

Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

mgr Adrianna Cyraniak

**STABILNOŚĆ ELEKTRONOWA, KINETYCZNA
I TERMODYNAMICZNA WYBRANYCH SYNTONÓW**

Promotor:
prof. dr hab. Piotr Skurski

Promotor pomocniczy:
dr hab. Sylwia Freza

*Praca doktorska wykonana w Pracowni Chemii Kwantowej
Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego*

Gdańsk 2025

Podziękowania

*Pragnę serdecznie podziękować Panu prof. dr hab. Piotrowi Skurskiemu
za zaangażowanie, wsparcie i wiedzę, którą chciał się ze mną podzielić.*

*Uczenie się od Pana było wielkim przywilejem
i zawsze będę wdzięczna za lata spędzone w Pracowni Chemii Kwantowej.*

*Dziękuję również dr hab. Sylwii Frezie
za poświęcony czas, wiedzę, cierpliwość i ciepłą atmosferę pracy.*

*Wszystkim Pracownikom i Doktorantom z Pracowni Chemii Kwantowej dziękuję
za pomoc, wiedzę i spędzony wspólnie czas.*

*Szczególne podziękowania kieruję także do prof. dr hab. Henryka Myszkii,
Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu Gdańskiego
i społeczności Akademickiego Stowarzyszenia Studentów Chemii.
Jesteście prawdziwym katalizatorem w rozwijaniu naukowych pasji.*

*Moim Rodzicom, Narzeczonemu i Siostrze dziękuję,
że zawsze są przy mnie i nieustannie we mnie wierzą.*

Streszczenie

Analiza retrosyntetyczna polega na planowaniu syntezy strukturalnie skomplikowanego związku poprzez jego systematyczne dzielenie na mniejsze fragmenty, aż do uzyskania związków komercyjnie dostępnych lub prostych w syntezie. Otrzymane w wyniku podziałów retrosyntetycznych układy nazywane są syntonami i zwykle nie są stabilne w formie izolowanej. Wybór stabilnych ekwiwalentów syntetycznych nie jest prosty, co w konsekwencji wydłuża proces syntezy związku. Możliwość bezpośredniego zastosowania stabilnych syntonów w analizie retrosyntetycznej pozwala na wyeliminowanie etapu poszukiwania stabilnych odpowiedników oraz znacząco upraszcza całą syntezę. Głównym celem mojego projektu doktorskiego była weryfikacja stabilności wybranych, izolowanych syntonów, mianowicie, anionowych syntonów boroalkenowych $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ (gdzie $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) oraz $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$, anionowych syntonów fosfoalkenowych $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) oraz kationowych i anionowych syntonów α -cyjanowinylowych $(\text{H}_2\text{CCCN})^{+/-}$ oraz ocena możliwości ich bezpośredniego zastosowania w praktyce laboratoryjnej. Swoją pracę realizowałam wykorzystując obliczeniowe metody chemii kwantowej.

Na podstawie wyznaczonych struktur równowagowych anionowych syntonów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) zweryfikowałam ich elektronową i termodynamiczną stabilność. Przenalizowałam reakcje fragmentacji, którym mogłyby ulegać synton $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$ wykazując, że energie wszystkich tych reakcji są dodatnie, co oznacza, że układ ten nie ulega samorzutnym rozpadom i jest termodynamicznie stabilny. W celu zweryfikowania stabilności elektronowej wszystkich zbadanych anionów boroalkenowych wyznaczyłam wartości wertykalnej energii odrywania elektronu i stwierdziłam, że zawierają się one w przedziale 1,70-3,29 eV. Dodatkowo wykazałam, że obecność kationu sodowego pełniącego rolę przeciwjonu, nie wpływa znacząco na strukturę i rozkład gęstości elektronowej rozważanych układów.

Uzupełnieniem badań nad syntonami boroalkenowymi był sprawdzony w kolejnej pracy wpływ nadmiarowego elektronu na energię względną izomerów. Wykazałam, że przyłączenie elektronu do obojętnej, wysokoenergetycznej struktury, może prowadzić do konkurencyjności energetycznej utworzonego w ten sposób anionowego izomeru z formami anionowymi pozostałych izomerów. W przypadku izomeru $\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH}$ przyłączenie nadmiarowego elektronu prowadzi do anionu $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$, który jest najbardziej stabilnym izomerem (wraz z izoenergetycznym izomerem $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$),

podczas gdy odpowiadająca mu struktura obojętna posiada najwyższą energię spośród rozpatrywanych układów.

Analizując syntony fosfoalkenowe o wzorze ogólnym $(\text{PCR}_2)^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) wyznaczyłam struktury ich najstabilniejszych izomerów. W większości odpowiadają one wzorowi ogólnemu $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$, z wyjątkiem układu z podstawnikami C_6F_5 , dla którego preferowanym izomerem jest $(\text{P}=\text{CF}-\text{R}-\text{R})^-$. Weryfikując termodynamiczną stabilność tych izomerów przeanalizowałam 29 ścieżek rozpadu dla anionu z podstawnikiem $\text{R}=\text{H}$, natomiast dla układów z podstawnikami $\text{R}=\text{CH}_3$ zbadałam 301 reakcji fragmentacji. Stwierdziłam, że żadna z tych reakcji nie prowadzi do produktów o niższej energii łącznej niż analizowane aniony. Stabilność termodynamiczną układów z pozostałymi podstawnikami zweryfikowałam w ograniczonym zakresie, tzn. rozważając jedynie najbardziej prawdopodobną ścieżkę fragmentacji prowadzącą do produktów $(\text{P}\equiv\text{C})^-$ i $\text{R}-\text{R}$. Dodatnie wartości energii reakcji fragmentacji uzyskane dla wszystkich syntonów świadczą o ich termodynamicznej stabilności. Wyznaczyłam również wartości wertykalnej energii odrywania elektronu dla anionowych syntonów fosfoalkenowych otrzymując dodatnie wartości VDE w przedziale 0,924-3,118 eV, co potwierdza elektronową stabilność badanych układów.

Właściwości izolowanych form jonowych układu $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ oraz ich potencjalne zastosowanie jako syntonów cyjanowinyloowych stanowią ostatni wątek niniejszej dysertacji. Najbardziej stabilnymi izomerami obojętnego rodnika $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ są formy α - i β -cyjanowinyłowe, zawierające ugrupowania winyłowe. Stwierdziłam, że energie względne rodników β -cyjanowinyloowych (w odniesieniu do minimum globalnego α -CVR) wynoszą około 6 kcal/mol, a konwersja izomeru α -CVR do izomeru trans- β -CVR wymaga pokonania dużej bariery kinetycznej (54,7 kcal/mol). Obojętny α -CVR jest termodynamicznie stabilny i nie ulega żadnym procesom fragmentacji, o czym świadczą obliczone przeze mnie wartości energii tych reakcji.

Oderwanie elektronu od rodnika α -cyjanowinyłowego prowadzi do kationu $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$, którego najbardziej stabilnym izomerem jest liniowy układ HCCCNH^+ (bez ugrupowania winyłowego). Izomer, który strukturalnie odpowiada obojętnemu układowi CVR, posiada stosunkowo wysoką energię względną (38,6 kcal/mol) i jest dopiero trzecią strukturą w energetycznym porządku stabilnych izomerów kationowych. Inne, zidentyfikowane przeze mnie izomery $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$, mimo swojej lokalnej stabilności geometrycznej, również nie mogą być rozpatrywane jako potencjalne stabilne kationowe syntony cyjanowinyłowe z uwagi na wysokie energie względne.

Najbardziej stabilny izomer anionu $(C_3H_2N)^-$ odpowiada strukturze analogicznej do struktury α -CVR i posiada fragment winylowy. Niskoenergetyczne izomery anionowe trans- β -CVA oraz cis- β -CVA, które można rozpatrywać jako odpowiednio trans- β -CVR i cis- β -CVR z przyłączonym nadmiarowym elektronem, to układy posiadające energie względne wynoszące odpowiednio 9,3 i 10,1 kcal/mol (w odniesieniu do minimum globalnego α -CVA). W celu zweryfikowania stabilności elektronowej α -CVA, trans- β -CVA oraz cis- β -CVA, wyznaczyłam wertykalne energie odrywania elektronu charakteryzujące te aniony. Uzyskane dodatnie wartości VDE (2,38-2,47 eV) wskazują, że wymienione aniony nie są podatne na odrywanie nadmiarowego elektronu. Aby sprawdzić stabilność termodynamiczną układu α -CVA dokonałam analizy różnych reakcji fragmentacji, którym potencjalnie mógłby on ulegać. Wszystkie wartości wyznaczonych energii reakcji fragmentacji okazały się dodatnie (18-214 kcal/mol), co potwierdza, że anion α -CVA nie ulega samorzutnym reakcjom fragmentacji. Z tego powodu, anion cyjanowinylowy (α -CVA) może być rozpatrywany jako stabilny synton.

Zaprezentowane w dysertacji wyniki jednoznacznie wskazują, że wśród zbadanych przeze mnie układów są syntony, które wykazują geometryczną, elektronową i termodynamiczną stabilność w swoich formach izolowanych. Identyfikacja tego rodzaju syntonów powinna pozwolić na wyeliminowanie etapu poszukiwania ich syntetycznych odpowiedników.

Abstract

Retrosynthetic analysis involves planning the synthesis of a structurally complicated compound by systematically disconnecting it into smaller fragments until commercially available or simple to synthesize compounds are obtained. The resulting systems are called synthons and are usually not stable in their isolated form. The choice of stable synthetic equivalents is not a simple procedure and, in consequence, prolongs the process of designing the synthesis. The possibility of direct usage of stable synthons would allow for elimination of searching for stable equivalents and significantly simplify the entire synthesis. The main objective of my PhD project was to verify the stability of selected isolated synthons, namely, anionic borata-alkene synthons $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ (where $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) and $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$, anionic phosphalkene synthons $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$), cationic and anionic α -cyanovinyl synthons $(\text{H}_2\text{CCCN})^{+/-}$, and evaluating the possibility of their direct application in laboratory practice. My research was performed using computational quantum chemistry methods.

I verified electronic and thermodynamic stability of the anionic synthons $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) on the basis of their determined equilibrium structures. I have analysed the fragmentation reactions that the synthon $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$ could undergo, showing that all the energies of these reactions are positive, which means that this system does not spontaneously break into smaller fragments and is thermodynamically stable. In order to verify the electronic stability of all the borata-alkene anions studied, I determined their values of vertical electron detachment energies, which are in the range of 1.70-3.29 eV (which confirms the electronic stability of the systems). In addition, I have proved that the presence of the sodium cation, playing the counter ion role, does not significantly affect the geometries or the electron density distribution of these systems.

The research on borata-alkene synthons was extended to examine how an extra electron affects isomer stability. I have demonstrated that the attachment of an electron to high-energy structure can stabilize it by shifting down its energy, and thus making it competitive with the other isomeric anions. Particularly interesting is the $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$ isomer, which is the most stable anion, alongside the isoenergetic isomer

(H₂C=B=CH₂)⁻, while the corresponding neutral structure has the highest energy of the considered neutral systems.

Analysing phosphalkene synthons, with the general formula (PCR₂)⁻ (R = H, CH₃, C₆H₅, C₆F₅, Mes), I determined the structures of their most stable isomers. As it turned out, they correspond to the (P=CR₂)⁻ formula, with the exception of R=C₆F₅, whose preferred isomer is (P=CF-R-R)⁻. In order to verify the thermodynamic stability of these isomers, I examined 29 fragmentation pathways for the R=H substituted system, and 301 fragmentation reactions for the R=CH₃ substituted systems. None of them led to products with lower energy than the analysed anions. On the basis of the obtained results, I selected a potentially probable fragmentation pathway for the systems with the other substituents, which led to the following products: (P≡C)⁻ and R-R. The values of the obtained energies of these fragmentations were positive for all synthons considered, indicating their thermodynamic stability. I also determined the values of the vertical electron detachment energy. The positive VDE values were in the range 0.924-3.118 eV, indicating the electronic stability of the investigated anions.

The properties of the isolated ionic forms of the C₃H₂N radical and their potential use as cyanovinyl synthons were verified in the final paper included in my dissertation. The most stable isomers of the neutral C₃H₂N radical are the α- and β-cyanovinyl species, containing vinyl groups. The relative energies of the β-cyanovinyl radicals (with respect to the global minimum of α-CVR) are about 6 kcal/mol, and conversion of the α-CVR isomer to the trans-β-CVR isomer requires overcoming a large kinetic barrier (54.7 kcal/mol). The neutral α-CVR is thermodynamically stable and does not undergo any fragmentation processes, as demonstrated by calculated energies of these reactions.

Upon removal of an electron from the α-cyanovinyl radical, the (C₃H₂N)⁺ cation is obtained. My calculations show that the most stable isomer corresponds to the linear HCCCNH⁺, which does not contain a vinyl moiety in its structure. The isomer that structurally corresponds to the neutral CVR system has rather high relative energy (38.6 kcal/mol) and is the third structure in the energetic order of stable cationic isomers. The other (C₃H₂N)⁺ isomers that I have identified, despite their local geometrical stability, cannot be considered as potential stable cationic cyanovinyl synthons due to their high relative energies.

The most stable anionic isomer (C₃H₂N)⁻ corresponds to a structure analogous to that of α-CVR and has a vinyl fragment. The low-energy anionic isomers trans-β-CVA and cis-β-CVA, which can be considered as trans-β-CVR and cis-β-CVR, respectively,

with an excess electron attached, are systems having relative energies of 9.3 and 10.1 kcal/mol, respectively (with respect to the global minimum of α -CVA). In order to verify the electronic stability of α -CVA, trans- β -CVA and cis- β -CVA, I determined the vertical electron detachment energies characterizing these anions. The positive VDE values (2.38-2.47 eV), indicate that the mentioned anions are not susceptible to autodetachment of an excess electron. To investigate the thermodynamic stability of the α -CVA system, I analyzed various fragmentation reactions. All values of the energies of fragmentation processes turned out to be positive (18-214 kcal/mol), which means that the α -CVA anion does not undergo any isomerization or fragmentation reactions. Therefore, the cyanovinyl anion (α -CVA) can be considered as a stable synthon.

The results of the presented investigations clearly show that among the systems I have studied, there are synthons that exhibit geometrical, electronic, and thermodynamic stability in their isolated form. This is important because, for stable synthons, the step of searching for synthetic equivalents can be omitted, which significantly simplifies synthesis and reduces the time required for planning laboratory procedures.

Spis treści

1. Wstęp	12
1.1 Retrosynteza w zarysie.....	12
1.2 Syntony	18
2. Cel pracy	25
3. Metody	26
4. Wyniki	28
4.1 Stabilność wybranych syntonów boroalkenowych.....	28
4.1.1 Stabilność izolowanych syntonów boroalkenowych ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2$).....	28
4.1.1.1 Uwagi wstępne.....	28
4.1.1.2 Stabilność najprostszego syntonu boroalkenowego ($\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2$) ⁻	29
4.1.1.3 Stabilność syntonów ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2$) ⁻ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes).....	31
4.1.1.4 Stabilizowanie syntonów ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2$) ⁻ obecnością przeciwjonu Na^+	34
4.1.1.5 Podsumowanie	36
4.1.2 Wpływ nadmiarowego elektronu na względną stabilność izomerów układu BC_2H_4	37
4.1.2.1 Uwagi wstępne.....	37
4.1.2.2 Struktury równowagowe i względna stabilność izomerów anionowych (BC_2H_4) ⁻	37
4.1.2.3 Stabilność elektronowa anionów (BC_2H_4) ⁻	41
4.1.2.4 Struktury równowagowe i względna stabilność izomerów obojętnych BC_2H_4	43
4.1.2.5 Podsumowanie	46
4.2 Stabilność wybranych syntonów fosfoalkenowych.....	47
4.2.1 Uwagi wstępne.....	47
4.2.2 Struktury równowagowe i względna stabilność anionowych izomerów (PCR_2) ⁻ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes).....	48
4.2.3 Termodynamiczna stabilność anionów (PCR_2) ⁻	54
4.2.4 Stabilność elektronowa anionów (PCR_2) ⁻	55
4.2.5 Podsumowanie	56
4.3 Stabilność obojętnych i jonowych izomerów cyjanowinyłu w kontekście ich potencjalnego zastosowania w retrosyntezie	57
4.3.1 Uwagi wstępne.....	57
4.3.2 Struktury równowagowe i stabilność obojętnego rodnika cyjanowinyłowego	58
4.3.3 Struktury równowagowe i stabilność kationów cyjanowinyłowych.....	59

4.3.4 Struktury równowagowe i stabilność anionów cyjanowinylowych	61
4.3.5 Podsumowanie	64
5. Uwagi końcowe.....	66
6. Literatura cytowana.....	67
7. Publikacje.....	71

1. Wstęp

1.1 Retrosynteza w zarysie

Synteza organiczna datuje swój intensywny rozwój na II połowę XX wieku. W tym czasie, chemikom udało się zsyntezować w laboratoriach takie związki jak witamina A (O. Isler, 1947)¹, morfina (M. Gates, 1956)², penicylina (J. C. Sheehan, 1957)³ czy chlorofil (R. B. Woodward, 1960)⁴. Początkowo, syntezę planowano wychodząc od określenia dostępnych materiałów startowych (substratów), a następnie poszukiwano reakcji, jakim należy poddać te związki w celu otrzymania pożądanego produktu.

Obecnie, w laboratoriach na całym świecie syntezuje się wiele strukturalnie złożonych związków organicznych, których otrzymanie możliwe jest dzięki zgromadzonej wiedzy, obejmującej ogromną liczbę poznanych reakcji chemicznych i przemian fizycznych. Stosowana dawniej strategia planowania syntezy, rozpoczynająca się od określania dostępnych substratów, stała się mało efektywna, ponieważ, ze względu na stale rosnącą liczbę poznanych związków, wymagałaby ona rozważenia zbyt wielu potencjalnych ścieżek reakcji. Nowe, alternatywne metody planowania syntezy, pozwalają natomiast na uzyskiwanie nawet złożonych strukturalnie produktów w sposób szybki i tani, a także uwzględniający zasady tzw. zielonej chemii^{5,6,7} i zrównoważonego rozwoju^{8,9}.

Jedną z nowoczesnych strategii planowania syntez organicznych jest retrosynteza. Autorem tej koncepcji jest Elias James Corey, który za swoje osiągnięcia związane z retrosyntezą i syntezą totalną został uhonorowany Nagrodą Nobla w 1990 roku^{10,11,12}. Analiza retrosyntetyczna polega na konsekwentnym dzieleniu cząsteczki (zazwyczaj o złożonej budowie), która ma stanowić końcowy produkt syntezy, na coraz prostsze fragmenty strukturalne, aż do momentu uzyskania związków komercyjnie dostępnych lub prostych do otrzymania^{13,14,15,16}. Jak pokazała praktyka laboratoryjna, takie podejście jest znacznie bardziej efektywne niż planowanie syntezy związku rozpoczynające się od określonych substratów, które należy systematycznie przekształcać, aż do uzyskania docelowej cząsteczki.

