, azonban valószínűsíthető, hogy az észtercsoportnak mint flexibilis csoportnak az elfordulása egy hasonló királisan indukált információ áramlást indít el a molekula tengelye mentén ugyancsak szigma Csp³-Csp²-Co-P-Car-Car kötéseken terjedve tovább.

A királis konformációk mint az átalakulások végpontjainak vizsgálatához elektronikus szerkezeti módszereket használtam. Félémpirikus és sűrűségfukcionál számításokat alkalmaztam az egyensúlyi konformációk geometriájának és energiájának meghatározására. A királis konformerek átalakulásainak vizsgálatára és a sajátos potenciális energiafelület szimulálására pedig félémpirikus módszerrel konformációanalízist végeztem (3.3. fejezet).

3.1.3. Intramolekuláris kölcsönhatások

A torziósszögek vizsgálatakor már számos bizonyítékot találtam arra, hogy a királis információ terjedése molekulán belül a Car-P-Co-Csp³-Csp²-O kötésrendszer mentén képzelhető el. Azonban az atomok láncolata nem indokolja közvetlenül a molekula három fő része, az ekvatoriális Co(CO)₃ rész és az axiális — észter és foszfin — ligandumok kapcsolatát. Ehhez az egyes ligandumok molekulán belüli, egymáshoz viszonyított távolságát kell megvizsgálni.

Az etiloxikarbonil származék molekulaszerkezetében mindezek a jellegzetességek jól szemléltethetők (15. ábra). A trifenilfoszfin spirális konformációjában az egyes fenilgyűrűk már önmagukban is sajátos elhelyezkedést alkotnak. A fenilgyűrűk belső orto hidrogénatomjai a szomszédos fenilgyűrű foszforhoz kapcsoló szénatomjai felé mutatnak. Mivel a hidrogénatom egy elektrondús hely felé az aromás gyűrű felé mutat, feltételezhetően ez az orientáció egyben stabilizálja is a trifenilfoszfin C3 szimmetriájú konformációit, ami által egy intramolekuláris Car-H...Car hidrogénkötés alakul ki, 2.57-2.60 Å H...C távolsággal.

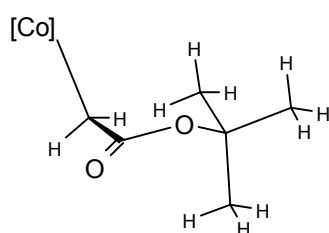


15. ábra: Intramolekuláris távolságok az etoxikarbonil származék (II) molekulájában

A fenilgyűrűk nemcsak egymással vannak szorosan összekapcsolva, hanem a Co(CO)₃ sík felé is jól bemutatható kapcsolatot létesítenek, mégpedig a külső orto hidrogénatomjaik révén, mivel ezek vannak legközelebb a terminális karbonilokhoz. Az OC-Co-CO villák közé

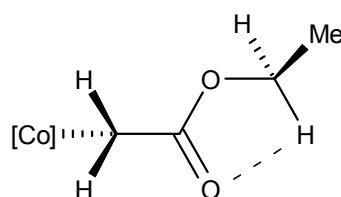
ékelődnek be a foszfin fenilgyűrűi, mégpedig úgy, hogy a fenilgyűrűk külső orto hidrogénatomjai pontosan két CO között helyezkedjenek el. A terminális karbonilok és az orto hidrogénatomok távolsága így 3.3-3.6 Å között. A fenilgyűrűk a P-Car kötés mentén egy szűk tartományban ($\pm 13^\circ$) könnyen elmozdulhatnak, amely például a Co-P-Car-Car ($\omega_{4,1}$) torziósszög nagy szórásértékén keresztül nyilvánul meg.

Az axiális alkilcsoport metilénecsoportjának szénatomja és hidrogénatomjai pontosan köztes pozícióban vannak a terminális ligandumokkal. Az ehhez kapcsolódó kobalthoz képest α helyzetű észtercsoport viszont síkjával a kobalt atom felé néz. Már a Co-Csp³-Csp²-Osp² (ω_1) torziósszög 86°-os átlagértékéből és igen kicsi 7°-os szórásából is kitűnt, hogy ez az orientáció kitüntetett az alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszin kobalt vegyületeknél. A 8. táblázatban a Co atom és COO csoport jellemző távolságait bemutatva jól látható, hogy az átlagos értéket tekintve a kobalt és az észtercsoport éteres és karbonilos oxigénatomjainak a távolsága kis szórással 3.6 Å körüli, és lényegében megegyeznek, amely egy újabb adat annak megerősítéséhez, hogy a kobalt-COO kölcsönhatás egy η^3 -típusú koordináció révén valósul meg.



t-Bu származék (23,24)

16. ábra:



Etil származék(II)

17. ábra:

Az axiális alkil ligandum alkoxilcsoportjának α -szénatomján lévő hidrogénatom(ok) az észtercsoport karbonilos oxigénatomjával, egy ötös gyűrű kialakításával, intramolekuláris hidrogénkötést hozhatnak létre (17. ábra). A hidrogénkötések geometriai paramétereit a 8. táblázat tartalmazza. A H $\cdots$ O atomok átlagos távolsága 2.4 Å, C-H $\cdots$ O kötősszöge 87°, H $\cdots$ O-C szöge pedig 79°. A gyűrű planaritását az Osp²-Csp²-Osp³-Csp³, Csp²-Osp³-Csp²-H, Osp²-Csp², Csp³-H, Csp²-Osp² $\cdots$ H-Csp³ torziósszögek 0°-hoz közeli értékei jelzik. Az alkoxics csoport szénatomján levő hidrogénatom szinte minden esetben közel fedő állásba kerül a karbonilcsoporttal, az oxigén a metilénecsoportokhoz viszonyítva köztes helyzetbe kerül. Azoknál a molekuláknál ahol α helyen nincs hidrogénatom, a gyűrű kialakulása lehetetlen, és ez tükröződik a szerkezetben is, erre példaként a t-butil származékot említettem meg (16. ábra).

8. táblázat: Intramolekuláris hidrogénkötések geometriai adatai

Mol.	Osp ²	Osp ²	Osp ³	Csp ³	Csp ²	Osp ³	Csp ³	H	Osp ²	Csp ²	Osp ²	Csp ²
sorsz.	...	...	Csp ³	H	Osp ³	Csp ³	H	...	Csp ²	Osp ³	Csp ²	Osp ²
	H	Csp ²			Csp ³	H	...	Osp ²	Osp ³	Csp ²	Csp ³	H
	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)	(°)
1	2.062	2.483	1.434	0.959	108.0	130.3	88.3	92.0	-0.2	-21.9	-16.9	-16.9
2	2.062	2.483	1.434	0.959	108.0	130.3	88.3	92.0	0.2	21.9	16.9	16.9
3	2.700	2.324	1.452	0.959	119.5	109.1	102.6	82.2	1.2	-21.7	-19.6	-20.9
4	2.700	2.324	1.452	0.959	119.5	109.1	102.6	82.2	-1.2	21.7	19.6	20.9
5	2.304	2.703	1.455	1.086	117.3	113.3	99.4	85.9	10.4	-12.9	-3.2	-3.4
6	2.304	2.703	1.455	1.086	117.3	113.3	99.4	85.9	-10.4	12.9	3.2	3.4
7	2.526	2.645	1.432	0.961	117.3	109.3	86.4	78.4	-2.8	54.2	47.6	45.4
8	2.231	2.637	1.456	0.959	116.6	110.3	104.2	83.9	3.0	-16.6	-13.2	-14.4
9	2.231	2.637	1.456	0.959	116.6	110.3	104.2	83.9	-3.0	16.6	13.2	14.4
10	2.378	2.501	1.460	0.961	117.7	108.9	97.1	81.3	7.5	-38.3	-30.3	-29.6
11	2.337	2.676	1.487	0.960	121.0	108.1	97.4	82.9	-1.9	35.5	32.0	33.4
12	2.488	2.751	1.439	0.960	116.0	112.3	95.5	77.4	0.7	-33.2	-30.0	-29.4
13	2.584	2.683	1.458	0.960	117.6	110.1	85.4	77.7	4.1	-54.6	-46.5	-43.6
14	2.584	2.683	1.458	0.960	117.6	110.1	85.4	77.7	-4.1	54.6	46.5	43.6
15	2.291	2.727	1.458	0.960	120.4	108.4	106.7	82.5	4.9	4.1	8.1	8.9
16	2.398	2.480	1.454	0.960	114.1	109.4	97.5	80.0	15.3	-41.5	-26.4	26.7
17	2.306	2.730	1.471	0.960	118.9	109.8	105.9	82.4	-3.1	-5.0	-7.4	-8.1
18	2.394	2.692	1.450	0.961	116.3	109.2	97.4	80.9	-13.9	40.9	26.7	27.2
19	2.577	2.610	1.445	0.960	115.5	109.2	81.3	77.2	-0.6	-60.7	-56.0	-51.7
20	2.577	2.610	1.445	0.960	115.5	109.2	81.3	77.2	0.6	60.7	56.0	51.7
21	2.576	2.868	1.487	0.950	126.1	109.9	98.0	80.1	11.8	-25.9	-14.3	-14.3
22	2.576	2.868	1.487	0.950	126.1	109.9	98.0	80.1	-11.8	25.9	14.3	14.3
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	2.525	2.65	1.438	0.960	116.6	111.8	86.8	78.8	0.55	49.4	45.3	43.1

Azoknál a vegyületeknél, ahol ezen a szénatomon csupán egyetlen hidrogénatom van, az α -szénatom királis, hiszen mind a négy vegyértéke különböző. A 9. táblázat az α -szénatomon aszimmetrikus királis konformációk röntgenszerkezetbeli kombinációit tartalmazza.

9. táblázat: Az alkoxicsoport α -szénatomjának kiralitása

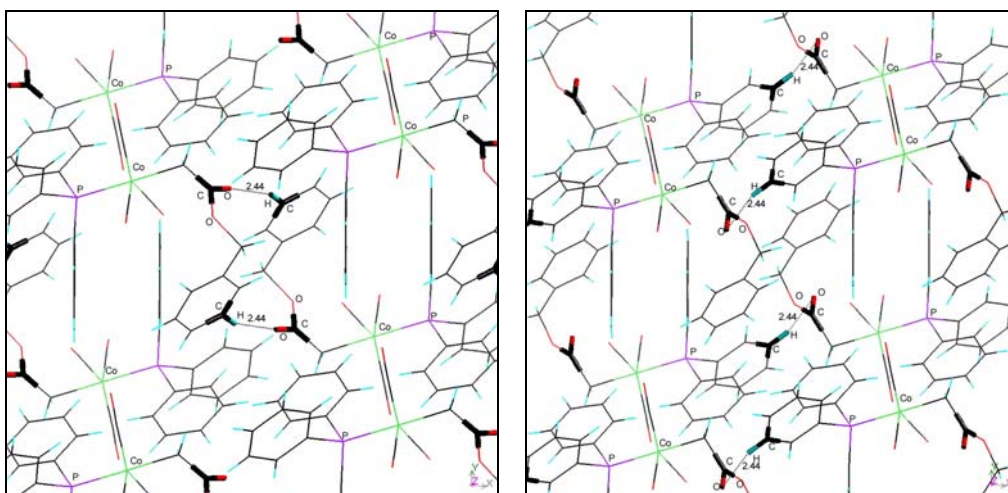
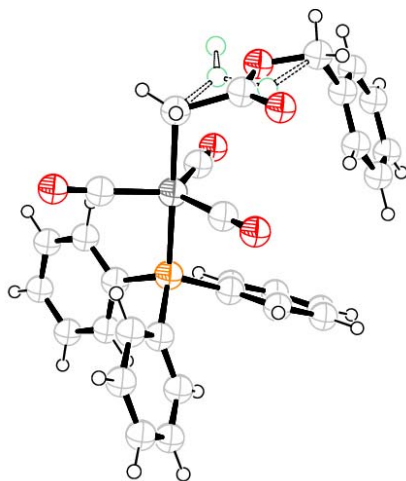
Molek.	Alkil csoport	Észter királis konformáció	Foszfín királis konformáció	Alkoxicsoport kiralitás
<i>Királis α-szénatomok</i>				
13	s-Bu	<i>re</i>	P	S
14	s-Bu	<i>si</i>	M	R
7	Tejsav	<i>si</i>	M	S
15	D-mentil	<i>re</i>	P	R
16	D-mentil	<i>si</i>	M	S
17	L-mentil	<i>re</i>	P	R
18	L-mentil	<i>si</i>	M	R
27	Gluc	<i>si</i>	P(?)	R

3.1.4. Intermolekuláris kölcsönhatások

A belső koordináták elemzése során egyes geometriai paraméterekben nagy szórás vagy az átlagtól jelentősen eltérő kiugró értékeket tapasztaltam, amelyekre molekulán belüli hatásokkal nem lehetett magyarázatot adni (3.1.1. és 3.1.2. fejezet). Ezért a molekulaszervezetek geometriai viszonyainak tanulmányozása közben meg kellett vizsgálni, hogy a kristályszerkezet miként befolyásolja az egyes különálló molekulák szerkezetét. Az egymással szomszédos helyzetű molekulák között vonzó és taszító kölcsönhatások lépnek fel, amelyek jól éreztetik hatásukat a molekulaszervezetben is.

A kristályokban uralkodó viszonyok feltárásához a Pályi féle komplexek kristályain belüli intermolekuláris atomtávolságok részletes vizsgálata szükséges. Az adatok feldolgozását a Cerius² program közeli atomkapcsolatokat kereső (Close Contact) moduljával végeztem el. A 3.0Å-nél rövidebb intermolekuláris távolságokat elemezve észrevettük, hogy a kristályt összetartó erők között számos hidrogénhíd jellegű kölcsönhatás szerepel. Ezeket az intermolekuláris atomkapcsolatokat összegyűjtöttük majd csoportosítottuk (10. táblázat). Az említett kölcsönhatások azonban nem a klasszikus O-H $\cdots$ O kötést, hanem C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ π kölcsönhatásokat képviselik.

A röntgenszerkezetek geometriai paramétereinek elemzése jól érzékelteti, hogy a szilárd fázisban jelenlévő C-H...O és C-H...Car kölcsönhatások jelentős hatással vannak a molekulaszerkezetekben kialakuló (királis)konformációk kialakulására. Egyes komplex szerkezetekben ezek a hatások olyannyira hangsúlyozottak, hogy akár a királis konformációk jelentős torzulását vagy akár eltűnését is okozhatják. A torziós szögek elemzése során, az eloszlás és korrelációs diagramokban jelentkező kiugró értékek, továbbá a statisztikai adatokban helyenként megmutatkozó nagy szórás értékek a másodrendű kölcsönhatások jelenlétét támasztják alá. A benzil-, az n-propil-, és a glükofuranóz származék kristályszerkezetében látványos jelenségek demonstrálják, hol és milyen formában jelentkeznek ezek a hatások.



18. ábra: A benzil származék rendezetlen szilárd fázisú kristályszerkezete

10. táblázat: Intermolekuláris kölcsönhatások

Molekula	Hídatomok	Kölcsönhatás típusa	A-H...X [Å]	A-H...X (°)
II	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.85	136.5
II	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.91	139.9
II	oPPhC-pPPhH	C-H... π	2.86	157.9
II	pPPhC-oPPhH	C-H... π	2.92	134.7
II	szaO-mPPhH	C-H...O	2.88	123.0
II	szaO-oPPhH	C-H...O	2.81	126.4
II	szCO-mPPhH	C-H...O	2.67	131.8
II	tCO-mPPhH	C-H...O	2.63	132.6
II	tCO-pPPhH	C-H...O	2.89	155.2
III	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.91	152.9
III	oPPhC-pPPhH	C-H... π	2.95	156.0
III	pPPhC-oPPhH	C-H... π	2.98	130.8
III	pPPhC-szCsp ³ H	C-H... π	3.06	158.2
III	szaO-mPPhH	C-H...O	2.93	128.5
III	szaO-oPPhH	C-H...O	3.08	122.6
III	szCO-mPPhH	C-H...O	2.87	108.6
III	szCO-mPPhH	C-H...O	2.76	134.3
III	tCO-mPPhH	C-H...O	2.73	126.6
III	tCO-pPPhH	C-H...O	2.84	122.1
III	tCO-pPPhH	C-H...O	2.99	155.1
III	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.81	158.0
III	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.73	95.1
III	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.62	102.5
IV	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.83	132.2
IV	oPPhC-mPPhH	C-H... π	2.91	104.9
IV	pPPhC-mPPhH	C-H... π	2.79	145.2
IV	szCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.63	165.8
IV	szCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.56	166.1
IV	tCO-pPPhH	C-H...O	2.71	117.1
IV	tCO-pPPhH	C-H...O	2.74	119.9
V	szCO-mPPhH	C-H...O	2.54	158.5
V	szCO-oPPhH	C-H...O	2.56	136.4
V	tCO-mPPhH	C-H...O	2.94	117.0
V	tCO-mPPhH	C-H...O	2.63	126.0
V	tCO-mPPhH	C-H...O	2.68	140.3
V	tCO-mPPhH	C-H...O	2.62	155.3
V	tCO-pPPhH	C-H...O	2.72	122.4
V	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.95	116.3
VI	mPPhC-mPPhH	C-H... π	2.97	140.5
VI	pPPhC-mPPhH	C-H... π	2.92	121.1
VI	pPPhC-mPPhH	C-H... π	3.04	166.7
VI	szCO-mPPhH	C-H...O	2.73	117.0
VI	szCO-pPPhH	C-H...O	2.62	121.7
VI	tCO-oPPhH	C-H...O	2.79	129.4
VI	tCO-pPPhH	C-H...O	2.62	127.4
VI	tCO-pPPhH	C-H...O	2.76	133.9
VIII	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.87	140.8
VIII	szaO-oPPhH	C-H...O	2.72	145.9
VIII	szCO-pPPhH	C-H...O	2.46	129.2
VIII	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.89	118.6
VIII	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.77	141.8
VII	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.88	134.6
VII	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.90	137.1
VII	mPPhC-oPPhH	C-H... π	2.85	142.0
VII	szCsp ³ H-oPPhC	C-H... π	2.89	161.5
VII	szCsp ³ H-pPPhC	C-H... π	2.87	164.6
VII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.47	168.6
VII	szCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.59	141.3
VII	tCO-pPPhH	C-H...O	2.55	150.1

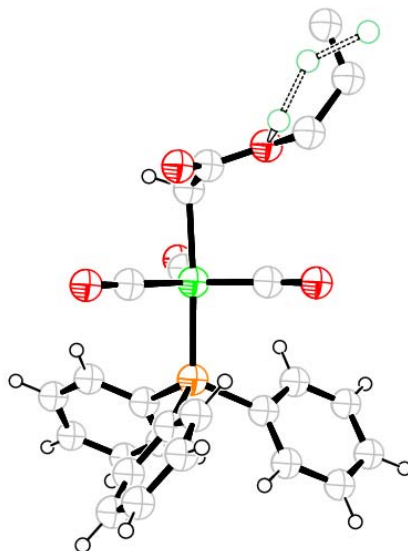
VII	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.70	146.1
VII	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.72	149.9
IX	mPPhC-pPPhH	C-H...π	2.93	170.6
IX	oPPhC-mPPhH	C-H...π	2.99	123.4
IX	szCO-mPPhH	C-H...O	2.44	104.0
IX	tCO-mPPhH	C-H...O	2.66	134.9
IX	tCO-mPPhH	C-H...O	2.58	145.9
IX	tCO-oPPhH	C-H...O	2.80	116.7
IX	tCO-szoPPhH	C-H...O	2.71	132.2
X	szCOC-mPPhH	C-H...π (?)	2.92	128.8
X	pPPhC-mPPhH	C-H...π	2.93	132.5
X	szCO-mPPhH	C-H...O	2.75	138.8
X	szCO-mPPhH	C-H...O	2.50	163.5
X	tCO-mPPhH	C-H...O	2.59	150.2
X	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.55	144.7
XI	szCOC-mPPhH	C-H...π (?)	2.88	176.5
XI	szCsp ³ H-pPPhC	C-H...π	2.82	135.2
XI	szCO-mPPhH	C-H...O	2.60	125.1
XI	szCO-mPPhH	C-H...O	2.57	145.4
XI	szCO-mPPhH	C-H...O	2.41	176.5
XI	tCO-mPPhH	C-H...O	2.61	125.1
XI	tCO-mPPhH	C-H...O	2.53	132.3
XI	tCO-mPPhH	C-H...O	2.52	151.5
XI	tCO-mPPhH	C-H...O	2.62	152.7
XII	szCOC-mPPhH	C-H...π (?)	2.88	124.4
XII	szCsp ³ H-mPPhC	C-H...π	2.90	135.0
XII	szCsp ³ H-pPPhC	C-H...π	2.81	134.9
XII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.62	125.3
XII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.59	126.4
XII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.58	145.3
XII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.41	176.7
XII	tCO-mPPhH	C-H...O	2.62	123.3
XII	tCO-mPPhH	C-H...O	2.52	151.2
XII	tCO-mPPhH	C-H...O	2.61	153.1
XII	tCO-mPPhH	C-H...O	2.60	155.0
XII	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.87	143.9
XIII	mPPhC-oPPhH	C-H...π	2.89	137.9
XIII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.66	137.9
XIII	szCO-mPPhH	C-H...O	2.67	156.2
XIII	tCO-oPPhH	C-H...O	2.66	131.4
XIV	szCsp ³ H-mPPhC	C-H...π	2.91	139.2
XIV	szCsp ³ H-mPPhC	C-H...π	2.88	157.6
XIV	szCsp ³ H-pPPhC	C-H...π	2.71	167.7
XIV	szaO-mPPhH	C-H...O	2.70	119.2
XIV	szaO-oPPhH	C-H...O	2.74	117.5
XIV	szaO-oPPhH	C-H...O	2.55	136.4
XIV	szaO-szCsp ³ H	C-H...O	2.45	140.3
XIV	szCO-mPPhH	C-H...O	2.87	166.8
XIV	szCO-pPPhH	C-H...O	2.49	132.7
XIV	tCO-pPPhH	C-H...O	2.87	127.8
XIV	tCO-szCsp ³ H	C-H...O	2.92	144.7

Az I vegyület cellájában nem található 3 Å-nél rövidebb C-H...O vagy C-H...π hidrogénkötés.

A XV szerkezet meghatározásánál nem finomították ki a hidrogénatomok helyzetét, így a vizsgálatot nem végeztük el.

Jelölések: o: orto; m: meta; p: para; sz: szerves; t: terminális; aO: észtercsoport alkoxi oxigénje; CO: karbonilcsoport; PPhC,PPhH: foszfin fenilcsoportjának szén ill. hidrogénatomja; COC: karbonilcsoport szénatomja.

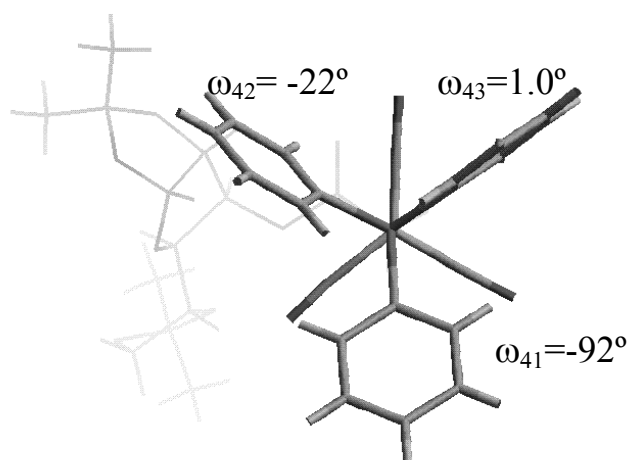
A benzil származék $\text{PhCH}_2\text{-[M]}$ (**IX**) kristályszerkezete rendezetlen (disordered). A rendelkezésre álló röntgenszerkezetek közül ez az egyetlen olyan vegyület, amelyben – amennyiben a rendezetlenséget is figyelembe vesszük – mind a négy lehetséges királis konformáció (*reP*, *reM*, *siP*, *siM*) egyaránt előfordul, igaz meglehetősen torzított formában (18. ábra). A trifenilfoszfin **P** vagy **M** királis konformációjához egyaránt tartozhat *re* és *si* királis konformációjú észtercsoport, tehát a megszokottól eltérő elhelyezkedés főként az axiális helyzetben kobalthoz kapcsolódó benziloxikarbonil-csoportot érinti. Ennek fő oka feltételezhetően az, hogy a szerves észtercsoport karbonilos oxigénjét mindkét királis konformációnál $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hidrogénkötések rögzítik, melyek $\text{H}\cdots\text{O}$ távolsága 2.44 Å. Az interakció donor oldalán pedig a trifenilfoszfin egyik fenilgyűrűjének ill. a benzil gyűrűnek egy-egy meta hidrogénatomja szerepel. Mivel hidrogénkötés kiépülésében a trifenilfoszfin fenilgyűrűi is meta hidrogénatomjaikon keresztül kerülnek bevonásra, az ideális propeller szerkezet erősen sérül. A fenilgyűrűk helyzetét leíró Car-Car-P-Co ($\omega_{4,1}$) szög értékei $\pm 7^\circ$, $\pm 76^\circ$ és $\pm 28^\circ$ is nagymértékben eltérnek az ideális $\pm 45^\circ$ körüli értéktől.



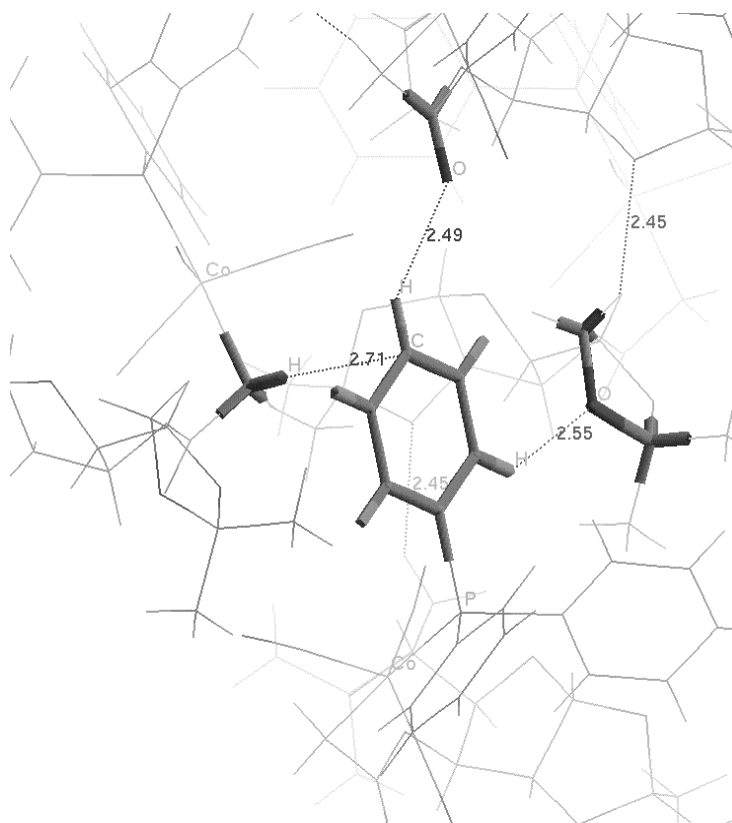
19. ábra: Az n-propil származék rendezetlen molekulaszerkezete

A n-propil származék (**III**) kristályában jelentkező rendezetlenség nincsen kihatással a királis konformációk kialakulására, csupán a n-propilcsoport elhelyezkedésében okoz konformációs alternatívát (19. ábra). A n-propilcsoport hidrogénatomjai szintén részt vesznek intermolekuláris $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hidrogénkötésekben. Az akceptor oldalon a terminális CO csoport oxigénatomjai (2.62 Å, 2.73 Å) vannak jelen.

