

## Zárójelentés a

### Reakciósorozatokban érvényesülő szubsztituens és oldószerhatás elemzése aktiválási paramétereiből lezármaztatott reakciókonstansok alkalmazásával

című pályázatról (2006-2009, 060889)

A 2000-2002 (T 032086) és 2003-2005 (T 043639) években OTKA támogatással végzett kutatásaink keretében kinetikai mérésekből származó  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  és  $\Delta S^\ddagger$  aktiválási paraméterek szubsztituensstől való függését vizsgáltuk a Hammett egyenletből lezármaztatott (1) összefüggés segítségével.

$$\Delta P^\ddagger = \delta\Delta P^\ddagger_\sigma + \Delta P^\ddagger_0 \quad (1)$$

$P = G, H$ , vagy  $S$ ,  $\Delta P^\ddagger$  a szubsztituált,  $\Delta P^\ddagger_0$  a nem szubsztituált vegyületek aktiválási paramétere, a  $\delta\Delta P^\ddagger$  reakciókonstans az aktiválási paraméter szubsztituenshatásra vonatkozó érzékenysége,  $\sigma$  a Hammett szubsztituenskonstans. A  $\delta\Delta P^\ddagger$  reakciókonstansok értékelésére 2005-ben DFT szintű kvantumkémiai számításokat kezdtünk, melyeket a jelen pályázat keretében tovább folytattunk. A reakciókinetikai mérésekből és a kvantumkémiai számításokból kapott aktiválási paraméterek összehasonlításával a következő, a kutatások irányát alapvetően érintő megállapításokra jutottunk.

1. A szolvatációnak az átmeneti állapot kialakulása közben végbemenő változása elsősorban az aktiválási entalpiának ( $\Delta H^\ddagger$ ) és entrópiának ( $\Delta S^\ddagger$ ) értékét befolyásolja. Ezek a szolvatációs változások kvantumkémiai módszerekkel jelenleg nem számolhatók, így  $\Delta H^\ddagger$  és  $\Delta S^\ddagger$  mért és számított értékei jelentősen különböznek.

2. Az aktiválási szabadentalpiára ( $\Delta G^\ddagger$ ) az oldószer átrendeződésének lényegesen kisebb a hatása. Az átmeneti állapot szolvatációjának növekedésével, parciális kötések kialakulásával, ugyanis az aktiválási entalpia és entrópia egyaránt csökken, a szolvatáció csökkenésével pedig növekszik.  $\Delta H^\ddagger$  és  $\Delta S^\ddagger$  szolvatáció miatt bekövetkező egyirányú változása azonban a (2) egyenlet értelmében közelítően kioltja egymást.

$$\delta\Delta G^\ddagger = \delta\Delta H^\ddagger - T\delta\Delta S^\ddagger \quad (2)$$

Az aktiválási szabadentalpia kinetikai módszerekkel mért és kvantumkémiai úton számított értéke így várhatóan jobb egyezésben van egymással és összehasonlításuk a számítások eredményeinek alátámasztására használható.

A jelen pályázat keretében öt témakörben folytattunk a reakciók mechanizmusának felderítésére irányuló kutatásokat. A fontosabb eredmények az alábbiak szerint foglalhatók össze röviden.

I. 2006 első félévében befejeztük és leközzöltük (*European Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 5570-5580.) a benzil-bromidokon lejátszódó nukleofil szubsztitúciós reakciókkal kapcsolatos korábban megkezdett munkákat, melyek a következő fontosabb megállapításokra vezettek.