Pierwszym krokiem, wykonywanym podczas analizy retrosyntetycznej, jest określenie poziomu komplikacji struktury związku stanowiącego końcowy produkt syntezy (związek ten nazywany jest cząsteczką docelową, ang. *target molecule*, TM). Wnikliwa analiza cząsteczki docelowej obejmuje między innymi takie elementy struktury

jak rozmiar szkieletu węglowego, liczbę pierścieni aromatycznych, rodzaje i charakter grup funkcyjnych, obecność centrów stereochemicznych wraz z ich liczbą i lokalizacją w strukturze, a także reaktywność i stabilność termodynamiczną molekuly¹⁷.

Następnym krokiem analizy retrosyntetycznej jest zaproponowanie podziałów w obrębie cząsteczki, prowadzących do mniejszych, a co za tym idzie, strukturalnie prostszych fragmentów, nazywanych syntonami. Otrzymane w wyniku takich podziałów syntony, czyli hipotetyczne (w sensie możliwości ich istnienia w formach izolowanych, co nie jest na tym etapie analizy brane pod uwagę)¹⁸ podjednostki, mogą w dalszym ciągu być dzielone na jeszcze mniejsze fragmenty, stając się tym samym kolejną generacją struktur. Miejsce podziału molekuly, czyli hipotetycznego rozrywania wiązania chemicznego, symbolizuje się na schematach falistą lub zakrzywioną linią, natomiast kierunek rozkładu cząsteczki docelowej na fragmenty oznacza się pogrubioną lub podwójną strzałką, nazywaną zazwyczaj „strzałką retrosyntetyczną”¹⁹. Po zaproponowaniu pełnej ścieżki retrosyntetycznej, należy dokonać analizy wynikających z niej syntonów i zaproponować ich stabilne, syntetyczne odpowiedniki (tzw. ekwiwalenty syntetyczne). Niektóre aspekty sposobu charakteryzowania syntonów zostaną zaprezentowane w kolejnym rozdziale.

Dokonywane w obrębie struktury podziały muszą uwzględniać aktualny stan wiedzy dotyczącej mechanizmów reakcji i właściwości związków organicznych. Ponieważ poszczególne kroki analizy retrosyntetycznej stanowią odwrotność rzeczywistych reakcji chemicznych, wybór wiązań, które mają zostać rozerwane, powinien być dokonywany z uwzględnieniem faktu, iż musi istnieć możliwa do przeprowadzenia reakcja chemiczna pozwalająca na utworzenie takich wiązań podczas rzeczywistej syntezy związku. Ponadto, podczas planowania retrosyntezy, należy kierować się podstawową zasadą, by każdy podział prowadził do strukturalnego uproszczenia rozważanego związku.

W pierwszej kolejności planuje się zazwyczaj oddzielenie grup reaktywnych od układu (grupy te wprowadza się w końcowym etapie syntezy, co pozwala na uniknięcie problemów z selektywnością reakcji). Często na wczesnych etapach rozdzielane są fragmenty alifatyczne (cykliczne i acykliczne) i aromatyczne. Jeśli w strukturze TM znajduje się heteroatom, tak jak na przykład w estrach, amidach i kwasach karboksylowych, podziału dokonuje się w jego pobliżu. Rozsądną praktyką jest również dokonywanie podziałów cząsteczki docelowej w bezpośrednim sąsiedztwie centrów stereogenicznych. Ponadto, warto wybierać podziały, które angażują więcej niż

jedną grupę funkcyjną. W przypadku trudności w wyborze planowanych miejsc podziału molekuly, należy rozważyć dokonanie przekształceń w obrębie związku lub jego grup funkcyjnych prowadzących do struktury, której hipotetyczna fragmentacja będzie jednoznaczna. Warto także zaznaczyć, że podczas prowadzenia analizy retrosyntetycznej, istotne jest posiadanie informacji na temat dostępności rynkowej ewentualnych substratów i dążenie do otrzymania odpowiadających im struktur²⁰.

Z uwagi na to, że związki organiczne mogą być otrzymywane z różnych reagentów i na drodze różnych reakcji chemicznych, analiza retrosyntetyczna powinna prowadzić do zaproponowania kilku ewentualnych ścieżek syntezy. Wiąże się to z faktem, iż każdy podział cząsteczki czy fragmentu ma wpływ na to, jakie decyzje (związane z kolejnymi podziałami) będzie można podjąć w kolejnym etapie. Główne rodzaje strategii retrosyntetycznych, które wymienia Corey, obejmują¹⁶:

- I. strategie oparte o podziały i przekształcenia (*transform-based strategies*) - polegające na rozrywaniu wiązań i przekształcaniu molekuly w kierunku jak największych uproszczeń cząsteczki docelowej w obrębie konkretnych fragmentów strukturalnych;
- II. strategie docelowych struktur substratów i intermediatów (*structure-goal strategies*) - nakierowane na dążenie do uzyskania konkretnych struktur pośrednich i początkowych (dostępnych komercyjnie lub prostych w syntezie);
- III. strategie topologiczne (*topological strategies*) - polegające na wskazaniu jednego lub wielu wiązań, które można rozerwać, dokonując w ten sposób uproszczeń cząsteczki docelowej prowadzących do zidentyfikowania kluczowego przekształcenia lub fragmentu struktury TM;
- IV. strategie grup funkcyjnych (*functional group strategies*) - obejmujące przekształcenia strategicznych grup funkcyjnych TM, których efektem jest uproszczenie cząsteczki docelowej nie tylko w sensie strukturalnym, ale również w kontekście zmniejszenia reaktywności;
- V. strategie stereochemiczne (*stereochemical strategies*) - polegające na utrzymaniu stereochemicznej kontroli nad prowadzoną analizą retrosyntetyczną, co wyraża się w usuwaniu lub przenoszeniu centrów stereogenicznych w celu uproszczenia struktury substratów i produktów pośrednich;

- VI. inne strategie - związane z proponowaniem nowych metod oraz ulepszaniem technik dotychczasowych, co może dotyczyć wprowadzania grup ochronnych i aktywujących lub obierania alternatywnych ścieżek reakcji.

Dzielenie produktu docelowego (*disconnection*, DIS) nie jest jedynym sposobem upraszczania struktury TM. Rodzaje procedur, które można zastosować w retrosyntezie, wymienione są w tabeli 1. Jeśli analiza retrosyntetyczna nie prowadzi do wskazania oczywistego miejsca podziału cząsteczki docelowej lub jej fragmentu, jedną z możliwości jest przekształcenie wybranej grupy funkcyjnej w inną, nazywane wewnętrznym przekształceniem grupy funkcyjnej (*functional group interconversion*, FGI)²¹. Taka transformacja wiązać się może ze zmianą stopnia utlenienia atomu węgla w związku (np. utlenienie grupy aldehydowej do karboksylowej) lub wymianą heteroatomu na węgiel lub inny heteroatom (np. przekształcenie amidów w estry). Procedura FGI jest także stosowana w celu zwiększenia selektywności reakcji, na przykład w sytuacji obecności reaktywnych grup funkcyjnych w analizowanym związku.

Usuwanie (*functional group elimination*, FGE) i dodawanie (*functional group addition*, FGA) grup funkcyjnych do analizowanej struktury, to kolejne procedury wykorzystywane w retrosyntezie. Z oczywistych względów, dokonywanie podziałów w taki sposób, by od cząsteczki odłączyć grupę funkcyjną, prowadzi do uproszczenia struktury. Dodawanie grup funkcyjnych jest natomiast praktykowane w sytuacjach, gdy zaproponowanie przemian i podziałów jest problematyczne. W takich przypadkach, korzystny efekt może zostać osiągnięty na drodze przyłączania grup aktywujących, dezaktywujących lub kontrolujących przebieg reakcji (wspomniane grupy usuwa się w kolejnych etapach retrosyntezy).

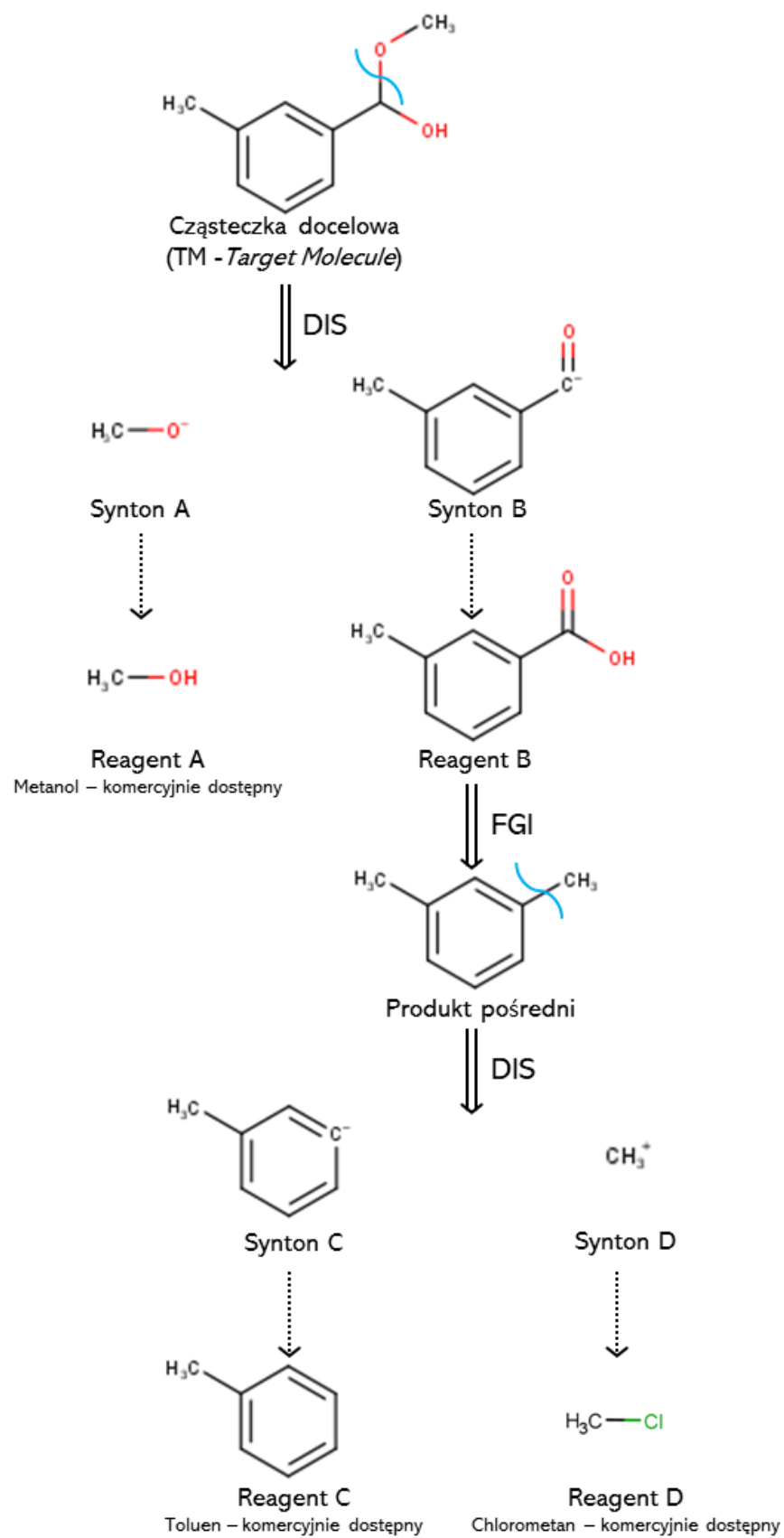
W dokonywaniu odpowiednich podziałów cząsteczki sprawdza się także procedura polegająca na zrywaniu określonych wiązań i tworzeniu nowych połączeń międzyatomowych (*reconnection*, RCN, oraz *multiple disconnection-reconnection*), stosowana na przykład w procesach otwierania i zamykania pierścieni.

Tabela 1. Procedury retrosyntetyczne i ich oznaczenia w analizie retrosyntetycznej.

Procedura retrosyntetyczna	Oznaczenie w analizie
Podział retrosyntetyczny (<i>Disconnection</i>)	DIS ⇒
Przekształcenie grup funkcyjnych (<i>Functional Group Interconversion</i>)	FGI ⇒
Dodawanie grupy funkcyjnej (<i>Functional Group Addition</i>)	FGA ⇒
Usuwanie grupy funkcyjnej (<i>Functional Group Elimination</i>)	FGE ⇒
Zrywanie wiązań i tworzenie nowych (<i>Reconnection</i>)	RCN ⇒

Wymienione w tabeli 1 przekształcenia stanowią cenne wsparcie podczas podziałów dokonywanych w cząsteczce docelowej. Najkorzystniejsze efekty i uproszczenie analizy osiąga się najczęściej poprzez wdrożenie wybranej kombinacji opisanych procedur.

Przykładem zastosowania analizy retrosyntetycznej (w odniesieniu do stosunkowo prostego strukturalnie związku) może być schemat uzyskiwania 3-metylobenzoesu metylu. Analizując cząsteczkę docelową, można dla niej zaproponować ścieżkę retrosyntetyczną przedstawioną na rysunku 1. W pierwszej kolejności, należy zwrócić uwagę na ugrupowanie estrowe obecne w strukturze TM. W reakcję estryfikacji zaangażowane są alkohol i kwas karboksylowy, zatem pierwszego podziału powinno się dokonać zrywając wiązanie między węglem karbonylowym i atomem tlenu. W efekcie otrzymujemy parę syntonów A i B, dla których należy zaproponować stabilne, syntetyczne odpowiedniki. Metanol (reagent A), stanowiący syntetyczny ekwiwalent syntonu A, jest powszechnie dostępnym odczynnikiem. Z kolei kwas 3-metylobenzoesowy (reagent B), zaproponowany na rysunku 1 jako odpowiednik syntonu B, może być w dalszym ciągu upraszczany. W wyniku przekształcenia grupy funkcyjnej (procedura FGI), redukcji ulega atom węgla grupy karboksylowej, co prowadzi do zmiany podstawnika na grupę metylową. Powstały związek można ponownie podzielić, otrzymując drugą generację syntonów (C i D). Zaproponowane dla nich syntetyczne ekwiwalenty, odpowiednio toluen (reagent C) i chlorometan (reagent D), są związkami ogólnodostępnymi.



Rysunek 1. Analiza retrosyntetyczna 3-metylobenzoesu metylu

Po zaplanowaniu wszystkich podziałów i przekształceń cząsteczki docelowej, a także zaproponowaniu odpowiednich ekwiwalentów syntetycznych dla wygenerowanych syntonów, przystępuje się do zapisania ostatecznej ścieżki syntezy. Na tym etapie pomocne okazuje się korzystanie zarówno z literatury specjalistycznej, jak i ze zgromadzonych doświadczeń laboratoryjnych, na bazie których wstępnie określa się warunki reakcji, które mają zostać przeprowadzone. Jak wspomniano wyżej, jedną z dobrych praktyk jest przygotowanie alternatywnych ścieżek syntezy, które można wdrożyć w razie niepowodzenia.

Podsumowując, w celu dokonania analizy retrosyntetycznej, należy:

- I. dokładnie przeanalizować cząsteczkę docelową;
- II. zaplanować podziały i przekształcenia, które doprowadzą do jak największego uproszczenia syntezy struktury;
- III. zaproponować powszechnie dostępne lub proste w syntezie, stabilne reagenty, stanowiące odpowiedniki syntetyczne uzyskanych w analizie syntonów;
- IV. zaplanować schemat syntezy, które będą przeprowadzone (wraz z uwzględnieniem warunków reakcji);
- V. skorzystać z zaplanowanych wcześniej, alternatywnych ścieżek syntezy (w przypadku niepowodzeń).

1.2 Syntony

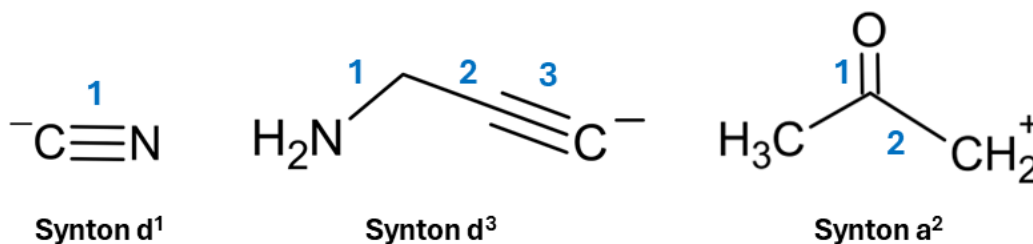
Zgodnie z definicją przedstawioną w 1967 roku przez twórcę retrosyntezy Eliasa Jamesa Corey'a, syntonami określa się hipotetyczne fragmenty molekularne, wynikające z dokonanego podziału retrosyntetycznego struktury cząsteczki docelowej (TM)²². Ponieważ, jak wspomniano w rozdziale 1.1, zazwyczaj proponuje się heterolityczne podziały TM, powstające w ich wyniku syntony są zamkniętopowłokowymi jonami (stosowane rzadziej podziały homolityczne prowadzą do otwartopowłokowych, elektrycznie obojętnych syntonów)²³. Z oczywistych względów, syntony nie odpowiadają rzeczywistym reagentom, stanowiąc jedynie jednostki budulcowe TM, zawierające informacje strukturalne, które są niezbędne do zaproponowania stabilnych ekwiwalentów syntetycznych.

Przy tej okazji warto wspomnieć, że obecne w cząsteczce docelowej strukturalne motywy, które wskazują na konkretne transformacje syntetyczne lub reakcje, jakie można zastosować do syntezy TM, nazywane są retronami. Identyfikacja retronów pomaga określić, jakie znane reakcje mogą zostać zastosowane do rozłożenia cząsteczki

TM na prostsze materiały wyjściowe. Pomimo pozornego podobieństwa definicji, pojęcia retronu i syntonu są zasadniczo różne, przy czym różnice te dotyczą zarówno identyfikacji, jak i roli koncepcyjnej oraz funkcji w retrosyntezie. Mianowicie, retrony umożliwiają określenie potencjalnych transformacji syntetycznych w cząsteczce docelowej, czyli pozwalają na rozpoznanie ścieżek syntetycznych i znanych reakcji, które można zastosować do syntezy TM, podczas gdy syntony reprezentują wywodzące się z analizy retrosyntetycznej idealizowane elementy budulcowe i pomagają w wizualizacji rozłączenia cząsteczki docelowej na prostsze fragmenty prekursorów. Kluczowa różnica między retronami i syntonami wynika również ze sposobu ich identyfikacji, ponieważ retrony są obecne w cząsteczce docelowej i sugerują konkretne reakcje chemiczne, natomiast syntony są generowane w procesie retrosyntetycznego rozłączenia, reprezentując hipotetyczne (zazwyczaj naładowane elektrycznie) fragmenty strukturalne TM. Przykładowo, retronem w cząsteczce octanu etylu jest grupa estrowa $-C(=O)O-$ (zaangażowana w strukturę $R^1-C(=O)O-R^2$), która wskazuje na konieczność zastosowania reakcji estryfikacji. Obecność tego retronu sugeruje zatem, że cząsteczka docelowa może powstać z alkoholu (w tym przypadku: etanolu) i pochodnej kwasu karboksylowego (np. chlorku acetylu). Z kolei w ramach analizy retrosyntetycznej, cząsteczka octanu etylu może zostać rozłożona na dwa syntony, mianowicie kation acylowy CH_3CO^+ i anion etoksylowy $CH_3CH_2O^-$, dla których należy następnie zaproponować odpowiednie ekwiwalenty syntetyczne.