A glükofuranóz származék (XIV) kristálycellájában meglepő módon csupán egyetlen királis konformáció található, és ez a konformáció is meglehetősen torzított. Az észtercsoportot leíró $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Csp}^2$ diéderesszög 100.7° -os értéke mintegy 13° -al nagyobb az átlagos értéktől (87°), továbbá a trifenilfoszfin helicitása szinte teljesen megszűnik. A Co-P-Car-Car diéderesszögek értékei jelentősen eltérnek a 45° -os ideális értéktől, $\omega_{41}=-92^\circ$; $\omega_{42}=-22^\circ$; $\omega_{43}=1.0^\circ$ (20. ábra). A rendezetlenségért két $\text{C-H}\cdots\text{O}$ és egy $\text{C-H}\cdots\pi$ hidrogénkötés tehető felelőssé. A kobalthoz kapcsolódó metilénecsoport hidrogénje (donor oldal) és a PPh_3 egyik fenilgyűrűjének para szénatomja (akceptor oldal) között alakul ki aromás hidrogénkötés ($2.71\text{\AA}$). Továbbá a glükofuranóz gyűrű egyik éteres oxigénatomja és egy PPh_3 orto hidrogénatom között jön létre figyelemreméltóan rövid $2.55\text{\AA}$ távolságban $\text{C-H}\cdots\text{O}$ kölcsönhatás. A szerves CO karbonil oxinénatomja és egy para foszfin fenilgyűrű között ennél is rövidebb $2.49\text{\AA}$ $\text{O}\cdots\text{H}$ távolsággal képződik $\text{C-H}\cdots\text{O}$ kötés. Mivel mindhárom interakció ugyanazt a fenilgyűrűt érinti, ennek a gyűrűnek a Co-P-Car-Car diéderes szöge ($\omega_{41}=92^\circ$) tér el az ideális 45° -tól a legnagyobb mértékben. A másik két gyűrű valamivel kisebb mértékben, de jelentősen deformálódik, a három fenilgyűrű sztérikusan összekapcsolt hatásából adódóan (21. ábra) [55b,d].



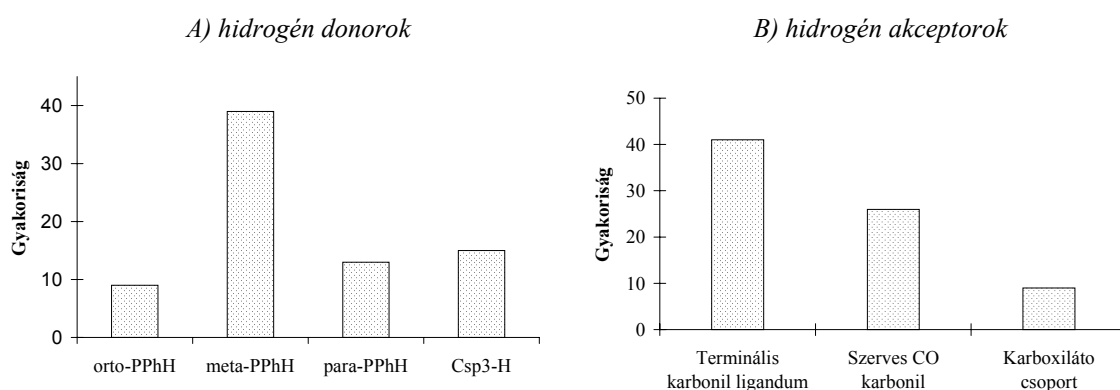
20. ábra A glükofuranóz származék (XIV) fenilgyűrűinek szilárdfázisbeli konformációja a Co-P-Car-Car (ω_{4i}) diéderesszögek értékei tükrében



21. ábra: A glükofuranóz származék trifenilfoszfin gyűrűinek torzulása C-H $\cdots$ O és C-H $\cdots$ π hidrogénkötések által

A 3.0 Å-nél rövidebb közeli atomkapcsolatokat vizsgáló elemzés eredményeképpen a jelenlévő kölcsönhatásokat alapvetően két csoportra, C-H $\cdots$ O és C-H $\cdots$ π kölcsönhatásokra lehet felosztani.

A C-H $\cdots$ O kölcsönhatások donor oldalán donoratomként a trifenilfoszfin fenilgyűrűin elhelyezkedő orto, meta és para szénatomokon lévő hidrogénatomok, továbbá az alkilcsoporton lévő hidrogénatomok szerepelhetnek. Az egyes donoratomok számának alakulása a (22/A. ábra) figyelhető meg. A C-H $\cdots$ O interakciókba leggyakrabban a PPh₃ fenilgyűrűinek meta hidrogénatomjai érintettek. Ennek magyarázata elsősorban sztérikus okokra vezethető vissza, így a meta hidrogénatomhoz férnek leginkább hozzá az akceptor atomokhoz.



22. ábra: C-H...O interakciók donor és akceptor oldala

Oxigén mint akceptor, leginkább a terminális ligandumok végén elhelyezkedő oxigénatomok és az axiális helyzetben lévő szerves ligandum észtercsoportjának karbonilos és éteres oxigénatomjaiként található meg (22/B. ábra). Egyes esetekben a szerves ligandumban előforduló további oxigénatomok is szerephez juthatnak (glükofuranóz származék, XIV). A C-H...O kölcsönhatások akceptor oldalán leggyakrabban, 54%-os arányban, terminális CO-k találhatók. Azonban a szerves észter karbonilos oxigénje által létesített kapcsolatok is igen hangsúlyozottak, hiszen 34%-ban fordulnak elő annak ellenére, hogy a szerves észter karbonilok száma arányát tekintve csupán harmadannyi egy adott molekulát véve viszonyítási alapul. A C-H...O interakciókban résztvevő éteres oxigén atomok száma az összes észlelt C-H...O interakcióhoz viszonyítva csupán 13% (11. táblázat).

11. táblázat: C-H...O kölcsönhatások csoportosítása

Donor(db)	Akceptor (db)		
	Terminális CO	Szerves CO	Szerves éteres O
oPPhH	3	1	5
mPPhH	17	19	3
pPPhH	10	3	0
Csp ³ -H	11	3	1

A C-H... π interakciókban akceptorként a fenilgyűrűk szénatomjai szerepelhetnek, donorként pedig a fenilgyűrűk hidrogénatomjai. Ez a kötéstípus nem kizárólag a Pályi-féle kobalt komplexek jellegzetessége, hanem bármely kettes, hármas, és konjugált kettes kötésű rendszerben kialakulhat. Az aromás hidrogénkötések száma csupán harmada az összes hidrogénkötésnek. Akceptorként leginkább a foszfin fenilgyűrűinek meta szénatomjai szerepelnek. A donor oldalon a számok egyenletes orto (43%), meta (33%) és para (24%)

eloszlást sugallnak, azonban az észlelt C-H $\cdots\pi$ kölcsönhatások kis száma miatt az eredményeket óvatosan kell kezelni (12. táblázat).

12. táblázat: C-H $\cdots\pi$ kölcsönhatások csoportosítása

Donor(db)	Akceptor(db)		
	oPPhC	mPPhC	pPPhC
oPPhH	0	9	0
mPPhH	2	1	4
pPPhH	2	1	2

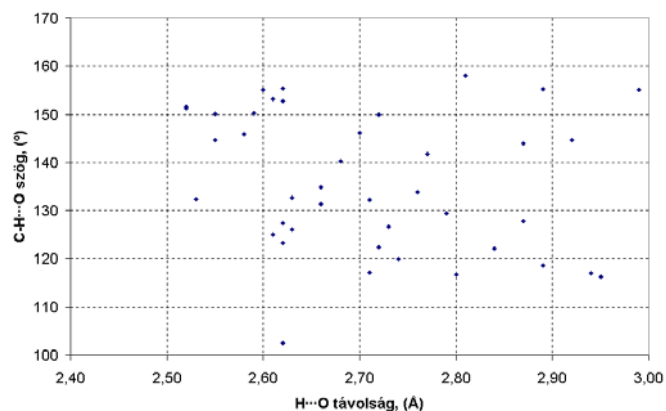
A C-H $\cdots$ O és C-H $\cdots\pi$ kötések geometriai tulajdonságai közül az O $\cdots$ H távolságok és A-H $\cdots$ X szögek lettek részletesen megvizsgálva. A két paraméter összefüggésének vizsgálata céljából korrelációs diagramokat állítottunk fel, azonban ezek képéből nem vonhatók le egyértelmű következtetések.

A C-H $\cdots$ O kötések elemzéséből igaz halvány tendencia kezd kirajzolódni, miszerint a rövidebb H $\cdots$ O kölcsönhatásokhoz valamivel nyitottabb C-H $\cdots$ O szög tartozik. A legrövidebb kölcsönhatások 2.4-2.5 Å H $\cdots$ O távolságot képviselnek (23. A/B. ábra).

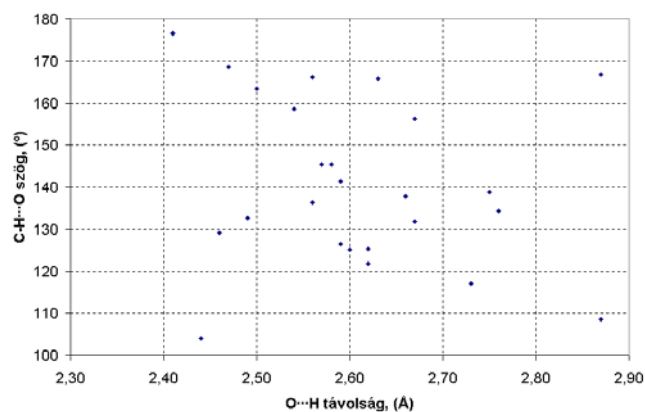
A C-H $\cdots\pi$ kötéseknel a kötéstávolság és kötésszög korrelációja ellentétes, mivel a C-H $\cdots\pi$ interakció ideális értéke a C-H $\cdots$ O kölcsönhatás 180° körüli ideális értékével ellentétben 90° körül lenne, amennyiben tisztán sztérikus hatástól mentes Coulomb kölcsönhatást látnánk. Kisebb H $\cdots\pi$ kötéstávolsághoz a derékszöghöz közelebb eső értékeknek kellene tartozni, ez azonban a korrelációs diagramból nem tűnik elő, valószínűleg azért, mert viszonylag gyenge kölcsönhatásról van szó, és a sztérikus hatások is hangsúlyozottan jelentkeznek (24. ábra).

A kristálycellák elemzésénél bizonyítékokat találtam arra, hogy intermolekuláris hidrogénkötések vannak jelen a kristályok csomagolási motívumaiban. A kölcsönhatásoknak két típusát figyeltük meg: a C-H $\cdots$ O és a C-H $\cdots\pi$ kötések, melyek geometriai jellemzőit összegyűjtöttük és csoportosítottuk. Pontosabban meghatároztam, hogy a kötések donor és akceptor oldalán a komplexek mely atomjai szerepelnek, és ezek hol okoznak a konformációkban jelentős eltéréseket.

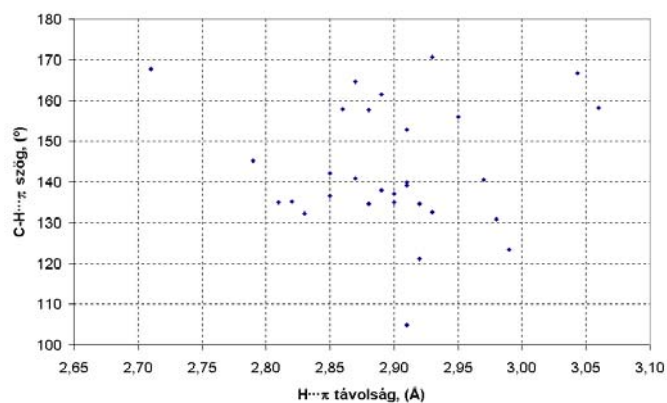
A) terminális CO akceptor



B) szerves CO akceptor



23. ábra: C-H...O hidrogénkötések H...O (Å) kötéstávolságának és C-H...O (°) kötesszögének összefüggése, terminális (A) és szerves karbonil (B) csoportok akceptor oldali jelenlétekor

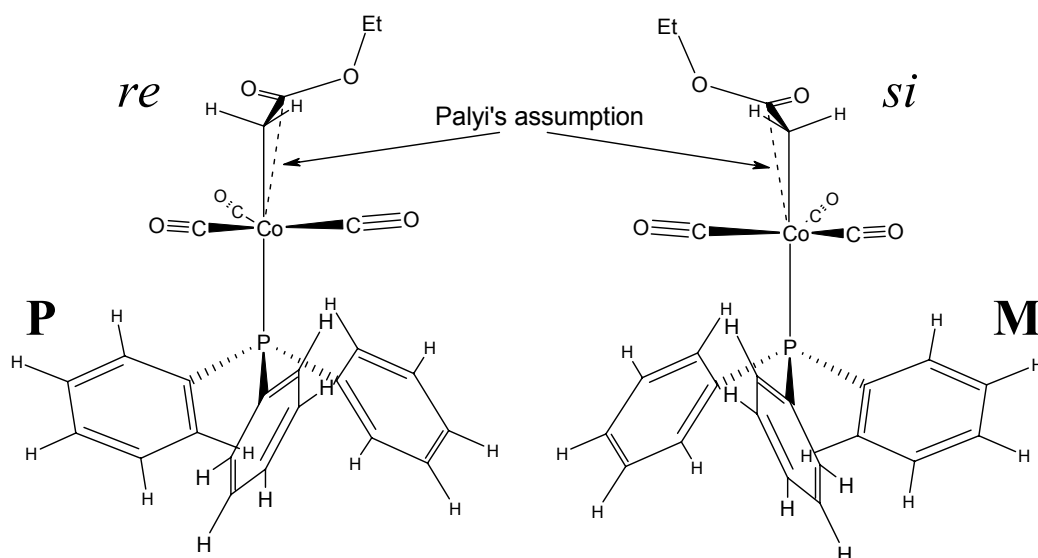


24. ábra: C-H... π hidrogénkötések H... π kötéstávolságának (Å) és C-H... π kötesszögének (°) összefüggése

A hidrogénkötések erősségének becslése meglehetősen erőforrás-igényes feladat. Kvantumkémiai módszerek ugyan rendelkezésre állnak a vizsgálatokhoz, azonban ezek alkalmazhatósága esetünkben meglehetősen limitált. Ennek oka egyrészt az, hogy a számításokat magas elméleti szinten, az elektronkorreláció figyelembevételével (DFT, MPn, CC módszerek), megfelelően tesztelt, polarizációs és diffúz függvényekkel kiegészített báziskészlettel kellene elvégezni. A módszerekről részletesen az irodalmi rész 2.2.3. fejezetében tettem említést. Az irodalomban továbbá erősen megoszlanak a vélemények arról is, hogy mely módszerrel történő vizsgálat lehet célravezető [72, 73]. A központi fématom közelsége is erős befolyással lehet a hidrogénkötések jellegére [74]. A pontos kötési energia meghatározásakor emiatt a fématom véleményem szerint semmiképpen sem eliminálható még az esetlegesen csonkítással létrehozott tesztvegyületből sem. A vegyületcsalád egyik legkisebb vegyületére az etoxikarbonil származékra (54 atom), a számomra rendelkezésre álló leggyorsabb számítógéppel (IBM R6000), B3LYP/LANL2DZ báziskészlettel végzett energiaszámítás 6.5 órahosszat tart. A számítások erőforrásigénye a fent említett indokok figyelembevételével olyan nagy lenne, hogy jelenleg a kölcsönhatások erősségének becslésére jelen munkában nem vállalkoztam.

3.2. Észter csoport η^3 -típusú koordinációja alkoxikarbonil-metilén - trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexekben

Az irodalmi adatokat fejtegetve már számos bizonyítékát találtam annak, hogy a központi kobalt atom és az észter csoport vagy valamely atomja ill. atomjai között kölcsönhatás alakul ki, amely közvetlenül felelős az alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt vegyületekben lévő a királis konformációk kialakulásáért (25. ábra). Az irodalmi részben és a 3.1. fejezetben részletesen ismertetett megfigyeléseket az (i-iii) pontokban foglaltam össze.



25. ábra: Az α -észtercsoport autoszolvatációja

(i) Az axiális helyzetű metilénecsoportokhoz kapcsolódó α -észter csoport síkjával merőleges irányban a kobalt atom felé orientálódik, amely egy η^3 -típusú koordináció lehetőségét vetíti előre (3.1.2. fejezet). Az észter és ekvatoriális sík által bezárt szög értéke átlagosan 22.5° (szórása 4.3°) az észter csoport síkjának helyzetét megadó $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ torziós szög értéke pedig binomiális eloszlást mutatva ($7\text{-}8^\circ$ -os szórás mellett) $\pm 90^\circ$ körüli értékeket vesz fel.

(ii) A kísérleti szerkezetekben lévő α -észter csoport kötéstávolságai $0.02\text{-}0.05\text{\AA}$ -gel hosszabbak, kötésszögei $4\text{-}5^\circ$ -kal nyíltabbak mint a szabad észter csoport ill. az α helyzetnél távolabb lévő észtercsoportokban.

(iii) Az észter csoport ν_{CO} vegyértékrezgéseit elemezve jól megfigyelhető, hogy az α -észter csoport CO vegyértékrezgésének hullámszáma $1696\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$, a szabad észter (1780 cm^{-1}) és az acil CO rezgés ($1680\text{-}1704\text{ cm}^{-1}$) közötti érték, amely a C=O kötés részleges aktiváltságára utal.

Az alkoxikarbonilmetilén-trikarbonil-trifenilfoszfin komplexekben kialakuló korábban "autoszolvatációként" említett α -észter csoport és kobalt atom között fellépő interakció további vizsgálatára kvantumkémiai módszereket alkalmaztunk. ADF [70b] és Gaussian98 [71]

programkörnyezeteket felhasználva geometriai optimalizációkat és frekvenciaszámításokat végeztünk gradiens korrigált BP86 [25b-e] és hibrid B3LYP [21,22] sűrűségfunkcionál módszerekkel. Számos báziskészletet kipróbálva összegzésképpen elmondható, hogy DZ minőségű báziskészletet találtam alkalmasnak a molekulageometriák leírására, és TZ minőségű báziskészletet az energiatartalmak megfelelő pontosságú kiszámítására. A báziskészlet határhoz legközelebb eső általunk alkalmazott készlet a teljes elektronos Slater-típusú TZV báziskészlet volt. Effektív magpotenciálok (Effective Core Potencial) közül az SDD és az u.n. "small core Stuttgart ECP" báziskészleteket használtam [75], amelyek csak igen kismértékű eltéréseket okoztak mind az energiákat mind pedig a geometriákat tekintve az általam használt legjobb minőségű báziskészlethez viszonyítva. Az egyes báziskészletekre vonatkozó teszt számításokat a dolgozat terjedelmére való tekintettel, a 2. függelékben mutatom be.

A szabad, koordinálatlan alkilcsoportokra összehasonlító számításokat végeztünk, amelyeket a kobalt atomot tartalmazó komplex molekularészlet H atomra történő kicserélésével állítottam elő. Az általam vizsgált molekulaszervezeteket a 26.-28. ábrákban foglaltam össze.

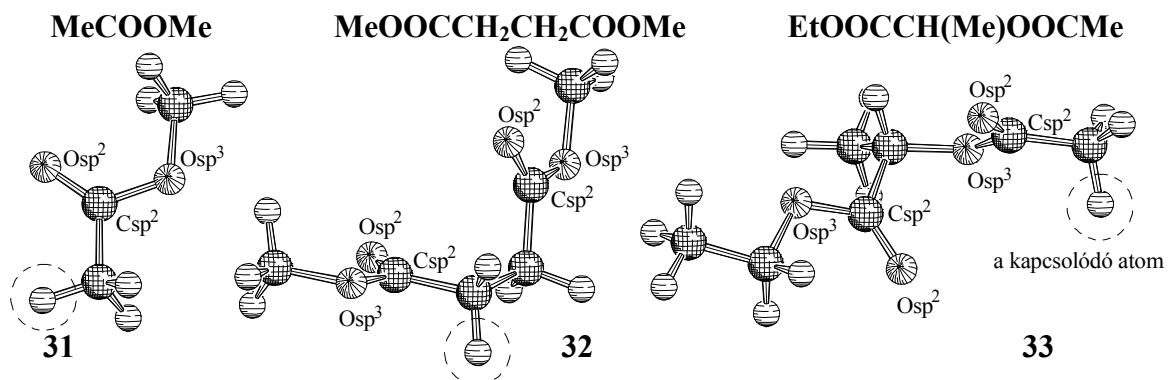
A ligandumok kötési energiáinak meghatározására az ADF programba beépített Ziegler-féle energia dekompozíciós eljárást (extended transition state method) [76] alkalmaztam.

A számítások során az alapállapotú komplexekben a kobalt atomot minden elméleti kémiai szinten szingulet ($2S+1=1$) d^8 formális elektronkonfigurációval vettem figyelembe. A triplet állapot ennél mintegy 50 kcal mol^{-1} energiával magasabb, amely szobahőmérsékleten nem fordulhat elő, ezért minden számítás során zárt héjú szingulet számításokat alkalmaztam.

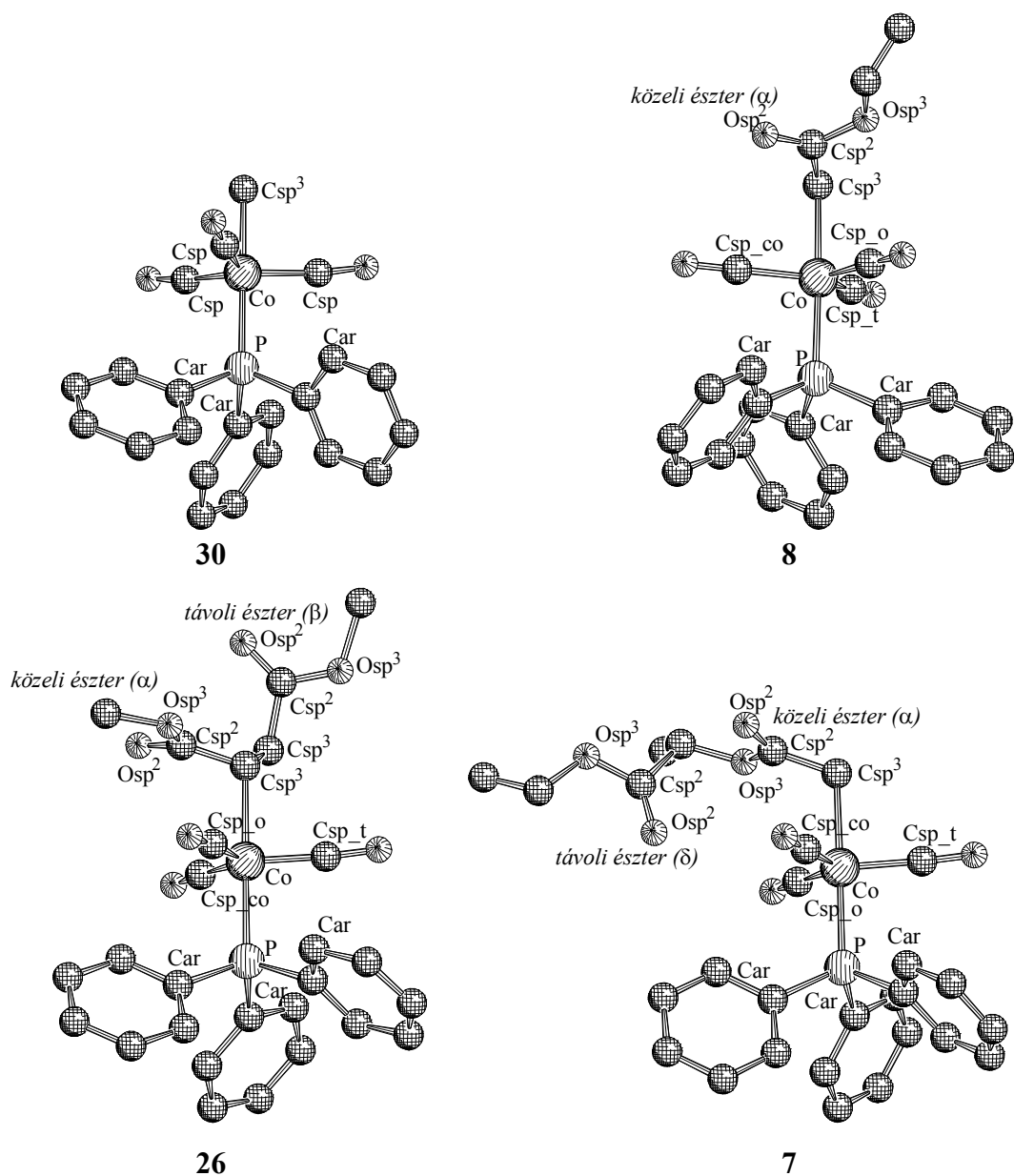
3.2.1. Kvantumkémiai számítások eredményei

3.2.1.1. Szabad észter csoportok

A szabad észter molekulákra (31,32,33) végzett geometriai optimalizáció eredménye (31o,32o,33o) jó összehasonlítási alapot biztosít az észter-kobalt koordináció vizsgálatához (13. táblázat). Összességében véve a számítások eredményei jó egyezést mutatnak a kísérleti szerkezetekkel (31k,32k). A monoészter molekulára (31) a számított és kísérleti eredmények közötti különbség kisebb mint $0.03 \text{ \AA}$ és a kötésszögeket tekintve is 1° alatti. A 32 jelű diészter két észter csoportjának a geometriája lényegében megegyezik a monoészterével (31) és nincsenek különbségek a két észter csoport geometriai adataiban sem. Mind a 31 mind pedig a 32 molekulában a karbonil csoport ($\text{Csp}^2\text{-Osp}^2$) kötéstávolsága $1.22 \text{ \AA}$, a ($\text{Csp}^2\text{-Osp}^3$) kötéstávolság $1.36 \text{ \AA}$, az $\text{Osp}^2\text{-Csp}^2\text{-Osp}^3$ kötésszög pedig 4° -al nagyobb mint az ideális sp^2 szög értéke 120° .



26. ábra: Szabad észter molekulák



27. ábra: Valós méretű komplexek (csak nehéz atomok)

13. táblázat: Szabad észterek (**31-33**) kísérleti (**k**) és optimalizált (**o**) (BP86/TZ) geometriai paramétere

	Kísérleti (Xray)		Számított		
	31k	32k	31o	32o	33o
Kötéstávolságok(Å)					
Csp ² -Osp ² (köz.)	1.20	1.19	1.219	1.220	1.218
Csp ² -Osp ² (táv.)	-	1.19	-	1.220	1.216
Csp ² -Osp ³ (köz.)	1.34	1.33	1.367	1.361	1.374
Csp ² -Osp ³ (táv.)	-	1.33	-	1.361	1.359
Csp ³ -Csp ² (köz.)	1.49	1.51	1.512	1.519	1.508
Csp ³ -Csp ² (táv.)	-	1.51	-	1.519	1.537
Csp ³ -Osp ³ (köz.)	1.45	1.45	1.448	1.448	1.443
Csp ³ -Osp ³ (táv.)	-	1.45	-	1.448	1.462
Kötésszögek(°)					
Osp ² -Csp ² -Osp ³ (köz.)	124	123	123.5	123.9	123.6
Osp ² -Csp ² -Osp ³ (táv.)		123	-	123.9	125.1
Diéderes szögek(°)					
Csp ³ -Csp ² -Osp ³ -Csp ³	179	180	180	180	175

Mindazonáltal a másik, **33o** jelű diészter molekula eltéréseket tartalmaz az eredetileg kobalthoz közelebb és távolabb eső észter csoportjaiban, amely a molekula zsúfoltságából adódik. A különbség a kötéstávolságokban a Csp³-Osp³ (0.019Å) és Csp²-Csp³ (0.029Å). Az Osp²-Csp²-Osp³ kötésszög a kobalttól távolabbi észtercsoportban 1°-al nyitottabb mint a közelebbi helyzetű észtercsoportban. A Csp³-Csp²-Osp³-Csp³ diéderes szög is mintegy 5°-os síktól való eltérést mutat.

Az észter csoportok geometriájában észlelt fenti megfigyelésekre alapozva a Csp²-Osp² és a Csp²-Osp³ kötéstávolságokat jó indikátornak tekintem a kobalt-észter kölcsönhatás vizsgálatához, mivel ezek kevésbé tűnnek érzékenynek a környezet szterikus hatásainak torzítására és emiatt várhatóan jobban visszahatnak az elektronikus szerkezetben történt változásokra.