1. Gázfázisra vonatkozó kvantumkémiai számítások, és oldatban végzett kísérletek eredményeit nem lehet összehasonlítani. A benzil-bromidok  $S_N2$  mechanizmussal lejátszódó brómcseré reakcióját és a piridinnel lejátszódó nukleofil szubsztitúciót gázfázisra vonatkozó számítások szerint az elektronvonzó csoportok gyorsítják. Ezzel szemben a bimolekuláris bromidion cserét acetone oldatban mind az elektronvonzó, mind az elektronküldő

szubsztituensek segítik. A  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma^+$  függvény  $\sigma^+ \sim 0$  körül törést mutat. Az elektromosan semleges piridinnel lejátszódó  $S_N2$  szubsztitúciót viszont aceton vagy metanol oldatban csak a benzolgyűrű szubsztituenseinek elektronküldő effektusa segíti elő.

2. Az oldószerkontinuum modell alkalmazásával,  $S_N2$  átmeneti állapotra végzett számításokkal azonban a kísérleti  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma^+$  függvények jól reprodukálhatók. Az oldószer modell alkalmazása tehát a kísérleti és számítási eredmények összehasonlításának elengedhetetlen feltétele.

3. A szubsztituensek változtatásával a reakció mechanizmusa nem, hanem csak az  $S_N2$  átmeneti állapot szerkezete változik meg. A benzil-bromid aromás gyűrűjéhez kapcsolódó elektronküldő csoportoknál laza, elektronvonzó szubsztituenseknél szoros átmeneti állapot alakul ki. Laza átmeneti állapotnál a nukleofil és a távozócsoport egyaránt távol van a reakció centrumától, szoros átmeneti állapotban pedig egyaránt közel helyezkedik el a reakció centrumához viszonyítva.

4. Ha a piridin nukleofílen változtatjuk a szubsztituenseket, akkor az átmeneti állapot reakciókoordinátája változik. A támadó piridin és a lehasadó bromidion nukleofilitása kb. azonos, a piridin és a benzil-bromid reakciójában az átmeneti állapot félúton van a reaktánsok és a termékek között ( $x \sim 0,5$ ). Ha a piridinhez, nukleofilitását növelve elektronküldő csoportot kapcsolunk, akkor az átmeneti állapot reakciókoordinátája csökken ( $x < 0,5$ ), ellenkező esetben, elektronvonzó csoportoknál viszont növekszik ( $x > 0,5$ ), korai illetve késői átmeneti állapot alakul ki.

5. A benzilbromidok nukleofil szubsztitúciója tehát  $S_N2$  mechanizmussal, de változó szerkezetű átmeneti állapotban megy keresztül.

II. 2006 második és 2007 első félévében  $S_N1$  típusú nukleofil szubsztitúciókkal kapcsolatos DFT számításokat végeztünk. Modellként a *terc*-butil-klorid, a kumil-kloridok és a benzil-kloridok szolvólízisét választottuk. Összehasonlítóként a biztosan  $S_N2$  mechanizmussal lejátszódó metil-klorid hidrolízisét választottuk. A fontosabb eredmények az alábbiak szerint foglalhatók össze.

1.  $S_N1$  reakcióknál az átmeneti állapot meghatározása nem oldható meg a teljes energia maximumának számításával, mert a teljes energia a disszociáló molekulák távolságának növekedésével szélsőértéket nem mutat, hanem folyamatosan növekszik. Maximum értéket csak az aktiválási szabadentalpia vesz fel, amikor a C–Cl kötés hasadásával az aktiválási entrópia értéke rohamos növekedésnek indul. Az átmeneti állapot tehát csak az aktiválási szabadentalpia számításával határozható meg.

2. A *terc*-butil-klorid hidrolízise nem tisztán  $S_N1$  reakció, a kloridion lehasadását a víz hátoldali támadása segíti. A nukleofil támogatással lejátszódó reakció számított aktiválási szabadentalpiája ( $\Delta G^\ddagger = 93,1$  kJ/mol) jó egyezésben van a kísérleti adattal ( $\Delta G^\ddagger = 91,8$  kJ/mol). A számított szerkezeti adatok csak nagyon gyenge, a metil-klorid esetén lényesen kisebb kölcsönhatásra utalnak az átmeneti állapotban a *terc*-butil-csoport központi szénatomja és a támadó vízmolekula között.