Powstające w wyniku heterolitycznego rozpadu wiązania syntony można podzielić na podstawie znaku ładunku nadmiarowego. Ujemnie naładowane syntony nazywane są donorowymi (oznaczenie d), natomiast syntony naładowane dodatnio określane są mianem syntonów akceptorowych (oznaczenie a)²⁴. Ponadto, stosując oznaczenia d/a, wprowadza się indeksowanie wskazujące na liczbę wiązań chemicznych dzielących atom z przypisanym ładunkiem formalnym od najbliższego heteroatomu, często zaangażowanego w grupę funkcyjną. W przypadku, gdy ładunek formalny (którego obecność oznacza, iż dany atom stanowi centrum reakcji) przypisany jest do heteroatomu, stosuje się indeks 0. Jeśli natomiast w strukturze syntonu nie występuje heteroatom, indeks jest pomijany. Na przykład, układ $N\equiv C^-$ jako jon ujemny, jest syntonem donorowym, posiada ładunek formalny zlokalizowany na atomie węgla, oddzielonym jednym wiązaniem od atomu azotu (heteroatom), a zatem synton $N\equiv C^-$ oznacza się symbolem d¹. Z kolei przykładem syntonu akceptorowego może być jon $H_3C-CO-H_2C^+$, w którym formalny ładunek dodatni przypisuje się do atomu węgla

grupy CH₂, oddzielonego dwoma wiązaniami od najbliższego heteroatomu (atomu tlenu), z czego wynika oznaczenie a². Oprócz zaprezentowanych na rysunku 2 oznaczeń wybranych syntonów, zastosowanie opisanej wyżej konwencji do innych fragmentów molekularnych pozwala na przypisanie przykładowym syntonom następujących symboli: ⁻CH₃ (d), CH₃S⁻ (d⁰), B≡C⁻ (d¹), O=CH-H₂C⁻ (d²), ⁺CH₃ (a), ⁺P(CH₃)₂ (a⁰), (CH₃)₂C⁺ (a¹), C₂H₅-CO-H₂C⁺ (a²).

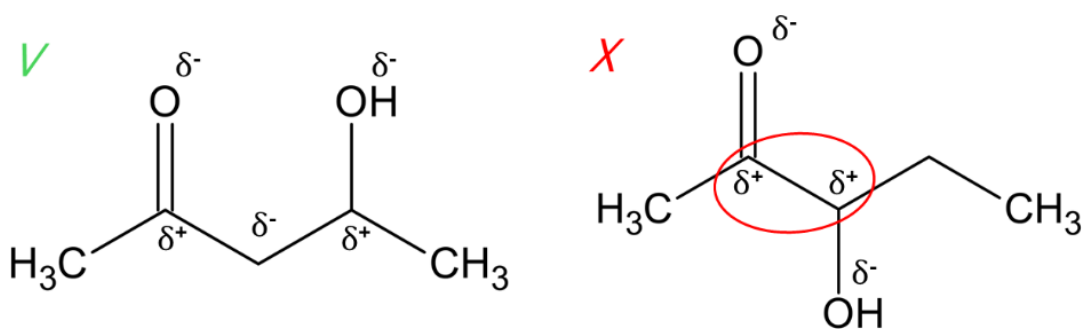


Rysunek 2. Przykładowe syntony donorowe i akceptorowe.

Jedna z ważnych reguł analizy retrosyntetycznej mówi o dokonywaniu podziału cząsteczki na syntony w taki sposób, aby podział ten odpowiadał znanej z literatury reaktywności molekuł, a co za tym idzie, poprawnym mechanizmom reakcji organicznych. W związku z tym, wybór miejsca podziału (czyli konkretnego wiązania) uzależniony jest od właściwości wiązania C-C (wynikających z jego struktury elektronowej) oraz od liczby, rodzaju i wzajemnego położenia grup funkcyjnych w cząsteczce docelowej. Zazwyczaj stosuje się tutaj proste reguły oparte na właściwościach poszczególnych atomów tworzących TM, mianowicie, zakłada się, że ze względu na większą (w porównaniu z atomem węgla) elektroujemność takich heteroatomów jak tlen, siarka, azot i halogeny, sąsiadujące z nimi atomy C powinny mieć, w wyniku podziału, dodatni ładunek formalny. Z kolei heteroatomy o elektroujemności mniejszej od węgla (np. krzem, fosfor) będą odpowiedzialne za przypisanie sąsiadującym z nimi atomom C ujemnego ładunku formalnego. Dokonywane zgodnie z tymi prostymi regułami podziały określa się mianem podziałów logicznych, co wiąże się z pojęciem syntonów logicznych (w opozycji do syntonów nielogicznych). Ogólnie, można stwierdzić, że w wyniku dokonania w cząsteczce TM logicznego podziału wiązania C-C, powstają dwa fragmenty (syntony), z których jeden jest naładowany dodatnio (synton akceptorowy, elektrofil), a drugi ujemnie (synton donorowy, nukleofil). Jak wspomniano wyżej, poprawne rozpoznanie charakteru (a lub d) obu syntonów wymaga analizy polarności grup funkcyjnych i rodzajów wiązań obecnych

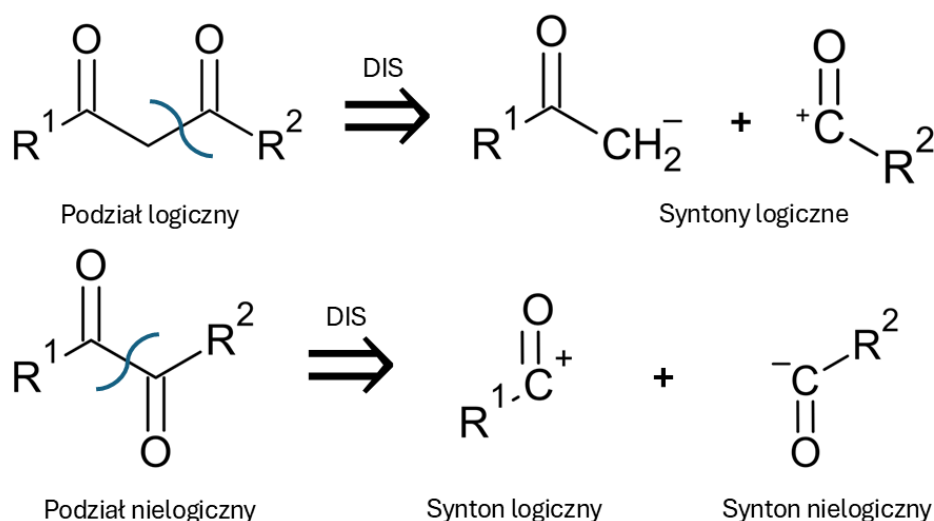
w generowanych fragmentach oraz określenia poziomu trudności ustabilizowania jonowych form (kation vs. anion) syntonów (stabilizacja wiąże się zazwyczaj z przekształceniem syntonu w stabilny reagent). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że syntony określane jako logiczne, posiadają rozkład ładunków formalnych zgodny z rozkładem przewidywanym dla ich syntetycznych ekwiwalentów^{22,25}.

Omawianie logicznych i nielogicznych podziałów można zilustrować przykładami cząsteczek zawierających w strukturze dwa heteroatomy. W przypadku obecności dwóch grup funkcyjnych z elektroujemnym heteroatomem, podział dokonywany jest w ten sposób, aby grupy te zostały rozdzielone (przyporządkowane do odrębnych syntonów), natomiast miejsce dokonania podziału uzależnione jest od liczby atomów węgla pomiędzy tymi grupami. Cząsteczki posiadające grupy funkcyjne w pozycjach 1 i 3, 1 i 5, 1 i 7, itd., charakteryzują się nieparzystą liczbą atomów węgla rozdzielających te grupy, co zazwyczaj umożliwia dokonanie podziału logicznego, ponieważ mamy wówczas do czynienia z tzw. dopasowaniem ładunków formalnych w generowanych syntonach. Z niedopasowaniem ładunków mamy z kolei do czynienia wtedy, gdy dwie grupy funkcyjne zlokalizowane są w pozycjach 1 i 2, 1 i 4, 1 i 6, itd., czyli w sytuacjach parzystej liczby atomów węgla rozdzielających grupy funkcyjne. Wśród syntonów generowanych w przypadku niedopasowania ładunków w cząsteczce TM, musi pojawić się synton nielogiczny, w którym rozkład ładunków formalnych nie jest zgodny z rozkładem przewidywanym dla syntetycznego ekwiwalentu. Obie wspomniane sytuacje przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Dopasowane i niedopasowane ładunki formalne na atomach w szkieletach węglowych cząsteczki z dwiema grupami funkcyjnymi.

Kwestia dopasowania ładunków w cząsteczce docelowej jest zatem kluczowa, ponieważ, jak wspomniano, brak dopasowania, manifestujący się występowaniem jednoimiennych ładunków formalnych na sąsiadujących atomach węgla, prowadzi nieuchronnie do syntonów nielogicznych (rysunek 4), co komplikuje rzeczywistą syntezę laboratoryjną. W przypadku dopasowania ładunków (wyrażającego się w przypisaniu różnoimiennych ładunków formalnych sąsiadującym atomom węgla) mamy natomiast sytuację znacznie prostszą, ponieważ możliwe staje się dokonanie podziału logicznego, a więc takiego, który generuje wyłącznie syntony logiczne (rys. 4), charakteryzujące się rozkładem ładunków zgodnym z regułami polarności grup funkcyjnych w chemii organicznej²¹.



Rysunek 4. Przykłady podziału logicznego i nielogicznego. Podział logiczny prowadzi do syntonów logicznych, natomiast podział nielogiczny skutkuje powstaniem jednego syntonu logicznego i jednego nielogicznego.

Synteza molekuł charakteryzujących się niedopasowaniem ładunków formalnych jest utrudniona i wymaga zastosowania syntonów o odwróconej polarności. Odwrócenie polarności, określane także mianem przebiegunowania (*umpolung*), to przekształcenie, które ma na celu zmianę naturalnej polarności fragmentu molekularnego (np. grupy funkcyjnej lub syntonu), co w efekcie umożliwia przeprowadzenie reakcji chemicznej wskutek wymuszenia dopasowania ładunków^{24,26}. A zatem, *umpolung* umożliwia tworzenie wiązań chemicznych w sposób, który jest trudny lub niemożliwy przy naturalnej polarności danej grupy funkcyjnej. Dzięki temu procesowi można uzyskać nowe, bardziej efektywne ścieżki syntezy związków chemicznych. Stwierdzenie konieczności zastosowania procedury przebiegunowania w ramach analizy retrosyntetycznej wymaga przeprowadzenia wnikliwej oceny ładunków formalnych,

dokonania odpowiednich podziałów i określenia, czy wśród wygenerowanych syntonów występują syntony nielogiczne. Procedura umpolung jest zazwyczaj realizowana na drodze przekształcenia naturalnie elektrofilowego atomu w nukleofil lub vice versa. Klasycznym przykładem przebiegunowania jest transformacja karbonylowego atomu węgla, który w naturalnych warunkach (w aldehydach i ketonach) jest elektrofilowy, w atom o charakterze nukleofilowym. Takie przekształcenie może zostać dokonane np. dzięki zastosowaniu 1,3-ditianu (sześcioczłonowego związku cyklicznego o wzorze sumarycznym $C_4H_8S_2$, zawierającego dwa atomy siarki w pozycjach 1 i 3), reagującego z aldehydami i ketonami z utworzeniem tioacetalu, co w efekcie prowadzi do pożądanej zmiany polarności.

Dokonywane w czasie analizy retrosyntetycznej podziały TM prowadzą do kolejnych, charakteryzujących się coraz mniejszą komplikacją strukturalną, generacji syntonów, a etapem końcowym jest poszukiwanie ich odpowiedników w postaci stabilnych reagentów, nazywanych ekwiwalentami syntetycznymi (tabela 2).

Tabela 2. Przykładowe syntony i odpowiadające im ekwiwalenty syntetyczne.

Synton	Ekwiwalenty syntetyczne
Karbokation R^+	Halogenki alkilowe: $R-X$ ($X=Cl, Br, I$)
Karboanion R^-	Związki Gringarda: $R-MgX$, Związki litoorganiczne: $R-Li$
Kation acylowy RCO^+	Chlorki acylowe: $RCOCl$, Bezwodniki kwasowe
Anion acylowy RCO^-	Enolany litu: $RCOCH_2Li$
Jon nitroniowy NO_2^+	Tetrafluoroboran azotanu(III): NO_2BF_4
Jon azotynowy NO_2^-	Azotan(III) sodu: $NaNO_2$
Kation aryłowy Ar^+	Aryłowe sole diazoniowe: $ArN_2^+BF_4^-$
Anion aryłowy Ar^-	Związki aryłowo-litowe: $ArLi$ Bromki aryłowo-magnezowe: $ArMgBr$
Kation alkilowy RCH_2^+	Tosylany alkilowe: RCH_2OTs
Anion alkilowy RCH_2^-	Związki Gringarda: RCH_2-MgX , Związki litoorganiczne: RCH_2-Li
Kation metylowy CH_3^+	Halogenki metylowe: CH_3X , Metylosulfoniany: CH_3OSO_2R

Tabela 2 Kontynuacja.

Anion metylowy CH_3^-	Metylolit: CH_3Li , Bromek metylomagnezu: CH_3MgBr
Kation formylowy HCO^+	Chlorek formylu: HCOCl Fluorek formylu: HCOF
Anion formylowy HCO^-	Formylolit: HCOLi Halogenek formylomagnezu: HCOMgX
Kation hydroksylowy OH^+	Sole hydroksyloaminowe: $\text{NH}_2\text{OH}_2^+\text{X}^-$
Anion hydroksylowy OH^-	Wodorotlenek sodu: NaOH Wodorotlenek potasu: KOH
Kation amoniowy NH_2^+	Sole amoniowe: RNH_3^+X^-
Anion amoniowy NH_2^-	Amidek sodu: NaNH_2 Amidek litu: LiNH_2
Kation cyjankowy CN^+	Bromocyjan: BrCN , Chlorocyjan: ClCN
Anion cyjankowy CN^-	Cyjanek sodu: NaCN Cyjanek potasu: KCN
Kation azotanowy NO_3^+	Tetrafluoroboran azotanu(V): NO_3BF_4
Anion azotanowy NO_3^-	Azotan(V) sodu: NaNO_3 Azotan(V) potasu: KNO_3
Kation COOR^+	Chloroformiany alkilowe: ROCOCl
Anion COOR^-	Estry enolanowe: RCOCH_2COR
Kation sulfonylowy SO_3^+	Chlorek sulfonylu: RSO_2Cl
Anion sulfonylowy SO_3^-	Sulfonian sodu: RSO_2Na

Po przeprowadzeniu pełnej analizy retrosyntetycznej, zakończonej wyborem ekwiwalentów syntetycznych, należy określić środowisko i warunki reakcji. Zazwyczaj proponuje się co najmniej kilka alternatywnych ścieżek prowadzących do uzyskania cząsteczki docelowej (złożoną strukturalnie molekulę TM można przekształcać i dzielić na wiele sposobów, tym samym generując różne syntony, które z kolei mogą posiadać wiele różnych ekwiwalentów syntetycznych). Rzeczywista synteza laboratoryjna cząsteczki docelowej dokonywana jest zgodnie z najłatwiejszą do przeprowadzenia i optymalną pod względem wydajności ścieżką reakcyjną, natomiast zaplanowane wcześniej ścieżki alternatywne wykorzystuje się w razie niepowodzeń.

2. Cel pracy

Najważniejszym etapem analizy retrosyntetycznej jest niewątpliwie zaproponowanie podziałów molekuly docelowej na mniejsze fragmenty (syntony), dla których często planuje się kolejne podziały – aż do uzyskania stosunkowo prostych układów (zgodnie z zasadą, by każdy podział prowadził do strukturalnego uproszczenia rozważanego związku). Ponieważ zazwyczaj zakłada się, że otrzymane na tej drodze syntony nie są stabilne w formie izolowanej, poszukuje się dla nich stabilnych ekwiwalentów syntetycznych, co w oczywisty sposób komplikuje cały proces i znacznie zwiększa liczbę niezbędnych do wykonania kroków. Wybór właściwych odpowiedników dla uzyskanych w ramach analizy retrosyntetycznej syntonów wymaga dużej wiedzy i doświadczenia, stanowiąc ważny etap retrosyntezy. Eliminacja tego etapu pozwoliłaby na duże uproszczenie całego procesu, redukując zarówno czas wymagany do jego realizacji, jak i związane z tym koszty. Mając to na uwadze, postanowiłam sprawdzić stabilność izolowanych form niektórych syntonów w celu stwierdzenia, czy istnieje możliwość ich bezpośredniego zastosowania, bez konieczności zastępowania ich ekwiwalentami syntetycznymi.

Głównym celem mojej pracy była zatem weryfikacja stabilności wybranych, izolowanych syntonów oraz ocena możliwości ich bezpośredniego zastosowania w praktyce laboratoryjnej. Zaplanowane przeze mnie badania obejmowały ocenę elektronowej i termodynamicznej stabilności (i) anionowych syntonów boroalkenowych $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ (gdzie $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) oraz $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$, (ii) anionowych syntonów fosfoalkenowych $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) oraz (iii) kationowych i anionowych syntonów α -cyjanowinylowych $(\text{H}_2\text{CCCN})^{+/-}$. Realizacja sformułowanego w ten sposób celu głównego wymagała określenia celów szczegółowych, na które składały się: (i) wyznaczenie najbardziej stabilnych struktur izomerycznych wymienionych układów, (ii) określenie ich stabilności elektronowej (w przypadku syntonów anionowych, stanowiących większość rozważanych układów, wiązało się to z wyznaczeniem energii wiązania nadmiarowego elektronu), (iii) weryfikacja stabilności termodynamicznej badanych związków, na drodze określenia ich podatności na procesy izomeryzacji i fragmentacji.

3. Metody

Opisane w tej rozprawie badania przeprowadziłam stosując wyłącznie obliczeniowe metody chemii kwantowej. Dokładny opis metodyki wykonanych obliczeń znajduje się w opublikowanych artykułach D1-D4, stanowiących integralną część niniejszej pracy.