3.2.1.2. Komplexek geometriai tulajdonságai

Az BP86/TZ módszerrel, **30,8,26,7** vegyületekre végzett geometriai optimalizáció eredményeit a molekulák belső koordinátáinak adatain keresztül a 14. táblázatban mutatom be. A B3LYP/TZ szinten ill. DZ minőségű bázissal végzett teljes elektronszerkezettel és ECP-vel végzett számítások ehhez nagyon hasonló tendenciát mutatnak (3-4. függelék). A kobalt atom kísérleti és számított koordinációs geometriái nagy hasonlóságot mutatnak. A Co-Csp³ kötéstávolság körülbelül 0.02Å-gel hosszabb mint a kísérleti szerkezetekben, továbbá nagyon hasonló tendenciát mutatnak a mono- és diészteres komplexekben is. A leghosszabb Co-Csp³ kötéstávolság kísérletileg és a számítások által egyaránt a **8** komplexben található.

14. táblázat: Kísérleti és számított (BP86/TZ) geometriai adatok

	Röntgen			PPh ₃ komplexek				PH ₃ komplexek			
	8k	26k	7k	30o	8o	26o	7o	30e	8e	26e	7e
<u>Kötéstávolságok (Å)</u>											
Csp ² -Osp ² (köz.)	1.202	1.222	1.207	-	1.224	1.223	1.223	-	1.223	1.224	1.223
Csp ² -Osp ² (táv.)	-	1.200	1.175	-	-	1.218	1.217	-	-	1.220	1.217
Csp ² -Osp ³ (köz.)	1.328	1.343	1.354	-	1.375	1.373	1.385	-	1.373	1.365	1.379
Csp ² -Osp ³ (táv.)	-	1.293	1.330	-	-	1.369	1.360	-	-	1.366	1.359
Co-Csp ³	2.080	2.116	2.080	2.097	2.109	2.137	2.112	2.079	2.091	2.103	2.106
Co-Csp_co	1.788	1.801	1.773	1.783	1.794	1.792	1.792	1.788	1.807	1.801	1.804
Co-Csp_o	1.786	1.779	1.793	1.783	1.793	1.792	1.797	1.788	1.802	1.805	1.807
Co-Csp_t	1.785	1.740	1.781	1.783	1.782	1.792	1.784	1.788	1.789	1.786	1.789
Co-P	2.216	2.233	2.207	2.255	2.248	2.258	2.236	2.216	2.214	2.224	2.199
Csp_co-O	1.135	1.141	1.132	1.163	1.159	1.160	1.160	1.163	1.158	1.160	1.158
Csp_o-O	1.137	1.152	1.122	1.163	1.161	1.162	1.159	1.163	1.160	1.160	1.158
Csp_t-O	1.130	1.165	1.139	1.163	1.163	1.161	1.163	1.163	1.161	1.163	1.162
<u>Intramolekuláris táv. (Å)</u>											
Co-Csp ² (köz.)	2.955	2.886	2.939	-	3.024	2.998	2.979	-	2.969	2.935	2.987
Co-Osp ² (köz.)	3.521	3.572	3.724	-	3.651	3.677	3.706	-	3.621	3.645	3.718
Co-Osp ³ (köz.)	3.713	3.503	3.469	-	3.767	3.667	3.591	-	3.669	3.527	3.598
Co-Csp ³ (táv.)	-	4.385	4.738	-	-	4.268	4.698	-	-	4.430	4.758
Co-Osp ² (táv.)	-	5.168	4.103	-	-	5.408	3.989	-	-	4.915	4.109
Co-Osp ³ (táv.)	-	4.948	6.019	-	-	4.218	5.975	-	-	5.406	6.003
<u>Kötésszögek (°)</u>											
Osp ² -Csp ² -Osp ³ (köz.)	122.3	118.2	121.1	-	123.3	122.7	122.4	-	123.0	123.4	122.6
Osp ² -Csp ² -Osp ³ (táv.)	-	123.4	125.4	-	-	123.7	124.2	-	-	123.8	124.8
Csp_co-Co-Csp_o	119.4	123.5	124.5	119.3	122.3	120.6	123.6	119.2	123.9	122.6	124.5
Csp_co-Co-Csp_t	122.4	120.5	116.6	119.2	118.5	123.5	118.3	119.2	118.1	122.5	118.5
Csp_o-Co-Csp_t	117.7	115.7	118.4	118.9	118.4	115.7	117.6	119.2	117.4	114.8	116.4
P-Co-Csp ³	174.8	177.8	179.1	179.9	178.4	175.9	179.6	180.0	179.3	177.7	178.5
P-Co-Csp_co	92.6	93.4	93.5	95.3	93.0	90.8	91.3	95.1	91.5	90.5	91.6
P-Co-Csp_o	93.0	89.1	90.1	95.5	91.8	92.3	91.7	95.1	91.5	91.3	90.7
P-Co-Csp_t	91.9	93.4	93.7	95.4	93.9	92.2	94.4	95.1	94.2	92.6	95.4
Csp ³ -Co-Csp_co	86.5	88.7	86.8	84.6	88.2	85.9	89.0	84.9	88.3	88.5	88.2
Csp ³ -Co-Csp_o	91.9	89.2	89.0	84.6	88.4	91.5	88.3	84.9	89.1	91.0	88.3
Csp ³ -Co-Csp_t	84.3	86.2	87.0	84.6	84.6	87.7	85.2	84.9	85.2	86.2	86.0
Co-Csp ³ -Csp ²	111.6	106.0	110.8	-	113.2	109.8	110.7	-	110.8	107.7	111.3
Co-Csp ³ -Csp ³	-	114.1	-	-	-	113.5	-	-	-	112.9	-
Co-Csp_co-O	178.8	176.9	178.4	175.1	178.1	179.3	177.8	176.1	176.3	176.7	176.6
Co-Csp_o-O	179.2	175.8	177.7	175.1	179.4	178.3	177.0	176.1	177.1	174.8	174.9
Co-Csp_t-O	177.2	174.1	177.4	175.1	175.8	178.3	176.0	176.1	177.1	177.8	177.9
<u>Diéderes szögek (°)</u>											
Co-Csp ³ -Csp ² -Osp ²	76	-87	98	-	81	-87	92	-	84	-92	93
Csp ³ -Csp ² -Osp ³ -Csp ³	-176	-169	178	-	179	179	174	-	178	-179	176

A kísérleti Co-Csp és Csp-Osp kötéstávolságok szórása javarészt a terminális karbonilcsoportok szilárdfázisú C-H...O hálózatba történő részvételével indokolható, melyre részletesen már a 3.1.4. fejezetben kitértem. Mivel a számított szerkezetekben a módszerből adódóan (egyetlen molekulaserkezet vizsgálata) a szilárd fázis hatásai teljesen ki vannak zárva, a Co-Csp kötéstávolságok sokkal szisztematikusabb tendenciát mutatnak. A Co-Csp kötések hossza a transz helyzetben rövidebb mint a két gauche helyzetben. Az alkilkomplexekhez képest (**30**) az alkilészter komplexekben (**8,26,7**) ezek a kötések legalább 0.01Å-gel megnyúlnak. Ez a csökkenés a kötés gyengülését jelzi, továbbá minden bizonnyal az észter csoport jelenlétével magyarázható. Az egymással csatolt belső koordináták eredményeképpen a Csp-O kötéstávolságban az előbbivel ellentétes tendencia rajzolódik ki. A számított átlagos Csp-O kötэшosszúság minden esetben 0.003Å-gel rövidebb az alkilészter mint az alkilkomplexekben.

Mivel a Co-Csp³ és a Co-Csp kötésekre egyaránt behatással van az alkilészter ligandum jelenléte, a Co-P kötésnél is hasonló jelenség várható. Általánosan elmondható, hogy az alkilészter koordináció a Co-P kötés rövidülését eredményezi, habár erre találunk ellenpéldát is. A **26**-os számított komplexekben található a leghosszabb Co-P kötés, ahogyan ez a kísérleti szerkezetekben is megfigyelhető.

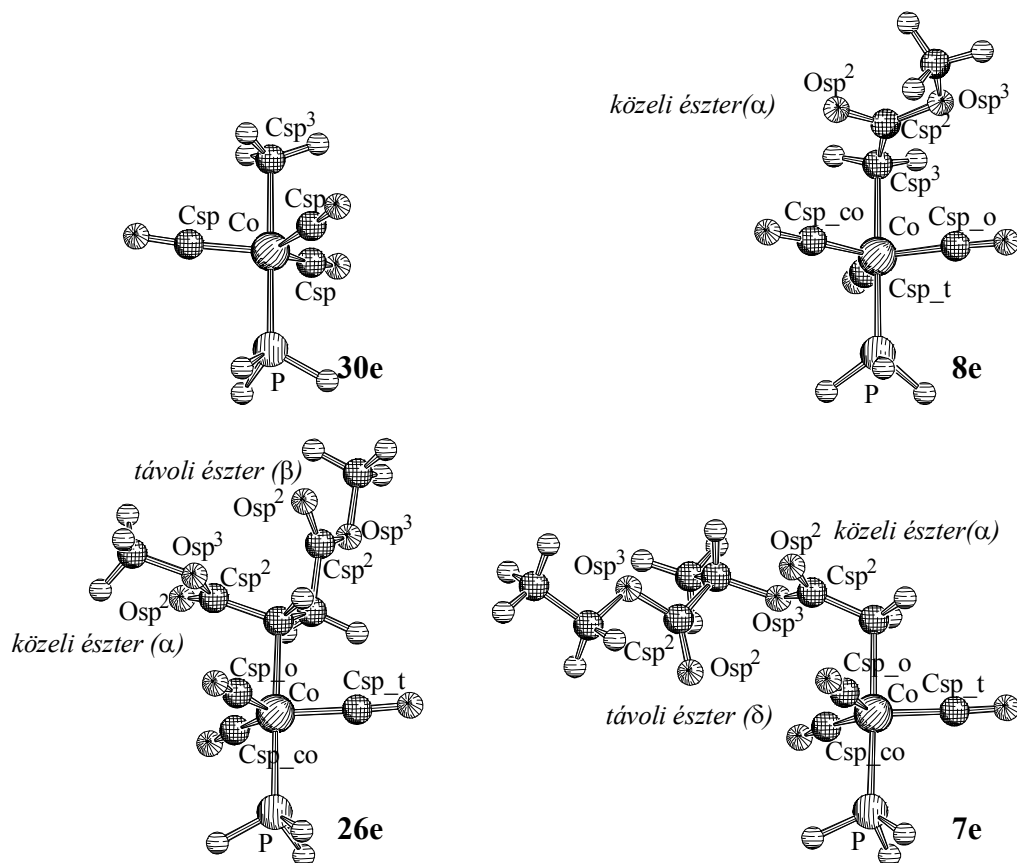
A kötэшőgek közül a talán a legjellemzőbb az összes közül a P-Co-Csp³ szög, amely a molekulák tengelyét határozza meg. Az alkilkomplexben (**30**) ezek lineárisak a molekulák C3 geometriai szimmetriája miatt, jóllehet az optimalizációt nemszimmetrikus molekulaserkezetből indítottuk, majd a szerkezet C3 geometria irányába konvergált. Az észter csoport jelenléte, egyetlen szerkezet kivételével, a molekula tengelyét 2-4°-kal hajlítja meg. A **7**-es molekulában intramolekuláris C-H...O kötés alakul ki a távolabbi δ észtercsoport és az egyik foszfin fenilgyűrű meta hidrogénatomja között, amely ellensúlyként szolgálva kiegyenesíti a molekula tengelyét. Kísérletileg ez a hatás nem látszik ilyen hangsúlyozottan, hiszen ezek az atomok a szomszédos molekulákkal szintén hasonló kötések alakítanak ki. Ezáltal a geometriai optimalizáció során fellépő stabilizáció a kialakuló hidrogénkötések erősségének becslésére is közvetetten durva becslést szolgáltat, hiszen a C-H...O kötés kialakulása és a molekulatengely torzulása így összefüggésbe hozható. Ennek nagyságrendje 1 kcalmol⁻¹ alatti energiaérték. Mindezek mellett a molekulatengely torzulásának mértéke szintén összefüggésbe hozható az α -észter koordinációjával.

Az észter oldaláról szemlélve a számítások a C-O kötéstávolságok megnyúlását mutatják a közelebbi α -helyzetű észtercsoportban a távolabbi β és δ -helyzetben lévő észtercsoportokhoz képest, pontosan úgy, ahogyan az a kísérleti szerkezetekből is kitűnik. A különbség mintegy 0.005Å. Habár ezek az értékek jóval kisebbek a kísérleti szerkezetekben tapasztalt értékeknél, amik 0.022 és 0.05Å, azonban az aktivált C-O kötések jelenlétére a frekvenciaszámításokból szintén

következtetni lehet (lásd. későbbiekben). Az C-O kötés megnyúlásának mértéke összefüggésben lehet a Co-Csp³ kötéstávolságokkal is, amelyek mintegy 0.02Å-gel hosszabbak mint a kísérleti szerkezetekben, továbbá ez az intramolekuláris Co...C és Co...O távolságokban is jól tükröződik. A geometriai optimalizáció eredményeképpen az α-észter csoport távolabb kerül a kobalt atomtól, a távolabbi észter viszont közelebb kerül, ezáltal csökkentve a kötéshossz különbséget a két észter csoport között. A kísérleti szerkezetekben, a kobalthoz közelebb és attól távolabb eső észter csoportok között jelentkező Osp²-Csp²-Osp³ szögbeli különbség (~5°) a számítások során mérsékeltebben jelentkezik, 2° alatti érték.

A teljes méretű PPh₃ (**30o,8o,26o,7o**) komplexeken túl kisebb méretű egyszerűsített RO(O)CCH₂Co(CO)₃PH₃ komplexek geometriáját is meghatároztam (**30e,8e,26e,7e**) (28. ábra) abból a célból, hogy frekvenciaszámítás elvégzéséhez rendelkezésre álljanak kezelhető méretű optimalizált molekulaserkezetek. Másrészt pedig az egyszerűsített PH₃ komplexeken, a nagy méretű trifenilfoszfin fenilgyűrűitől eredő sztérikus hatások eliminálásával a tiszta elektronikus hatásokat is meg lehet figyelni. A legszembetűnőbb különbségek a Co-Csp³ és a Co-P kötésekben jelentkezik.

A **30e,8e,26e,7e** egyszerűsített szerkezetek a Co-Csp³ kötéstávolságban az elnevezés sorrendjében növekedést mutatnak. A szisztematikus növekedés összhangban van az észter csoportok kiterjedésével, amely sokkal inkább a PH₃ szerkezetekben figyelhető meg mint a valódi méretű komplexekben. A nagyobb méretű komplexeknek a rugalmasságukkal összhangban nagyobb az optimalizáció közbeni relaxálóképessége is. A nagy kiterjedésű **26e,7e** komplexekben, az alkilcsoport távolabb kerül a kobaltatomtól, mint az **30**-es vegyületben, ahol csupán egy metil csoport kapcsolódik minimális sztérikus gátlással. A Co-Csp³ kötés megnyúlása az alkil- és alkilészter molekulaserkezetek között szintén az α-észter jelenléte által okozott szerkezeti perturbáció hatásával hozható összefüggésbe. Továbbá a teljes méretű komplexek Co-Csp³ kötéstávolságai 0.01-0.03Å-gel hosszabbak mint a PH₃ komplexekben. A Co-P kötéstávolságok viszont rövidebbek a PH₃ komplexekben mintegy 0.04Å-gel, mint a teljes méretű komplexekben. Ezek a tendenciák mindenképpen a foszfincserének tulajdoníthatók. Azonban az észtercsoport hatását tekintve a PH₃ és PPh₃ vegyületek között nincsen lényeges eltérés.



28. ábra: Egyszerűsített, $\text{RO(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PH}_3$ szerkezetek (**30e**, **8e**, **26e**, **7e**)

3.2.1.3. Frekvenciaszámítások

A kísérleti és számított észter karbonil rezgési frekvenciák ν_{CO} a 15. táblázatban foglaltam össze. A frekvencia számításokat BP86 módszerrel és TZ számítási szinten mutatom be. A B3LYP/DZ számítási szinten kapott eredmények tendenciáit tekintve nagyon hasonló eredményeket adnak. Amint azt már korábban is említettem, az α -észter kísérletileg meghatározott ν_{CO} frekvenciája alacsonyabb hullámszámnál jelentkezik mint a távolabbi észter csoportoké, ezzel egy aktivált $\text{Csp}^2\text{-Osp}^2$ kötést jelez, amely egyben a kötés gyengülésében és hosszabb kötéstávolságokban is megmutatkozik. A kötésnyújtási frekvenciák és a kötéstávolságok összefüggése, csakúgy mint a kísérleti értékekben, a számításokban is ugyanazokat a tendenciákat adja.

A különbség az α -észtercsoportok ν_{CO} -i között 7 és 15cm^{-1} , ezzel szemben a számításokban 10 és 1cm^{-1} , amely rendkívül jó egyezést mutat. A különbség valószínűleg a szilárd fázis hatásának tulajdonítható. A **26k** és **7k** vegyületekben kísérlettel mért hullámszámokban a közelebbi és távolabbi észter csoportok között fellelhető hullámszám eltérés 39 és 49cm^{-1} , azonban a **8** és **7**

molekulák közötti α -észtercsoportokban jelentkező eltérés ennek kevesebb mint a fele, amely nagyságából ítélve nem tulajdonítható a szilárd fázis hatásának.

A gáz fázisban alkalmazott számítások 34 és 31 cm^{-1} eltéréseket adnak a **26e** és **7e** szerkezetben a kobalthoz közelebbi és távolabbi észterek között, amellyel tisztán jelzik az α -helyzetű $\text{Csp}^2\text{-Osp}^2$ kötés aktiváltságát. A megfelelő frekvenciákban átlagosan jelentkező 33 cm^{-1} -es növekedés a kötés 0.005Å-ös megnyúlásával jár együtt.

15. táblázat: Kísérleti ($\text{L}=\text{PPh}_3$ (**8k,26k,7k**)) és számított ($\text{L}=\text{PH}_3$ (**8e,26e,7e**)) alkilészter karbonil vegyértékrezgések (ν_{CO} , cm^{-1}) szabad észterekre (**31,32**) és $\text{RO(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{L}$ komplexekre (**8,26,7**)

Szabad észterek		Számított PH_3 komplexek		Kísérleti adatok		Megjegyzés
Szerk.	BP86/TZ	Szerk.	BP86/TZ	Szerk.		
31	1724	8e	1693	8k	1712	közeli észter CO vegyértékrezgés
32	1724; 1736 ^a	26e	1703	26k	1697	közeli észter CO vegyértékrezgés
			1737		1736	távoli észter CO vegyértékrezgés
33	1718; 1722 ^a	7e	1694	7k	1705	közeli észter CO vegyértékrezgés
			1725		1754	távoli észter CO vegyértékrezgés

^a A két észter csoportot tartalmazó (közeli és távoli) szabad észterek két aszimmetrikus CO rezgéssel rendelkeznek

3.2.1.4. Kötési energiák

A ligandumok kötési energiáiban szintén megmutatkozik a kobalthoz képest α pozícióban lévő észter hatása, melyet a 16. táblázatban mutatok be. A változás főként az axiális alkil ligandum kötődésének 6 kcalmol^{-1} -os gyengülését eredményezi és egyben a Co-Csp^3 kötés megnyúlásával jár együtt.

Ezzel párhuzamosan a Co-CO kölcsönhatás összességében véve 5 kcalmol^{-1} -al gyengül. Ez a két destabilizáló tényező némileg kompenzálódik a Co-P kölcsönhatás erősödésével. A ligandumok kötődési energiájának összege az észter csoport jelenlétének köszönhetően mintegy 6 kcalmol^{-1} -al csökken. A kötési energiák relatív változása mind a kísérleti mind pedig a számított szerkezetekre vonatkozóan jó egyezésben van a feljebb ismertetett geometriai változásokkal.

16. táblázat: Számított kobalt-ligandum kölcsönhatási energiák (BP86/TZ ,kcal mol⁻¹)

	Kötés	ΔE_{tot}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elec}	ΔE_{fitcor}	ΔE_{st}	$\Delta E_{\text{orbital}}$
30o	Összesen	-309.7	1588.6	-740.2	11.5	859.5	-1169.4
30o	Co-alkil	-74.7	237.5	-99.4	4.6	142.5	-217.2
30o	Co-CO	-43.4	158.2	-107.2	-7.4	43.6	-86.7
30o	Co-CO	-43.1	157.5	-107.0	-7.1	43.1	-86.5
30o	Co-CO	-43.1	157.7	-107.0	-7.4	43.4	-86.5
30o	Co-PPh ₃	-42.0	107.7	-79.8	-10.1	18.0	-60.0
8o	Összesen	-303.0	1549.4	-722.3	9.0	836.2	-1139.2
8o	Co-alkilészter	-68.7	212.6	-89.0	2.8	126.4	-195.1
8o	Co-CO_co	-42.4	158.7	-105.4	-9.5	44.0	-86.5
8o	Co-CO_o	-42.2	154.0	-105.4	-6.7	42.2	-84.6
8o	Co-CO_t	-41.0	149.4	-100.8	-7.8	40.6	-81.6
8o	Co-Ph ₃	-43.8	112.8	-81.9	-10.6	20.3	-64.1

$$\Delta E_{\text{st}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{fitcor}} \quad \Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{st}} + \Delta E_{\text{orbital}}$$

A teljes kötési energia dekomponálásával a Co-R kölcsönhatásban az alkilcsoport alkilészterre történő cseréjével karakterisztikus változások figyelhetők meg. Az orbitál interakció 22 kcalmol⁻¹-al gyengül, amely csak részben kompenzálódik a sztérikus járulék erősödésével, melynek nagysága 16 kcalmol⁻¹. Az észter csoport 6 kcalmol⁻¹-os destabilizáló hatása elsősorban a kölcsönhatási energia sztérikus járulékban figyelhető meg.

Az ekvatoriális síkban lévő karbonil csoportok kölcsönhatási energiája csupán kismértékben változik az észtercsoport bevonásával, azonban az észtercsoportoz képest megfigyelve az egyes karbonilok kötési energiája a ($\Delta E_{\text{tot}}(\text{Co-CO_co}) > \Delta E_{\text{tot}}(\text{Co-CO_o}) > \Delta E_{\text{tot}}(\text{Co-CO_t})$) sorrendet mutatja.

3.2.1.5. A komplexek elektronikus szerkezete

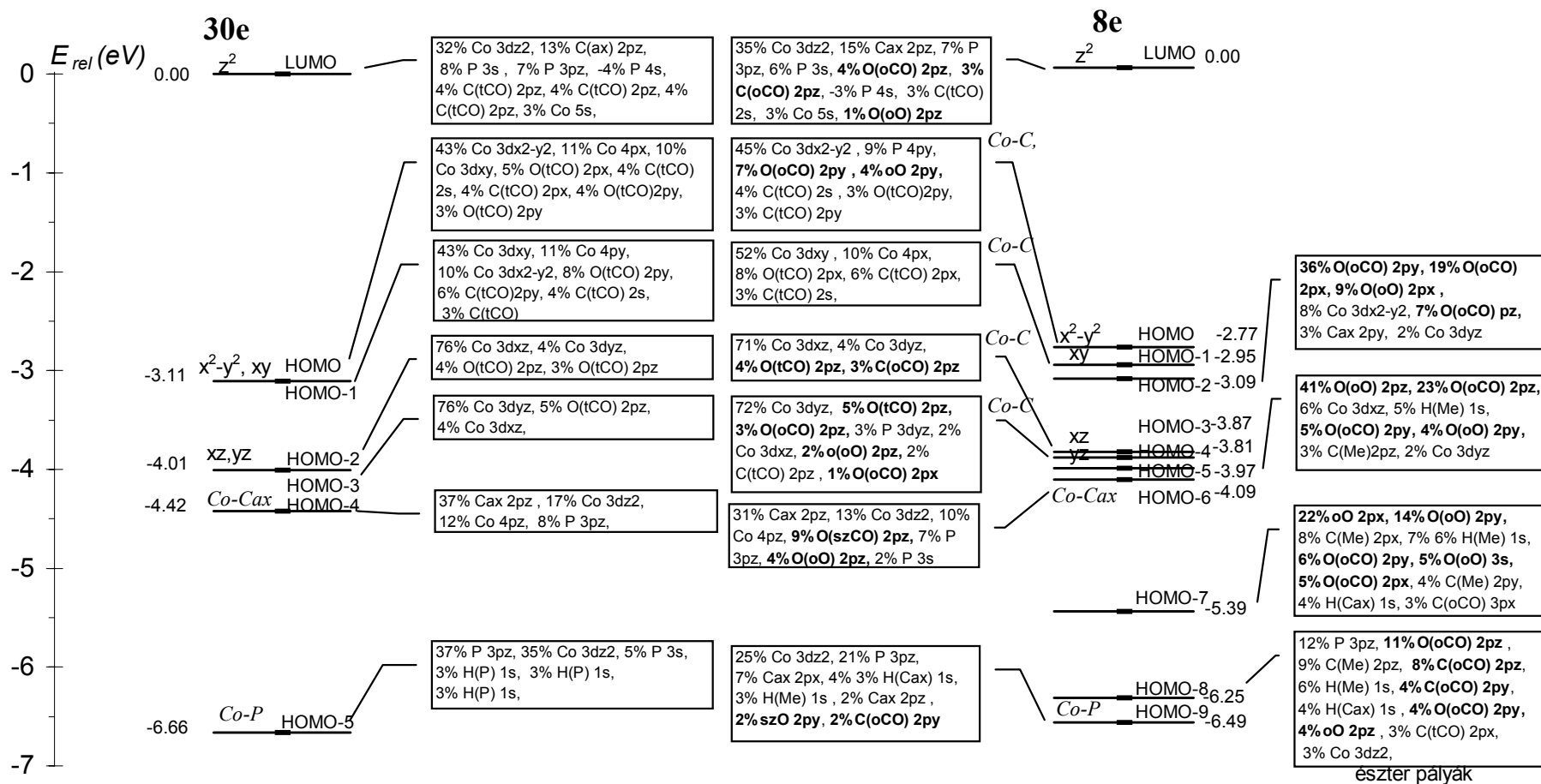
A geometriai és energetikai vizsgálatokat követően az alkilészter- és alkilkomplexek molekulaorbitáljait mutatom be, amelyek az észter esetében a feltételezett η^3 -típusú koordinációt támasztják alá (29. ábra). Az egyszerűsített PH₃ alkilkomplex (**30e**) ideális trigonális bipiramidális geometriája a ligandumtér öt d pályáját kettő kétszeresen degenerált molekulapályára osztja fel, $e_1:x^2-y^2$, xy és $e_2:xz$, yz molekulapályákra, és egy magasabban fekvő nemdegenerált z^2 molekulapályára. Mivel formálisan a kobaltatom d⁸ elektronkonfigurációjú ion és alapállapotban multiplicitása szingulet, az **30e** jelű komplex LUMO-jának karaktere főleg z^2 , ezzel jelezve az axiális ligandum erős terét. Az e_1 készlet az e_2 -höz viszonyítva destabilizált. Mindkettőnek van fém karaktere az ekvatoriális karbonil csoportokkal. A következő két alacsonyabban fekvő orbitál a Co-C és Co-P kötések képviseli jellemzően z^2 karakterrel. Ezek nemkötő kombinációi a LUMO

pályánál magasabb energiaszinten találhatók, elemzésüktől eltekintek. A ligandumtér ($10Dq$) erőssége 4eV ($32\,000\text{ cm}^{-1}$) közelítő becslések szerint.