3. A térbélileg erősen gátolt kumil-kloridoknál a szubsztituensek elektronküldő effektusa növeli a szolvólízis sebességét, az  $S_N1$  és  $S_N2$  mechanizmusokra számított szubsztituenshatás azonosnak bizonyult és jól egyezik a kísérleti adattal. A számítások szerint a nukleofil részvételével a reakcióban csak akkor lehet számolni ha a benzolgyűrűhöz elektronvonzó csoport kapcsolódik. Az oldószer részvételének mértéke azonban a szubsztituens elektronvonzó effektusának csökkenésével erősen csökken. Elektronküldő csoportokkal helyettesített kumil-kloridoknál csak tiszta  $S_N1$  mechanizmust találtunk. A oldószernek a reakció centrumához viszonyított elhelyezkedésére kapott adatok nagyon hasonlóak azokhoz, amiket a *terc*-butil-klorid hidrolízisének kaptunk.

4. A benzil-kloridok hidrolízise  $S_N2$  mechanizmussal megy végbe, annak ellenére, hogy a szubsztituensek elektronküldő effektusa növeli a reakció sebességét. Elektronvonzó csoportokkal szubsztituált vegyületeknél szoros, kevésbé poláris, elektrondonor csoportokat tartalmazó származékoknál laza, erősen poláris átmeneti állapot alakul ki. Az átmeneti állapot szerkezete a szubsztituensektől függően folyamatosan változik. A kísérleti adatokból számított  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma^+$  függvény  $\sigma^+ \sim 0$  értéknél törést mutat, az elektrondonor csoportokat tartalmazó vegyületek reakciókészsége a várt értéknél erősebben növekszik. Az  $S_N2$  reakcióra számított  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma^+$  függvény a kísérleti adatok közelébe esik, törést azonban nem mutat. Az  $S_N1$  mechanizmusra számított  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma^+$  függvény meredeksége viszont lényegesen eltér a mért adatoktól.

Az eredményeket összefoglaló közlemény 2008 elején jelent meg a *Journal of Physical Organic Chemistry* című folyóiratban (2008, 21, 53-61).

III. 2007 második és 2008 első félévében a fenacil-bromidokon piridinekkel lejátszódó nukleofil szubsztitúciót tanulmányoztuk. Már régóta ismert volt, hogy ezek a reakciók lényegesen gyorsabban mennek végbe mint az analóg fenil-etil vegyületek átalakulásai. Korábban feltételezték, hogy a reakció a piridinnel a karbonil szénatomon végbemenő addíciójával kezdődik, majd a nukleofil háromtagú gyűrűs átmeneti állapotban megy át a  $CH_2$  csoportra és szorítja le a bromidiont. A DFT számítások azonban ezekkel ellentétben a következő eredményre vezettek.

1. A piridin számításaink szerint nem addíciónálódik rá a karbonilcsoportra, mert a rendszer energiája a molekulák közeledésénél meredeken emelkedik. Gyenge molekula komplex képződik viszont a reaktánsokból, melyben a piridin majdnem egyenlő távolságban van a  $C=O$  és  $CH_2Br$  csoportoktól (2.8-3.0 Å).

2. A piridin a komplexen keresztül áthaladva támadja a  $CH_2$  csoportot és alakítja ki a szokásos szerkezetű  $S_N2$  átmeneti állapotot. A piridin és a karbonil szénatom közötti vonzó kölcsönhatás kisebb energiájú reakció utat nyit meg és ezzel gyorsítja az átalakulást. A fenil-etil-bromidoknál ilyen kölcsönhatás nem léphet fel.