Struktury równowagowe badanych układów oraz częstości drgań harmoniczych wyznaczone zostały z zastosowaniem rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2)^{27,28,29} (prace D1-D3), metody oddziaływania konfiguracji uwzględniającej wzbudzenia pojedyncze i podwójne (QCISD)^{30,31,32} (praca D1) lub metody sprzężonych klasterów uwzględniającej wzbudzenia pojedyncze i podwójne (CCSD)^{33,34,35,36} (praca D4). Uzyskane dla badanych struktur rzeczywiste częstości drgań harmoniczych potwierdzają, że stanowią one minima energetyczne na hiperpowierzchni energii potencjalnej. W celu udokładnienia wartości energii elektronowych analizowanych układów, zastosowałam (w pracach D2 i D4) metodę sprzężonych klasterów uwzględniającą wzbudzenia pojedyncze, podwójne i nieiteracyjne wzbudzenia potrójne (CCSD(T))^{33,34,35,36}. W niektórych przypadkach, głównie dla strukturalnie najprostszych układów, wybrany poziom obliczeniowy (w kontekście dobranej metody i bazy) został zweryfikowany poprzez wyznaczenie struktur równowagowych i niektórych parametrów fizykochemicznych przy użyciu nieco większej bazy funkcyjnej i/lub bardziej zaawansowanej metody obliczeniowej.

Podczas prowadzonych obliczeń stosowałam opracowane przez Dunninga i współpracowników bazy funkcyjne wzbogacone o standardowe zbiory funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych, jakości double-zeta (aug-cc-pVDZ) (prace D1-D3) i triple-zeta (aug-cc-pVTZ)^{37,38} (publikacja D4).

W celu przeprowadzenia wstępnej selekcji izomerów, w pracach D3 i D4 wykorzystałam program Coalescence Kick. Wygenerowane w ten sposób struktury początkowe podlegały następnie procedurze optymalizacji geometrii metodą DFT (Density Functional Theory) z korelacyjno-wymiennym funkcjonałem B3LYP^{39,40} oraz z zastosowaniem bazy Pople'a i współpracowników, zawierającej standardowe funkcje dyfuzyjne i polaryzacyjne, w wariantach 6-31+G(d)⁴¹ (praca D3) lub 6-311++G(d,p)^{42,43} (praca D4).

Wartości wertykalnych energii odrywania elektronu (VDE) anionowych syntonów (prace D1-D4) oszacowałam stosując metodę OVGF (opartą na formalizmie funkcji Greena)^{44,45,46,47,48,49,50,51,52} w połączeniu z bazami funkcyjnymi aug-cc-pVDZ (praca D1), aug-cc-pVTZ (prace D1-D4) i aug-cc-pVQZ^{37,38} (prace D2 i D3).

Wyznaczając adiabatyczne powinowactwo elektronowe (EA) w pracy D1 zastosowałam podejście supermolekularne, wykorzystując energie elektronowe uzyskane na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ (dla $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) (Mes=2,4,6-trimetylofenyl)) i na poziomie QCISD/aug-cc-pVTZ (dla najmniejszego układu $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$).

Stabilność termodynamiczną najbardziej stabilnych izomerów zweryfikowałam obliczając energie reakcji fragmentacji (E_r) na podstawie energii elektronowych badanych układów oraz fragmentów stanowiących produkty ich rozpadu:

$$E_r = \sum E_{\text{produktów fragmentacji}} - E_{\text{najstabilniejszego izomeru}}$$

Ładunki cząstkowe przypisywane poszczególnym atomom badanych cząsteczek wyznaczyłam przeprowadzając analizę populacyjną NBO (ver. 3.1^{53,54,55,56,57}, prace D1-D3 i ver 7.0⁵⁸ praca D4), zaimplementowaną w pakiecie obliczeniowym GAUSSIAN. Do określenia ładunków cząstkowych w publikacjach D2-D4 wykorzystane zostały gęstości elektronowe z metody Hartree-Focka, natomiast w pracy D1 używane były gęstości elektronowe z metody MP2.

Struktury początkowe, które następnie podlegały optymalizacji geometrii, przygotowałam stosując programy MOLDEN oraz CHEMCRAFT (drugi z nich używany był również do wizualizacji struktur przedstawionych na rysunkach w publikacjach D1-D4 oraz w dysertacji). Wszystkie obliczenia wykonałam używając pakietu GAUSSIAN16⁵⁹. Badania prowadziłam z wykorzystaniem zasobów komputerowych dostępnych w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego oraz Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego.

4. Wyniki

4.1 Stabilność wybranych syntonów boroalkenowych

4.1.1 Stabilność izolowanych syntonów boroalkenowych ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2$)

4.1.1.1 Uwagi wstępne

Związki boroorganiczne, które formalnie można uważać za pochodne borowodoru (BH_3), zawierają w swojej strukturze przynajmniej jedno wiązanie między atomem węgla i atomem boru⁶⁰. Szczególnie ciekawą grupą związków są boroalkeny, w których występuje wiązanie podwójne $\text{C}=\text{B}$. Historia badań nad boroalkenami rozpoczęła się w 1961 roku, gdy Brown i Zweifel opisali niestabilność 1,1-diboryloalkanów wobec hydrolitycznego rozszczepienia⁶¹. W opublikowanej wówczas pracy wzmiankowany był (jako struktura rezonansowa karboanionu α -monoborylowego) układ zawierający ugrupowanie $>\text{C}=\text{B}<$, nie skupiono się jednak na znaczeniu i potencjale tego związku. W kolejnych latach opisywane były metody syntezy soli zbudowanych ze stabilizowanych kationem litowym karboanionów α -monoborylowych, czyli związków posiadających fragment strukturalny $>\text{C}=\text{B}<$ ^{62,63,64}.

Podobieństwo konfiguracji elektronowej atomu boru do konfiguracji atomu węgla zaangażowanego w grupę karbonylową powoduje, że wiele znanych reakcji zachodzących z udziałem aldehydów i ketonów posiada swoje odpowiedniki w reakcjach związków boroorganicznych. W 1972 roku Rathke i Kow wykazali, że usunięcie atomu wodoru α ze związku boroorganicznego, prowadzi do uzyskania anionu boroalkenowego, podobnie jak w aldehydach i ketonach usunięcie atomu wodoru α prowadzi do otrzymania anionu karbonylowego⁶⁵.

Kolejne lata przyniosły opracowanie metod otrzymywania^{66,67,68,69} i charakteryzowania boroalkenów^{70,71,72,73}. Należy jednak podkreślić, że badano głównie sole boroalkenowe (litowe, sodowe i potasowe), reakcje przeprowadzane były w rozpuszczalnikach, a produkty analizowano w formie ciał stałych lub cieczy. Z uwagi na to, że opisane dotychczas układy boroalkenowe charakteryzowane były wyłącznie w fazach skondensowanych, kwestia stabilności kinetycznej i termodynamicznej izolowanych anionów α -monoborylowych pozostaje otwarta, ponieważ, z oczywistych względów, obecność przeciwjonu (zwykle K^+ lub Li^+) musi powodować zmianę struktury oraz rozkładu gęstości elektronowej ujemnie naładowanego fragmentu.

Układ $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ jest przykładem syntonu karboanionowego, należącego do grupy stabilizowanych α -monoborylowych karboanionów. Jego zastosowanie nie ogranicza się jedynie do retrosyntezy, gdyż układ ten może być nukleofilem w reakcjach ze związkami elektrofilowymi oraz stanowić ligand w kompleksach metali przejściowych⁷¹. Ponieważ, podobnie jak w przypadku innych anionów boroalkenowych, brak w literaturze jakichkolwiek doniesień na temat stabilności układów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ w formie izolowanej, postanowiłam przeprowadzić odpowiednie obliczenia metodami chemii kwantowej, których wyniki umożliwiłyby rozstrzygnięcie tej kwestii. Potwierdzenie elektronowej, kinetycznej i termodynamicznej stabilności anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ stanowiło ponadto ważny aspekt zagadnienia możliwości bezpośredniego (czyli nie wymagającego ekwiwalentów syntetycznych) zastosowania tych syntonów w retrosyntezie.

W ramach swojej pracy określiłam struktury równowagowe anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) (Mes=2,4,6-trimetylofenyl), a następnie przeprowadziłam analizę ich stabilności elektronowej i termodynamicznej. W analogiczny sposób scharakteryzowałam odpowiadające im sole sodowe, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$. Zaprezentowane w poniższym rozdziale wyniki stanowią skrócony opis rezultatów opublikowanych przeze mnie w pracy D1.

4.1.1.2 Stabilność najprostszego syntonu boroalkenowego $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$

Anion o wzorze sumarycznym $(\text{BCH}_4)^-$ może istnieć w formie dwóch izomerów, z których pierwszy odpowiada symetrycznemu rozkładowi atomów wodoru pomiędzy węgiel i bor ($(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$), natomiast drugi rozkładowi asymetrycznemu (jako układ zbudowany z grupy metylowej i fragmentu BH, $(\text{H}_3\text{C}-\text{BH})^-$). Ponieważ izomer $(\text{H}_3\text{C}-\text{BH})^-$ posiada energię wyższą od izomeru $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$ aż o 54,6 kcal/mol, należy oczekiwać, że w temperaturze pokojowej anion $(\text{BCH}_4)^-$ będzie występował niemal wyłącznie w postaci struktur $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$.

Struktura równowagowa anionu $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$ posiada symetrię C_{2v} (rysunek 5) i jest analogiczna do izoelektronowej cząsteczki obojętnego elektrycznie etylenu. Charakter wiązania podwójnego C=B dla różnych związków boroalkenowych zawierających to ugrupowanie w strukturze został potwierdzony poprzez analizę widm ^{11}B NMR, struktur krystalicznych oraz obliczenia teoretyczne^{74,75}. Wiązanie między atomami węgla i boru w układzie $(\text{H}_2\text{C}=\text{BH}_2)^-$ charakteryzuje

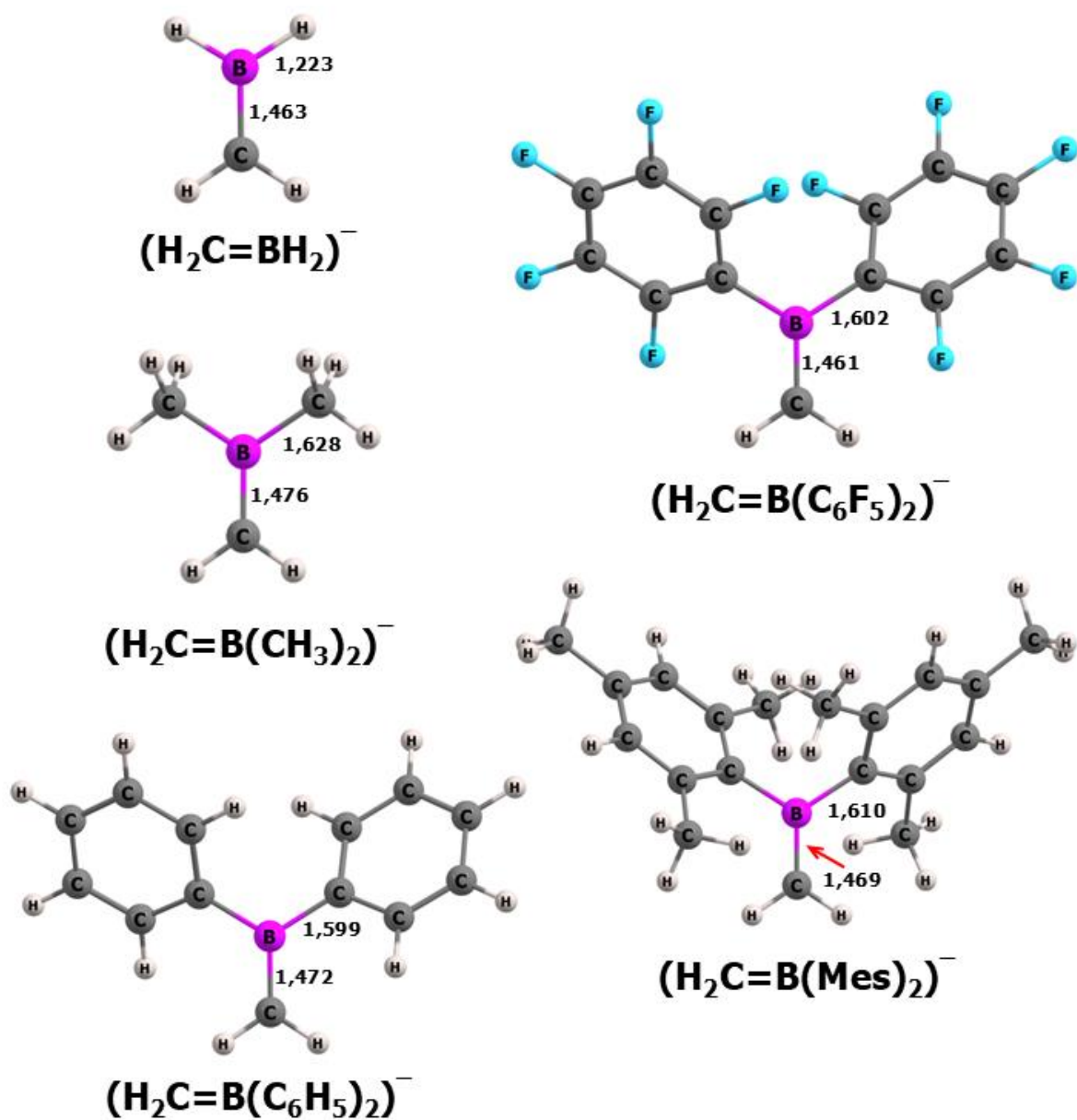
się długością 1,463 Å, co jest zgodne z wynikami analizy dyfrakcyjnej (1,462 Å)⁷⁶ dla związków zawierających w strukturze fragment C=B oraz przedziałem długości wiązań (1,444-1,522 Å) wyznaczonym dla różnych związków boroalkenowych^{77,78}. Potwierdzeniem podwójnego charakteru wiązania C–B w anionie (H₂C=BH₂)[–] są także wyniki przeprowadzonej przeze mnie analizy populacyjnej NBO, z których wynika, że wiązania σ (C–B) oraz π (C–B) mają obsadzenia dwuelektronowe. Zgodnie z oczekiwaniami, oderwanie nadmiarowego elektronu od anionu (H₂C=BH₂)[–] prowadzi do konfiguracji σ^2 (C–B) π^1 (C–B), co wiąże się z wydłużeniem wiązania C–B o 0,071 Å w wynikowym obojętnym rodniku (tabela 1 w pracy D1).

Analiza NBO dostarcza również informacji na temat rozkładu gęstości elektronowej w anionie i wskazuje na silną polaryzację wiązania C=B w kierunku atomu węgla. Częstkowy ładunek NBO na atomie węgla wynosi w przybliżeniu -1 |e|, podczas gdy na atomie boru jest on bliski zeru (tabela 1, praca D1). Konsekwencją takiego rozkładu gęstości będzie określona lokalizacja przeciwjonu M⁺ w solach M⁺(H₂C=BH₂)[–]. Stabilność termodynamiczną anionu (H₂C=BH₂)[–] zweryfikowałam analizując reakcje fragmentacji prowadzące do stabilnych produktów, takich jak CH₄, BH₃, H₂, (BH₄)[–] i H[–]. Ponieważ wszystkie uzyskane energie reakcji fragmentacji okazały się być dodatnie (50-197 kcal/mol, tabela 2 w pracy D1), układ (H₂C=BH₂)[–] można uznać za termodynamicznie stabilny.

W celu określenia stabilności elektronowej anionu (H₂C=BH₂)[–], obliczyłam wartości wertykalnej energii odrywania elektronu (VDE) dla anionu oraz powinowactwa elektronowego (EA) obojętnej cząsteczki H₂C=BH₂ (tabela 3). Ze względu na fakt, że uzyskane wartości VDE (1,97 eV) oraz EA (1,71 eV) są dodatnie, sformułowałam wniosek, że anion (H₂C=BH₂)[–] charakteryzuje się wertykalną i adiabatyczną stabilnością elektronową, a więc nie wykazuje tendencji do spontanicznego odrywania elektronu. Dodatkowo, z uwagi na obecność czterowiązalnego atomu boru, wartości VDE dla tego anionu boroalkenowego są większe niż dla alkenowych karboanionów (H₂C=CH)[–] (1,25 eV) oraz ((CH₃)₂C=CH)[–] (1,29 eV) o podobnej wielkości.

4.1.1.3 Stabilność syntonów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes)

Rozszerzając swoje badania na nieco bardziej złożone strukturalnie aniony boroalkenowe, wyznaczyłam struktury i zweryfikowałam stabilność elektronową układów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ z podstawnikami $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 i Mes, które należą do powszechnie stosowanych syntonów. Analizując struktury geometryczne badanych układów (rysunek 5) zauważyłam, że we wszystkich przypadkach fragment $\text{H}_2\text{C}=\text{BC}_2$ jest płaski, co potwierdzają wartości odpowiednich kątów dwuściennych $\angle\text{BCHH}$ i $\angle\text{CBCC}$ równe 180° . Jak wiadomo z wykonanych w przeszłości badań eksperymentalnych, długość wiązania między atomem węgla i atomem boru w cząsteczkach zawierających analogiczny fragment wynosi od $1,444 \text{ \AA}$ do $1,522 \text{ \AA}$ ^{77,78}. Ponieważ długość tego wiązania w badanych przeze mnie układach $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ zawiera się w przedziale $1,461\text{--}1,476 \text{ \AA}$, uznałam, że moje wyniki są zgodne z literaturowymi wynikami doświadczalnymi. Na przykład, w anionie $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{Mes})_2)^-$ przewidywana przeze mnie długość wiązania $\text{C}=\text{B}$ wynosi $1,469 \text{ \AA}$, natomiast określona dla struktury krystalicznej $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{Mes})_2)^-/(\text{Li}(12\text{-korona-4})_2)^+$ długość tego wiązania wynosi $1,444 \text{ \AA}$ ⁷⁸. Najkrótsze ($1,461 \text{ \AA}$) oraz najdłuższe ($1,476 \text{ \AA}$) wiązanie $\text{C}=\text{B}$ odpowiada, zgodnie z wynikami obliczeń, odpowiednio anionom $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ oraz $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$ (tabela 1, praca D1).



Rysunek 5. Struktury równowagowe anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) uzyskane na poziomie obliczeniowym MP2/aug-cc-pVDZ. Długości wiązań wyrażone są w Å.

Jak wspomniałam, w badanych anionach występuje duża polaryzacja wiązania C=B w kierunku atomu węgla. Potwierdzeniem powyższych obserwacji jest przeprowadzona analiza NBO i wynikające z niej ładunki cząstkowe (tabela 1, praca D1). W szczególności, najmniejszy ładunek na atomie boru ($q^B=+0,36 |e|$) wyznaczyłam dla układu $(H_2C=B(C_6F_5)_2)^-$, a największy ($q^B=+0,54 |e|$) dla $(H_2C=B(CH_3)_2)^-$, co wiąże się z faktem, iż podstawnik perfluorofenyłowy ma najsilniej, a podstawnik metylowy najslabiej zaznaczony charakter elektrofilowy, spośród rozważanych przeze mnie grup R. Obecność grupy o charakterze elektrofilowym przyłączonej do atomu boru osłabia polaryzację wiązania C=B oraz powoduje jego skrócenie, co potwierdzają parametry geometryczne zebrane w tabeli 1, w opublikowanej pracy D1. Przedstawiona analiza znajduje również potwierdzenie w sumach ładunków cząstkowych q^R określonych dla podstawników R, spośród których najmniejsza wartość ($q^R=-0,46 |e|$) została wyznaczona dla $(H_2C=B(C_6F_5)_2)^-$, a największa ($q^R=-0,39 |e|$) dla $(H_2C=B(CH_3)_2)^-$.