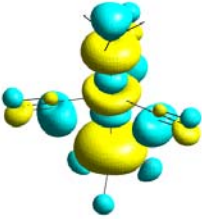
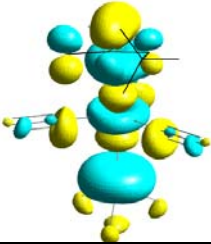
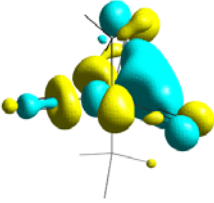
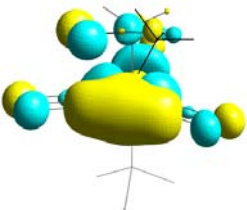
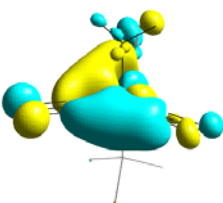
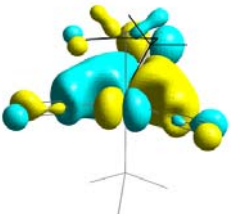
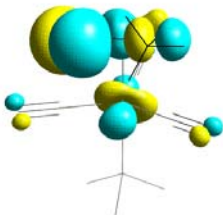
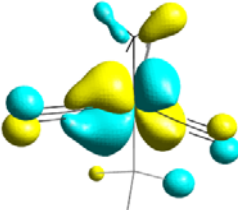
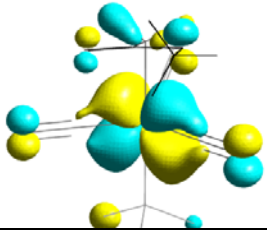
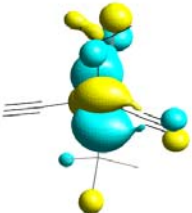
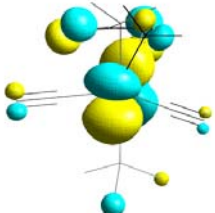
A **30e** és **8e** molekulák orbitáldiagrammjainak összehasonlításában, az észtercsoport jelenléte következtében a pályák energiaszintjei és azok összetétele megváltozik. A molekuláris szimmetria C_1 -re csökken, ennek ellenére az energiaszintek degenerált orbitálok közötti (x^2-y^2 , xy és xz , yz) felhasadása nem több mint 0.2 eV . A ligandumtér erőssége a **8e** komplexben mintegy 0.2 eV -tal csökken az **30e** komplexszel összehasonlítva, amely a ligandumok gyengébben történő kötődését jelzi. A fém ligandum interakciók gyengülését az energiadekompozíciós elemzés ezzel egybehangzóan mutatta ki. Az észter π és σ pályái a fém d pályáival keverednek. A Co-C és Co-P s kötő pályáinak energiaszintjei a LUMO pályához 0.3 és 0.2 eV -tal kerültek közelebb az észter származékban. Ezen orbitálok destabilizációja a ligandumok gyengébb kötődésével magyarázható, csakúgy ahogyan a kisebb HOMO-LUMO távolság is összhangban van az észter csoport jelenlétével. A javarészt észter bázisú HOMO-2, HOMO-5, HOMO-8 pályáknak $2-8\%$ fém karakterük, míg az e_1 és e_2 fém d orbitáloknak $7-13\%$ észter C,O $2p_y$ és $2p_z$ összetevője van. A LUMO pályának összesen 7% észter O és C $2p_z$ összetevője van, amely tisztán jelzi az axiális irányú kölcsönhatást a fém és az észter csoport síkjára merőlegesen kilépő π orbitál között. A molekulapályákat grafikus reprezentációját *30. ábrán* mutatom be.

A PPh_3 komplexekre elvégzett elemzés az észter koordinációt tekintve nagyon hasonló eredményeket ad (*5. függelék*). Az alkilészter komplexekben az észter bázisú orbitálok (HOMO-2, HOMO-8, HOMO-13) $2-9\%$ fém karaktere van, míg a fém d orbitálok $2-10\%$ észter C,O $2p_y$ és $2p_z$ járuléka van. A LUMO orbitálnak 7% C, O járuléka van, amelyek összességében szintén az axiális észter-kobalt kölcsönhatást jelzik. A $\text{PH}_3\text{-PPh}_3$ molekulaorbitálokban különbséget képeznek az aromás gyűrűkhöz tartozó molekulaorbitálok megjelenése. Ezek közé azonban alig keveredik észter és fém atomi járulék. Kivételt képez ez alól a HOMO-11 molekulapálya amelynek HOMO-11 5% dz^2 és 2% C,O p_z járuléka van. További különbséget jelent azCo-Cax interakciót képviselő molekulaorbitál beékelődik az (x^2-y^2 ; xy (HOMO, HOMO-1) és xz ; yz (HOMO-3,4) pályák közé, melyet a **30e** és **30** molekulák pályadiagramjai összehasonlításával lehet megfigyelni. Ez a változás mindenképpen a $\text{PH}_3\text{ PPh}_3$ cserének tulajdonítható.

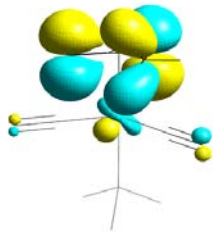
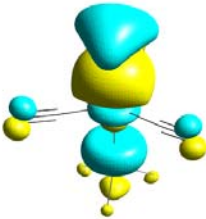
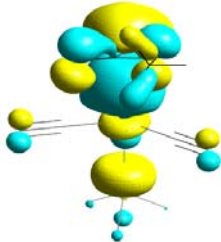
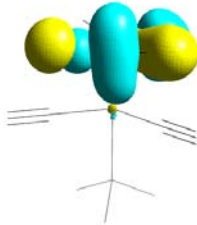
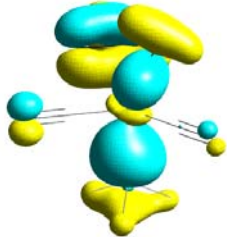
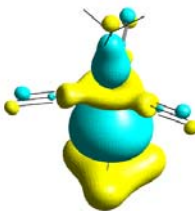
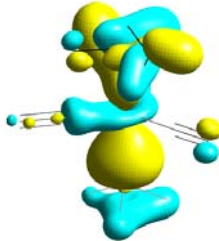
A kísérleti eredmények és elméleti kémiai számítások egybehangzóan azt bizonyítják, hogy az α -észter csoport és a kobalt atom között η^3 -típusú parciális koordinatív kötés felelős a vegyületekben létrejövő sztereoszelektív önszerveződés és királis konformációk kialakulásáért [77].



29. ábra: Az alkil és alkilészterkomplexek elektronikus szerkezete PH₃ komplexekre

MO	30e	MO	8e
LUMO		LUMO	
HOMO		HOMO	
HOMO-1		HOMO-1	
		HOMO-2	
HOMO-2		HOMO-3	
HOMO-3		HOMO-4	

30. ábra/A: Molekulaorbitálok grafikus reprezentációja

MO	30e	MO	8e
		HOMO-5	
HOMO-4		HOMO-6	
		HOMO-7	
		HOMO-8	
HOMO-5		HOMO-9	

30. ábra/B: Molekulaorbitálok grafikus reprezentációja

3.2.1.6. Az egyensúlyi konformációk energiatartalma

Az alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexek királis konformációi a η^3 típusú α -észter koordináció és a fenilgyűrűk gátolt rotációja révén alakulnak ki. A 2.2.1. fejezetben királis konformációkra vonatkozó (i-ix) megállapítások a nagyfokú királis szelekció magyarázatát nem adják meg, sőt az általam 3.1. fejezetben bemutatott részletes geometriai elemzés sem adott pontos választ erre. Azonban a konformációs tulajdonságokat leíró diéderes szögek vizsgálata egy új megközelítést sugall, amely az egyes királis konformációk egymásba történő átalakulásának fontosságát jelzi. Az átalakulások végpontjainak a statisztikusan elviekben lehetséges királis konformációkat tekintem, amelyek a molekulák kristályaiban a nagymértékű (legalább 50%-os) diasztereoselekció révén csupán felerészben, illetve az alkilcsoportokon centrálisan királis vegyületek esetében még ennél is kisebb hányadban ($\leq 25\%$) jelennek meg.

Az etil származék kristályából (II) származtatható lehetséges diasztereomerek (*reP*, *reM*, *siM*, *siP*) energiájának és egyensúlyi szerkezeteinek vizsgálata kézenfekvő alapot biztosíthat a korábban megfigyelt sztereoselektivitás magyarázatához, hiszen ez az egyik legegyszerűbb szerkezet, továbbá molekulaszervezete a vegyületesaládra vonatkozóan minden jellemző elemet tartalmaz. Hibrid B3LYP sűrűségfunkcionál módszerrel és Los Alamos pseudopotenciált tartalmazó LANL2DZ báziskészlettel energiaszámításokat végeztünk az egyensúlyi szerkezetekre félempirikus PM3 módszerrel, geometriai optimalizációval meghatározott egyensúlyi szerkezetekre. A számításokat SPARTAN 5.0 és G94 programkörnyezetben végeztem el. A számított és a szilárd fázisú belső koordináták csekély mértékben különböznek egymástól. Az átlagos négyzetes illesztési hiba értéke a kötéstávolságokra $0.03\text{\AA}$, a kötésszögekre 3° a torziós szögekre pedig 9° (17. táblázat). A félempirikus PM3 és B3LYP/LANL2DZ//PM3 módszerrel meghatározott konformációs enantiomerek és diasztereomerek energiája között nincs figyelemreméltó különbség, az eltérés 0.1 kcal mol^{-1} alatti ami nem tekinthető szignifikánsnak. Továbbá nincs meggyőző bizonyíték az egyensúlyi szerkezeti oldalról sem annak, hogy miért csak a *reP* és *siM* izomerek képződnek a kristályszerkezetben.

17. táblázat: Az etil (II) és s-butil (V) származék kísérleti és számított szerkezeteinek jellemző geometriai paraméterei

	s-butil (V)				Etil(II)			
	rePS(13)		siMR(14)		reP(8)		siM(9)	
	Röntgen	PM3	Röntgen	PM3	Röntgen	PM3	Röntgen	PM3
<u>Kötéstávolságok</u>								
Co-P	2.226	2.244	2.226	2.244	2.216	2.244	2.216	2.244
Co-Csp ³	2.090	1.991	2.090	1.991	2.080	1.991	2.080	1.991
Co-Csp _t	1.752	1.792	1.752	1.792	1.785	1.792	1.785	1.792
Co-Csp _o	1.794	1.808	1.794	1.808	1.786	1.808	1.786	1.808
Co-Csp _{co}	1.774	1.798	1.774	1.798	1.788	1.797	1.788	1.797
Csp-Osp _t	1.147	1.163	1.147	1.163	1.137	1.164	1.137	1.164
Csp-Osp _o	1.140	1.161	1.140	1.161	1.129	1.162	1.129	1.162
Csp-Osp _{co}	1.143	1.162	1.143	1.162	1.135	1.160	1.135	1.160
Co-Csp ²	2.966	2.991	2.966	2.991	2.955	2.991	2.955	2.991
<u>Kötésszögek</u>								
Co-Csp ³ -Csp ²	112.1	117.1	112.1	117.0	111.6	117.1	111.6	117.1
Co-P-Car _g	116.9	118.0	116.9	118.0	115.3	118.0	115.3	118.0
Co-P-Car _{co}	114.6	117.6	114.5	117.8	114.2	117.6	114.2	117.6
Co-P-Car _o	112.7	116.5	112.8	116.3	114.2	116.5	114.2	116.5
Csp _{co} -Co-Csp _o	121.6	122.3	121.6	122.6	119.4	122.0	119.4	122.0
Csp _t -Co-Csp _{co}	120.2	117.8	120.3	117.7	122.4	118.0	122.4	118.0
Csp _t -Co-Csp _o	117.4	118.5	117.4	118.5	117.7	118.8	117.7	118.8
P-Co-Csp _t	93.5	93.8	93.6	93.9	91.9	94.1	91.9	94.1
P-Co-Csp _{co}	92.9	93.1	92.9	93.1	91.9	93.9	91.9	93.9
P-Co-Csp _o	92.3	94.2	92.3	94.2	92.6	93.2	92.6	93.2
<u>Diéderes szögek</u>								
Co-Csp ³ -Csp ² -Osp ³	-96	-85	96	85	-76	-83	76	83
Co-P-Car-Car _g	-35	-28	35	26	-46	-29	46	29
Co-P-Car-Car _{co}	-50	-41	50	40	-51	-46	51	46
Co-P-Car-Car _o	-46	-46	46	47	-44	-41	44	41

Az alkoxicsoporton centrálisan királis vegyületek közül az s-butil származék királis konformációira végeztem számításokat a fenn már bemutatott módszerekkel. A számított PM3 és szilárd fázisú szerkezet nem tér el jelentősen egymástól. Az átlagos hiba a kötéstávolságokban, kötésszögekben és torziósszögekben nem haladja meg jelentősen a

röntgenszerkezet meghatározási hibáját. A megfigyelt energiakülönbség a négy lehetséges diasztereomer pár között azonban már többet mond mint az etil származék esetén, és megfelelő alapot biztosíthat az észlelt sztereoselekció értelmezéséhez. A sűrűségfunkcionál számítások eredményeképpen meghatároztam a s-butil származék egyes egyensúlyi (PM3) szerkezeteinek energiatartalmát és relatív stabilitását [56], amelyet a 18. táblázatban mutatok be.

18. táblázat: Az s-butil származék (**V**) statisztikusan lehetséges sztereoizomereinek számított (B3LYP/LANL2DZ//PM3) relatív energiája (E_{rel} , kcalmol⁻¹)

Konformáció		Konfiguráció	E_{rel}
Észter	PPh ₃	s-butil	B3LYP/LANL2DZ//PM3
<i>re</i>	P	S	0.00
<i>re</i>	M	S	0.18
<i>re</i>	P	R	3.52
<i>re</i>	M	R	0.71
<i>si</i>	P	R	0.00
<i>si</i>	M	R	0.18
<i>si</i>	P	S	3.52
<i>si</i>	M	S	0.71

Az energiaszámítások a *siMR* és *rePS* enantiomerpár stabilitását és ezek képződését valószínűsítik. Tehát a sztereoizomerek relatív egyensúlyi energiái megmagyarázzák a szilár fázisú komplexek észlelt sztereoselektivitását, miszerint a stabilabb izomerek keletkeznek. Mivel a szerkezetek kis mértékben térnek el (átlagosan kötéstávolságban <0.03 Å, kötésszögekben <2°, diéderes szögekben 7°) a kristályos fázisban találtaktól a következő három megállapítás valószínűsíthető:

- (i) A számított PM3 (gázfázisú) szerkezetek jól reprodukálják a szilárdfázisú szerkezeteket.
- (ii) röntgenszerkezetek nem terheltek a csomagolási motívumokkal, annak dacára, hogy néhány esetben torziós eltérések jelentkeznek, amelyek azonban nem jelentősek, 11° alattiak
- (iii) a királis konformációk kristályosodás során történő kialakulása kizárható, minek következtében a szilárd és oldat fázisban jelenlévő királis konformációk feltehetően azonosak.

A s-butil származék energetikailag kedvezményezett molekulaszervezetei rokonságot mutatnak az etil származék királis konformációival, hiszen mindkét esetben *siM* és *reP* konformációk találhatók meg. A számítások kiindulási szerkezetei a s-butil csoport leválasztásával lettek elkészítve. Elmondható, hogy a királis alkoxicsoprot kicserélésével

lehet a legnagyobb energiájú (legkevésbé stabilabb) izomereket előállítani (*si*MS és *re*PR). Ugyanez igaz a konformációs régióra inverziójára is, hiszen a *si*MR→*re*PR és *re*PS→*si*MS átalakulások képviseli a legnagyobb energiaváltozást. Habár ez a s-butil származék esetében a királis alkoxicsoprot miatt nem történhet meg egyszerű kötés rotációkkal megvalósuló konformációs átalakulással mint ahogyan azt az etil származék királis konformációinak inverzióikor valószínűsíthető. Az egy adott R vagy S kiralitású s-butil csoport konformációs régiójában (észter és foszfín) az etil származékhoz hasonlóan nincsen jelentős eltérés (<0.2 kcalmol⁻¹) az egyes diasztereomerek energiájában [58].

A fenti számítások a királis konformációkra vonatkozóan lényegében ellentétben állnak a megfigyelt tényekkel, mert az egyes királis konformer – diasztereomer párok 1:1 arányú jelenlétét feltételezzük a reakcióelegyben, amennyiben feltételezzük, hogy a képződésük során aszimmetrikus indukció nem következik be. Indirekt úton e számítások eredménye akár alátámaszthatná az előállítás során az aszimmetrikus indukció érvényét. Erre azonban ez idáig közvetlenül nincsen sem kísérleti sem pedig elméletikémi bizonyíték.

További lehetőség a kristályosodás során jelentkező szilárd fázisú kölcsönhatások kiválasztó szerepe lehet, amelyre számos jelből lehet következtetni. A ciklohexil származékok (VII, VIII) polimorfíája, a gyakori rendezetlen kristályszerkezetek, a belső koordináták nagy szórása és helyenként kiugró értékei arra utalnak, hogy az intermolekuláris hatások jelentős szerephez juthatnak. A legjellemzőbb példaként a benzil származék (IX) kristályát mutattam be, ahol a rendezetlenség magát az észter csoportot is érinti, melynek révén mind a négy lehetséges királis konformáció megjelenik. Az egyes királis konformációkat pedig jól beazonosíthatóan C-H...O hidrogénkötések rögzítik.

A szilárd fázisú interakciók királisan indukáló hatását periodikus rendszerekre alapozva szilárd fázist szimuláló számításokkal lehetne bizonyítani, azonban ez jelenleg meghaladja a rendelkezésemre álló eszközök által kínált lehetőségeket. További vizsgálataim során továbbra is gáz fázisú (vákuum) körülmények szimulációjára hagyatkozom, és egyetlen molekulaszervezetre alkalmazott konformációs számítások segítségével az egyes királis konformerek interkonverzióinak lehetőségeit vizsgálom meg.

3.3. Királis konformerek interkonverziója

Alkoxikarbonil-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexek röntgenszerkezeteinek részletes vizsgálata során a geometriai paraméterek elemzésén keresztül jól érzékelhető (ligandumok közötti) intramolekuláris hatások jelentkeznek, melyek az axiális helyzetben lévő észter és foszfin ligandumok királis jellegzetességeit közvetítik. A kiralitás az α -észter η^3 típusú koordinációja és a fenilgyűrűk gátolt rotációja miatt jöhet létre, amit az előző fejezetben részletesen bizonyítottam. Önmagában a kísérleti szerkezetek belső koordinátáinak "statikus" vizsgálata nem nyújt elegendő információt az izomerek egymásba történő átalakulásáról.

A legtöbb általam vizsgált vegyületnél az észter és foszfin sztereogén centrumok inverziója szimultán módon játszódik le. Ezzel összhangban van az is, hogy az epimerizáció jelenségét oldat fázisban nem tapasztalták, hiszen ez diasztereomerek megjelenését jelentené kristályos fázisban. Kivételt ez alól a benzil származék képez, ahol a kristályszerkezet rendezetlensége (disordered) jellege az észter csoport királis konformációját is érinti. Az alkoxicsoporton centrálisan királis vegyületeknél pedig a teljes molekula inverziója az alkilcsoport királis centrumának inverzióját is szükségessé tenné, amely csak egyszeres szigma kötések felszakadásával képzelhető el, így ezekkel a konformációs elemzés során nem foglalkoztam.

A dolgozat ezen részében kísérletet teszek az alkoxicsoporton nem királis vegyületek molekuláris inverziójának szimulálására. Félempirikus konformációanalízist végzek merev majd flexibilis közelítés alkalmazásával, végül pedig ezek támogatásával feltételezett inverziós utat adok meg az átalakulás mechanizmusára.

A konformációanalízis során a belső molekuláris mozgásokat a megfelelő csoportok konformációs elemzésén keresztül mutatom be. A vizsgált $\text{Ph}_3\text{P-Co(CO)}_3\text{-CH}_2\text{COOEt}$ molekula lényegében három fő részre (fragmentsre) bontható: a trifenilfoszfínnra, az ecetsavészterre és a központi helyzetű Co(CO)_3 csoportra. Ezek a részek gyakorlatilag a P-Co és a Co-Csp³ kötésekkel kapcsolódnak össze, amelyhez az észter oldaláról egyensúlyi helyzetben a η^3 koordináció is hozzájárul. Mindazonáltal a királis konformációk megjelenését közvetlenül jelző CH₂-C(O) és P-Car kötések meglehetősen távol, két kötéstávolságnyra vannak a kobalt centrumtól. A röntgenszerkezetek korábbi statikus belső koordináta vizsgálatára alapozva már bizonyítottnak tekintem, hogy a sztereogén régiók közötti információáramlás (szinkron korrelált rotációval) ezen kötéseken, mint információs csatornákon keresztül valósul meg. Ennek megfelelően egy feltételezett, teljes molekuláris inverzió leírásához legalább 6 flexibilis kötés (Co-P, Co-Csp³, Csp³-Csp², 3 db P-Car) szimultán rotációját kell megvalósítani, amelyben 19 diéderes szög vezetésén keresztül 48 torziós interakció szerepel.

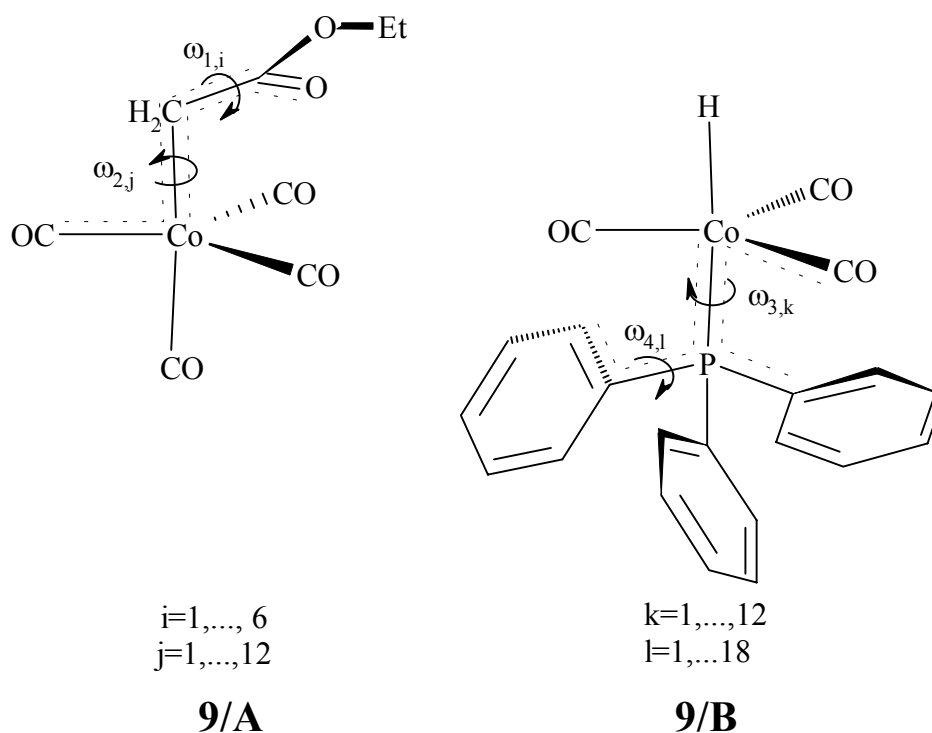
Az etil származék *reP* és *siM* királis konformációjú molekulaszervezeteit közvetlenül a röntgendiffrakciós szerkezetből származtattam. A szerkezetek racemizációja valószínűleg konformációs inverzió keresztül játszódik le, ezért a potenciális energiafelület nyeregpontjainak vagy átmeneti állapotainak megkereséséhez torziós szögek sorozatát kellene megvizsgálni ahhoz, hogy betekintést nyerjünk eme bonyolult folyamatba. Ehhez azonban jelentős mértékű számítókapacításra lenne szükség, amely az ésszerű ráfordítás határát meghaladja, ezért egyszerűsítéseket alkalmaztunk.

3.3.1. Merev konformáció analízis

A potenciális energiafelület pásztázása céljából egy dimenziós merev konformációanalízist végeztem az egyensúlyi geometriák körül, azokat kiindulási pontnak választva. Mivel a konformációs izomerek kötések forgatásával egymásba átalakíthatók, az egyszeres Car-P-Co-Csp³-Csp² kötések elfordulása által okozott energiaváltozásokat tanulmányoztam [58].

Merev közelítésben konformációs potenciálfüggvényeket vettem fel, melynek során a vizsgált kötések rotációjának kivételével a molekulaszervezet rögzített, tehát a geometriai feszültségek relaxálása nem megengedett. A relaxált módszerrel szemben e közelítés legfőbb előnye a gyorsaság, hiszen nem kell minden konformációs lépésben geometriai optimalizációt végezni, továbbá az esetlegesen jelentkező szerkezeti optimalizációs konvergencia problémák is kiküszöbölhetők. A számításokhoz a SPARTAN 5.0 programkörnyezetet használtam, a konformációs elemzést pedig energiaszámítások sorozataként végeztem el félempirikus PM3 módszer alkalmazásával.

A bonyolult torziós teret ésszerű egyszerűsítésekkel próbáltuk kezelhetővé tenni. Ebben a közelítésben az etilészter (**9**) származék helyett a két enantiomorf egység, az alkilészter és trifenilfoszfín ligandum szétválasztásával a tiszta ligandumhatások megőrzése mellett, két kisebb méretű modell szerkezetet hoztunk létre, a (CO)₄CoCH₂COOEt (**9/A**) és a Ph₃PCo(CO)₃H (**9/B**) molekulákat (31. ábra). Az egyszerűsítéssel szándékunk lényegében a probléma "dekomponálása" volt. A két sztereogén centrum elválasztásával az elemi lépések megértése könnyebbé válik. A modell szerkezetek az eredeti etilészter (**9**) szerkezetből lettek képezve, a királis ligandumok karbonil csoportra (**9/A**) illetve hidrogén atomra (**9/B**) történő kicserélésével. A visszamaradó rész belső koordinátái viszont teljes egészében az eredeti röntgenszerkezettel egyeznek meg.



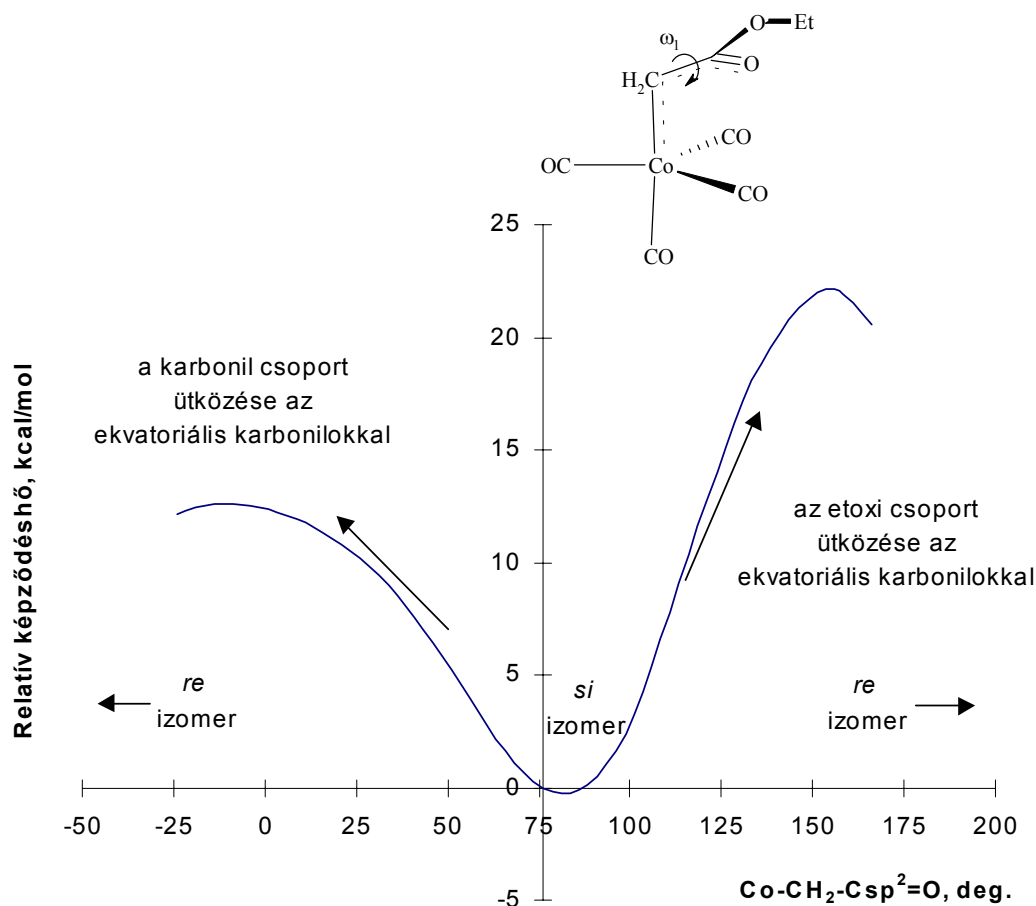
31. ábra: A merev konformációanalízis modellvegyületei

Az észtercsoport epimerizációját a metilénszén – karbonilszén kötés körüli forgatással, a trifenilfoszfin konfigurációváltását pedig a három foszfor – aromásszén együttes forgatásával modelleztem. Külön megvizsgáltam még az ekvatoriális karbonil ligandumok konformációs változását is. Az etil származék megfelelő régiójából kiindulva egydimenziós merev konformációanalízist indítottunk a kiválasztott torziók ($\omega_{1,i}$, $\omega_{2,j}$, $\omega_{3,k}$, $\omega_{4,l}$) mentén pozitív és negatív irányban 5° -os lépésközt választva, az első maximumig haladva. Az egyes konformációk energiájának meghatározása minden esetben egyetlen rögzített torziónál történt úgy, hogy más belső koordináták relaxációja nem megengedett.