3. A karbonilcsoporton végbemenő elsődleges addíció fő bizonyítékának korábban azt az észleletet tekintették, hogy a fenacil-bromidok és szubsztituált piridinek reakciójában mért, a reaktivitást jellemző  $\log k$  vagy  $\Delta G^\ddagger$  adatok törést mutatnak a Hammett  $\sigma$  konstansok függvényében, a  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  görbe felülről nézve homorú. Az ilyen típusú törés arra jellemző, hogy a reakció sebességmeghatározó lépése megváltozik a szubsztituensek függvényében. A piridin és a távozó bromidion nukleofilitása kb. azonos, elektronvonzó csoportot tartalmazó piridin rosszabb, elektrondonor csoporttal szubsztituált pedig jobb nukleofil mint a bromidion. Úgy vélték, hogy az első származékoknál a karbonilcsoporton lejátszódó addíció, a második esetben az addukt bomlása a reakció lassú lépése. Ezt a feltevést azonban el kell vetni, mert a fenacil-klorid és piridinek reakciójának  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  függvénye ugyanakkor a  $\sigma$  adatnál mutat törést, mint a fenacil-bromidoké, holott a kloridion nukleofilitása lényegesen kisebb mint a bromidioné. Megállapítottuk, hogy a  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  függvény törésének oka az, hogy a Hammett  $\sigma$  szubsztituenskonstansok a szubsztituált piridinekre nem használhatók, mert a piridinekben más elektronos kölcsönhatások alakulnak ki a szubsztituensekkel, mint a  $\sigma$  konstansok meghatározására használt benzolszármazékoknál. A piridinek  $pK_a$  adatai alapján új  $\sigma_{py}$  állandókat definiáltunk. Ezek függvényében ábrázolva az adott reakciók  $\Delta G^\ddagger$  adatai már lineáris összefüggést adnak, a sebességmeghatározó lépés tehát nem változik meg a reakcióban.

4. Az egy lépésű  $S_N2$  reakcióra számított  $\Delta G^\ddagger$  adatok és változásaik a  $\sigma_{py}$  és  $\sigma$  konstansok függvényében jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel, ha a szubsztituenseket a piridin gyűrűn vagy a fenacil-bromidon változtatjuk. A piridin és a bromidion hasonló nukleofilitása miatt az átmeneti állapot reakciókoordinátája jó közelítéssel félúton ( $x \sim 0.5$ ) van a reaktáns és

termékállapotok között. Elektronvonzó csoporttal szubsztituált piridineknél az átmeneti állapot reakciókoordinátája nő ( $x > 0.5$ ), elektrondonor csoportoknál csökken ( $x < 0.5$ ), késői illetve korai átmeneti állapotok alakulnak ki. Ha a szubsztituenseket a fenacil-bromidon cserélgetjük, akkor elektronvonzó csoportoknál a kialakuló  $C\cdots N$  és a hasadó  $C\cdots Br$  kötéstávolságok csökkenésével szoros, elektrondonor szubsztituenseknél ugyanezen kötések növekedésével laza átmeneti állapotok alakulnak ki.

5. A fenacil-bromidokon piridinnel lejátszódó nukleofil szubsztitúció egy lépésben  $S_N2$  mechanizmussal megy végbe. A vegyülettípusnál tapasztalt nagy reakciókészség okának a karbonilcsoport és a támadó piridin reagens közötti vonzó kölcsönhatás tekinthető.

Az eredményekről a *Journal of Physical Organic Chemistry* folyóiratban megjelent közleményben számoltunk be (2008, 21, 988-996).

IV. 2008 második félévében a szulfidok és szulfoxidok perjodáttal lejátszódó oxidációs reakciójának mechanizmusát vizsgáltuk meg kvantumkémiail módszerekkel. Erre a reakcióra két mechanizmus ismert az irodalomból. Még 1985-ben végzett kinetikai vizsgálatok alapján egylépéses oxigénátmenettel járó mechanizmust javasoltunk (F. Ruff, Á. Kucsman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1985, 683-687). Japán szerzők viszont azt állították, hogy a reakció során a szulfid kénatom a perjodátion jódatomján támad, a szulfoxid végtermék, pedig a képződött intermedier ligandumátrendeződésével alakul ki. Az elvégzett DFT számítások az általunk korábban javasolt mechanizmust támasztották alá a következőkben röviden felsorolt indokok alapján.