Potwierdzeniem obecności podwójnego wiązania między atomami węgla i boru we wszystkich badanych układach $(H_2C=BR_2)^-$ ($R=CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) są wyznaczone kontury orbitali NBO, które zostały zaprezentowane na rysunku 3 w pracy D1, oraz wynikająca z analizy populacyjnej, liczba zaangażowanych elektronów. Uzyskane wyniki wskazują, że w każdym z rozważanych anionów, zarówno wiązaniu $\sigma(C-B)$, jak i wiązaniu $\pi(C-B)$, odpowiadają w przybliżeniu dwa elektrony (przewidywane obsadzenia odpowiadają przedziałom 1,94-1,95 e i 1,80-1,89 e) (tabela 1, praca D1). Ponadto, podobnie do sytuacji zaobserwowanej dla anionu $(H_2C=BH_2)^-$ i jego obojętnej cząsteczki macierzystej, potwierdziłam, że oderwanie nadmiarowego elektronu od anionów $(H_2C=BR_2)^-$ ($R=CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) powoduje zmniejszenia obsadzenia wiązania $\pi(C-B)$ o jeden elektron.

Do określenia stabilności elektronowej badanych syntonów boroalkenowych niezbędne było wyznaczenie wertykalnej i adiabatycznej energii wiązania nadmiarowego elektronu. Wartości adiabatycznego powinowactwa elektronowego (EA) układów obojętnych mieszczą się w przedziale 1,58-3,24 eV, natomiast wartości wertykalnej energii odrywania elektronu (VDE) wyznaczone dla anionów wynoszą od 1,70 eV do 3,29 eV (tabela 3). Dodatnie wartości EA i VDE potwierdzają adiabatyczną i wertykalną stabilność elektronową anionów $(H_2C=BR_2)^-$ ($R=CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) i świadczą o tym, że żaden z tych układów nie jest podatny na spontaniczne odrywanie nadmiarowego elektronu. Najmniejsza wartość VDE została wyznaczona dla anionu z podstawnikami metylowymi (których charakter elektrofilowy jest najslabszy),

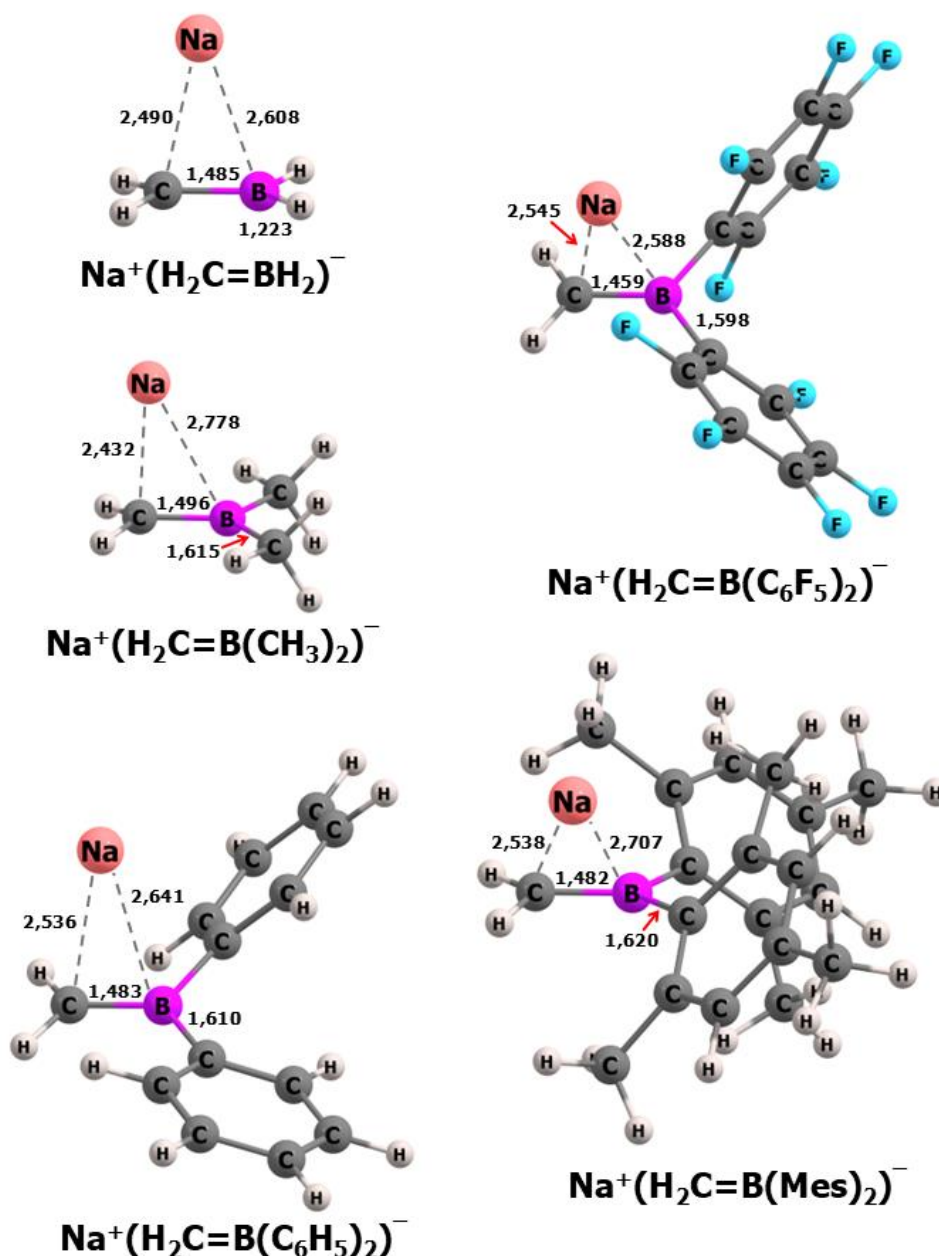
natomiast największa dla układu z podstawnikami perfluorofenylowymi (o najsilniejszym charakterze elektrofilowym). Różnice między przewidywanymi dla poszczególnych układów wartościami EA i VDE są stosunkowo nieduże, co jest zgodne z niewielką relaksacją geometrii zachodzącą po przyłączeniu nadmiarowego elektronu. W szczególności, wspomniana relaksacja powoduje zmiany w długościach wiązań o 0,006-0,081 Å i zmiany wartości kątów walencyjnych nie przekraczające 5°. Zgodnie z wynikami analizy populacyjnej NBO, fragmentem strukturalnym ulegającym największym zmianom wskutek przyłączenia/odłączenia nadmiarowego elektronu jest wiązanie C=B, które w anionach jest krótsze o 0,077-0,081 Å niż w odpowiednich nienaładowanych cząsteczkach macierzystych (tabela 1, praca D1).

Tabela 3. Wertykalne energie odrywania elektronu (VDE w eV) anionów $(H_2C=BR_2)^-$ ($R=H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) i adiabatyczne powinowactwo elektronowe (EA w eV) ich obojętnych odpowiedników $H_2C=BR_2$ uzyskane na poziomie obliczeniowym OVGF/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ

Anion/Układ obojętny	VDE [eV]	EA [eV]
$(H_2C=BH_2)^- / H_2C=BH_2$	1,97	1,71
$(H_2C=B(CH_3)_2)^- / H_2C=B(CH_3)_2$	1,70	1,58
$(H_2C=B(C_6H_5)_2)^- / H_2C=B(C_6H_5)_2$	2,30	2,21
$(H_2C=B(C_6F_5)_2)^- / H_2C=B(C_6F_5)_2$	3,29	3,24
$(H_2C=B(Mes)_2)^- / H_2C=B(Mes)_2$	2,45	2,34

4.1.1.4 Stabilizowanie syntonów $(H_2C=BR_2)^-$ obecnością przeciwjonu Na^+

Z uwagi na fakt, że syntony boroalkenowe są zwykle stosowane w postaci soli sodowych lub potasowych, w swoich badaniach postanowiłam również uwzględnić układy $Na^+(H_2C=BR_2)^-$, w których każdy z rozpatrywanych anionów $(H_2C=BR_2)^-$ stabilizowany jest obecnością sodowego przeciwjonu. We wszystkich analizowanych solach, kation Na^+ jest zlokalizowany w pobliżu fragmentu $H_2C=B<$, nad płaszczyznę utworzoną przez atomy H, C i B zaangażowane w budowę tego fragmentu, co prezentuje rysunek 6.



Rysunek 6. Struktury równowagowe soli $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) uzyskane na poziomie obliczeniowym MP2/aug-cc-pVDZ. Długości wiązań wyrażone są w Å.

W układach $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ zaobserwowałam silną polaryzację wiązania $\text{C}=\text{B}$ w kierunku atomu węgla, podobnie jak miało to miejsce w przypadku anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$. Efektem tego przesunięcia gęstości elektronowej jest mniejsza odległość Na^+ od atomu węgla, w porównaniu z odległością dzielącą ten jon od atomu boru. W szczególności, odległości $\text{C}\cdots\text{Na}^+$ i $\text{B}\cdots\text{Na}^+$ zawierają się odpowiednio w przedziałach 2,43-2,54 i 2,59-2,78 Å.

Wiązanie $\text{C}=\text{B}$ w solach $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ jest nieco dłuższe (o około 0,002-0,022 Å) niż w odpowiednich anionach $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$, jednak nadal pozostaje krótsze (o około 0,049-0,090 Å) niż w układach obojętnych (tabela 4 w pracy D1). Pozostałe długości wiązań oraz wartości kątów wykazują większe podobieństwo do wartości wyznaczonych dla struktur

anionowych niż obojętnych. Z tego powodu, analizowane układy powinny być rozpatrywane jako aniony stabilizowane występowaniem jonu Na^+ , a nie jako cząsteczki $\text{Na}(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)$, o bardziej równomiernej dystrybucji gęstości elektronowej. Poparciem tego stwierdzenia jest również przeprowadzona analiza populacyjna NBO, z której wynika, że każde z wiązań $\sigma(\text{C}-\text{B})$ i $\pi(\text{C}=\text{B})$ w układach $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ma w przybliżeniu charakter dwuelektronowy (1,80-1,96 e), co odpowiada sytuacji w anionach $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$. We wszystkich badanych solach ładunek cząstkowy na atomie sodu jest bliski +1 |e| (tabela 4, praca D1), co wskazuje, że układy $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ zbudowane są w istocie z dwóch silnie ze sobą oddziałujących, przeciwnie naładowanych jonów. Warto również zauważyć, że ładunki cząstkowe na atomach H, C i B fragmentu $\text{H}_2\text{C}=\text{B}$ w solach $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ wykazują podobieństwa do odpowiednich ładunków wyznaczonych dla anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$.

Pomimo, iż zaobserwowana w anionach $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ silna polaryzacja wiązania $\text{C}=\text{B}$, jak również obecność komplikujących strukturę molekularną podstawników R, daje podstawy do przypuszczeń dotyczących większej liczby możliwych izomerów soli tworzonych przez kation Na^+ i anion $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$, moje obliczenia wykazały, że zaprezentowane w pracy D1 układy $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ to jedyne stabilne geometrycznie struktury na hiperpowierzchniach energii potencjalnej. Warto zauważyć, że nawet w przypadku anionu $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$, nie istnieje minimum lokalne odpowiadające strukturze innej niż przedstawiona na rysunku 6.

4.1.1.5 Podsumowanie

Na podstawie obliczeń ab initio określiłam struktury równowagowe izolowanych anionowych syntonów boroalkenowych, jak również zweryfikowałam ich stabilność elektronową i termodynamiczną. Uzyskane przez mnie wyniki prowadzą do następujących wniosków:

- I. Izolowane syntony boroalkenowe $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) są stabilne elektronowo i termodynamicznie;
- II. Wiązanie $\text{C}=\text{B}$ w układach $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ma charakter wiązania podwójnego i jest silnie spolaryzowane w kierunku atomu węgla;
- III. Wertykalne energie odrywania elektronu oraz adiabatyczne powinowactwa elektronowe charakteryzujące syntony anionowe $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) zawierają się odpowiednio w przedziałach 1,70-3,29 i 1,58-3,24 eV;
- IV. Powstające w wyniku stabilizowania anionów $(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) kationem sodowym sole mają wyraźnie zaznaczony charakter jonowy i zachowują w przybliżeniu parametry geometryczne i elektronowe izolowanych anionowych syntonów boroalkenowych.

Szczegółowe omówienie wyników zawartych w tym rozdziale zamieściłam w publikacji D1 dołączonej do niniejszej rozprawy.

4.1.2 Wpływ nadmiarowego elektronu na względną stabilność izomerów układu BC_2H_4

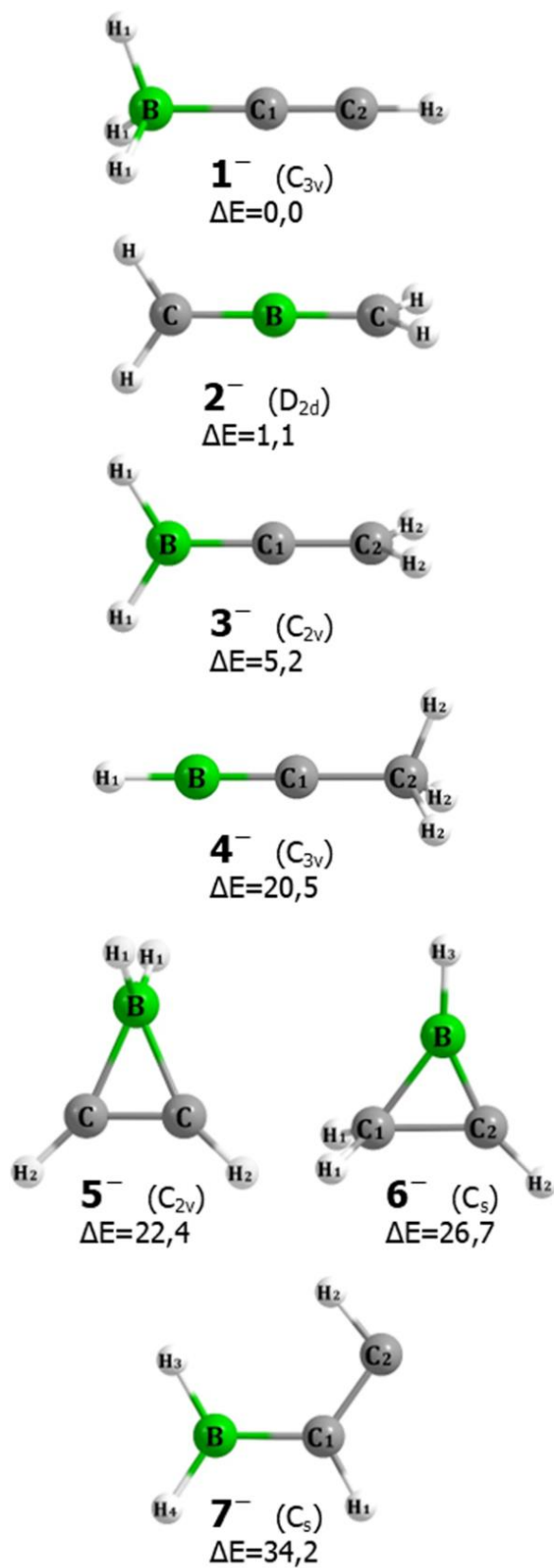
4.1.2.1 Uwagi wstępne

Jak powszechnie wiadomo, niektóre obojętne elektrycznie cząsteczki mogą przyłączać dodatkowy elektron tworząc stabilne aniony, które klasyfikuje się zazwyczaj na drodze rozpoznania potencjału odpowiedzialnego za wiązanie nadmiarowego elektronu^{79,80}. Jeżeli obojętna cząsteczka może istnieć w postaci wielu form izomerycznych, to wskutek różnic strukturalnych, a także związanych z tym różnic w rozkładzie gęstości elektronowej, manifestujących się między innymi poprzez odmienne wartości momentów multipolowych, każdy z izomerów charakteryzuje się inną energią wiązania nadmiarowego elektronu. W konsekwencji, energie względne obojętnych izomerów danego układu różnią się od energii względnych odpowiadających im anionów. W niektórych przypadkach może to prowadzić do sytuacji, w których stosunkowo wysokoenergetyczne izomery cząsteczek obojętnych stają się, po silnym związaniu nadmiarowego elektronu, konkurencyjne (w sensie zbliżonej energii całkowitej) w stosunku do niskoenergetycznych izomerów obojętnych wiążących dodatkowy elektron znacznie słabiej.

Przedstawione zjawisko było wcześniej opisywane w literaturze, między innymi na przykładzie izomerów difosfiny, hydrazyny oraz aminofosfiny^{81,82,83,84}. W publikacji D2 przedstawiłam swoje wyniki dotyczące stabilności anionów $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ oraz wpływu przyłączania nadmiarowego elektronu na energie względne obojętnych izomerów określonych wzorem BC_2H_4 . Główną motywacją podjęcia badań nad układami $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ i BC_2H_4 był fakt, iż do grupy tej należy, ważny w analizie retrosyntetycznej, synton $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$, którego znaczenie związane jest z obecnością symetrycznego ugrupowania $>\text{C}=\text{B}=\text{C}<$ w wielu związkach. W niniejszym rozdziale prezentuję wyniki obliczeń dotyczące tego anionu i jego izomerów, a także odpowiadających im macierzystych układów obojętnych.

4.1.2.2 Struktury równowagowe i względna stabilność izomerów anionowych $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń zidentyfikowałam siedem stabilnych izomerów o wzorze sumarycznym $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$, których struktury zaprezentowane są na rysunku 7, a parametry geometryczne zebrane zostały w tabeli 1 w pracy D2. Energie względne (ΔE) tych układów wskazują, że tylko dwie struktury izomeryczne, mianowicie, stanowiący minimum globalne izomer $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$ (oznaczony na rysunku 7 symbolem 1⁻) oraz izomer $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$ (oznaczany jako 2⁻) o energii względnej ~ 1 kcal/mol, powinny dominować w temperaturze standardowej, natomiast obecność pozostałych izomerów (3⁻-7⁻) jest znacznie mniej prawdopodobna, z uwagi na odpowiadające im wartości ΔE w przedziale 5,2-34,2 kcal/mol.



Rysunek 7. Struktury równowagowe i energie względne anionów $(BC_2H_4)^-$ uzyskane na poziomie obliczeniowym CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ. Energie względne wyrażone są w kcal/mol.