3.3.1.1. Az észter csoport konformációanalízise

A vezetett $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ torziósszög – mint konformációs paraméter (ω_1) egyensúlyi értékei – az etil származék szilárd fázisú kísérleti szerkezetében a *si* konformerre (**9**) 76.1° a *re* konformerre (**8**) pedig -76.1° . Az észter csoport sp^2 szénatomjának invertálásához e szög rotációja szükséges (32. ábra). Ilyenkor a $\text{Co}(\text{CO})_3$ sík feletti "félkörívű" elfordulás befejeztével az észter csoport két oxigénatomja gyakorlatilag helyet cserél egymással. Az észter csoport konformációs elemzése jól mutatja, hogy az kétféleképpen tud a $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ kötés mentén elfordulni. A pozitív irányban történő elfordulás energiagátja magasabb mint a negatív irányé. A *si* észter enantiomerével történő invertálásakor a szerves karbonil oxigén atomja és a terminális karbonil ligandumok között fellépő taszítási energia maximális értéke 13 kcalmol^{-1} . Mindazonáltal a másik irányba történő elfordulással az etoxi csoport és a terminális karbonil csoportok között fellépő kölcsönhatás

energiája mintegy kétszer nagyobb ennél. Ez az energiaérték a rotációs gát nagyságának felső becslésként értelmezhető, hiszen merev közelítés mellett a többi belső koordináta relaxációjára nincs lehetőség.



32. ábra Az észter csoport merev konformációs elemzése

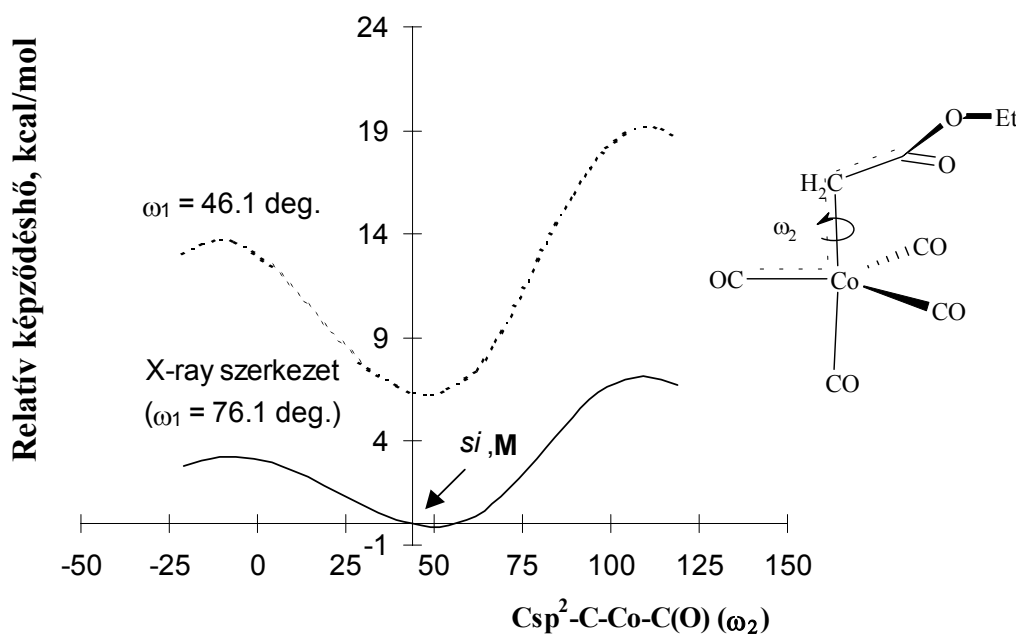
Az elemzés legfontosabb eredménye, hogy az észter csoport konformációs profilja nem szimmetrikus. A csoport rotációja csupán egyik meghatározott irányban játszódik le, abban az irányban amikor az észter karbonil csoportjának oxigén atomja közelebb, míg az EtO-csoport jóval távolabb halad el az ekvatoriális sík felett. Ebben az irányban a szükséges rotációs út hossza kisebb (-152.2°) és a taszító erők is kisebbek, mint a másik lehetséges úton, azonban még így is éppen elég nagyok ahhoz, hogy az ekvatoriális helyzetben lévő ligandumok helyzetét befolyásolják.

3.3.1.2. A Csp²-Csp³-Co-Csp(O) diéderes szög vizsgálata

A Csp³-Csp² kötés elfordulásakor tapasztalt nagy rotációs gát csökkenhet, ha van elfordulás a Co-Csp³ tengely körül, amely egyben az aszimmetrikus információ továbbterjedését is lehetővé teszi.

A korrelációs vizsgálatokból már kiderült, hogy a Co-Csp³ kötés periodicitása 3. A rotáció egy köztes pozícióból indul, ami nagyon közel van az egyensúlyi helyzethez (33. ábra). A rotációs gát nagysága függvénye az ω_1 torziósszögnek. Amennyiben az ω_1 szög értéke közelebb van az

átmeneti állapothoz az ω_2 rotációs gát magasabb. Ennek szélső értéke $\omega_1=0^\circ$ -nál van, amikor az észter csoport gyakorlatilag merőleges az ekvatoriális karbonilok által meghatározott síkra. A két torzió ω_1 és ω_2 tehát erősen csatolt viszonyban vannak.



33. ábra: A $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3\text{-Co-Csp}(\text{O})$ diéderes szög analízise

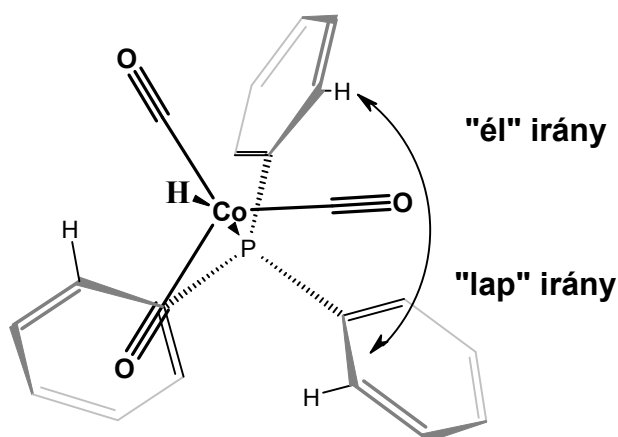
Mivel a koordinált észter csoport inverziójának a $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$ kötés rotációján keresztül erős befolyása van. A Co-Csp^3 kötés rotációja erősen gátolt mindaddig, amíg az észter inverziója le nem játszódik.

A pozitív és negatív irányú rotációs gátak eltérő nagyságát közvetlenül a P-Co-Csp^3 (178°) tengely hajlottsága okozza. Ebből következik, hogy az észtercsoportokhoz képest elhelyezkedő két *gauche* és egy *transz* terminális karbonil ligandum nem egyenértékű. A kisebbik gát nagyság áll közelebb a valós értékhez hiszen a merev közelítésből adódóan itt is egy merev $\text{Co}(\text{CO})_3$ rotorral dolgoztunk, amely érvényességét a későbbiekben tárgyalt flexibilis közelítés is alátámaszt.

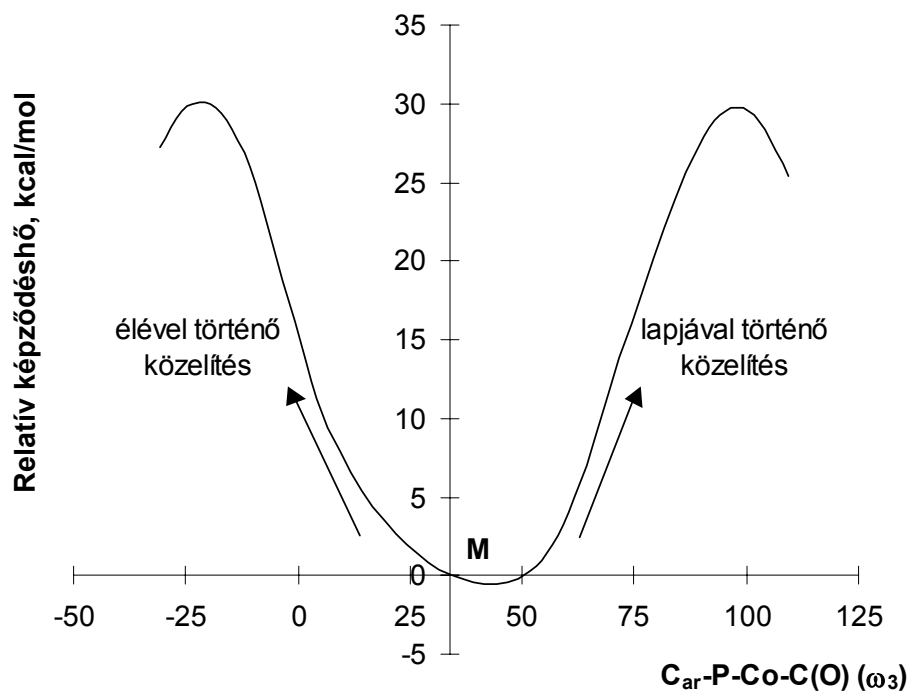
3.3.1.3. A $\text{Ph}_3\text{P-Co}(\text{CO})_3$ egység konformációanalízise

A $\text{Co}(\text{CO})_3$ egységnek speciális feladata van a mechanizmusban. Mint egyfajta tengelykapcsoló a két sztereogén szerkezeti elemet kapcsolja össze, miközben azok statikus és dinamikus hatásait közvetíti. Statikus hatáson itt a csoportok térkitöltéséből kölcsönhatását értem, a dinamikus hatáson pedig az egyes csoportok elfordulásából adódó változásokat. Figyelembe véve azt, hogy ez a rész mindkét torziós rendszer része, magába foglalja a $\text{C}(\text{H}_2)\text{-Co}$ és a P-Co torziós tengelyeket, lényeges co-axiális rotornak tekinthetők. Könnyű elképzelni, hogy a $\text{C}(\text{H}_2)\text{-Co}$ tengely rotációja alulról szemlélve és a P-Co tengely rotációja a karbonil ligandumok elmozdulásával egyenértékű, azonban éppen ellentétes irányú. A P-Co kötés egy enyhén torzított 3 forgású tengely

(11. ábra). A $\text{Ph}_3\text{P-Co(CO)}_3$ egység vizsgálatához konformációs változóként a $\text{C}_{\text{ar}}\text{-P-Co-C(O)}$ ($\omega_{3,k}$) diéderes szöget választottam ki, melynek egyensúlyi értéke a vezetett szög esetében szilárd fázisban 34.3° . A vizsgálatot a Co(CO)_3 egység (mint ekvatoriális síkot meghatározó elem) rögzített PPh_3 kúp feletti elforgatásával végzem el (34. ábra). A foszfin ligandumon belül a fenilgyűrűk jellegzetes orientációját megőrizve két különböző rotációs irányt lehet megkülönböztetni. A Co-P (ω_3) tengely elforgatása közben az aromás gyűrűk „élével” vagy „lapjával” érintkezhetnek karbonil csoportokkal. Az élével történő találkozáskor az ekvatoriális karbonilok a legközelebbi fenilgyűrű o-hidrogénatomjait billentik meg. A lapjával történő érintkezéskor a karbonil ligandum a fenilgyűrűnek sokkal inkább felületével merőleges mint azzal párhuzamos irányból érkezik.



34. ábra: A terminális sík elfordulásának lehetőségei



35. ábra: A szervesetlen karbonilok konformációs elemzése

A konformációanalízis energiadiagramjából (35. ábra) jól látható, hogy a diagram lefutása nem szimmetrikus, a konformációs profil ugyan közel azonos mindkét oldalról. Az óramutató

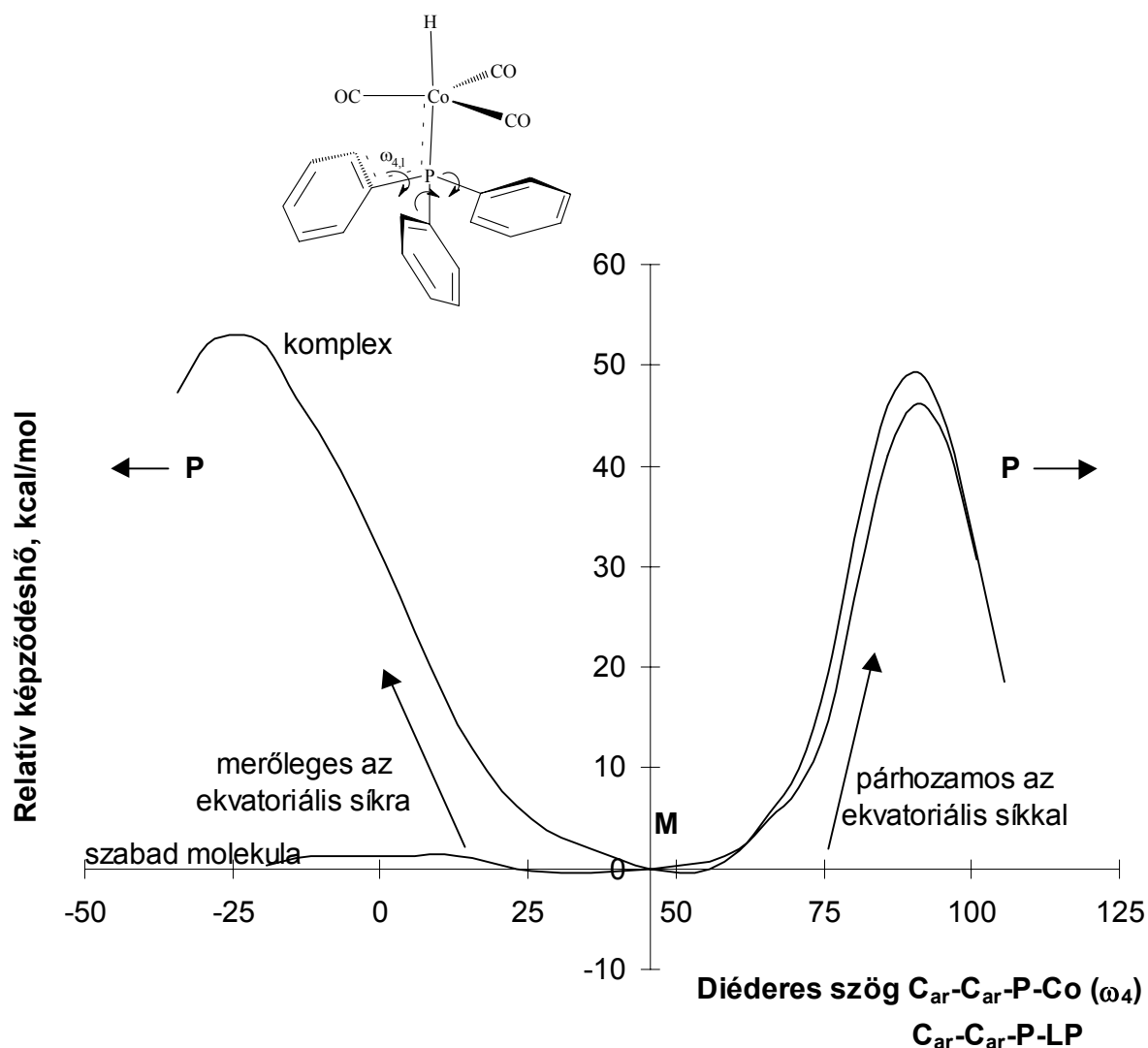
járásával egyező irányban történő rotációkor fellépő energiacsökkenés a csomagolási motívumok enyhe jelenlétének tudható be. Az elméletileg számított globális konformációs minimum körülbelül $\omega_3=40^\circ$ -nál található, ez mintegy 10° -kal tér el a kísérletileg mért értéktől, és a szilárd fázisú interakciók torzító hatásával magyarázható. A torziósszög értékének 15° -os tartományon belül történő csökkentése (élirányban) energetikailag kedvezőbb ellentétben a lap irányú közelítéssel. A rotációs gát meglehetősen magas érték (30 kcal mol^{-1}), a három o-hidrogén - karbonilcsoport interakció együttes halmozódásának megfelelően, és gyakorlatilag független a rotáció irányától.

3.3.1.4. A trifenilfoszfin ligandum konformációanalízise

Szabad és koordinált trifenilfoszfin tartalmazó Ar_3Z és Ar_3ZX típusú vegyületek leginkább a három lapátú propellerekre hasonlítanak. Az aril gyűrűk a központi Z atomhoz viszonyítva azonos mértékben csavarodottan és egyben sugárirányban helyezkednek el, ezáltal helikális konformációt alakítanak ki. Ezeknek a molekuláknak a sztereo-izomerizációja minden egyes momentumában a 3 gyűrű korrelált mozgására épül és a kialakított helicitás megfordulását eredményezi. A folyamatra alapvetően kétféle mechanizmus állítható fel. A három gyűrű ugyanabban az irányban (az óramutató járásával egyező vagy ellentétes irányban) azonos fázisban fordul el (zero&three-ring flips), vagy pedig a 2:1 arányú elfordulásnál 2 gyűrű azonos a harmadik a másik kettővel ellentétes irányban (one&two-ring flips) fordul el [78]. A legtöbb ismert példa azt mutatja, hogy a két gyűrűs átfordulás alacsonyabb energiagátlással játszódik le. A 2:1 elfordulás (bonyolult mechanizmusa miatt) eleve nehézségekbe ütközik azáltal, hogy a 3 fenilgyűrű P-Car kötésének rotációját együttesen kellene elvégezni, a gyűrűk egyenként történő elfordítása viszont nem ad új információt. Ezért további egyszerűsítéshez folyamodtam, illetve a problémát a relaxált elemzésnél ismét megvizsgáltam (3.3.2 fejezet).

A foszfin ligandum konformációs terének a vizsgálatok a háromfogú $\text{Co}(\text{CO})_3$ és PPh_3 egységek fogaskerék effektusa révén, a foszfor atom és fenilgyűrűi által létrehozott mindhárom kötés (Car-Car-P-Co (ω_4)) szimultán konrotációját végeztem el (36. ábra). Az egyes fenilgyűrűk esetében a szilárd fázisú molekulában lévő torziós szögek 51.3° , 45.7° , 44.5° átlagosan 47.2° -ot adnak, ezért az elemzést minden egyes fenilgyűrűnél ebből a pozícióból indítottam, továbbá mindhárom Car-P σ -kötést egyidejűleg ugyanakkora lépésközzel azonos irányban fordítottam el.

Ugyanez az eljárásmodot követtem a nem koordinált trifenilfoszfin torziós profiljának meghatározásakor is. A vezetett torziós szög definíciója csekély mértékben változott a koordinált vegyülethez képest (Car-Car-P-LP), a központi fématom a foszfor magányos párjával van helyettesítve. A számítási módszer különbözősége ellenére a számított torziós profil teljesen egyenértékű Brock és Ibers által meghatározottakkal [79].



36.ábra: A foszfin ligandum konformációs elemzése szabad és kötött állapotban

Csakúgy mint az előzőekben itt is kétféle irányú rotációt lehet meghatározni, melyek különbözőségének bemutatása az átmeneti állapoton keresztül a legkézenfekvőbb. Az aromás gyűrűk kvázi-párhuzamos elhelyezkedése esetén $\omega_4=90^\circ$, míg a molekula tengelyével (P-Co kötéssel egybeeső) párhuzamos elrendeződés esetén az $\omega_4=0^\circ$.

Egy **M** királis konformációjú trifenilfoszfin ligandum P-Car kötéseken keresztül végzett óramutató járásával megegyező irányú rotációjakor az első 10 fokos tartományban az elfordulás gyakorlatilag szabadon játszódik le. Ez összhangban van azzal, hogy az aromás gyűrűk orientációja nem teljesen ideális csavar alakú, továbbá az egymás felé irányuló hidrogén atomok között is meglehetősen nagy távolság van. 65° környékén a feszültség már élesen megnövekszik. A magas rotációs gát fő összetevője a szomszédos fenilgyűrűk orto hidrogénatomjainak ütközéséből származik. Ebben a régióban a koordinálatlan trifenilfoszfin

is pontosan úgy viselkedik mint egy koordinált foszfin. Az enyhe különbség a koordinált és szabad ligandum rotációs gátja között a karbonil ligandumok közelségének tulajdonítható.

Az **M** királis konformációjú trifenilfoszfin ligandum fenilgyűrűinek P-Car kötéseken keresztül végzett rotációja az óramutató járásával ellentétes irányba indítva a koordinált és nem koordinált molekulák esetén szemmel láthatóan különbözik. Amíg a nem koordinált molekula inverziója gyakorlatilag szabadon lejátszódik, a feszültségi energia a koordinált molekulában (ligandumban) rögtön halmozódni kezd. Az utóbbi jelenséget a karbonil ligandumok közelsége okozza. A szilárd fázisú szerkezetben a fenilgyűrűk orto-hidrogén atomjai a karbonil ligandumokkal szemben helyezkednek el és közvetlenül a fenilgyűrűk átfordulását eredményezik. Az ekvatoriális karbonil ligandumok megpróbálják elkerülni az ütközést az orto-hidrogénekkal, szinkron mozgással távolodva.

A merev közelítés részleteit összegezve egy jól definiált korrelált mechanizmust látok kirajzolódni, melyeket a következő megállapításokra alapozok. Az észter csoport helyzetét meghatározó torziós profil aszimmetrikus, az észter csoport Csp^2 - Csp^3 kötés mentén történő elfordulása a karbonilcsoportnak kobalt irányában való elfordulása kedvezményezettebb mint az alkoxycsoport elfordulása. A $Co(CO)_3$ rész axiális alkilcsoporttal való csatolása az észter csoport Csp^3 - Csp^2 kötés menti elfordulásával felerősödik. A $Co(CO)_3$ tárcsa trifenilfoszfinnal is csatolt viszonyban van. A két rész egymáshoz képesti elfordulásakor a karbonilok foszfin fenilgyűrűihez lapjával történő közelítése kezdetben kisebb energiagátlással jár mint az élével történő közelítés, azonban a két irány energiagátja lényegesen nem tér el egymástól.

Az észtercsoport aszimmetrikus elfordulásával a karbonil csoport olyannyira közel kerül az ekvatoriális síkhoz, hogy a terminális karbonilcsoportokat maga előtt tolja, majd ezt az indukciót a 3 CO csoport továbbítja a trifenilfoszfin orto-hidrogénjein keresztül, ami viszont már közvetlenül a trifenilfoszfin inverzióját okozza.

A mechanizmust lényegében az észter csoport elfordulása indukálja, az ekvatoriális karbonilcsoportok mint fogaskerék fogai továbbítják a hatást a trifenilfoszfin orto-hidrogénjein keresztül; végül megváltoztatva annak királis konformációját.

3.3.2. Relaxált konformáció analízis

A merev közelítés hiányosságainak kiküszöbölésére félempirikus módszerrel, egydimenziós, "relaxált", konformációanalízis elvégzése látszik megfelelőnek. A korábbi vizsgálathoz hasonlóan a teljes méretű etiloxikarbonil-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplex szerkezetét használtam fel amelyben az egyes ligandumok egymáshoz képest történő

elfordulása során a belső koordináták változásai szerkezetbeli elhanyagolásokról mentesen követhetők nyomon.

Az előbbiekben már részletesen vizsgáltuk az egyes sztereogén centrumok (észter és foszfín), és az ekvatoriális síkban lévő szerves karbonilok hatását. A flexibilis vizsgálat azáltal, hogy megengedi a molekula konformációs gerjesztésre történő relaxációját várhatóan pontosabb képet ad az egyes ligandumok kapcsolatáról, hiszen a folyamatban résztvevő bármely geometriai paraméter változását nyomon lehet követni. A korábbiakban felvázolt bonyolult szinkron rotációban résztvevő nagyszámú torziós interakció (6 flexibilis kötéshez tartozó 48 diéderes szög) megfigyelése valósul meg.

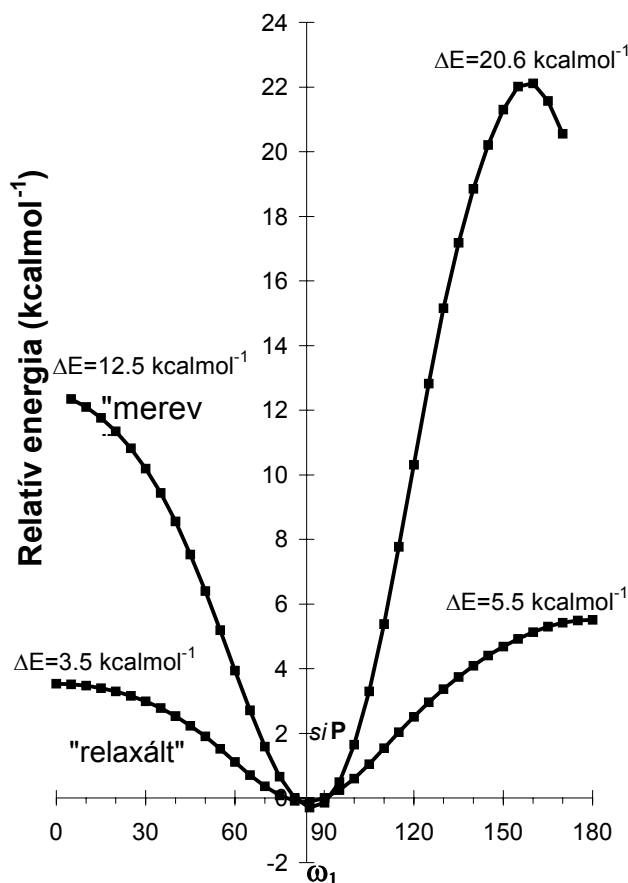
3.3.2.1. Az észtercsoport epimerizációja

Arra a feltételezésre alapozva, hogy a folyamatban az észter csoport ekvatoriális karbonilokhoz képest ($\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$ kötés mentén) történő elfordulásának kulcsfontosságú szerepe lehet, a $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-C(O)}$ (ω_1) torziósszöget választottam ki konformációs paraméterként. Az ω_1 torziósszög változásának függvényében megfigyelhetők a folyamat megértése szempontjából kulcsfontosságú flexibilis kötések torziós paraméterei ($\omega_{2,j}$; $\omega_{3,k}$ $\omega_{4,l}$), más a molekulában fellelhető geometriai paraméterek kötéstávolságok, szögek, torziósszögek, intramolekuláris távolságok változásai. A szerkezeti változások mellett a molekulaszerkezet energiatartalma is nyomon követhető. Az alkalmazott egydimenziós konformáció analízis során egyetlen olyan paramétert (ω_1) jelöltem ki, amely értékének szisztematikus változtatása mellett a rendszer válasza figyelhető.

Kiindulási pontokként, az $\omega_1 = -90^\circ$ torziójú reP és $\omega_1 = 90^\circ$ siM molekulaszerkezeteket használtam fel, amelyek lényegében az egyensúlyi szerkezeteknek felelnek meg, hiszen a geometriai optimumban a szögek értéke $\omega_1 = \pm 84^\circ$. Az elemzést úgy végeztem el, hogy a vezetett ω_1 ($\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$) torziósszög értékét 5° -os lépésközzel változtattam, majd ezt minden mérési pontban lerögzítve a szerkezet geometriáját optimalizációnak vetettem alá. A számításokat tehát ω_1 aktuális értékének rögzítése és más belső koordináták relaxációja mellett ("relaxed rotor" közelítés) végeztem. Minden mérési pont kiszámításához kiindulási állapotként az előző lépésben optimalizált szerkezetet használtam fel.