1 A szulfidnak a perjodát jódatomján lejátszódó támadását egyértelműen kizárhatjuk, mert a kén-jód távolság csökkenése a rendszer energiájának folyamatos növekedésével jár együtt. A perjodát oxigénnek a szulfid kénatomhoz való közeledésekor viszont a rendszer energiája maximumom megy keresztül. Az átmeneti állapotnak egyetlen imaginárius frekvenciája van, amely a I–O kötés hasadásával és az S=O kötés kialakulásával jár együtt.

2 A reakcióban a szulfid az elektrondonor, a perjodát az akceptor, az átmeneti állapot geometriáját a HOMO és LUMO pályák átfedése határozza meg.

3 A  $Me_2S$  és  $IO_4^-$  reakcióra számolt aktiválási szabadentalpia 78,3 kJ/mol értéke jó egyezésben van a kinetikai mérésekből számolt 76,3 kJ/mol adattal.

4 A perjódosav és a perjodát ion hidratált formái is oxidálják a szulfidokat. Ezek reaktivitására a dimetil-szulfiddal lejátszódó reakcióban a  $HIO_4 \gg H_5IO_6 > IO_4^- > H_4IO_6^- \gg H_3IO_6^{2-}$  sorrendet kaptuk.

5 A  $Me_2S$  és  $IO_4^-$  oxigénátmenettel járó átmeneti állapotában a  $I\cdots O$  kötésre  $n = 0,7$  a kialakuló,  $S\cdots O$  kötésre  $n = 0,3$  kötésrendet számoltunk. A reakcióban tehát nagyon korai átmeneti állapot alakul ki, amelynek reakciókoordinátája azonban a perjodát speciestek reaktivitásának csökkenésével növekedik.

6 A szubsztituenshatás érvényesülését a dialkil- és metil-aril-szulfidok perjodáttal lejátszódó reakciójában vizsgáltuk.

7. A szulfoxidok perjodátos oxidációja szintén egylépéses oxigén transzfer folyamat, mely a HOMO-LUMO átfedésből következően a szulfoxid C–S–C atomokból álló síkjára merőlegesen kialakuló átmeneti állapotban megy végbe.

Az eredményekből írt közleményt a *European Journal of Organic Chemistry* című folyóiratban publikáltuk (2009, 2102-2111).

V. 2009 évben DFT számításokat végeztünk a savkloridok hidrolízis-mechanizmusának felderítésére. A savkloridok hidrolízisének mechanizmusát előzőekben kinetikai mérésekkel vizsgálták. Elektrondonor csoportokkal szubsztituált vegyületekre  $S_N1$ , elektronvonzó csoportot tartalmazó származékokra többlépéses addíciós-eliminációs, egyéb savkloridokra

párhuzamosan lefutó  $S_N1$ - $S_N2$  mechanizmust javasoltak. Az  $S_N1$  reakció részaránya az oldószer víztartalmának növekedésével növekvőnek vélték.