Pomimo, że izomery 1^- i 2^- charakteryzują się bardzo podobnymi wartościami energii, ich struktury oraz wartości odpowiadających im energii wiązania nadmiarowego elektronu są różne. Struktura izomeru 1^- o symetrii C_{3v} obejmuje grupę H_3B- połączoną z liniowym fragmentem $-C\equiv CH$ wiązaniem $B-C$ o długości 1,606 Å. Obecność wiązania $C-C$ o długości 1,252 Å potwierdza, w sposób pośredni, iż mamy tutaj do czynienia z wiązaniem potrójnym tworzonym przez dwa atomy węgla wykazujące hybrydyzację sp (tabela 1, praca D2). Analiza populacyjna NBO wykazała, że nadmiarowy ładunek ujemny w anionie 1^- jest zdelokalizowany pomiędzy atom boru i cztery przyłączone do niego atomy, na co wskazuje suma cząstkowych ładunków na atomach B, H i C fragmentu H_3B-C wynosząca -0,7 |e|. Izomer 2^- posiada natomiast wyższą symetrię (D_{2d}), ze względu na zlokalizowany w centrum cząsteczki atom boru, który tworzy wiązania podwójne o długości 1,449 Å z dwoma sąsiednimi atomami węgla. W odróżnieniu od izomeru 1^- , ładunek cząstkowy na atomie boru w anionie 2^- jest dodatni (+0,66 |e|), a nadmiarowy ładunek ujemny zdelokalizowany jest równomiernie (co wynika z symetrii) pomiędzy dwie grupy $=CH_2$ (tabela 1 w pracy D2).

Kolejnym (w porządku wzrastającej energii względnej) izomerem jest anion 3^- o wzorze strukturalnym $(H_2B=C=CH_2)^-$, charakteryzujący się symetrią C_{2v} oraz długościami wiązań podwójnych $B=C$ i $C=C$ odpowiednio 1,449 Å i 1,344 Å (rysunek 7 oraz tabela 1 w pracy D2). Analiza populacyjna NBO wskazuje, że nadmiarowy ładunek ujemny w 3^- zdelokalizowany jest pomiędzy dwa atomy węgla. Z uwagi na względnie małą energię względną układu 3^- ($\Delta E=5,2$ kcal/mol), można się spodziewać obecności niewielkiej liczby takich struktur w warunkach standardowych.

Pozostałe izomery $(BC_2H_4)^-$, oznaczone jako 4^- , 5^- , 6^- , i 7^- (rysunek 7 oraz tabela 1 w pracy D2), posiadają znacznie wyższe energie względne (w przedziale 20-35 kcal/mol) niż izoenergetyczne struktury 1^- i 2^- . Izomer 4^- o symetrii C_{3v} zbudowany jest z grupy metylowej połączonej wiązaniem pojedynczym o długości 1,485 Å z liniowym fragmentem $-C\equiv B-H$ (zawierającym wiązanie potrójne $B\equiv C$ o długości 1,355 Å). Nadmiarowy ładunek ujemny w 4^- zdelokalizowany jest pomiędzy dwa atomy węgla, podobnie jak w izomerze 3^- , natomiast cząstkowy ładunek na atomie boru w 4^- jest bliski zera (tabela 1 w pracy D2).

Izomery 5^- i 6^- charakteryzują się obecnością trójczołowego pierścienia CBC w strukturze (rys. 7), a ich energie względne są wysokie (odpowiednio 22,4 kcal/mol i 26,7 kcal/mol). Różnice strukturalne między układami 5^- i 6^- , polegające na odmiennych lokalizacjach miejsc przyłączenia atomów wodoru do cyklicznego fragmentu, skutkują inną krotnością poszczególnych wiązań i odmiennymi rozkładami gęstości nadmiarowego ładunku ujemnego. Atom boru w izomerze 5^- zaangażowany jest w tworzenie czterech wiązań pojedynczych (dwóch wiązań o długości 1,241 Å z atomami wodoru i dwóch wiązań o długości 1,633 Å z atomami węgla), natomiast atomy węgla w pierścieniu CBC połączone są wiązaniem podwójnym o długości 1,344 Å, co w konsekwencji prowadzi do o symetrii C_{2v} .

Z kolei w izomerze 6^- atom boru tworzy dwa wiązania pojedyncze (B–C o długości 1,633 Å i B–H o długości 1,209 Å) oraz jedno wiązanie podwójne B=C o długości 1,424 Å, co skutkuje symetrią C_s . W przypadku obu omawianych izomerów cyklicznych, nadmiarowy ładunek ujemny zdelokalizowany jest pomiędzy atomy węgla (tabela 1, praca D2).

Izomer 7^- , o największej energii względnej (34,2 kcal/mol), wykazuje symetrię C_s i zawiera w swojej płaskiej strukturze grupę BH_2 połączoną z atomem węgla wiązaniem pojedynczym o długości 1,522 Å (rysunek 7). Atomy węgla w 7^- połączone są wiązaniem podwójnym C=C o długości 1,409 Å. W odróżnieniu od pozostałych izomerów (1^- – 6^-), w strukturze 7^- występuje trójwiązalny atom boru, dla którego analiza populacyjna przewiduje dodatni ładunek cząstkowy +0,39 |e|. (tabela 1, praca D2).

Przedstawione w niniejszym rozdziale aniony są izoelektronowe z obojętnymi cząsteczkami zawierającymi atom węgla zamiast atomu boru, dlatego zasadne jest dokonywanie porównań tych układów. W tym celu wykonałam obliczenia dla odpowiednich nienaładowanych struktur C_3H_4 , izoelektronowych z anionami $(BC_2H_4)^-$. Węglowodorowym odpowiednikiem anionowych izomerów 1^- i 4^- jest propyn, izomery 2^- i 3^- przypominają swoją budową propadien, natomiast izomerom 5^- i 6^- odpowiada cyklopropen. Zgodnie z uzyskanymi, przy zastosowaniu tego samego schematu obliczeniowego, wynikami, najbardziej stabilnym układem węglowodorowym C_3H_4 okazał się być propyn, co jest zgodne ze strukturą najbardziej stabilnego izomeru anionu $(BC_2H_4)^-$ oznaczonego symbolem 1^- . Obie wspomniane struktury wykazują tę samą symetrię (C_{3v}) i podobną długość wiązania $C\equiv C$ (1,25 Å i 1,23 Å, odpowiednio dla $(H_3B-C\equiv CH)^-$ i $H_3C-C\equiv CH$). Izomer 4^- o wzorze $(H_3C-C\equiv BH)^-$, również izoelektronowy z propynem, posiada mniejszą stabilność, co wynika prawdopodobnie z braku połączonego z czterema podstawnikami atomu boru, którego obecność silnie stabilizuje układy anionowe. Drugim na skali energetycznej obojętnych analogów węglowodorowych jest propadien (o energii większej o 3,8 kcal/mol od propynu), który strukturalnie odpowiada izomerom 2^- i 3^- , wykazującym zbliżone wartości $\Delta E=1,1-5,2$ kcal/mol względem izomeru 1^- . Cechami wspólnymi propadienu oraz izomerów 2^- i 3^- jest obecność liniowego fragmentu $C=B=C$, $B=C=C$ lub $C=C=C$ oraz prostopadłe ułożenie dwóch końcowych grup $=CH_2$ lub $=BH_2$. Z kolei energie względne w przedziale 22-27 kcal/mol, przewidywane dla izomerów 5^- i 6^- , stanowiących odpowiedniki cyklopropenu, są zbliżone do energii względnej wyznaczonej dla tego cyklicznego węglowodoru (23,9 kcal/mol). Przedstawione tutaj porównania wskazują zatem, że energie względne poszczególnych izomerów anionowych $(BC_2H_4)^-$ można do pewnego stopnia antycypować na podstawie znanych stabilności obojętnych izoelektronowych izomerów węglowodorowych, jednak takie przewidywania nie pozwalają, z oczywistych względów, na uwzględnienie położenia atomu boru w strukturze anionów $(BC_2H_4)^-$.

4.1.2.3 Stabilność elektronowa anionów $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$

W celu zweryfikowania stabilności elektronowej badanych izomerów anionowych wyznaczyłam wartości wertykalnych energii odrywania nadmiarowego elektronu (tabela 4). Przede wszystkim należy stwierdzić, że dodatnie wartości VDE uzyskane dla układów 1^- - 7^- wskazują, iż wszystkie te izomery są stabilne elektronowo, czyli nie są podatne na samorzutne odrywanie nadmiarowego elektronu. Zebrane w tabeli 4 wartości VDE wykazują zależność od charakteru wiązań tworzonych przez zaangażowany w strukturę danego układu atom boru. W strukturze 1^- atom boru tworzy cztery wiązania pojedyncze, co przekłada się na największą spośród wszystkich badanych izomerów wartość $\text{VDE}=4,317$ eV, pozwalającą dodatkowo na sklasyfikowanie układu 1^- (czyli $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$) jako anionu superhalogenowego (z uwagi na stabilność elektronową przewyższającą powinowactwo elektronowe atomu chloru, 3,62 eV)⁸⁵. Warto w tym miejscu zauważyć, że atom boru w izomerze 1^- zaangażowany jest w większą liczbę wiązań niż wynikałoby to z jego maksymalnej wartościowości, co odpowiada zaproponowanemu przez Gusteva i Boldyreva wzorowi ogólnemu $(\text{MX}_{k+1})^-$ dla anionów superhalogenowych. Wprawdzie zgodnie z pracą oryginalną obu wymienionych autorów, M oznacza atom centralny o maksymalnej wartościowości k , natomiast X symbolizuje halogenowy ligand⁸⁶, z późniejszych doniesień literaturowych wiadomo, że ligandami w tego typu układach mogą być różnorodne atomy lub grupy funkcyjne, niekoniecznie o elektroujemnym charakterze, gdyż najważniejszym czynnikiem stabilizującym tego rodzaju anion molekularny jest obecność atomu boru zaangażowanego w tworzenie czterech pojedynczych wiązań⁸⁷.

Drugą co wielkości wartość VDE (3,108 eV) wyznaczyłam dla izomeru 5^- , który charakteryzuje się obecnością trójcłonowego pierścienia i także, podobnie jak izomer 1^- , posiada w strukturze atom boru tworzący cztery pojedyncze wiązania. Ponieważ zaangażowanie atomu boru w tworzenie wiązań wielokrotnych, takich jak jedno wiązanie $\text{B}=\text{C}$ w izomerach 3^- , 6^- i 7^- , dwa wiązania $\text{B}=\text{C}$ w izomerze 2^- czy jedno wiązanie $\text{B}\equiv\text{C}$ w izomerze 4^- , wpływa na obniżenie wertykalnej energii odrywania nadmiarowego elektronu, wspomniane układy wykazują mniejsze wartości VDE (tabela 4). Warto również odnotować, że najmniejszą stabilnością elektronową (1,709 eV) charakteryzuje się izomer 4^- , w którym atom boru tworzy wiązanie potrójne z atomem węgla. Inną istotną obserwacją jest większa wertykalna stabilność elektronowa badanych izomerów $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ w porównaniu z prostymi strukturalnie karboanionami alkenowymi $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})^-$, $\text{VDE}=1,25$ eV; $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH})^-$, $\text{VDE}=1,29$ eV).

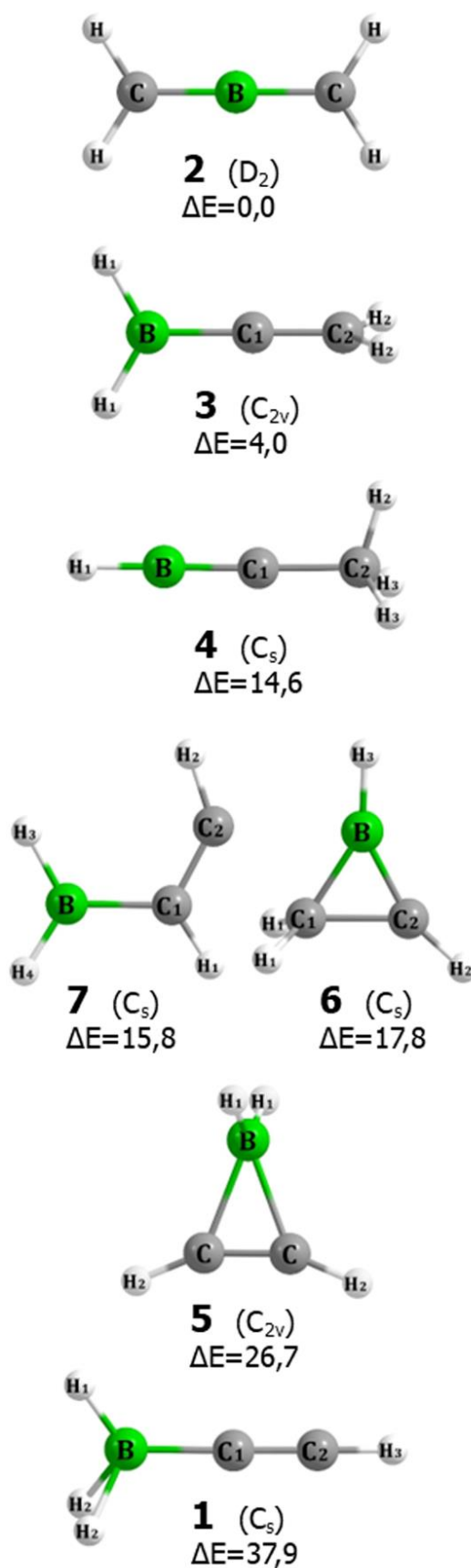
Tabela 4. Wertykalne energie odrywania elektronu (VDE w eV) anionów $(BC_2H_4)^-$ uzyskane na poziomie obliczeniowym OVGF/aug-cc-pVTZ.

Anion	VDE
$\left(H_3B-C\equiv CH \right)^-$	1 ⁻ 4,317 eV
$\left(H_2C=B=CH_2 \right)^-$	2 ⁻ 2,451 eV
$\left(H_2B=C=CH_2 \right)^-$	3 ⁻ 1,879 eV
$\left(HB\equiv C-CH_3 \right)^-$	4 ⁻ 1,709 eV
$\left(\begin{array}{c} BH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ HC=CH \end{array} \right)^-$	5 ⁻ 3,108 eV
$\left(\begin{array}{c} BH \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C=CH \end{array} \right)^-$	6 ⁻ 1,754 eV
$\left(H_2B-CH=CH \right)^-$	7 ⁻ 1,938 eV

Zdolność do związania nadmiarowego elektronu jest zależna od struktury danego układu obojętnego i rozkładu gęstości elektronowej. Ponieważ energia wiązania nadmiarowego elektronu wydaje się mieć duży wpływ na względną stabilność badanych izomerów anionu $(BC_2H_4)^-$, w następnym rozdziale prezentuję wyniki obliczeń dotyczących struktury i stabilności obojętnych izomerów BC_2H_4 .

4.1.2.4 Struktury równowagowe i względna stabilność izomerów obojętnych BC_2H_4

Struktury izomerów BC_2H_4 zostały przedstawione na rysunku 8 i w tabeli 2 w pracy D2. Najniższą energią spośród nich charakteryzuje się molekuła $\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2$, która strukturą przypomina izomer 2^- , dlatego w dalszej części rozdziału będzie oznaczana symbolem 2. Energia izomeru 2 stanowi minimum globalne na hiperpowierzchni energii potencjalnej układu obojętnego BC_2H_4 , co umożliwia, przy znajomości energii izomeru 1^- stanowiącego minimum globalne anionu, wyznaczenie adiabatycznego powinowactwa elektronowego (EA) cząsteczki BC_2H_4 , którego wartość wynosi 1,908 eV. Izomer 2 posiada niższą symetrię (D_2) od symetrii charakteryzującej anionowy izomer 2^- (D_{2d}), co wynika z niestabilności Jahn-Tellera pierwszego rzędu. Mianowicie, dwa najwyższe zajęte orbitale anionu 2^- są zdegenerowane, wskutek czego usunięcie nadmiarowego elektronu z układu 2^- prowadziłoby do degeneracji podstawowego stanu elektronowego izomeru 2 (w sytuacji zachowanej symetrii D_{2d}). Zniesienie tej degeneracji wiąże się z odkształceniem struktury obojętnej 2 do symetrii D_2 . W efekcie tego odkształcenia, struktura izomeru 2 obejmuje centralny atom boru z przyłączonymi do niego dwiema grupami CH_2 , których płaszczyzny tworzą kąt dwuścienny o wartości $11,4^\circ$. Wiązania między atomami węgla i boru w układzie 2 są nieznacznie (o 0,01 Å) krótsze niż w 2^- , a różnice między odpowiadającymi sobie kątami walencyjnymi w 2 i 2^- nie przekraczają 2° (tabele 1 i 2 w pracy D2). Warto także zauważyć, że gdy w strukturalnie prostszych syntonach boroalkenowych (omówionych w rozdziale 4.1.1) usunięcie nadmiarowego elektronu z anionu skutkowało istotnym wydłużeniem wiązania $\text{B}=\text{C}$, w układach 2 i 2^- charakter wiązań nie ulega zasadniczym zmianom.



Rysunek 8. Struktury równowagowe i energie względne obojętnych izomerów BC_2H_4 uzyskane na poziomie obliczeniowym CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ. Energie względne wyrażone są w kcal/mol.

Izomery 3 i 4 układu obojętnego BC_2H_4 odpowiadają, w sensie strukturalnym, odpowiednio anionom 3^- i 4^- (rysunki 7 i 8). Energia względna izomeru 3 jest stosunkowo nieduża (4,0 kcal/mol), można się zatem spodziewać niewielkiej liczby tego typu struktur nawet w temperaturze standardowej. Z kolei energia względna izomeru 4 (14,6 kcal/mol), podobnie jak energie względne pozostałych izomerów (5-7, $\Delta E=15,8-37,9$ kcal/mol, rysunek 8), są zbyt duże, aby struktury te były konkurencyjne energetycznie z izomerami 2 i 3.

Strukturalne różnice między odpowiadającymi sobie obojętnymi (1, 3-7) i anionowymi (1^- , 3^- - 7^-) izomerami są stosunkowo niewielkie. Ich szczegółowe omówienie zawarte zostało w pracy D2.

Ponieważ struktura izomeru 1 układu obojętnego, charakteryzującego się najwyższą energią względną spośród struktur obojętnych (37,9 kcal/mol), odpowiada strukturze izomeru 1^- stanowiącego minimum globalne anionu, warto poświęcić mu więcej uwagi. W wyniku przyłączenia nadmiarowego elektronu izomer 1 silnie obniża swoją energię, ale proces ten nie powoduje wydłużenia wiązań węgiel-bor i węgiel-węgiel. Przeciwnie, po przyłączeniu elektronu wiązania te stają się nieznacznie (o 0,05 Å) krótsze niż w układzie 1. Prowadzi to do wniosku, że obojętnemu izomerowi 1 odpowiada wzór strukturalny $\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH}$, a nadmiarowy elektron w anionie 1^- nie jest usuwany (w procesie przemiany 1^- w 1) z orbitalu wiążącego wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$, ale z jednego z orbitali zlokalizowanych na fragmencie BH_3 , co potwierdzają wyniki z analizy populacyjnej NBO zebrane w tabelach 1 i 2 zamieszczonych w pracy D2. Mianowicie, suma ładunków cząstkowych dla tego fragmentu wynosi -0,6 |e| w anionie 1^- oraz +0,3 |e| w obojętnym izomerze 1, co oznacza redukcję nadmiarowego ładunku ujemnego o wielkość zbliżoną do ładunku jednego elektronu. Układ 1 można zatem uważać za podobny do obojętnego rodnika BH_4 , w którym jeden z atomów wodoru zastąpiony został rodnikowym fragmentem $\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$.