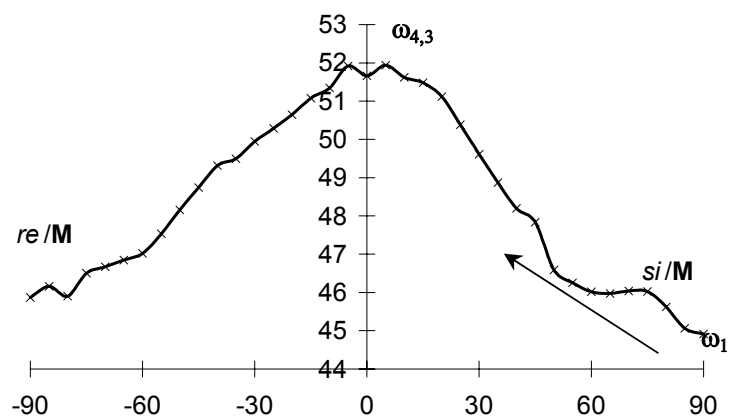
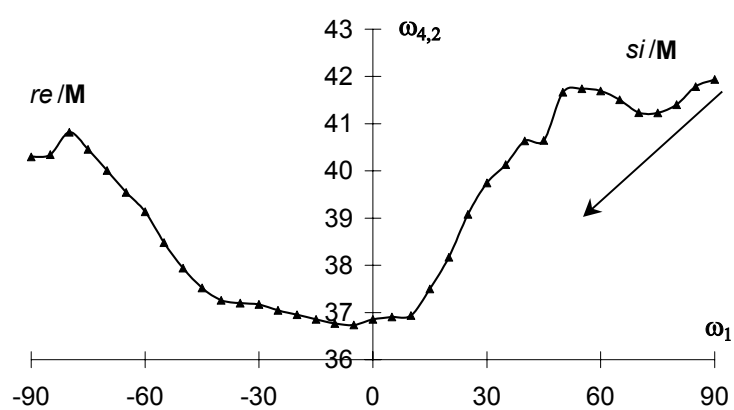
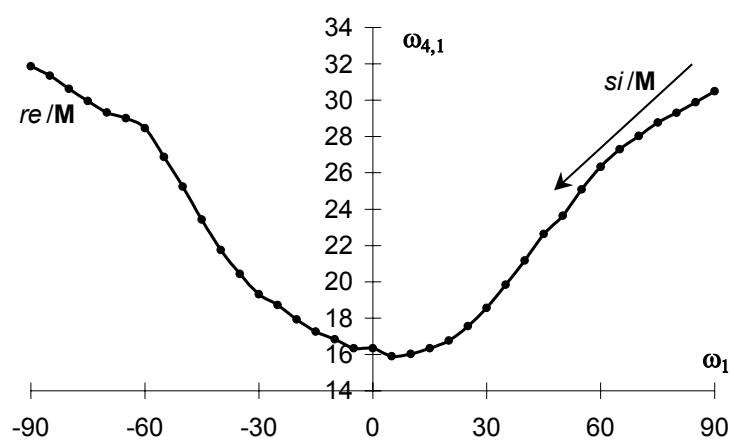
Már a merev elemzésből arra lehetett következtetni, hogy az alkilacetát rész $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ kötés (ω_1 torzió) mentén történő elfordulása akkor kedvezményezett, ha az észter karbonil csoportja esik közelebb az ekvatoriális síkhoz. Ezt a tényt a relaxált elemzés is alátámasztja (37. ábra). Amíg a merev konformációanalízisnél az $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ kötés rotációjának

energiagátja 13 kcalmol^{-1} , a relaxált elemzésben csupán 3.5 kcalmol^{-1} . Az energiakülönbség a geometria relaxációjának tulajdonítható. Ellenkező irányú elfordulásnál, az etoxi csoport és a terminális karbonil csoportok között fellépő kölcsönhatás energiája mintegy kétszer nagyobb a szerves karbonil által okozott feszültségnél amit még a C(=O)-OEt rész relaxációja sem ellensúlyozhat. A legjellemzőbb változások a diéderes szögek változásán keresztül figyelhetők meg mert relaxáció során a kötéstávolságok és a kötésszögek csupán elenyésző mértékben változnak.

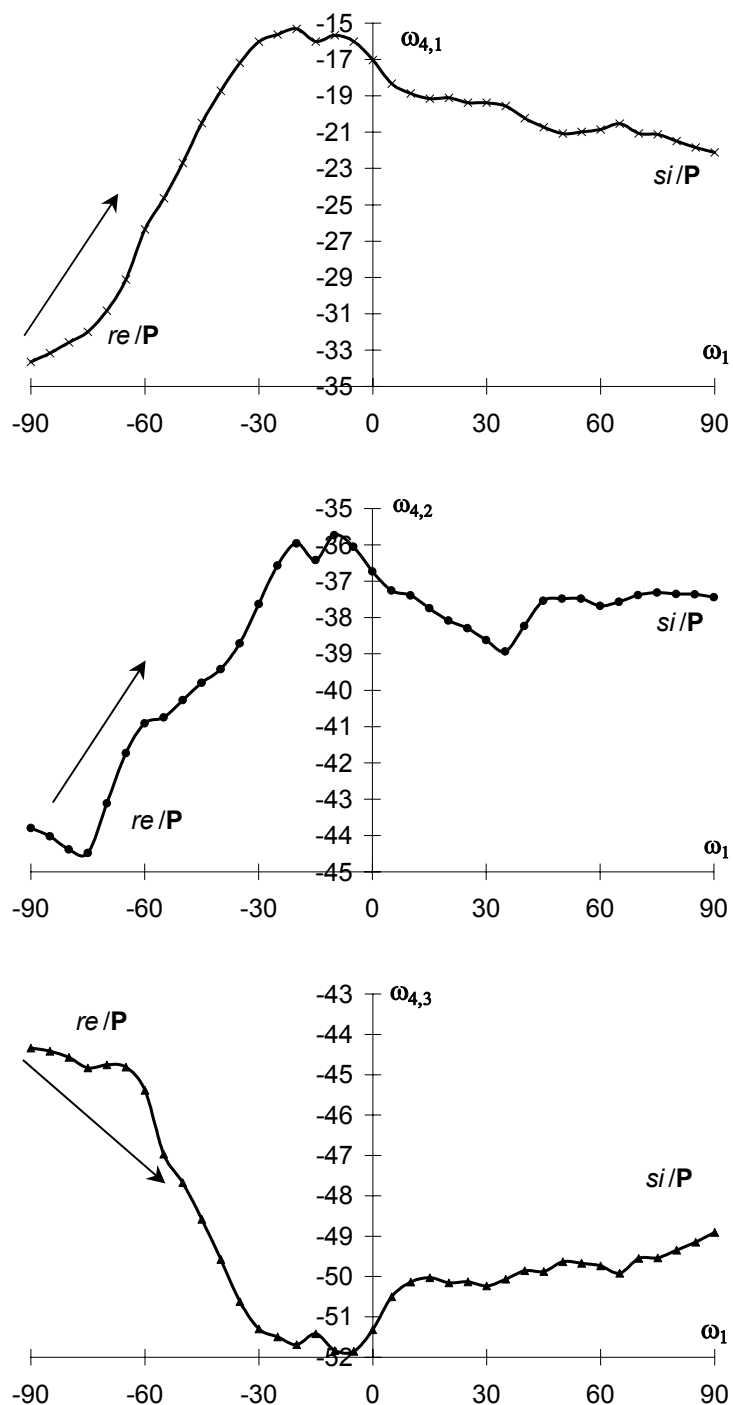


37.ábra: A relaxáció hatása az alkoxycsoport elfordulásának energiagátjára

A *siM* királis konformációból kiinduló elemzés eredményeképpen az axiális pozícióban elhelyezkedő ligandumok mozgásának kapcsolata látható (38. ábra). Az észter csoport negatív irányban történő ($\omega_1 < 90^\circ$) elfordulása nem egységesen hat a foszfin fenilgyűrűire, mint ahogyan azt a merev elemzésnél közelítésként alkalmaztuk. Ez a jelenség kezdetben a foszfin gyűrűinek 1:2 (one&two-ring flips) arányú elfordulását jelzi. Azonban $\omega_1 = 0^\circ$ körül ez a tendencia megszűnik, és a fenilgyűrűk az ω_1 szög további csökkentése hatására visszatérnek az eredeti állapotukba. A *reP* királis konformációból kiinduló számításnál az előzőekhez (*siM*) hasonló jelenség tapasztalható (39. ábra).

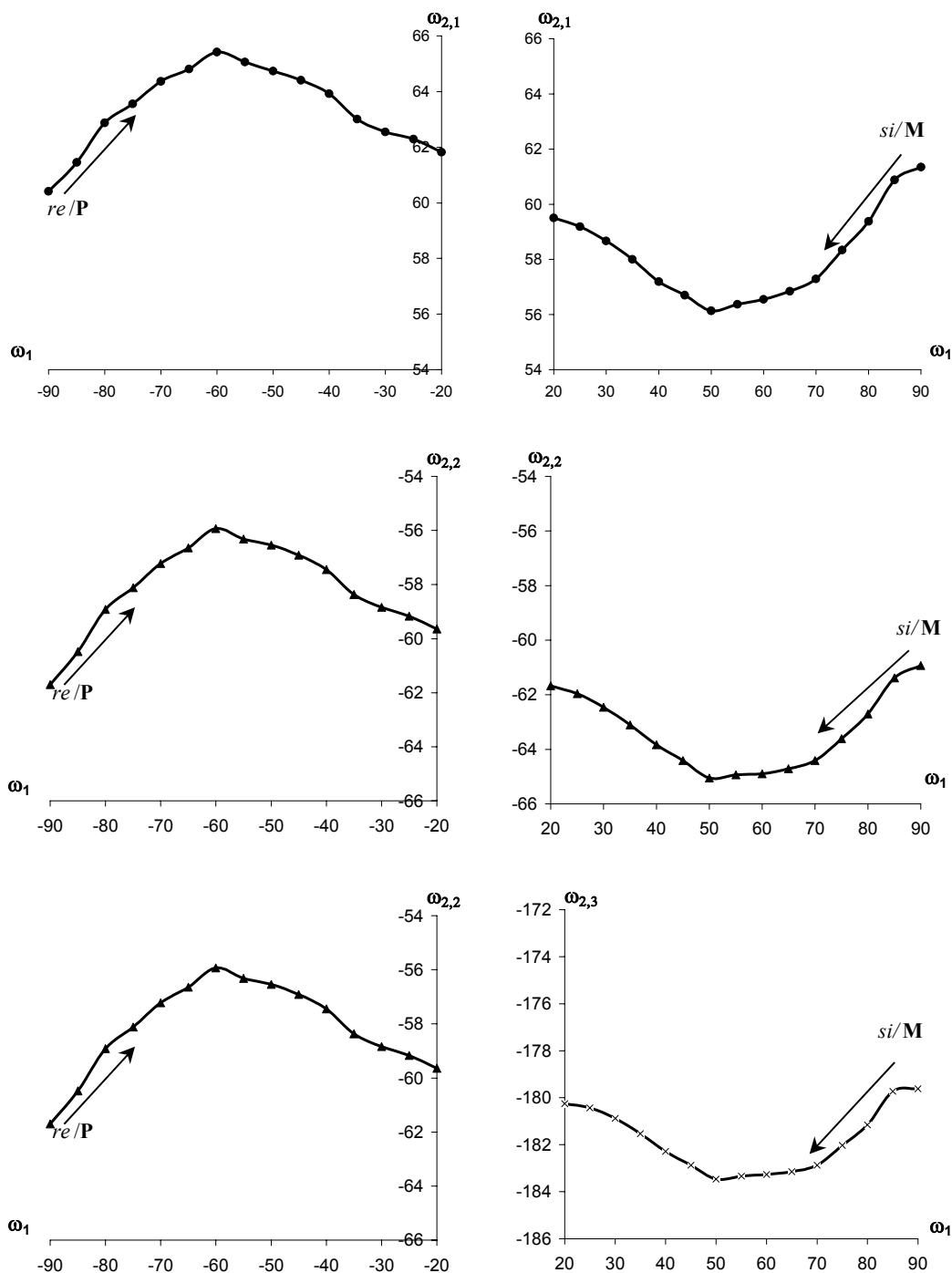


38. ábra: A siM konformációból indított észtercsoport elfordítása által indukált relaxált elemzés



39. ábra: A reP konformációból indított észtercsoport elfordítása által indukált relaxált elemzés

Az ekvatoriális síkban lévő CO csoportok elmozdulását a $Csp-Co-Csp^3-Csp^2$ torziósszögek változásán keresztül mutatom be, ami a terminális karbonil csoportok mozgását jelzi (40. ábra). Mivel mindhárom torziósszög lényegében azonos fázisban és azonos mértékben mozdul el az észter csoport elfordulásának hatására, pontosan megfigyelhető, hogy a $Co(CO)_3$ rész, egységesen tárcsaként mozog, háromfogú fogaskereket kialakítva.



40. ábra: A terminális CO sík mozgása a relaxált elemzés során

Összességében elmondható, hogy a két királis konformáció közül csak az egyik (az észter) ligandumon történik (si→re irányú) konfigurációváltást, míg a foszfin **M** konformációjú marad, ez egy tiszta epimerizációnak felel meg. Ez azonban ellentétben van a kísérletileg megfigyelt tényekkel, hiszen a félempirikus flexibilis közelítés során mutatkozó epimerizációs folyamat a kísérleti szerkezetekben a statisztikusan lehetséges összes sztereoizomer megjelenését támogatná, és sztereoselekció tényével is ellentétben állna.

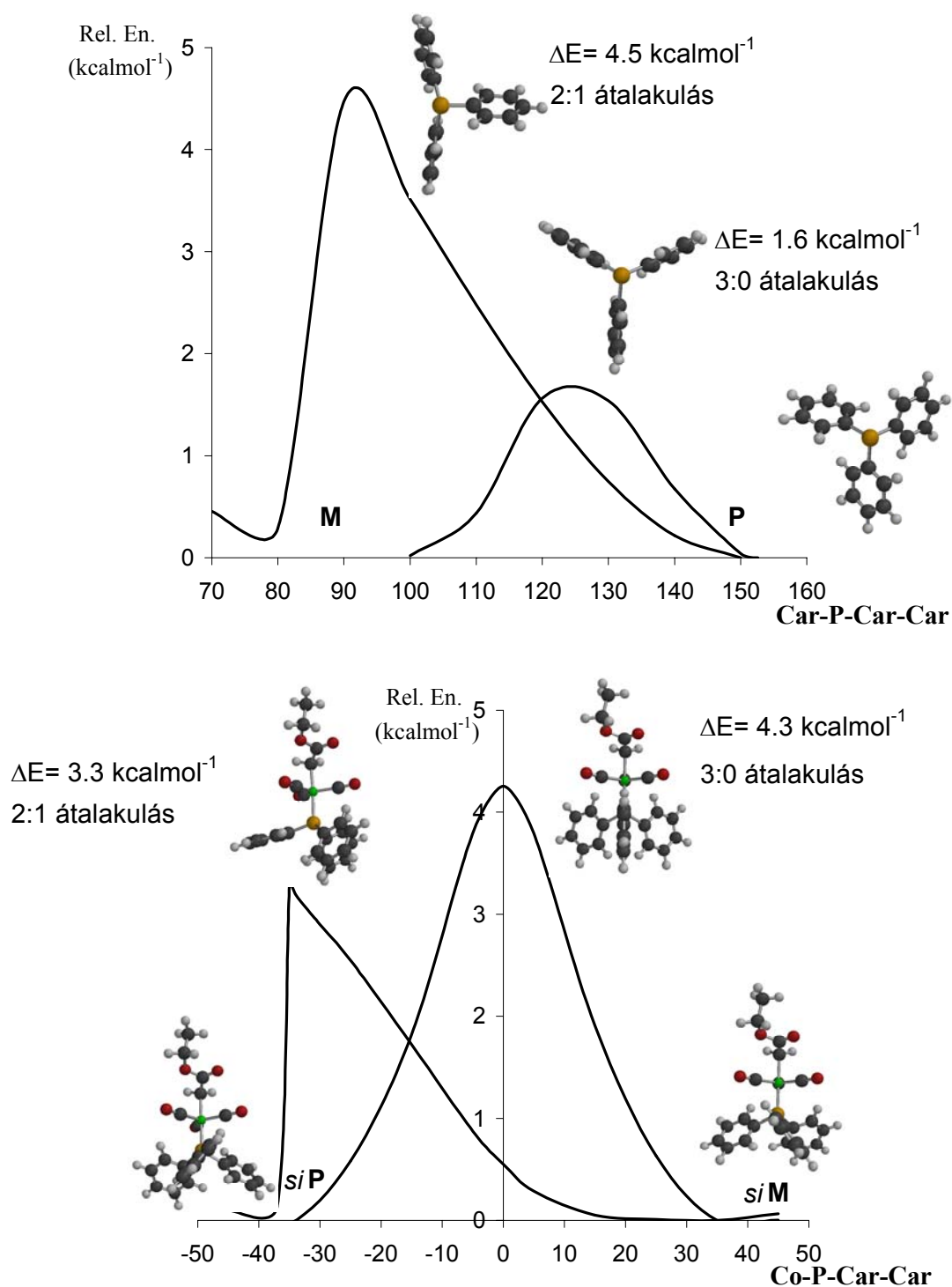
E jelenség nem egyedülálló, hiszen már korábban, hidroxilamid vegyületekre $\text{Nsp}^3\text{-O}$ kötésre félempirikus módszerekkel végzett konformáció-analíziseknél hasonlókat észleltek [80]. Ezeknél a vegyületeknél a PM3 módszerrel végzett konformációs számításoknál az átmeneti régiót a PM3 módszer rosszul modellezi; gyakran alulbecsli a rotációs gát nagyságát, továbbá számos esetben a PM3 módszer által számolt konformációs profilt magasabb szintű számításokkal összevetve eltérések jelentkeznek.

A kobalt komplexek PM3 módszerrel történő geometriai optimalizációjánál az egyensúlyi szerkezetekre vonatkozóan esetünkben is jó egyezést adtak a kísérleti adatokkal (3.2.1.6. fejezet). Az egyes konformációs változások átmeneti régióira vonatkozóan viszont jelenleg nincsen kísérleti összehasonlítási alap. Egyedüli lehetőséget a más elméleti kémiai módszerekkel történő összevetés adhat. Egyrészt a fordulhatnék a molekulamechanikai módszerek felé, azonban jelenleg még nincsen az irodalomban olyan paraméterkészlet, amely az ötszörösen koordinált alkil-kobalt-trikarbonil vegyületekre vonatkozóan paramétereket tartalmazna. A VE Müller Laboratóriumában Kurdi Róbert azonban erre irányulóan már előrehaladt kutatásokat folytat [81].

További lehetőséget a magasabb szintű kvantumkémiai módszerek kínálhatnak amelyek a hidroxilamid vegyületek példájából láthatóan nemcsak az egyensúlyi szerkezeteket modellezik pontosan, hanem a gerjesztett és átmeneti állapotok közelében is pontosabb eredmény szolgáltatnak mint a félempirikus PM3 módszer, azonban ezek használata ilyen méretű rendszer esetén jelenleg még túlzottan költséges lenne.

3.3.2.2. A trifenilfoszfin epimerizációja

A trifenilfoszfin konformációs $\text{P} \leftrightarrow \text{M}$ átalakulása kétféle mechanizmussal mehet végbe, a 2:1 és a 3:0 inverzióval (41. ábra), amelyeket a merev elemzésnél már részletesen bemutattam. A félempirikus PM3 módszerrel és relaxált rotor közelítést alkalmazva az egyik fenilgyűrű Car-Car-P-Car diéderes szögét 5 fokként elforgatva a szabad és a koordinált trifenilfoszfin 2:1 mechanizmus szerint invertálódik. A koordinált foszfinnál az észterrel gauche helyzetű fenilgyűrű által vezetett elemzést mutatom be jelen dolgozatban, azonban a másik két fenilgyűrűvel végzett elemzés is nagyon hasonló eredményt ad, hiszen az észter csoportra nézve a folyamat nem okoz jelentős változást ($\Delta\omega_1 < 4^\circ$).



41. ábra: A trifenilfoszfin átalakulása szabad és komplexált formában

A szabad foszfin inverziójának energiagátja 4.5 kcalmol^{-1} a koordinált foszfiné pedig 3.3 kcalmol^{-1} . Ez mindenképpen meglepő eredmény, hiszen a koordinált foszfin esetében a terminális karbonilok gátló hatására számítanék, azonban ezzel ellentétes eredmény adódik. A Car-P-Car szög adhat erre magyarázatot, amely a szabad foszfin esetén 102.3° a koordinált foszfinban pedig 100.4° . A koordinált foszfinban az axiális irányú szterikus hatás

összenyomja a fenilgyűrűket, így a gyűrűk közötti kapcsolatot is felerősíti, amelynek eredményeképpen a foszfin invertálása a koordinált foszfinban 1.2 kcalmol^{-1} -al kisebb energiagátlással zajlik mint a koordinálatlanban.

A három fenilgyűrű ugyanabban a fázisban 10 fokként elforgatva a trifenilfoszfin 3:0 mechanizmus szerint invertálódik. A szabad foszfin esetén e folyamat energiagátja 1.6 kcalmol^{-1} míg koordinált foszfin esetén 2.7 kcalmol^{-1} -al nagyobb energiagáttal zajlik. A koordinálatlan trifenilfoszfin inverziója így valószínű, hogy 3:0 mechanizmus szerint zajlik, hiszen ennek energiagátja mintegy 2.9 kcalmol^{-1} -al kisebb mint a 2:1 átalakulása. Viszont a koordinált foszfin konformációváltása 2:1 mechanizmus szerint 1 kcalmol^{-1} -al kedvezőbb. Ennek oka abban keresendő, hogy a három fenilgyűrű együttes egyidejű karbonilokkal való ütközése kevésbé kedvezményezett mintha a három gyűrű ezt egymást követően teszi meg. A koordinált foszfinra vonatkozó vizsgálatoknál az észter csoport konformációja mindvégig változatlan maradt, így a teljes komplex 2 sztereogén centruma közül csak az egyik invertálódott ami lényegében a trifenilfoszfin epimerizációját jelenti.

3.3.2.3. A sztereogén centrumok együttes inverziója

A relaxált elemzések során észter és a foszfin ligandumok királis konformációinak átfordulását szemlélve megállapítható, hogy az észter csoport elfordulása a molekula $\text{Co}(\text{CO})_3$ részének és trifenilfoszfin fenilgyűrűinek pozíciójában egyaránt változásokat idéz elő. A trifenilfoszfin fenilgyűrűjén keresztül indukált foszfin inverzió ugyan a terminális karbonilok helyzetében változást idéz elő, azonban az észterre vonatkozóan már igen kismértékű a hatása. Ebből arra lehet következtetni, hogy a mindkét sztereogén centrumot érintő, inverziót szimuláló folyamatot az észter csoport elfordulása indukál, amely a terminális karbonilok közvetítésével a trifenilfoszfin egyben a trifenilfoszfin 2:1 mechanizmusú inverzióját is okozza.

Mivel az egy torziósszöggel vezetett elemzéssel az epimerizációs folyamatot lehetett szimulálni, több torziósszög megkötésére is szükség lenne ahhoz, hogy a két sztereogén centrum együttes inverzióját hozzam létre, azaz az észter csoport elforgatásával a molekula trifenilfoszfin ligandumjának fenilgyűrűinek 2:1 átfordulását valósítsam meg. Egy ennél szisztematikusabb lehetőséget többdimenziós konformációanalízis jelentene. Ezt azonban a PM3 módszer átmeneti régiójában nyújtott eredményének bizonytalansága miatt nem végeztem el, hiszen már az egydimenziós relaxált és merev elemzés eredményeinek összegzésével is javaslatot lehet tenni a molekuláris inverzió átalakulási mechanizmusára.

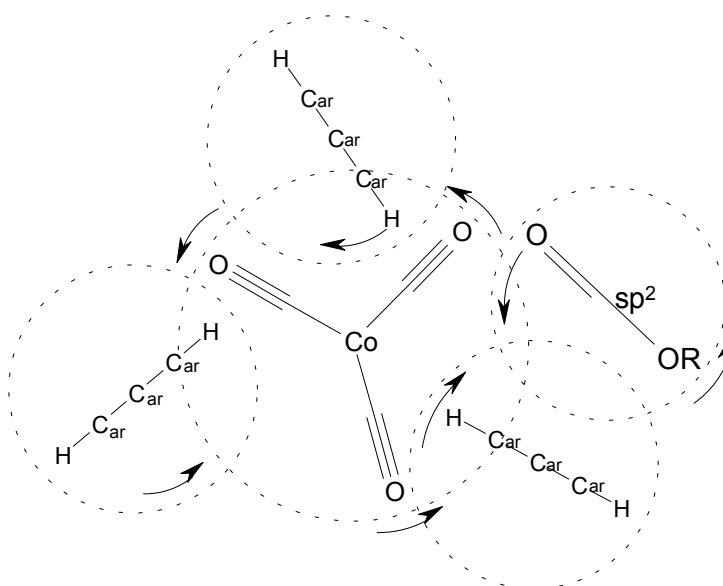
3.3.3. A molekuláris inverzió mechanizmusa

Az etil származék röntgen szerkezetében a királis konformációk racemátja van jelen. A molekula szerkezeti egységeinek összefonódó, $\text{Csp}^3\text{-Co-P}$ tengely mentén történő elrendeződése figyelhető meg. Molekulagrafikai és a röntgenszerkezetek korrelációs geometriai elemzései azt bizonyítják, hogy az egyensúlyi konformerek két enantiomerikus formának felelnek meg és egyszeres kötések gátolt rotációjával egymásba átalakíthatók [82].

A molekuláris aszimmetria nagyon jól kimutatható minden egyes tanulmányozott $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2$, $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3\text{-Co-Csp}$, Car-P-Co-C(O) és Car-Car-P-Co konformációs diagramban, mind a merev mind pedig a laza rotor közelítés alkalmával. A diasztereomerek hiánya miatt tényként elfogadom, hogy az átalakulás kizárólag egyszeres kötések gátolt, korrelált, szinkron rotációjával játszódik le a két sztereogén centrumra nézve szimultán módon. A hiányzó királis konformerek hiányának okára ez az elemzés nem keres választ, ehelyett a meglévő enantiomerek átalakulásait szimulálja [58].

Mivel az észter csoport önmagában történő elfordulása nem idézi elő mindkét sztereogén centrum inverzióját a teljes folyamatra nézve egy feltételezett mechanizmust mutatok be az egyes részfolyamatok szimulációjára alapozva. E mechanizmus pedig, az egyes királis konformációk inverziós átalakulási útvonalát mutatja be.