1. Az acetyl-klorid hidrolízisének  $S_N2$  típusú tetraédres átmeneti állapotot számoltunk. Az  $S_N1$  reakció lényegesen nagyobb aktiválási szabadentalpia-változással járna. Intermedierek képződésére jellemző energia-minimum a számolt  $\Delta E$  vs.  $C\cdots O$  vagy  $C\cdots Cl$  függvényeken nincs. Az acetyl-klorid hidrolízisének késői átmeneti állapot alakul ki, mert a támadó víz gyengébb nukleofil, mint a távozó kloridion. A reakció általános bázis és sav katalizált, a támadó vízmolekula deprotonálásában, és a lehasadó kloridion protonálásában további oldószer molekulák vesznek részt. A két illetve három vízmolekulát tartalmazó átmeneti állapotra számolt 72,4 és 74,0 kJ/mol aktiválási szabadentalpia (víz, 25° C) jó egyezésben van sebességi állandókból számított 67 kJ/mol értékkel. Kevés vizet tartalmazó acetons közegben, az acetons molekulák vehetnek részt a proton transzfer reakciókban. Egy víz és egy acetons molekulát tartalmazó átmeneti állapotra számolt 89,8 kJ/mol adat szintén jól egyezik a 95 % acetons-víz elegyben (25° C) mért 91 kJ/mol kísérleti értékkel. Korábban feltételezték, hogy a savkloridok hidrolízise a savklorid hidratált formáján keresztül is lejátszódhat. A hidratált acetyl-klorid azonban nem energia minimumban lévő molekula, hanem átmeneti állapot, tetemes energiacsökkenéssel ecetsavra és sósavra esik szét. A hidratált acetyl-klorid és két vízmolekula komplexe azonban intermediereként viselkedik, és úgy keletkezik, ha a víznek a acetyl-kloridon lejátszódó támadását még a karbonil szénatom felé irányuló proton átmenetek is követik. A komplex bomlása a hidrolízis végtermékeihez, vagy átrendeződés és víz kilépése után az eredeti reaktánsok keletkezése mellett oxigéncsere reakcióhoz is vezethet. Mivel a hidratált komplex keletkezéséhez vezető átmeneti állapot aktiválási szabadentalpiája nem kisebb, mint a hidrolízisé, ezért a hidratált acetyl-klorid keletkezése csak mellékreakció lehet, de nem lehet a savkloridok hidrolízisének kizárólagos mechanizmusa.

2. A klóracetyl-klorid hidrolízisére korábban kétlépéses addíciós-eliminációs mechanizmust javasoltak, addíciós sebességmeghatározó-lépéssel. Számításaink szerint azonban a klóracetyl-klorid hidrolízise is egylépéses  $S_N2$  mechanizmussal játszódik le, ugyanolyan típusú átmeneti állapotok számíthatók, mint az acetyl-klorid esetében. A klóracetyl-kloridnál azonban szorosabb átmeneti állapot alakul ki, mind a kialakuló  $C\cdots O$ , mind a hasadó  $C\cdots Cl$  kötés rövidebb, mint az acetyl-klorid esetében. A klóracetyl-klorid reakciójában a proton lehasadása a támadó vízmolekuláról nagyobb mértékű az acetyl-kloridnál. A számolt 79,5 - 83,5 kJ/mol aktiválási szabadentalpia egyezésben van a vízre extrapolált 75.2 kJ/mol értékkel (-10° C).

3. A benzoyl-kloridok hidrolízisének elektron-donor csoporttal szubsztituált vegyületnél  $S_N1$ , elektronvonzó csoportot hordozó származékoknál addíciós-eliminációs mechanizmust tételezték fel, a benzoyl-kloridnál az oldószer összetételétől függően változó arányú, párhuzamosan futó  $S_N1$ - $S_N2$  mechanizmust javasoltak. Számításaink szerint azonban a benzoyl-kloridok hidrolízise is minden esetben egy lépésben megy végbe, az átmeneti állapot szerkezete azonban a benzolgyűrű szubsztituenseitől és az oldószertől függően változik.

Nagyon kevés vizet tartalmazó acetonsban a víz nukleofil támadását és a klorid lehasadását acetons molekulák hidrogénkötések kialakításával segítik elő. Szoros átmeneti állapotok alakulnak ki, melyek szerkezete a benzolgyűrű szubsztituenseitől függően kevésbé változnak. Csak a szubsztituensek elektronvonzó effektusa növeli a savklorid reakciókészségét. A mért és a B3LYP/6-31G(d) szinten számított  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  függvény jól egyezik egymással.