Jak wspomniałam, obojętny izomer 1 silnie obniża swoją energię w wyniku przyłączenia nadmiarowego elektronu, w efekcie czego anion 1^- stanowi minimum globalne na hiperpowierzchni singletowego stanu podstawowego anionu $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$. Z podobnym, chociaż nie tak znaczącym, obniżeniem energii mamy do czynienia wskutek przyłączenia elektronu do obojętnego izomeru 5, którego względna energia jest większa o około 10 kcal/mol od energii izomerów 6 i 7, natomiast energia względna anionowego izomeru 5^- jest mniejsza o 4 kcal/mol i 12 kcal/mol odpowiednio od energii względnych izomerów 6^- i 7^- (tabele 1 i 2 w pracy D2). Zmiany we względnej stabilności izomerów przy przejściu od układów obojętnych do anionów wynikają z różnic w energiach wiązania nadmiarowego elektronu charakteryzujących poszczególne izomery molekuly BC_2H_4 . Izomer 5 w wyniku przyłączenia elektronu obniża swoją energię całkowitą o około 72 kcal/mol, podczas gdy w przypadku izomerów 6 i 7 wartości te wynoszą 40 kcal/mol i 45 kcal/mol.

W końcowym akapicie tego rozdziału warto wrócić do szczególnej podatności obojętnego izomeru 1 na przyłączanie nadmiarowego elektronu. Struktura 1 wykazuje wysoką energię względną równą 38 kcal/mol, co wskazuje, że izomer 1 jest najmniej stabilny w grupie wszystkich izomerów układu obojętnego (1-7). Jednak obecność atomu boru zaangażowanego w tworzenie czterech wiązań pojedynczych w strukturze tego izomeru powoduje, że nadmiarowy elektron jest bardzo silnie związany w anionie 1^- , o czym świadczy wartość VDE równa 4,317 eV (99,6 kcal/mol) wyznaczona dla tego anionu. Ponieważ stanowiący globalne minimum ($\Delta E=0,0$ kcal/mol) na hiperpowierzchni układu obojętnego izomer 2, wiąże nadmiarowy elektron znacznie słabiej (VDE=2,451 eV (56,5 kcal/mol), tabela 1 w pracy D2), można oczekiwać, iż izomer 1 będzie zdecydowanie silniej (o około 43 kcal/mol) stabilizowany niż izomer 2 w procesie tworzenia anionu. Pomimo, że wykorzystane tutaj wartości VDE stanowią tylko przybliżoną miarę efektu energetycznego związanego z przejściem od układu obojętnego do anionu, wyjaśniają one dlaczego najmniej stabilny (spośród układów obojętnych) izomer 1, staje się najbardziej stabilnym izomerem anionu (1^-) po przyłączeniu nadmiarowego elektronu.

4.1.2.5 Podsumowanie

Wykorzystując obliczeniowe metody chemii kwantowej określiłam struktury i energie względne obojętnych izomerów BC_2H_4 oraz ich anionowych odpowiedników $(BC_2H_4)^-$, a także wyznaczyłam stabilność elektronową izomerów anionowych. Uzyskane wyniki doprowadziły do następujących wniosków:

- I. Najbardziej stabilne izomery ujemnie naładowanego układu $(BC_2H_4)^-$ odpowiadają niemal izoenergetycznym strukturom $(H_2C=B=CH_2)^-$ oraz $(H_3B-C\equiv CH)^-$.
- II. Wartości wertykalnych energii odrywania nadmiarowego elektronu charakteryzujące izomery anionu $(BC_2H_4)^-$ wynoszą od 1,71 do 4,32 eV. Z uwagi na swój superhalogenowy charakter, izomer $(H_3B-C\equiv CH)^-$ wykazuje największą wartość VDE równą 4,32 eV.
- III. Układ $H_3B-C\equiv CH$ charakteryzuje się najmniejszą stabilnością spośród obojętnych izomerów, jednak w formie anionowej stanowi izomer najbardziej stabilny. Wynika to ze znaczącego, w porównaniu z pozostałymi izomerami, obniżenia energii następującego po przyłączeniu nadmiarowego elektronu do struktury obojętnej.

Szczegółowe omówienie wyników przedstawionych w tym rozdziale, dla anionowych i obojętnych układów BC_2H_4 znajduje się w publikacji D2 dołączonej do niniejszej rozprawy.

4.2 Stabilność wybranych syntonów fosfoalkenowych

4.2.1 Uwagi wstępne

W strukturze wielu związków fosforoorganicznych obecne jest wiązanie między atomem fosforu i atomem węgla, czego przykładem są fosfoniany $\text{RP}(=\text{O})(\text{OR}')_2$, bisfosfoniany $\text{R}_2\text{C}((\text{P}=\text{O})(\text{OR}')_2)_2$ i fosfiniany $\text{R}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OR}')$, które posiadają jedno bądź dwa wiązania P–C. Wśród związków fosforoorganicznych, ważną klasę cząsteczek stanowią fosfoalkeny ($\text{R}'\text{P}=\text{CR}_2$), przede wszystkim z uwagi na szerokie zastosowania w różnych reakcjach, takich jak reakcja hetero-Dielsa-Aldera⁸⁸, fosfo-przegrupowanie Cope'a⁸⁹ oraz reakcja Wittiga (podczas której układ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ stosowany jest w celu wprowadzenia grupy metylenowej⁹⁰). Stabilność fosfoalkenów w warunkach normalnych została po raz pierwszy potwierdzona w 1964 roku przez Dimrotha i Hoffmanna, na drodze syntezy związku zawierającego wiązanie podwójne między atomami fosforu i węgla⁹¹. W kolejnych latach, Allmann⁹², Märkl⁹³ i Ashe⁹⁴ prowadzili dalsze badania nad syntezą i stabilnością różnych związków z wiązaniem podwójnym P=C.

Heterolityczna dysocjacja wiązań w fosfoalkenach, zakładana w ramach analizy retrosyntetycznej, prowadzi do otrzymania ujemnie naładowanych syntonów $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$, dlatego weryfikacja stabilności tego typu anionów jest istotna. Biorąc pod uwagę, że, po pierwsze, fosfoalkeny są zazwyczaj otrzymywane w formie soli, w których stabilizowane są obecnością przeciwjonu^{91,94}, a po drugie, wiele związków posiadających wiązanie P=C okazało się kinetycznie niestabilnych w roztworze w temperaturze pokojowej⁸⁸, stabilność izolowanych anionów fosfoalkenowych budzi uzasadnione wątpliwości. W związku z tym, postanowiłam zbadać właściwości przykładowych układów $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ w formie izolowanej, określając ich struktury równowagowe wobec braku jakichkolwiek zewnętrznych czynników stabilizujących (takich jak cząsteczki rozpuszczalnika lub przeciwjony) oraz weryfikując ich stabilność elektronową i termodynamiczną.

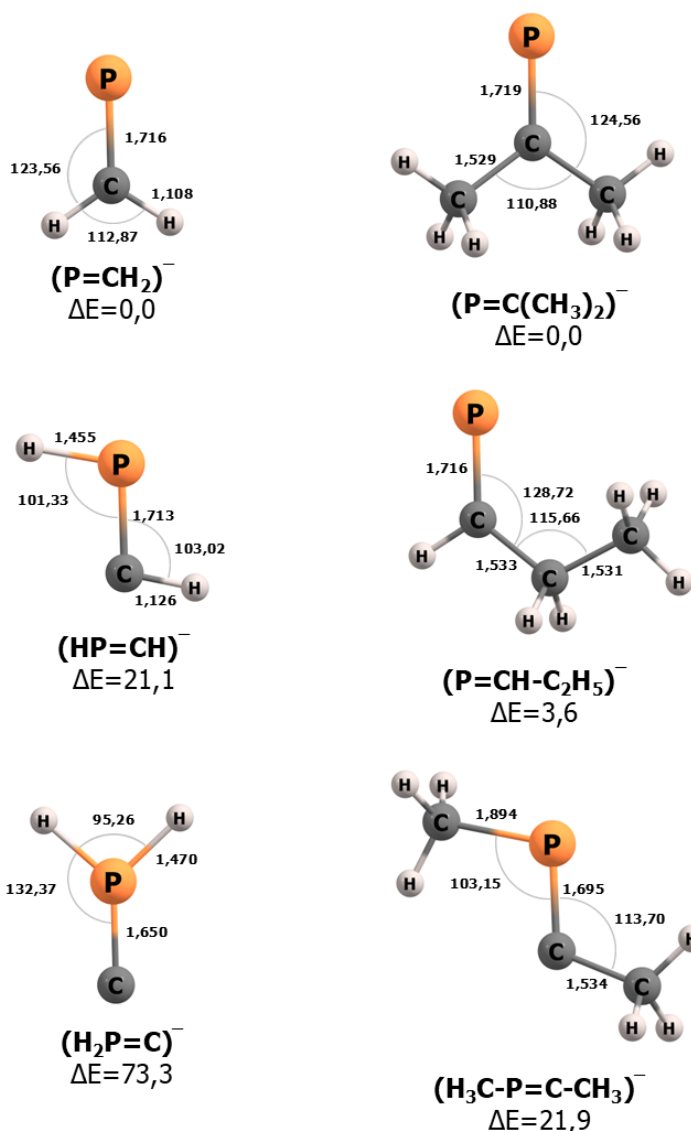
W bieżącym rozdziale prezentuję struktury izolowanych, ujemnie naładowanych izomerów $(\text{PCR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 i Mes, gdzie Mes to podstawnik 2,4,6- trimetylofenylowy) wraz z dyskusją dotyczącą ich elektronowej i termodynamicznej stabilności. Otrzymane wyniki, które w pełnej formie przedstawione zostały w pracy D3, mogą stanowić wskazania odnośnie możliwości wykorzystania syntonów $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ w praktyce laboratoryjnej.

4.2.2 Struktury równowagowe i względna stabilność anionowych izomerów $(\text{PCR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$)

Każdy z anionów $(\text{PCR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$ i Mes), może występować w formie kilku izomerów, które różnią się od siebie miejscem przyłączenia podstawników R. Wyniki moich obliczeń prowadzą do wniosku, że dla wszystkich układów, z wyjątkiem $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$, najbardziej stabilne izomery odpowiadają strukturom $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$, $(\text{RP}=\text{CR})^-$ i $(\text{P}=\text{CH}(\text{F})-\text{R}-\text{R})^-$, a ich porządek energetyczny zależy od rodzaju podstawnika R (rysunki 9, 10 i 11).

W przypadku układu $(\text{PCH}_2)^-$ zidentyfikowałam trzy geometrycznie stabilne izomery, odpowiadające strukturom $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$, $(\text{HP}=\text{CH})^-$ i $(\text{H}_2\text{P}=\text{C})^-$, które przedstawione są na rysunku 9. Najmniejszą energią charakteryzuje się izomer $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ o symetrii C_{2v} , w którym oba atomy wodoru przyłączone są do atomu węgla. Odległość między atomami P i C w $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ wynosi 1,716 Å, a ponieważ występujące między nimi wiązania $\sigma(\text{P}-\text{C})$ i $\pi(\text{P}-\text{C})$ tworzone są łącznie przez cztery elektrony (tabela 1 w pracy D3), wiązanie fosfor-węgiel w tym anionie ma charakter wiązania podwójnego. Nadmiarowy ładunek ujemny w $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ zdelokalizowany jest pomiędzy atomy P i C, o czym świadczą ładunki cząstkowe zebrane w tabeli 1 w pracy D3. Drugim, w kolejności wzrastającej energii względnej, izomerem $(\text{PCH}_2)^-$ jest nieliniowy układ $(\text{HP}=\text{CH})^-$ posiadający w strukturze podwójne wiązanie $\text{P}=\text{C}$ (o długości 1,713 Å), o czym świadczą obsadzenia $\sigma(\text{P}-\text{C})$ i $\pi(\text{P}-\text{C})$, równe odpowiednio 1,99 i 2,00 e. Z przeprowadzonej analizy NBO wynika, że nadmiarowy ładunek ujemny w $(\text{HP}=\text{CH})^-$ zlokalizowany jest głównie w rejonie atomu węgla (tabela 1, praca D3).

Energia względna układu $(\text{HP}=\text{CH})^-$ (w odniesieniu do najniższej energetycznego izomeru $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$) wynosi 21,1 kcal/mol, co wskazuje, iż tworzenie tego izomeru w temperaturze pokojowej jest mało prawdopodobne. Analogiczne wnioski można sformułować w przypadku trzeciego (pod względem rosnącej energii względnej) izomeru o strukturze $(\text{H}_2\text{P}=\text{C})^-$, którego energia względna wynosi 73,3 kcal/mol. Chociaż wiązanie $\text{P}-\text{C}$ w $(\text{H}_2\text{P}=\text{C})^-$ jest nieco krótsze (o 0,06 Å) od długości tego samego wiązania w $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ i $(\text{HP}=\text{CH})^-$, to jego długość jest nadal bardziej zbliżona do typowych wartości obserwowanych dla wiązań podwójnych $\text{P}=\text{C}$ (np. 1,692 Å w $\text{Mes}-\text{P}=\text{CPh}_2^{95}$) niż potrójnych $\text{P}\equiv\text{C}$, które są zwykle wyraźnie krótsze (np. 1,536 Å w $\text{P}\equiv\text{C}-\text{tBu}^{96}$; 1,538 Å w $\text{P}\equiv\text{C}-\text{CPh}_3^{97}$). Podobnie jak w układzie $(\text{HP}=\text{CH})^-$, nadmiarowy ładunek ujemny w $(\text{H}_2\text{P}=\text{C})^-$ zlokalizowany jest w rejonie atomu węgla ($q^{\text{C}}=-0,97 |e|$, tabela 1, praca D3).

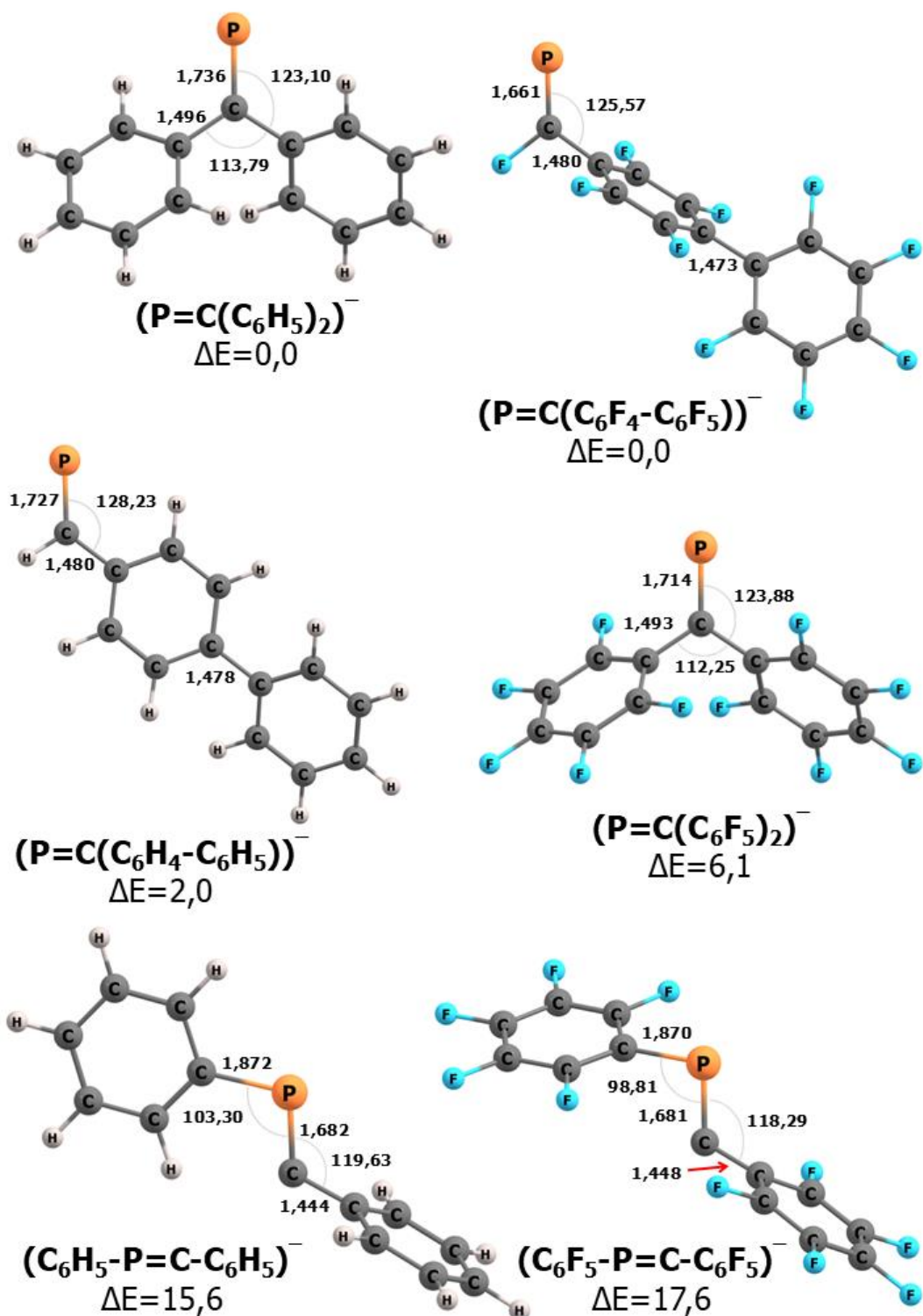


Rysunek 9. Struktury najniższej energetycznych anionowych izomerów $(PCR_2)^-$ ($R=H, CH_3$) uzyskane na poziomie obliczeniowym MP2/aug-cc-pVDZ. Energie względne uzyskane zostały na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ. Długości wiązań wyrażone są w Å, a kąty walencyjne w stopniach.

W przypadku anionów $(PC(CH_3)_2)^-$ (rys.9), najbardziej stabilnym izomerem okazał się być układ $(P=C(CH_3)_2)^-$ o symetrii C_{2v} , w którym dwie grupy metylowe przyłączone są do atomu węgla. Analiza NBO wykazała, że atomy P i C w tym izomerze połączone są wiązaniem podwójnym ($\sigma^2(P-C)$ i $\pi^2(P-C)$), którego długość wynosi 1,719 Å. Ładunki cząstkowe zebrane w tabeli 1 pracy D3 wskazują, że nadmiarowy ładunek ujemny zdelokalizowany jest pomiędzy atomy fosforu i węgla. Kolejny izomer tego anionu odpowiada strukturze $(P=CH-C_2H_5)^-$ o symetrii C_s , a jego energia jest większa od energii $(P=C(CH_3)_2)^-$ jedynie o 3,6 kcal/mol. Podobnie jak w przypadku $(P=C(CH_3)_2)^-$, również w układzie $(P=CH-C_2H_5)^-$ długość wiązania P-C (1,716 Å) oraz odpowiednie obsadzenia elektronowe ($\sigma(P-C)=1,99 e$; $\pi(P-C)=1,97 e$) wskazują na obecność wiązania o charakterze podwójnym, w rejonie którego, jak wynika z ładunków cząstkowych, zlokalizowany jest nadmiarowy ładunek ujemny.