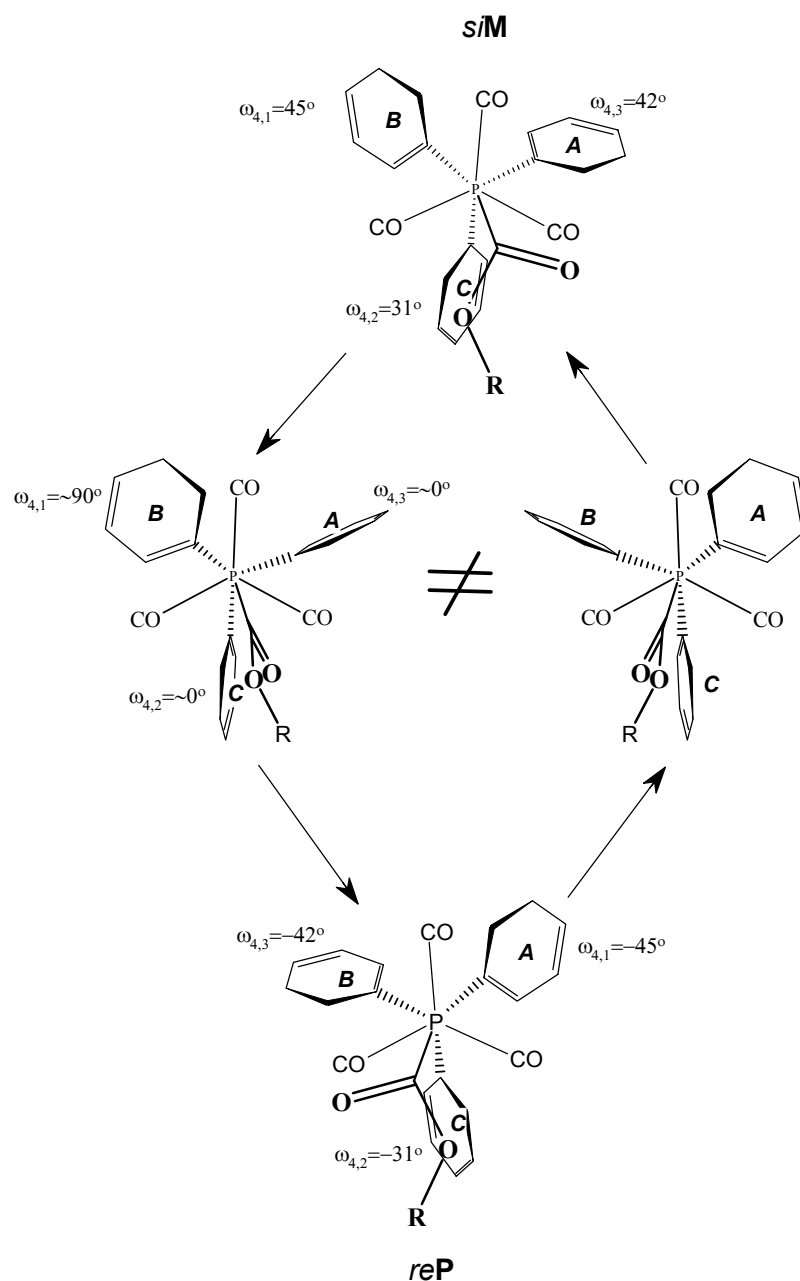
Az egyszeres kötések parciális rotációja által generált geometriai változások a szomszédos pozícióban lévő csoportok összekapcsolt elfordulásával (fogaskerek hatás) járnak együtt. A szomszédos csoportok pedig úgy viselkednek mint összekacsolódó szinkron rotációban résztvevő forgórendszerek [83].



42. ábra: A csoportok mozgási iránya az interkonverzió kezdetén

Kövessük végig most a molekuláris inverzió mechanizmusát az intermolekuláris mozgások és interakciók szemszögéből, az etil származék (9) *siM* izomeréből kiindulva (42. ábra). A észtercsoport félkörívű elfordulása a csoport C_{sp^2} szénatomjának (amely pseudo szimmetria centrum) invertálásával (*si*→*re*) jár együtt. Az új elfoglalt egyensúlyi pozíció szintén lapjával történő elhelyezkedést eredményez az ekvatoriális síkhoz képest. Eközben az észter csoport óramutató járásával ellentétes, az energiaminimumból kiinduló rotációjakor az észter karbonil csoportjának oxigén atomja és a legközebbi karbonil csoport ütközik. Annak ellenére, hogy az észter csoport oxigén atomja, csak egyetlen karbonillal ütközik, a 3 terminális karbonil csoport teljesen egységes szerkezeti elem módjára együtt fordul el (40. ábra). A taszító erőkkel összhangban kezdetben mindkét rotor az óramutató járásával ellentétes irányba fordul, ami éppen az ellentéte a normál fogaskerék kapcsolatnak. Ezután azonban a terminális karbonil sík mozgása az észteréhez képest lelassul, majd megáll ($\omega_1 > +50^\circ$), a szerves karbonil csoport oxigén atomját pedig két terminális csoport fogja közre. Az észter csoport mozgását folytatva a *re* állapot felé továbbforgatja (óramutató járásával egyező irányban) a terminális CO tárcsát $+50^\circ > \omega_1 > -50^\circ$, azonban a síktól távolodva a terminális karbonilokra gyakorolt hatása egyre csökken, majd megszűnik. Eközben a terminális $Co(CO)_3$ sík forgása ismét lassulni kezd, majd irányt vált ($\omega_1 = -50^\circ$) és újra az óramutató járásával ellentétes irányban mozog ($\omega_1 < -50^\circ$), majd visszarendeződik, gyakorlatilag a kezdeti állapotába.

Az észter csoport által indukált korrelált mozgás kétségtelenül továbbterjed a CO tárcsa közvetítésével, mivel nemcsak az észter de a foszfin ligandummal is erősen csatolt állapotban van. A relaxált rotor elemzések szerint a trifenilfoszfin három fenilgyűrűjének együttes egy irányban való elmozdulásával végbemenő inverziója kedvezőtlenebb mint a 2:1 arányban történő átfordulás. Ennek oka az, hogy a 3 fenilgyűrű orto-hidrogénjének együttes kölcsönhatása a terminális karbonilokkal nagyobb feszültséggel jár, mintha azok 2:1 arányú elfordulással mozognának. A relaxált rotor analízis szerint tehát két fenilgyűrű ($\omega_{4,3}; \omega_{4,2}$) 0° irányába, míg a harmadik 90° -on keresztül fordulva éri el az **M** királis konformációnak megfelelő pozíciót. A *siM* illetve a *reP* királis konformációkból kiinduló inverziók különböző úton haladnak tükörképi párjuk felé. Mivel az észter csoport átfordulása a fenilgyűrűk 2:1 arányú rotációját eredményezi, az átmeneti régiók is tulajdonképpen tükörképi viszonyba kerülnek (43. ábra).



43. ábra: Az inverzió mechanizmusában szereplő csoportok kezdeti és átmeneti állapotbeli helyzete

Az észter csoport alatt lévő fenilgyűrű (**C**), 0° -on keresztül a molekula tengelyével párhuzamos átmeneti helyzeten ($\omega_{4,3} = -9^\circ$) keresztül fordul át. Ugyancsak ezen pozíción keresztül fordul át az észter csoporttal átellenes oldalon lévő, (az eredetileg) a karbonil csoporthoz közelebb eső (**A**) fenilgyűrű ($\omega_{4,3} = 10^\circ$). Az észter csoporttal transz helyzetben lévő másik fenilgyűrű, amelyik tulajdonképpen az észter csoport éteres oxigénjéhez van közelebb (**B**), a molekula tengelyére merőleges átmeneten keresztül fordul át ($\omega_{4,1} = 75^\circ$). Észrevehető, hogy a két észter csoporttal átellenes térharmadban lévő fenilgyűrűk szerepe, az átfordulás átmeneti helyzetét tekintve felcserélődik. Attól függően, hogy a *siM* vagy *reP*

állapotból indulunk ki, a molekula fő tengelyére nézve merőleges vagy párhuzamos átmeneten keresztül fordulnak át.

Az egyes fenilcsoportok nem egyszerre érik tehát el az átmeneti 0 ill. 90° -os szélsőséges geometriai értéket, hanem egymás után ezáltal csökkentve a sztérikus feszültséget. Az átmeneti állapot elérése irányában a sztérikus feszültség egyre inkább növekedik, majd a szerkezet a nyeregpontra maximum után hirtelen relaxál.

Feltételezett folyamatos $re\mathbf{P} \rightarrow si\mathbf{M}$ majd azt követően $si\mathbf{M} \rightarrow re\mathbf{P}$ inverzió többszöri lejátszódásakor az észter csoport alatti fenilgyűrű gyakorlatilag oszcilláló - ellentétes irányú - periódikus mozgást végez, amelynek amplitúdója fokban kifejezve ($+45^\circ < \omega_{4,2} < -45^\circ$) valamivel kevesebb mint 90°. Az észter csoporttal átellenes helyzetben lévő fenilgyűrűk pedig egyenként egyirányú — azonban egymáshoz képest ellentétes irányú — forgó mozgást végeznek [58].

A királis információ molekulán belüli átvitele mechanizmusának pontosabb megismerése révén az aszimmetrikus katalízisben alkalmazott fémkomplex katalizátorok tervezésének hatékonyabb lehetősége várható.

4. Összefoglalás

Doktori munkám során az egymagvú alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-trifenilfoszfin-kobalt komplexek szerkezeti jellegzetességeinek vizsgálatával foglalkoztam. Az általam elvégzett vizsgálatokhoz kizárólag a kémiai informatika eszköztárát használtam fel azzal a céllal, hogy független kísérleti eszközként járuljak hozzá a már korábban ismert preparatív és spektroszkópiai információkhoz, és az eddig tapasztalt jelenségek értelmezéséhez.

Kezdetben 15 röntgenszerkezetre alapozva részletes molekulagrafikai vizsgálatokat végeztünk, melynek során a molekulaszervezetek belső koordinátáit, intra és intermolekuláris atomkapcsolatait vizsgáltam meg. Az ötszörösen koordinált kobalt komplexek geometriájának általános geometriai elemzésen túl a molekulák királis konformációra vonatkozó kvalitatív megállapításokat kvantitatív szemlélettel egészítettem ki. Ennek egyik legfontosabb eredménye, hogy a molekulák királis konformációinak beazonosítása egyszerű diéderes szögméréssel is végezhető.

A diéderes szögek statisztikai elemzéséből további következtetések vonhatók le a molekula transz axiális pozíciójában elhelyezkedő ligandumok sztereogén centrumaira vonatkozóan. Az alkoxikarbonil csoport *re*, *si* királis konformációi igen kis szórás értékkel $-90^\circ/+90^\circ$ körüli értékek körül mozognak. Az észter csoport síkja ennek értelmében a kobalt atom felé irányul, így az észter csoport központi kobalt atomhoz történő koordinációjának lehetőségét alakítja ki. A korábbiakban "auto-szolvatációként" említett jelenség részletes vizsgálatát végeztem el. A röntgenszerkezetek elemzése, spektroszkópiai eredmények, és az általam végzett sűrűségfüggvény számítások egybehangzóan azt bizonyítják, hogy az α -észter csoport és a kobalt atom között egy η^3 -típusú parciális koordinatív kötés alakul ki, mely felelős a vegyületekben létrejövő sztereoselektív önszerveződés és királis konformációk kialakulásáért.

A szilárd fázisú szerkezetek elemzésével a kristályokban jelenlévő rendezési elveket tanulmányoztam. Az intermolekuláris atomtávolságokat szemlélve megállapítottam, hogy a szilárd fázisban a $C-H\cdots O$ és $C-H\cdots \pi$ hidrogénkötések a meghatározó csomagolási motívumok. Ezek hangsúlyozott és együttes jelenléte számos esetben jelentékeny hatással van a királis konformációk kialakulására, sőt egyes esetekben azok megszűnését is eredményezheti.

A torziós szögek elemzése során bizonyítékokat találtam arra vonatkozóan, hogy a vegyületekben megfigyelt nagyfokú enantio- és diasztereoselekcióért a molekulákban lévő

két sztereogén centrum (észter és foszfin) közötti kapcsolat felelős. A királis információ a molekula tengelye mentén lévő kötésekben keresztül terjed az ekvatoriális helyzetben lévő $\text{Co}(\text{CO})_3$ rész közvetítésével, lényegében információs csatornát alakítva ki az axiális ligandumok között. E meglepő jelenség tanulmányozása céljából konformációs elemzéseket végeztem félempirikus módszerek segítségével. Ebből kiderült, hogy az egyszeres kötések részleges elforgatása által okozott geometriai változások a szomszédos ligandumok és csoportok összekapcsolt elmozdulásával járnak együtt. A csoportok úgy viselkednek mint összekapcsolódó szinkron rotációban részt vevő forgórendszerek. Az általam javasolt mechanizmus szerint a szilárd fázisban megfigyelt királis konformációk inverzióval képesek átalakulni egymásba, melynek során a sztereogén centrumok az ellentettjére változnak.

A királis konformációk és azok átalakulásainak vizsgálatában kutatásaim szorosan kapcsolódnak a sztereoszelektív szintézisek és ezek katalizátorainak tanulmányozásához, tervezéséhez. A királis konformációk — mint molekuláris szintű szerkezetek — egymásba történő átalakulásának ismertetése a nanotechnológia felé teremt figyelemreméltó kapcsolatot. A kiralitás és sztereoszelekció kialakulásának vizsgálata számos ponton szintén kapcsolódik a biológiai kiralitás eredetének és az élet keletkezésének kutatásához.

Új tudományos eredmények összefoglalása

1. A szakirodalomban fellelhető alkoxikarbonil-metilén-trikarbonil-tercierfoszfin-kobalt vegyületek kristályszerkezeti adatbázisára alapozva geometriai elemzést készítettem, ahol minden olyan molekulaszerkezetet figyelembe vettem, amelyek belső koordinátái különbözőek. A kristályokban ily módon fellelhető 27 molekulaszerkezet belső koordinátáinak — kötéstávolságok, kötésszögek, torziós szögek — és intermolekuláris távolságainak molekulagrafikai eszközökkel történő vizsgálatát végeztem el.
- 1.1 A flexibilis $\text{ROC(O)CH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PPh}_3$ komplexekre, a molekulagrafika alapelveinek megfelelően olyan koordinátákat (torziós szögeket) választottam ki, melyek segítségével a királis konformációkra korábban megállapított kvalitatív megfigyeléseket kvantitatív szemlélettel bővítettem ki. Ennek eredményeképpen az axiális pozícióban elhelyezkedő alkil és foszfin ligandumok királis konformációinak azonosítása egyszerű torziós szögmérésre visszavezetve is elvégezhető.
- 1.2 Az alkoxikarbonil csoport *re* térállása az -90° , a *si* térállása pedig $+90^\circ$ -os ideális $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ diéderes szög értékkel definíciószerűen párosul. Az észter csoport ettől jelentősen eltérő ($\pm 10^\circ$) elhelyezkedése szilárd fázisban nem figyelhető meg.
- 1.3 A trifenilfoszfin fenilgyűrűinek szabályos spirális elrendeződését az óramutató járásának irányával rokoníthatóan **P** (plusz) és **M** (mínusz) irányok jelölik. Ezeket a konformációkat a Co-P-Car-Car diéderes szögek értékeinek segítségével határozom meg. A -45° és $+135^\circ$ körüli értékekkel a **P**, a $+45^\circ$ és -135° körüli értékekkel pedig az **M** elnevezés párosul.
- 1.4 A torziós szögek elemzése során bizonyítom, hogy a kristályszerkezetekben megfigyelt nagyfokú enantio- és diasztereo-szelekcióért a molekulákban lévő két sztereogén centrum (észter és foszfin) közötti kapcsolat felelős. A királis információ a molekula tengelye mentén $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Co-P-Car}$ szigma kötéseken keresztül terjed az axiális ligandumok között, az ekvatoriális helyzetben lévő Co(CO)_3 rész közvetítésével.
- 1.5 A kristályokban uralkodó rendezési elvek feltárásához a kristályokon belüli intermolekuláris kölcsönhatások részletes vizsgálatát, csoportosítását és végzetem el. A $3\text{\AA}$ -nál rövidebb közeli atomkapcsolatok elemzése jól demonstrálja, hogy a szilárd fázisban jelenlévő $\text{C-H}\cdots\text{O}$ és $\text{C-H}\cdots\pi$ kölcsönhatások a fő csomagolási motívumok.
- 1.6 A hidrogénkötések a csomagolási motívumok kialakításán túl esetenként jelentékeny hatással vannak a molekulaszerkezetekben létrejövő (királis) konformációk kialakulására,

mivel a sztereogén ligandumok közül az észtercsoport — jobbra karbonilos — oxigénatomja hidrogénkötés akseptorként, a trifenilfoszfin ligandum hidrogénatomjai pedig donoratomként szerepelhetnek. A benzil-, n-propil- és glükofuranóz- származékok szilárd fázisú szerkezeteiben kialakuló konformációs anomáliákat C-H $\cdots$ O és C-H $\cdots\pi$ hidrogénkötések együttesen jelentkező hatása okozza.

2. A röntgenszerkezetek elemzése (molekulagrafikai mérések), spektroszkópiai vizsgálatok (irodalomkutatás) és elméleti kémiai számítások egybehangzóan azt bizonyítják, hogy az α -észter csoport és a kobalt atom között η^3 -típusú parciális koordinatív kötés felelős a vegyületekben létrejövő sztereoszelektív önszerveződés és királis konformációk kialakulásáért.
- 2.1 Az α -észter csoport ekvatoriális síkkal párhuzamos helyzetéből adódóan (amely a Co-Csp³-Csp²-Osp² diéderes szög 90° körüli értékeiből is kitűnik), síkjával a kobalt centrum felé fordul, amely egy η^3 típusú koordináció lehetőségét eredményezi. A kísérleti szerkezetekben az α -észter csoport C-O kötéstávolságai hosszabbak (0.02-0.05Å), ezzel összefüggésben az O-C-O szögei pedig (4.3; 5.2°) zártabbak mint a β - (1.175Å; 123.4°) és δ -helyzetben (1.200Å; 125.4°) lévő vagy szabad észter csoportok (1.210Å, 123-125°) megfelelő geometriai paraméterei.
- 2.2 Az α -észter csoport infravörös ν_{CO} rezgési frekvenciái minden esetben kisebb energiájú rezgések, mint a β -helyzettől távolabb pozícióban lévő észter rezgések, melyek a kobalthoz közelebbi. észter csoport aktiváltságát jelzik.
- 2.3 Sűrűségfukcionál (BP86/TZ) számítások (geometriai optimalizáció és frekvenciaszámítás) eredményei a kísérleti megfigyelésekkel összhangban vannak (az eltérés átlagosan: a kötéstávolságokban 0.02Å, a kötésszögekben 1.55°, a rezgési hullámszámokban pedig 64cm⁻¹) és további értékes információkkal szolgálnak.
- 2.4 A javarészt észter bázisú pályáknak 2-8% fém karakterük, míg a fém d pályáknak 7-13% észter C,O 2py és 2pz összetevője van. A LUMO pályának összesen 7% észter O és C 2pz összetevője van, amely tisztán jelzi az axiális irányú kölcsönhatást a fém és az észter csoport síkjára merőlegesen kilépő π orbitál között.
- 2.5 Energia dekompozíciós számítások szintén jelzik az észter csoport hatását amelynek eredményeképpen az alkilészter komplexek 7 kcalmol⁻¹-os stabilitás csökkenést tapasztaltam az alkil komplexhez képest. Az axiális alkilcsoport alkilészterre történő cseréje során az axiális alkil ligandum kötődése 6 kcalmol⁻¹-al, a terminális karbonilok

kötődése átlagosan $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -al, ezzel szemben a foszfin ligandum kötődése 2 kcal mol^{-1} -al erősödik.

3. A potenciális energiafelület leírása céljából "merev" (rigid) és "laza" (relaxált) egydimenziós konformációanalízist végeztem, amelyhez energiaszámító algoritmusként félempirikus PM3 módszer átmeneti fémekkel kibővített változatát használtam fel.
- 3.1 Az egyszeres kötések részleges elforgatása által okozott geometriai változások a szomszédos helyzetben lévő csoportok (alkil, $\text{Co}(\text{CO})_3$, PPh_3) összekapcsolt elfordulásával (fogaskerek hatás) járnak együtt. Ezen csoportok pedig úgy viselkednek mint összekacsolódó szinkron rotációban résztvevő forgórendszerek.
- 3.2 A konformációs elemzések eredményeként javaslatot tettem a diasztereo-szelekciót előidéző inverzió mechanizmusára. E szerint az egyes kísérletileg megfigyelt királis konformációk szinkron korrelált rotációval egymásba átalakulnak (invertálódnak), melynek során a molekulában lévő sztereogén centrumok királis konformációja az ellentettjére változik.

Major Results

1. Based on the training set of available experimental structures of [(alkoxycarbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes geometrical analyses were carried out where every single molecular structure was examined which have internal coordinates different from each other. Thus analysis of internal coordinates, bond lengths, bond angles, dihedral angles and other intra- and intermolecular distances of 27 molecular structure of crystals were carried out using molecular graphical tools.
 - 1.1 According to the principles of molecular graphics, special internal coordinates were chosen for flexible $\text{RO(O)CCH}_2\text{Co(CO)}_3\text{PPh}_3$ complexes. Earlier qualitative observations with the help of torsional angles were extended with quantitative description. Accordingly identification of chiral conformations of ligands in trans axial positions can be performed with simple dihedral angle measurements as well.
 - 1.2 Orientation *re* and *si* of the alkoxycarbonyl group is accompanied with -90° and $+90^\circ$ $\text{Co-Csp}^3\text{-Csp}^2\text{-Osp}^2$ ideal dihedral angles, respectively. Considerable deviation ($>\pm 10^\circ$) from these ideal positions of the ester group was not observed in the solid state.
 - 1.3 The spiral arrangement of phenyl groups of triphenylphosphine correspond with clockwise **P** (plus) or counter-clockwise **M** (minus) direction. **P** and **M** conformations were accompanied with $+45^\circ$; -135° and -45° ; $+135^\circ$ Co-P-Car-Car dihedral angles, respectively.
 - 1.4 The connection between two (ester and phosphine) stereogenic centres responsible for intense enantio- and diastereoselection observed in the crystalline phase was proved during the analysis of torsional angles. The chiral information goes along the axial axis via $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Csp}^2\text{-Co-P-Car}$ bond-chain between axial ligands with the transmission of the equatorial Co(CO)_3 fragment.
 - 1.5 To explore the roles of crystal packing detailed analysis of intermolecular interactions were analysed and grouped. Analysing the close contacts (shorter than $3\text{\AA}$) hydrogen bonds were found and seemed to be the most frequent and important features in crystal packing. These interactions are non-classical $\text{C-H}\cdots\text{O}$ and aromatic $\text{C-H}\cdots\pi$ bonds.
 - 1.6 Hydrogen bonds are very important in crystal packing and occasionally also play an important role in the formation of chiral conformations of molecules. The atoms of stereogenic ligands can be bridge atoms of hydrogen bonds. The oxygen atoms (mainly carbonyl) of ester groups can be at the acceptor side and hydrogen atoms of the

triphenylphosphines can be at the donor side of interactions. Conformational distortions of benzyl, n-propyl, and glucofuranose derivatives are caused by synergistic effects of C-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$ π hydrogen bonds.

2. Analysis of Xray structures (molecular graphical measurements), spectroscopic data and quantum chemical calculations all proved that a η^3 -type partial coordinative bond of the α -ester group is responsible for stereoselective self-assembly and formation of chiral conformation.
 - 2.1 The α -ester group is quasi-parallel with the equatorial plane (which can be seen via Co-Csp³-Csp²-Osp² dihedral angles are around + or -90°); its plane is turned to the cobalt centre which results in a possibility of η^3 type co-ordination. The C-O distances of the proximal α -ester groups are systematically longer by 0.02-0.05 Å in accordance with the O-C-O angles that are smaller by 4.3°; 5.2° than those of the distal groups in positions β (1.175 Å; 123.4°) and δ (1.200 Å and 125.4°) or geometrical parameters of free ester groups (1.210 Å, 123-125°).
 - 2.2 In all cases IR ν_{CO} frequencies of α -ester groups have weaker vibrations than esters in β or more distal positions, which yield activated proximal ester groups.
 - 2.3 Density functional (BP86/TZ) calculations (geometry optimisation, frequency calculations) agree with experimental observations (average difference in bond lengths 0.02 Å, in bond angles 1.55°, in frequencies 64 cm⁻¹) and give further substantial information.
 - 2.4 The mainly ester based orbitals contain approximately 2-8% metal character, while metal d orbitals have 7-13% ester C,O 2py and 2pz contributions, respectively. The LUMO has a total of 7% ester O and C 2pz contributions clearly indicating an axial interaction between the metal and the out-of-plane π orbital of the ester group.
 - 2.5 According to energy decomposition analysis ligand binding energies also indicate the effect of the ester group by the complex stability weakening by approx. 7 kcalmol⁻¹. By changing the axial alkyl group to alkylester there is weakening of the axial alkyl interaction by approx. 6 kcalmol⁻¹, the three Co-CO interactions weaken by average 1.5 kcalmol⁻¹ and these two destabilising factors are slightly compensated by the strengthening of the Co-P interaction by 2 kcalmol⁻¹.

3. Rigid and relaxed conformational analysis was carried out to scan the potential energy surface by the semi-empirical PM3 method extended to transition metals.
- 3.1 Geometrical changes caused by partial rotation of single bonds are accompanied with correlated motion (gear effect) of neighbouring (alkyl, $\text{Co}(\text{CO})_3$, PPh_3) groups. These groups act as correlated synchronised rotating systems.
- 3.2 As a result of conformational analysis using relaxed approach, a mechanism was suggested to describe inversion which possibly causes diastereoselection. According to this mechanism the observed chiral conformers can transmit (invert) into each other, while the chirality of two stereogenic centres change to the opposite conformer.