Vizes oldatban az elektronvonzó csoportot tartalmazó szubsztitútoknál szoros, elektron-donor csoportot hordozó származékoknál laza, nagyon poláris átmeneti állapot alakul ki. Szoros átmeneti állapotoknál mind a kialakuló  $C\cdots O$ , mind a hasadó  $C\cdots Cl$  kötés rövid, laza átmeneti állapotoknál mindkét kötés hosszú. A két szélső eset (4-MeO és 4-NO<sub>2</sub>) között az átmenet folytonos, a szubsztituensek elektronos effektusának változásával az atomtávolságok és töltések folyamatosan változnak. A víz jelenléte és kölcsönhatása a reakció centrumával a laza átmeneti állapotoknál is fontos és elengedhetetlen, a víz nélkül lejátszódó  $S_N1$  reakció

aktiválási szabadentalpiája lényegesen nagyobb. Vizes oldatban mind az elektrondonor, mind elektronvonzó szubsztituensek gyorsítják a reakciót, a  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  nem lineáris. A hajlott  $\Delta G^\ddagger$  vs.  $\sigma$  görbe csak magasabb szintű B3LYP/6-311G+(d,p) számolásnál reprodukálható, feltehetően az átmeneti állapotban kialakuló nagyon laza molekulaszervezet miatt.

4. Az elvégzett kvantumkémiai számolások arra utalnak, hogy a savkloridok hidrolízise egy lépéses nukleofil szubsztitúciós reakcióban játszódik le, az átmeneti állapot szerkezete azonban a szubsztituensektől függően megváltozik. Ha a támadó reagens erősebb nukleofil mint a távozó csoport, akkor korai, ellenkező esetben gyengébb nukleofilnál késői átmeneti állapot alakul ki. Ha viszont a szubsztituenseket a szubsztráton változtatjuk, akkor elektrondonor csoportokat hordozó vegyületeknél laza, elektronvonzó szubsztituenseket tartalmazó származékoknál viszont, szoros átmeneti állapotok alakulnak ki. A poláris, laza átmeneti állapotok kialakulásának, azonban csak a poláris protikus oldószerek kedveznek. A dipoláris és protikus oldószerek a támadó reagens deprotonálásában, a protikus oldószerek a távozó csoport protonálódásában vagy hidrogénkötés kialakításában játszhatnak fontos szerepet.

A savkloridok hidrolízisével kapcsolatos kutatásoknál elért eredményekről publikációt írtunk, melynek beküldése a *Journal of Physical Organic Chemistry* folyóiratba egy hónapon belül várható.

A 2006-2009 évek során végzett kutatásokban bemutattuk, hogy a fizikai szerves kémia, a reakciókinetika és a kvantumkémia módszereinek és eredményeinek együttes alkalmazása jól használható a reakciók mechanizmusának felderítésére. A reaktivásban és az átmeneti állapot szerkezetében, valamint a protonátmenetek mértékében bekövetkező változásokat kvantumkémiai módszerekkel számolni lehet, és a kísérleti adatokkal való összehasonlítás lehetőséget ad a kémiai reakciók mechanizmusának pontosabb megismerésére.

A kutatási tervben kitűzött feladatokat egy kivételével elvégeztük, a szulfónium centrumon lejátszódó nukleofil szubsztitúciós mechanizmusának tanulmányozására már nem jutott idő. Ezt a témát a elkövetkező időben vizsgálni és az eredményeket az OTKA támogatás feltüntetésével közölni fogjuk. Tervem felül tanulmányoztuk viszont a szulfidok oxidációs reakciójának mechanizmusát (IV téma).

A rendelkezésre álló pályázati pénzből beszerzett számítógép a feladatok elvégzésére elegendőnek bizonyult, a kutatási feltételek kielégítőek voltak. A kvantumkémiai számítások során felmerülő problémák eredményesebb megoldására kooperációt alakítottunk Farkas Ödönnel, aki a Gaussian program készítésében is részt vesz. Farkas Ödön az eredeti pályázatban résztvevőként nem szerepelt, de a közleményekbe társszerzőként bekerült.