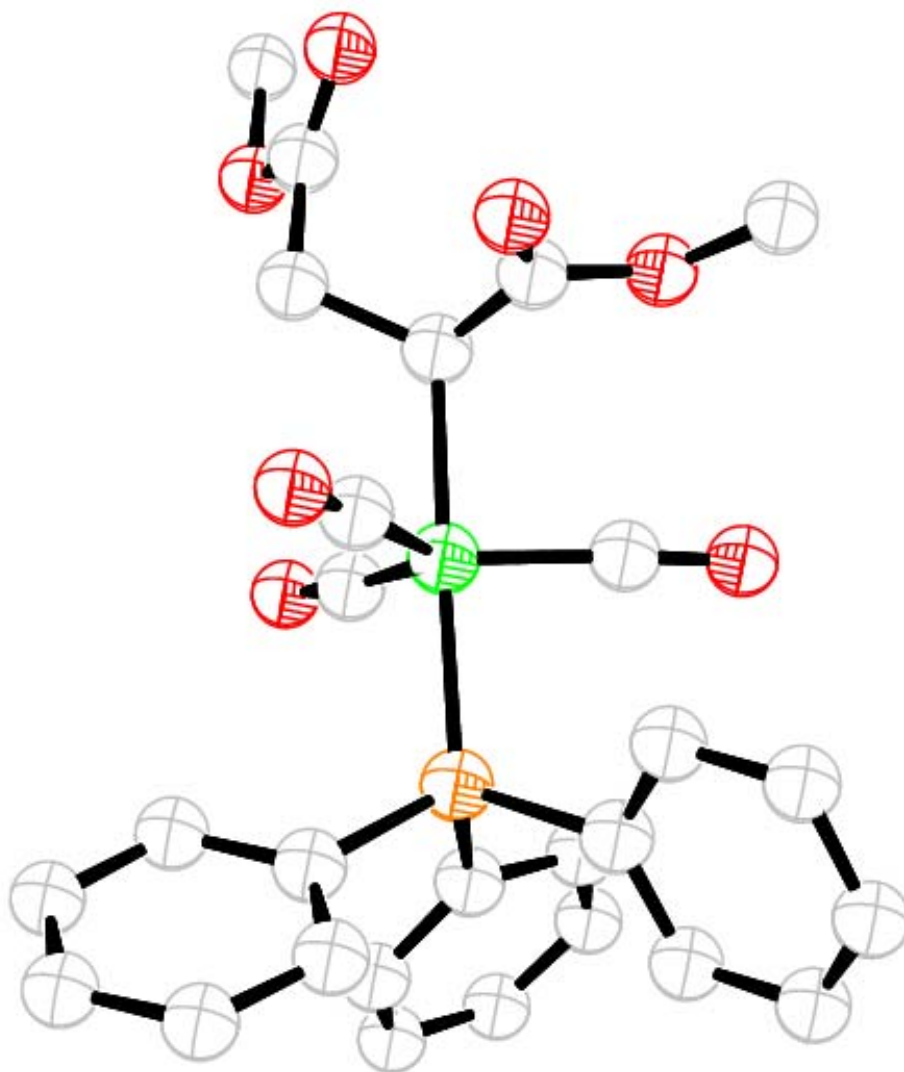
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

*Megköszönöm mestereinek Dr. Bence Lajosnak és Dr. Szilágyi Róbert Károlynak,
hogy odaadó tanításukkal, segítségükkel tanulmányaim során végigkísértek
és pártfogoltak.*

FÜGGELÉK

1. függelék

A $[\text{MeO}(\text{CO})\text{CH}_2]_2\text{CH}$ - származék (**XV**) szilárd fázisú *reM* királis konformációja (**28**)



2. függelék

Szabad észterek számított geometriai adatai B3LYP/6-31G(d) módszerrel

	B3LYP/6-31G(d)		
	30	31	32
<i>Kötéstávolságok(Å)</i>			
Csp ² -Osp (köz.)	1.211	1.213	1.210
Csp-Osp (táv.)	-	1.213	1.209
Csp-Osp (köz.)	1.354	1.349	1.360
Csp-Osp (táv.)	-	1.349	1.346
Csp-Csp (köz.)	1.508	1.518	1.508
Csp-Csp (táv.)	-	1.518	1.532
Csp-Osp (köz.)	1.436	1.437	1.432
Csp-Osp (táv.)	-	1.437	1.449
<i>Kötésszögek(°)</i>			
Osp-Csp-Osp (köz.)	123.5	123.7	123.3
Osp-Csp-Osp (táv.)	-	123.7	124.9
<i>Diéderes szögek(°)</i>			
Csp-Csp-Osp-Csp	180	180	175

3. függelék

PH₃ komplexek egyensúlyi geometriai adatai B3LYP/6-31G(d) módszerrel számítva

	B3LYP/6-31G(d)			
	30e	8e	26e	7e
Kötéstávolságok (Å)				
Csp-Osp ()	-	1.216	1.217	1.216
Csp-Osp ()	-	-	1.212	1.211
Csp-Osp ()	-	1.360	1.354	1.368
Csp-Osp ()	-	-	1.352	1.345
Co-Csp	2.052	2.057	2.073	2.059
Co-Csp_co	1.781	1.802	1.795	1.800
Co-Csp_o	1.781	1.793	1.800	1.799
Co-Csp_t	1.781	1.783	1.781	1.783
Co-P	2.229	2.229	2.236	2.225
Csp_co-O	1.154	1.150	1.152	1.150
Csp_o-O	1.154	1.152	1.151	1.151
Csp_t-O	1.154	1.153	1.154	1.154
Intramolekuláris táv.(Å)				
Co-Csp ()	-	2.936	2.915	2.926
Co-Osp ()	-	3.578	3.622	3.637
Co-Osp ()	-	3.632	3.503	3.541
Co-Csp ()	-	-	4.413	4.652
Co-Osp ()	-	-	4.893	3.971
Co-Osp ()	-	-	5.385	5.904
Kötésszögek (°)				
Osp-Csp-Osp ()	-	122.5	122.8	121.9
Osp-Csp-Osp ()	-	-	123.5	124.5
Csp_co-Co-Co	119.2	124.0	122.4	123.8
Csp_co-Co-Csp_t	119.2	117.8	122.8	118.0
Csp_o-Co-Csp_t	119.2	117.6	114.6	117.7
P-Co-Csp	180.0	178.8	178.1	179.8
P-Co-Csp_co	95.3	91.8	90.9	91.3
P-Co-Csp_o	95.3	92.2	91.3	91.2
P-Co-Csp_t	95.3	93.9	92.9	94.6
Csp-Co-Csp_co	84.7	88.0	88.3	88.6
Csp-Co-Csp_o	84.7	88.9	90.6	88.6
Csp-Co-Csp_t	84.7	85.1	86.1	85.7
Co-Csp-Csp	-	110.7	108.3	110.2
Co-Csp-Csp	-	-	113.5	-
Co-Csp_-Osp	174.7	176.4	177.5	177.0
Co-Csp_-Osp	174.7	177.3	174.9	175.6
Co-Csp_-Osp	174.7	175.8	176.7	175.7
Diéderes szögek (°)				
Co-Csp-Csp-Osp	-	83.0	-91.8	90.4
Csp-Csp-Osp - Csp	-	177.8	-179.6	174.2
Észter ν_{CO} rezgések(cm^{-1})				
Csp-Osp ()	-	1798	1790	1794
Csp-Osp ()	-	-	1821	1827

4. függelék

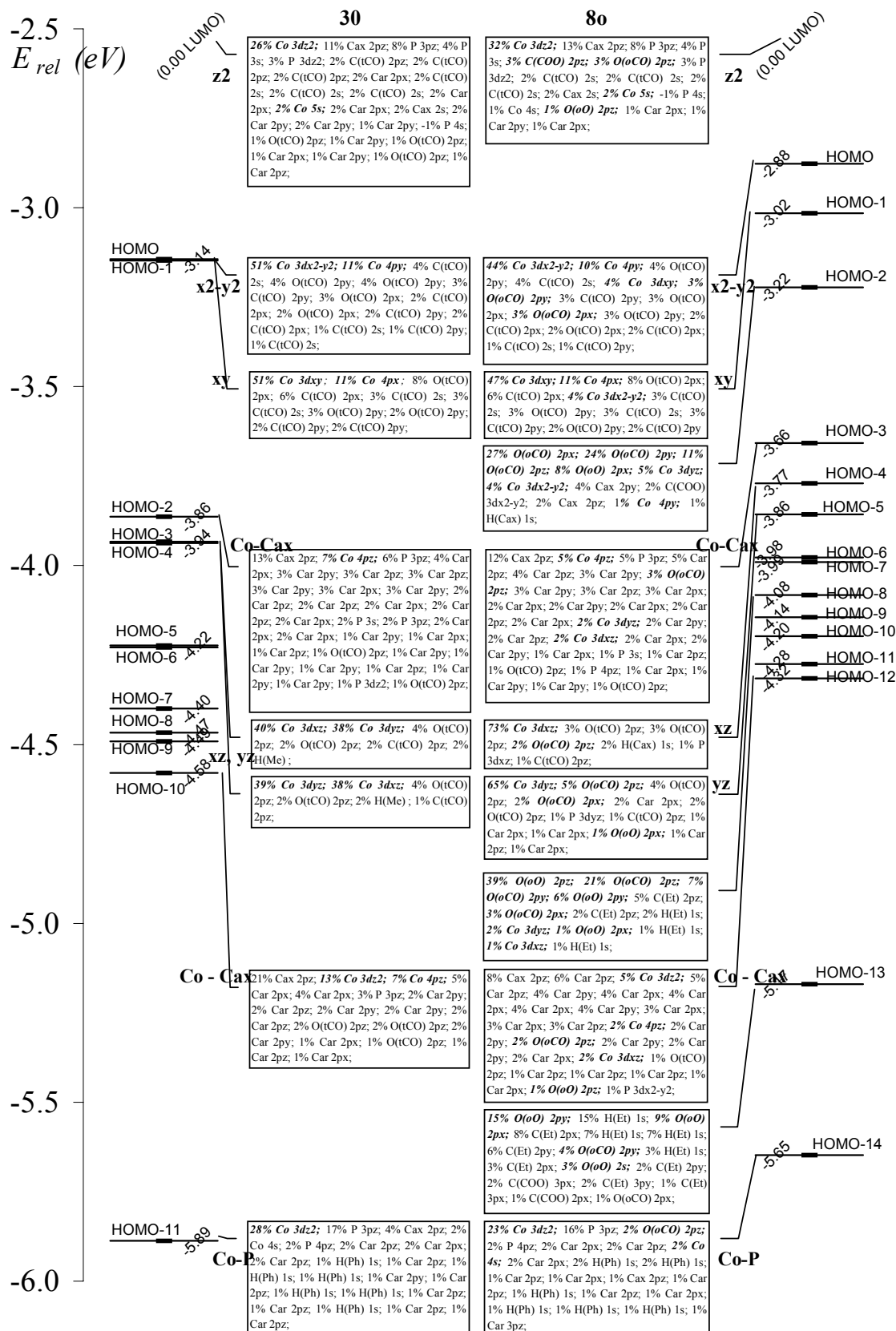
Számítások effektív magpotenciál báziskészletekkel. B3LYP szinten

	B3LYP/StSC ^a	B3LYP/StSC ^a	B3LYP/SDD	B3LYP/SDD
	30	8	30	8
<i>Kötéstávolságok (Å)</i>				
Csp-Osp ()	-	1.217	-	1.247
Csp-Osp ()	-	1.361	-	1.392
Co-Csp	2.060	2.072	2.059	2.066
Co-Csp_	1.797	1.818	1.784	1.805
Co-Csp_	1.797	1.808	1.784	1.799
Co-Csp_	1.797	1.800	1.784	1.788
Co-P	2.243	2.247	2.314	2.326
Csp_-O	1.154	1.150	1.181	1.176
Csp_-	1.154	1.152	1.181	1.178
Csp_-	1.154	1.153	1.181	1.180
<i>Intramolekuláris táv.(Å)</i>				
Co-Csp ()	-	2.950	-	2.953
Co-Osp ()	-	3.573	-	3.626
Co-Osp ()	-	3.672	-	3.674
<i>Kötésszögek (°)</i>				
Osp-Csp-Osp ()	-	122.4	-	121.7
Csp_-Co-Csp_	85.0	122.9	119.3	122.6
Csp_-Co-Csp_	85.0	118.0	119.3	118.4
Csp_-Co-Csp_	85.0	118.6	119.3	118.7
P-Co-Csp	180.0	178.7	180.0	178.4
P-Co-Csp_	94.994	91.8	94.8	91.5
P-Co-Csp_	94.994	92.2	94.8	91.7
P-Co-Csp_	94.994	93.6	94.8	93.0
Csp-Co-Csp_	119.3	88.2	85.2	88.8
Csp-Co-Csp_	119.3	88.8	85.2	89.5
Csp-Co-Csp_	119.3	85.3	85.2	85.5
Co-Csp-Csp	109.5	110.8	(109.0)	111.2
Co-Csp_-Osp	176.0	176.7	175.7	176.9
Co-Csp_-Osp	176.0	178.0	175.7	177.5
Co-Csp_-Osp	176.0	176.8	175.7	177.0
<i>Diéderes szögek (°)</i>				
Co-Csp-Csp-Osp	-	80.9	-	83.2
Csp-Csp-Osp-H (Csp)	-	177.7	-	178.3

^a Stuttgart "small core ECP", [Ne] Vegyérték készlet: [311111/4111/411]

5. függelék

A teljes méretű PPh₃ komplexek molekulapályáinak atomi járuléklai



Irodalomjegyzék

- [1] Frank Jensen *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1999
- [2] (a) MOLEKEL 4.1, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000-2001.; (b) Stefan Portmann & Hans Peter Lüthi. MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **54** 766 (2000).
- [3] G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **14** 123-134 (2000)
- 4 (a) U. Burkert, N.L. Allinger *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, ACS: Washington DC, 1982; Náray-Szabó G. *Molekulamchanika, A kémia legújabb eredményei* 80. kötet, Akadémiai Kiadó: Budapest, 1995
- [5] G. R. Brubaker, D.W. Johnson *Coord. Chem. Rev.* **53** 1 (1984); (b) R.D. Hancock *Coord. Chem. Rev.* **37** 187 (1989); (c) B.P. Hay *Coord. Chem. Rev.* **126** 177 (1993)
- [6] (a) C.R. Landis, D.M. Root, T. Cleveland *Rev. Comput. Chem.* **6** 73 (1995); (b) A. Sironi *Inorg. Chem.* **31** 2467 (1992)
- 7 (a) I. Bertini, S.R. Drago, C. Lucchinat (Eds.) *The Coordination Chemistry of Metalloenzymes*, NATO ASI Ser., Reidel: Dordrecht, 1982; (b) A. Vedani, D.W. Huhta *J. Am. Chem. Soc.* **112** 4759 (1990); D.E. Clark, C.W. Murray., J. Li *Reviews in Comput. Chem.* **11** 67 (1997)
- [8] M.J. Szabó, R.K. Szilágyi and L. Bencze *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **427** 55 (1998)
- [9] M.J. Szabó, R.K. Szilágyi, C. Unaleroglu and L. Bencze *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **490** 219 (1999)
- [10] Szilágyi Róbert K. Doktori PhD értekezés, Wolfrám-karbén komplexek szerkezetének molekulamechanikai szimulációja, Veszprémi Egyetem, 1998
- [11] (a) J.P. Bowen, N.L. Allinger *Rev. Comput. Chem.* **2** 81 (1991); (b) S. Lifson, A. Warshel *J. Chem. Phys.* **49** 5116 (1968); (c) S. Lifson *Supramolecular Structure and Function* G. Pifat, J.N. Herak (Eds.), Plenum Press: New York, 1983; (d) S.R. Niketic, K. Rasmussen *The Consistent Force Field: A Documentation, Lecture Notes in Chemistry*, Springer-Verlang: Berlin, 1977; (e) S. Lifson, A.T. Hagler, P. Dauber *J. Am. Chem. Soc.* **101** 5111 (1979); (f) S.B. Engelsen, J. Fabricius, K. Rasmussen *Computer Chem.* **18** 397 (1994); (g) S.B. Engelsen, J. Fabricius, K. Rasmussen *Acta Chem. Scan.* **48** 548 (1994)

-
- [12] (a) A. Szabo and N.S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 1982; (b) R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, 1992; (c) W. J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople and P.v.R. Schleyer *Ab Initio Molecular orbital Theory*, Wiley, 1986; (d) J. Simons and J. Nichols *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, 1997
- [13] (a) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc.* **24** 328 (1928); (b) V.A. Fock, *Z. Phys.* **15** 126 (1930); (c) J.Kobus, *Adv. Quantum. Chem.* **28** 1 (1997)
- [14] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **86** 681 (1986)
- [15] Csonka G.I. *MTA Doktori Értekezés*, Budapest, 1997. ; Csonka G.I., Keserű Gy.M. *Molekulamodellzés*, Shell Chemicals: Budapest, 1993
- [16] C. Möller, M.S. Plesset, *Phys Rev.* **46** 618 (1934)
- [17] (a) R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93** 1697 (1989); (b) G.E. Scuseria and T.J. Lee, *J. Chem. Phys.* **93** 5851 (1990); (c) J. Noga, R.J. Bartlett, *J. Chem Phys.* **86** 7041 (1987); (d) J. Noga, R.J. Bartlett, *J. Chem Phys.* **89** 3401 (1988); (e) J.D. Watts, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **93** 6104 (1990)
- [18] G. Frenking, N. Fröhlich *Chem Rev.* **100** 717 (2000)
- [19] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt and G. Frenking, *J.Am. Chem. Soc.*; **122** 6449 (2000)
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** B864 (1964)
- [21] (a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** 3098 (1988); (b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** 1372 (1993); (c) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** 5648 (1993)
- [22] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37** 785 (1988)
- [23] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, **33** 8822 (1986); (b) **34** 7406 (1986)
- [24] (b) J.P. Perdew, Y Wang, *Phys. Rev. B.*, **45** 13244 (1991); (b) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.*, **46** 6671 (1992)
- [25] (a) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **106** 1063 (1997); (b) S.H Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**. 1200 (1980), (c) A. Becke *Phys Rev.*, **B 34** 3098 (1988) (d) J.P. Perdew, *Phys Rev.*, **B 34** 7406 (1986) (e) J.P. Perdew, *Phys Rev.*, **B 34** 8822 (f) P. Margl, T. Ziegler, *Organometallics* **15** 5519 (1996);
- [26] S. Niu and M.B. Hall, *Chem Rev.*, **100** 355 (2000)
- [27] R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39** 1397 (1963)
- [28] S.L. Dixon and P.C. Jurs, *J. Comput. Chem.*, **15** 733 (1994)

-
- [29] (a) A. Rauk., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Wiley, 1994; (b) T. A. Albright, J. K. Burdett and M. J. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley (1985)
- [30] I. Flemming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, 1976
- [31] (a) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* Academic Press, 1970; (b) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8** 781 (1969)
- [32] (a) W. Thiel and A. Voityuk, *Theor Chim Acta*, **81** 391 (1992); (b) W. Thiel and A. Voityuk, *Int. J. Quantum. Chem.*, **44** 807 (1992); (c) W. Thiel and A. Voityuk, *J. Phys. Chem.*, **100** 616 (1996); (d) W. Thiel, *Adv. Chem Phys.*, **93** 703 (1996)
- [33] (a) J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10** 209 (1989) (b) T.R. Cundari, J. Deng, *J. Chem. Info. Comput. Sci.*, **39** 376 - 381 (1999)
- [34] (a) J.J.P. Stewart, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **4** 1 (1990)
- [35] (a) T.K. Woo, P.M. Margl, L. Deng, L. Cavallo, T. Ziegler, *Catalysis Today*, **50** 479 (1999) (b) L. Cavallo, T. K. Woo, T. Ziegler, *Can J. Chem.*, **76** 1457 (1998)
- [36] M. Eckholm, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, **572** 25 (2001)
- [37] M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, **100** 19357 (1996)
- [38] J. B. Foresman, A. E. Fish, *Exploring Chemistry with Electronical Structure Methods*, Gaussian Inc.: The Woodlands, TX, 1993.
- [39] T. K. Dargel, R. H. Hertwig and W. Koch, H. Horn, *J. Chem. Phys.*, **108** 3876 (1998)
- [40] P. Schwerdtfeger, G.A. Bowmaker, *J. Chem. Phys.*, **100** 4487 (1994)
- 41 (a) G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Daphrich, A.W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegman, A. Veldkamp and S. F. Vyboishchikov, *Rev. Comput. Chem.*, **8** 63 (1963); (b) T.R. Cundari, M.T. Benson, M.L. Lutz and S. O. Sommerer, *Rev. Comput. Chem.*, **8** 145 (1996)
- [42] M Torrent, M Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.*, **100** 439-493 (2000)
- [43] (a) R. D. Kemmitt and D. R. Russel, In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Eds.; Pergamon Press: Oxford, England, 1982; Vol. 5, pp 47-67. (b) V. Galamb and G. Palyi, *Coord. Chem. Rev.*, 1984, **59**, 203-238. (c) V. Galamb, Gy. Pályi, F. Ungváry, L. Markó, R. Boese and G. Schmidt *J. Am. Chem. Soc.*, **108** 3344 (1986)
- [44] (a) G. Palyi, C. Zucchi, T. Bartik, T. Herbrich, C. Kriebel, R. Boese, A. Sorkau and G. Frater, *Atti Accad. Sci. Bologna, Rend. Cl. Sci. Fis.*, 1992/93, **281**, [14/10] 159-167. (b) V. Galamb, G. Palyi, R. Boese and G. Schmid, *Organometallics*, **6** 861-867 (1987). (c) T. Bartik,

-
- T. Krümming, C. Krüger, L. Markó, R. Boese, G. Schmid, P. Vivarelli and G. Pályi, *J. Organomet. Chem.*, **421** 323- 333 (1991); (d) M. Röper and C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, **339** 159-164 (1988).
- [45] (a) V. Galamb, G. Pályi, F.Cser, M.G. Furmanova, Yu.T. Struchkov *J. Organomet. Chem.*, **209** 183-195 (1981); (b) D. Turrini Dr.-Chem. értekezés, Modenai Egyetem, 1996. (c) S. Tiddia Dr.-Chem. értekezés, Modenai Egyetem, 1997. (d) A. Baldo, Dr.-Chem. értekezés, Modenai Egyetem, 1997.; (e) G. Pályi, K. Alberts, T. Bartik, R. Boese, G. Fráter, T. Herbrich, A. Herfurth, C. Kriebel, A. Sorkau, C.M. Tschoerner, C. Zucchi, *Organometallics*, **15** 3253-3255 (1996); (f) C. Zucchi, A. Conia, R. Boese, E. Kleinpeter, H. Alper, Gy. Pályi *J. Organomet. Chem.*, **586** 61-69 (1999)
- [46] (a) G. Pályi, C. Zucchi, T. Bartik, R. Boese *1st J. Organomet. Chem. Conf. 4-5 November 1993, München (Ger.)*, Abstr. p. 183. (b) G. Pályi, C. Zucchi, T. Bartik, T. Herbrich, C. Kriebel, R. Boese, A. Sorkau, G. Fráter, *Atti Accad. Sci. Bologna, Rend. Cl. Sci. Fis.*, **281** [14/10] 159-167 (1992/93)
- [47] H. Dodziuk *Tetrahedron Asymmetry*, **3** 43-50 (1992)
- [48] (a) G. Pályi *Transition Met. Chem.*, **2** 273-275 (1977); (b) G. Pályi, M. Kovács - Toplak, G. Váradi *Atti Accad. Sci. Bologna, Rend. Cl. Sci. Fis.*, **266** [13/5] 139-146 (1978).
- [49] (a) O. Roelen (Ruhrchemie AG) D.B.P. 849 458, 1938 , *Chem Zentr.*, 927 (1953); (b) Orchin M. *Acc. Chem. Res.* **14** 259 (1981) (c) Orchin M., W. Rupilius, *Catal. Rev.*, **6** 85 (1972) (d) W. Hermann, B. Cornils *Angew. Chem.*, **109** 1074 (1997); *Angew Chem Int. Ed.. Engl.* **36** 1048 (1997)
- [50] F. Ungváry, I. Kovács, B. Hammerschmidt and G. Cordier, *Organometallics*, 1993, **12**, 2849-2852.
- [51] Galamb V., Pályi G., Kajtár M. *Inorg. Chim. Acta*, **53** L113-L114 (1981).
- [52] Somlyai-Haász J., Haász F., Galamb V., Benedetti A., Zucchi C., Pályi Gy., Krümming T., Happ B., Bartik T. *J. Organometal. Chem.*, **419** 205 (1991)
- [53] J.B. Wilford and H.M. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, 2092 (1967)
- [54] (a) J.D. Duncan, J.C. Green, M.L.H. Green and R.A. McLauchlan *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 721 (1968); (b) J.K.P. Ariyaratne, A.M. Bierrum, M.L.H Green, M. Ishaq, C.K. Prout és M.G. Swanwick, *J. Chem.Soc. (A)*, 1309 (1969); (c) A. Cutler, S. Raghu és M. Rosenblum, *J. Organomet Chem.*, **77** 381 (1974)
- [55] (a) Zucchi C., Boese R., Alberts K. Herbrich T., Tóth G., Bencze L., Pályi Gy. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) (b) C, Zucchi, S Tiddia, R. Boese, C.M. Tschoerner, L. Bencze, Gy.

-
- Pályi, *Chirality* **13** 458 (2001), (c) Szabó M.J. TDK dolgozat, Veszprémi Egyetem, 1996. Nov. (d) Szabó M.J. Diploma dolgozat, Veszprémi Egyetem, 1997
- [56] M. J. Szabó, R.K. Szilágyi, L. Bencze, R. Boese, C. Zucchi, Luciano Cagliotti and Gy. Pályi *Enantiomer*, **5** 549 (2000)
- [57] C. Zucchi, S. Tiddia, R. Boese, C.M. Tschoerner, L. Bencze and Gy. Pályi *Chirality*, **13** 458 (2001)
- [58] L. Bencze, R.K.Szilágyi, M.J.Szabó, R. Boese, C. Zucchi, Gy. Pályi, A molecular Clockwork: intramolecular transfer of chiral information in [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes Chapter III.9 Fundamentals of Life - Editions Scientifiques et médicales ELSEVIER SAS (2001)
- [59] (a) T. Steiner *Ang. Chem. Int. Ed.*, **41(1)** 48 (2002) (b) T. Steiner., *Chem. Commun.*, 727 (1997).; (c) T. Steiner., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1315 (1995); (d) T. Steiner., E. B. Starikov, A. M. Amado and J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1321 (1995).; (e) Y. Gu, T. Kar and S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9411 (1999).; (f) T. Steiner, *Chem. Commun.*, 313 (1999).; (g) D. Braga, K. Biradha, F. Grepioni and G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 3156 (1995).; (h) D. Braga, A. L. Costa, F. Grepioni, L. Scaccianoce and E. Tavagliani, *Organometallics*, **16** 2070 (1997). (i) G. R. Desiraju *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **21** 3745 (2000)
- [60] (a) M. J. Calhorda, *Chem. Commun.*, 801 (2000).; (b) M. Mascal, C. E. Marjo and A. J. Blake, *Chem. Comm.*, 1591 (2000).
- [61] (a) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, The CH/ π interaction; Wiley-VCH: New York, 1998.; (b) Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio, N. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2105.; (c) T. Kawamoto and Y. Kushi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 2000, 3022.; (d) D. Braga F. Grepioni and E. Tedesco, *Organometallics* **17** 2669 (1998).; (e) K. Biradha, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 6431 (1998); (f) S. V. Lindeman, D. Kosynkin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 13268 (1998); (g) M. Fan., Z. Lin, J. E. McGrady, and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** 563 (1996)
- [62] (a) L. Brammer, M.C. McCann, R.M. Bullock., R.K. McMullen and P. Sherwood, *Organometallics*, **11** 2339 (1992); (b) J. C. Lee Jr., E. Peris, A. L. Rheingold and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 11145 (1994); (c) R. H. Crabtree, O. Eisenstein, G. Sini and E. Peris, *J. Organomet. Chem.*, **567** 7 (1998); (d) R. H. Crabtree, *J. Organomet Chem.*, **577**, 111 (1998); (e) A.L. Lough, S. Park, R. Ramachandran and R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 8356 (1994); (i) D.H.Lee, B.P.Patel, E.Clout, O. Eiseinstein and R. Crabtree, *Chem.*

-
- Commun.*, 297 (1999); (j) T. R. Richardson, S. Gala, R. H. Crabtree and P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 12875 (1995).
- [63] (a) D. Braga, F. Grepioni, H. Wadepohl, S. Gebert, M.J. Calhorda, L.F.Veiros *Organometallics*, **14** 5350,(1995); (b) D. Braga, F. Grepioni, M.J. Calhorda, L.F.Veiros *Organometallics*, **14** 1992 (1995)
- [64] J. J. Novoa and F. Mota, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 318, 345.;
- [65] (a) S.Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** 3746 (2000); (b) S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **95** 2272 (1991); (c) S. Tsuzuki, T. Uchmiaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Chem. Phys. A*, **102** 2092 (1998); (d) S. Tsuzuki, T. Uchmiaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 307 (1994), (e) G. Chalasinski, M. M. Szczesniak *Chem. Rev.*, **94** 1723 (1994)
- [66] (a) R.L. Jaffre, G.D. Schmidt *J. Chem. Phys.*, **105** 2780 (1996); (b)P. Hobza H.L. Selze, E.W. Schlag *J. Phys. Chem.* **100** 18790 (1996); (c) Tsuzuki, T. Uchmiaru, M. Mikami, K. Tanabe *Chem. Phys. Lett.* **287** 202 (1998)
- [67] (a) *Cerius² Release Notes, Version 3.0, April 1997*, Molecular Simulations Inc., 9685 Scrabton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA (b) ADF2000, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- [68] *Gaussian 98, Revision A.6.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [69] *SPARTAN 5.0, Wavefunction, Inc.*, 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, California 92715 U.S.A.
- [70] E.A. McNeil., F.R. Scholer, *J.Am.Chem.Soc.* **99** 6243 (1977)
- [71] M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **18** 3407 (1979)
- [72] (a) J. Hernández-Trujillo, F. Colmaneras, G. Cuevas *Chem. Phys. Letters*, **265** 503 (1997)
- [73] (a) E.J. Meyer and M. Sprik *J. Chem. Phys.*, **105** 8684 (1996); (b) S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **229** 175 (1994); (c) J.M. Pérez-Jordá, A.D. Becke *Chem. Phys. Lett.*, **233** 134 (1995)
- [74] Szilágyi R.K., Frenking G. *Organometallics*, **16** 4807 (1997)
- [75] (a) Dolg, M. in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, pp. 479-508, 2000. (b) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987)
- [76] (a)T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1558. (b) T. Ziegler and A Rauk, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1755.

-
- [77] M. J. Szabó, R. K. Szilágyi, L. Bencze, Density Functional Studies of [(alkoxy-carbonyl)methyl]cobalt tricarbonyl triphenylphosphine complexes: an α -ester η^3 -coordination, (előkészítés alatt)
- [78] Kurland R.J., Schuster I.I., Colter A.K. *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2279 (1965)
- [79] Brock P.B., Ibers J.A., *Acta Cryst.* B29 2426
- [80] J.M.J. Tronchet, I. Komáromi *J. Comp. Chem.* **15** 1091 (1994)
- [81] Kurdi Róbert nem publikált eredményei
- [82] L. Bencze, R. Boese, Gy. Pályi, MKL, **56** 215 (2001)
- [83] (a) Lindén A, Roussel C. Liljefors T., Chanon M., Carter E.R., Mezger J., Sandström J, *J. Am. Chem. Soc.* **98** 253 (1976); (b) Iroff L.D. *J. Comput. Chem.* **1** 76 (1980)