Trzeci izomer (w porządku energetycznym), którego energia względna wynosi 21,9 kcal/mol, odpowiada strukturze $(\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}-\text{CH}_3)^-$ o symetrii C_s , a wiązanie fosfor-węgiel w tym układzie jest również wiązaniem podwójnym, o czym świadczą obsadzenia $\sigma(\text{P}-\text{C})$ i $\pi(\text{P}-\text{C})$ równe odpowiednio 1,98 i 1,96 *e*. Jak wynika z analizy NBO, nadmiarowy ładunek ujemny w $(\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{C}-\text{CH}_3)^-$ zlokalizowany jest głównie w rejonie atomu węgla zaangażowanego w wiązanie $\text{P}=\text{C}$ ($q^{\text{C}}=-0,70$ |*e*|) oraz grupy metylowej połączonej z atomem fosforu ($q^{\text{R}}(\text{CH}_3)=-0,36$ |*e*|, tabela 1 w pracy D3).

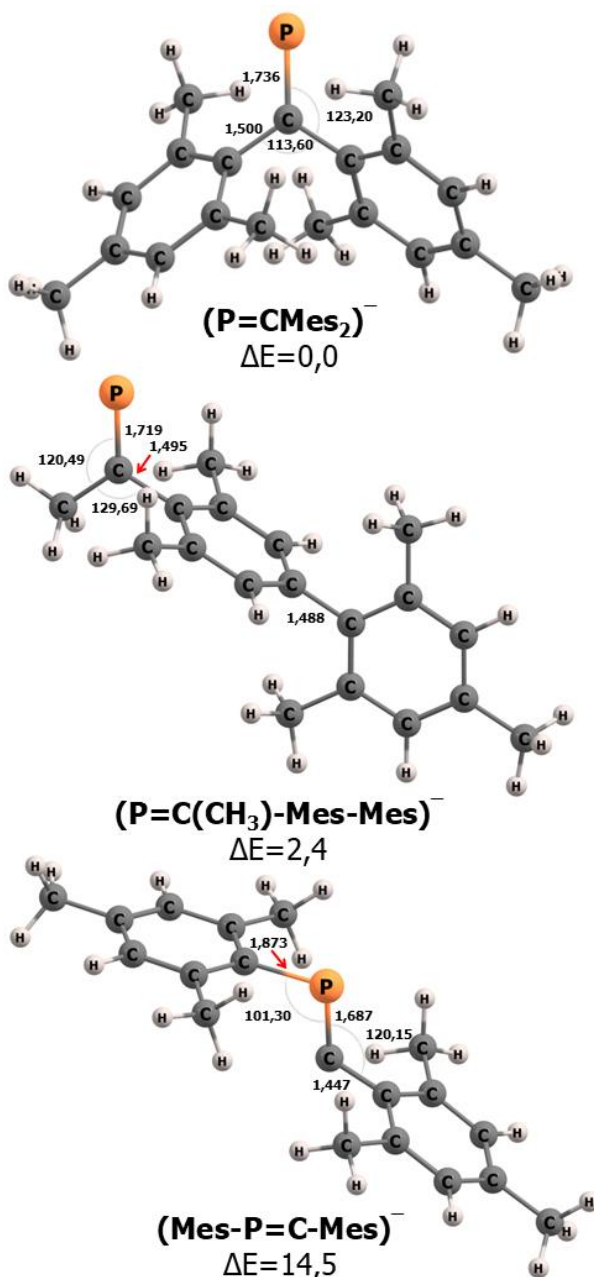
Najbardziej stabilny izomer anionu $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ odpowiada strukturze $(\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ o symetrii C_2 , z dwiema grupami fenyłowymi przyłączonymi do związanego z fosforem atomu węgla (rys.10). Na obecność wiązania podwójnego $\text{P}=\text{C}$ w $(\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ wskazują zarówno jego długość (1,736 Å), jak i dwuelektronowe obsadzenia wiązań $\sigma(\text{P}-\text{C})$ i $\pi(\text{P}-\text{C})$ (tabela 2, praca D3). Z analizy NBO wynika natomiast, że chociaż nadmiarowy ładunek ujemny w tym izomerze zdelokalizowany jest na całą strukturę, to jego nagromadzenie jest wyraźnie dostrzegalne w pobliżu wiązania $\text{P}=\text{C}$ ($q^{\text{P}}=-0,19$ |*e*|, $q^{\text{C}}=-0,55$ |*e*|). Następny, według wzrastającej energii względnej, izomer $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ odpowiada strukturze $(\text{P}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)^-$, a jego energia jest większa od energii minimum globalnego $(\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ zaledwie o 2 kcal/mol (rys.10). Tak jak w przypadku omawianych wyżej izomerów $(\text{PCH}_2)^-$, $(\text{PC}(\text{CH}_3)_2)^-$ i $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, atomy węgla i fosforu w $(\text{P}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)^-$ połączone są wiązaniem podwójnym $\text{P}=\text{C}$, o czym świadczy zarówno jego długość (1,727 Å), jak i obsadzenia elektronowe $\sigma(\text{P}-\text{C})$ i $\pi(\text{P}-\text{C})$ (wynoszące odpowiednio 1,98 i 1,88 *e*). Przeprowadzenie analizy populacyjnej NBO pozwoliło na stwierdzenie, że niemal cały nadmiarowy ładunek ujemny w tym izomerze zlokalizowany jest w rejonie fragmentu $\text{P}=\text{C}$ i spolaryzowany w kierunku atomu węgla, na co wskazują ładunki cząstkowe -0,23 |*e*| dla atomu fosforu i -0,74 |*e*| dla atomu węgla (tabela 2 w publikacji D3). Kolejnym izomerem anionu $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ jest układ o strukturze $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)^-$ i energii względnej 15,6 kcal/mol, w którym podstawniki fenyłowe przyłączone do obu atomów tworzących wiązanie podwójne odpowiadają konfiguracji *trans* (rys.10). W odróżnieniu od dwóch opisanych wyżej izomerów $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, analiza populacyjna dla $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)^-$ przewiduje dodatni ładunek cząstkowy (+0,38 |*e*|) dla atomu fosforu oraz silnie ujemny ładunek cząstkowy (-0,64 |*e*|) dla atomu węgla zaangażowanego w tworzenie wiązania $\text{P}=\text{C}$. Pomimo, że wspomniane wiązanie jest w tym izomerze nieco krótsze (1,682 Å) od analogicznych wiązań w pozostałych izomerach, nadal wykazuje ono wyraźny charakter wiązania podwójnego, o czym świadczą wynikające z analizy NBO obsadzenia elektronowe $\sigma(\text{P}-\text{C})=1,96$ *e* i $\pi(\text{P}-\text{C})=1,93$ *e*.



Rysunek 10. Struktury najniższej energetycznych anionowych izomerów $(PCR_2)^-$ ($R=C_6H_5$, C_6F_5) uzyskane na poziomie obliczeniowym MP2/aug-cc-pVDZ. Energie względne uzyskane zostały na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ. Długości wiązań wyrażone są w Å, a kąty walencyjne w stopniach.

W przypadku anionu $(PCC_6F_5)_2^-$, trzy najbardziej stabilne izomery przypominają strukturalnie opisane powyżej izomery anionu $(PC(C_6H_5)_2)^-$ (rys.10), jednak ich porządek energetyczny jest inny. Mianowicie, najbardziej stabilnym izomerem jest układ $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$, w którym perfluorowane pierścienie aromatyczne są skrzyżowane względem siebie tworząc kąt dwuścienny o wartości $56,5^\circ$, przy czym pierścień zlokalizowany w pobliżu wiązania $P=C$ ustawiony jest niemal pod kątem prostym do płaszczyzny wyznaczonej przez fragment $P=C-F$. Wiązanie $P=C$ w $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ ma długość $1,661 \text{ \AA}$, jest więc nieco krótsze niż odpowiednie wiązania w anionowych izomerach z podstawnikami fenyłowymi, zachowuje jednak charakter wiązania podwójnego, na co wskazują dwuelektronowe obsadzenia $\sigma(P-C)$ i $\pi(P-C)$ (tabela 2 w pracy D3). Nadmiarowy ładunek ujemny w tym izomerze zlokalizowany jest głównie w obrębie fragmentu $P=C-F$ (wyznaczone ładunki cząstkowe wynoszą: $q^F=-0,50 |e|$, $q^C=-0,17 |e|$ i $q^P=-0,11 |e|$, co daje łącznie $-0,78 |e|$), a nie, jak można by oczekiwać, na elektroujemnym podstawniku $-C_6F_4-C_6F_5$. Drugim, pod względem wzrastającej energii względnej ($\Delta E=6,1 \text{ kcal/mol}$), izomerem jest anion o strukturze $(P=C(C_6F_5)_2)^-$, w którym wiązanie $P-C$ jest o $0,053 \text{ \AA}$ dłuższe niż w $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$, co jest spójne z nieznacznie mniejszymi obsadzeniami $\sigma(P-C)=1,97$ i $\pi(P-C)=1,89 e$ (warto jednak podkreślić, że ponownie mamy tutaj do czynienia z wiązaniem podwójnym $P=C$). Na podstawie wyników analizy NBO stwierdziłam, że nadmiarowy ładunek ujemny w $(P=C(C_6F_5)_2)^-$ zdelokalizowany jest pomiędzy atomy fragmentu $=C(C_6F_5)_2$, a zwłaszcza w rejonie związanego z fosforem atomu węgla, dla którego analiza populacyjna przewiduje ładunek cząstkowy $-0,67 |e|$ (tabela 2 w publikacji D3). Ostatnim z trzech najbardziej stabilnych izomerów anionu $(PC(C_6F_5)_2)^-$ jest układ $(C_6F_5-P=C-C_6F_5)^-$, z podstawnikami perfluorofenyłowymi w konfiguracji trans, którego energia względna wynosi $17,6 \text{ kcal/mol}$. Wiązanie fosfor-węgiel w izomerze $(C_6F_5-P=C-C_6F_5)^-$ ma charakter wiązania podwójnego (obsadzenia $\sigma(P-C)$ i $\pi(P-C)$ są równe odpowiednio $1,93$ i $1,92 e$), a jego długość wynosi $1,681 \text{ \AA}$. Nadmiarowy ładunek ujemny w tym układzie zdelokalizowany jest pomiędzy atom węgla zaangażowany w tworzenie wiązania podwójnego ($q^C=-0,63 |e|$) oraz dwa podstawniki C_6F_5 ($q^R(P-C_6F_5)=-0,48 |e|$, $q^R(C-C_6F_5)=-0,34 |e|$), natomiast dla atomu P analiza populacyjna NBO przewiduje cząstkowy ładunek dodatni ($q^P=+0,45 |e|$).

Najbardziej stabilny izomer anionu $(\text{PCR}_2)^-$ zawierającego w roli podstawników R pierścienie 2,4,6-trimetylofenylowe (Mes) odpowiada strukturze $(\text{P}=\text{CMes}_2)^-$ o symetrii C_2 , w której obie grupy funkcyjne przyłączone są do tego samego atomu węgla. Dwa kolejne izomery w porządku energetycznym, to układy $(\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-Mes-Mes})^-$ i $(\text{Mes-P}=\text{C-Mes})^-$, których energie względne wynoszą odpowiednio 2,4 i 14,5 kcal/mol (rys.11). Długości wiązań fosfor-węgiel w wymienionych strukturach znajdują się w przedziale 1,687-1,736 Å, a wszystkie pary wiązań $\sigma(\text{P-C})$ i $\pi(\text{P-C})$ obsadzone są łącznie czterema elektronami (tabela 2 w pracy D3), co pozwala na stwierdzenie, że we wszystkich trzech izomerach $(\text{PCMes}_2)^-$ występuje wiązanie podwójne $\text{P}=\text{C}$.



Rysunek 11. Struktury najniższej energetycznych anionowych izomerów $(\text{PCMes}_2)^-$ uzyskane na poziomie obliczeniowym MP2/aug-cc-pVDZ. Energie względne uzyskane zostały na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ. Długości wiązań wyrażone są w Å, a kąty walencyjne w stopniach.

Jak wynika z przeprowadzonych analiz populacyjnych, nadmiarowy ładunek ujemny we wspomnianych anionach zdelokalizowany jest pomiędzy atom węgla wiązania $P=C$ oraz dwie grupy Mes, mimo, że w strukturach $(P=CMes_2)^-$ i $(P=C(CH_3)-Mes-Mes)^-$ zaobserwowałam również cząstkowy ładunek ujemny przewidywany dla atomu fosforu (odpowiednio $-0,16 |e|$ i $-0,27 |e|$), co prezentuje tabela 2 w publikacji D3. W przypadku izomeru $(Mes-P=C-Mes)^-$, analiza populacyjna przewiduje natomiast znaczący dodatni ładunek cząstkowy dla atomu fosforu ($+0,35 |e|$), podczas gdy grupy Mes są w tym układzie obdarzone większym ładunkiem ujemnym niż analogiczne podstawniki w dwóch pozostałych izomerach. Podsumowując, stwierdziłam, że trzy najniższe energetyczne izomery $(PCMes_2)^-$ odpowiadają następującym strukturom: $(P=CR_2)^-$ (stanowiącej minimum globalne), $(P=C(CH_3)-R-R)^-$ (o niewielkiej energii względnej rzędu 2 kcal/mol) i $(RP=CR)^-$ (o dużej energii względnej rzędu 15 kcal/mol), a porządek energetyczny tych izomerów wykazuje wyraźne podobieństwo do pozostałych anionów omówionych w bieżącym rozdziale.

4.2.3 Termodynamiczna stabilność anionów $(PCR_2)^-$

W celu potwierdzenia termodynamicznej stabilności układów $(PCR_2)^-$ ($R=H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5$ i Mes), przeanalizowałam potencjalne reakcje fragmentacji, którym przedstawione aniony mogłyby ulegać. Dla dwóch strukturalnie najprostszych układów, $(P=CH_2)^-$ i $(P=C(CH_3)_2)^-$, rozważyłam niemal wszystkie ścieżki fragmentacji, które intuicyjnie mogłyby doprowadzić do otrzymania mniejszych cząsteczek w różnych wariantach multipletowości spinowej. Ścisłej mówiąc, rozważyłam 29 reakcji fragmentacji dla układu $(P=CH_2)^-$ oraz 301 reakcji dla $(P=C(CH_3)_2)^-$. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły mi stwierdzić, że żadna z tych przemian nie prowadzi do uzyskania produktów, których łączna energia jest niższa od energii rozważanych układów. W przypadku anionu $(P=CH_2)^-$, najmniejszą energię reakcji fragmentacji ($E_r=22,9$ kcal/mol) wyznaczyłam dla procesu prowadzącego do układów $(P\equiv C)^-$ i H_2 , gdzie oba produkty fragmentacji są w stanie singletowym, natomiast pozostałe energie reakcji fragmentacji mieszczą się w przedziale 57-272 kcal/mol. Anion $(P=C(CH_3)_2)^-$ również wykazuje termodynamiczną stabilność, czego dowodzi fakt, że najmniejszymi energiami reakcji fragmentacji charakteryzują się procesy prowadzące do produktów (i) $(P\equiv C-CH_2)^-$ i CH_4 w stanie singletowym ($E_r=10$ kcal/mol) oraz (ii) $(P\equiv C)^-$ i CH_3CH_3 w stanie singletowym ($E_r=17,5$ kcal/mol). Pozostałe reakcje fragmentacji $(P=C(CH_3)_2)^-$ charakteryzują się znacznie większymi wartościami E_r , a zatem są jeszcze mniej korzystne energetycznie. Szczegółowe wyniki dotyczące wszystkich analizowanych reakcji fragmentacji znajdują się w materiałach uzupełniających publikacji D3.

Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń wynika, że najbardziej prawdopodobna ścieżka fragmentacji anionów $(P=CH_2)^-$ i $(P=C(CH_3)_2)^-$ prowadzi do produktów typu $R-R$ (odpowiednio H_2 i CH_3CH_3) oraz $(P\equiv C)^-$. Jednakże, nawet te procesy nie będą zachodzić

spontanicznie, z uwagi na odpowiadające im dodatnie wartości energii reakcji. Z kolei fragmentację z utworzeniem produktów $(P\equiv C-CH_2)^-$ i CH_4 należy uznać za specyficzną dla anionu $(P=C(CH_3)_2)^-$. Biorąc pod uwagę te obserwacje, jak również znacznie bardziej skomplikowaną budowę pozostałych anionów $(PCR_2)^-$ ($R=C_6H_5$, C_6F_5 i Mes) rozważanych w tym rozdziale, zdecydowałam się na ograniczenie weryfikowania podatności wymienionych układów na fragmentację do badania procesu prowadzącego do otrzymania właśnie takich produktów ($R-R$ i $(P\equiv C)^-$). Uzyskane wyniki pozwoliły mi na stwierdzenie, że energie reakcji fragmentacji są we wszystkich przypadkach dodatnie i przekraczają 30 kcal/mol (wartości E_r wynoszą 35,2, 57,4 i 30,6 kcal/mol dla fragmentacji, w których produkt $R-R$ odpowiada odpowiednio bifenylowi, perfluorowanemu bifenylowi i układowi Mes-Mes). Pełne zestawienie przeanalizowanych reakcji fragmentacji badanych anionów znajduje się w materiałach uzupełniających publikacji D3.

Podsumowując, wszystkie wyznaczone przeze mnie energie fragmentacji okazały się być dodatnie, co świadczy o termodynamicznej stabilności rozważanych syntonów $(PCR_2)^-$.

4.2.4 Stabilność elektronowa anionów $(PCR_2)^-$

Wyznaczenie wertykalnych energii odrywania elektronu (VDE) analizowanych anionów $(PCR_2)^-$ ($R=H$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 i Mes) pozwoliło mi na zweryfikowanie ich stabilności elektronowej. Wszystkie rozważane izomery charakteryzują się dodatnimi wartościami VDE w przedziale 0,924-3,118 eV (tabele 1 i 2, praca D3), co jednoznacznie dowodzi, że żaden z badanych anionów nie jest podatny na samorzutne odrywanie nadmiarowego elektronu. Biorąc pod uwagę jedynie najbardziej stabilne izomery $(PCR_2)^-$, najmniejszą wartość VDE wykazuje $(P=CH_2)^-$ (0,924 eV), a największą $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ (2,637 eV). Zgodnie z intuicją, największe wartości wertykalnych energii odrywania elektronu odpowiadają anionom zawierających silnie elektroujemne podstawniki, mianowicie, izomery układu z perfluorowanymi pierścieniami fenyłowymi wykazują VDE w przedziale 2,5-3,1 eV, natomiast izomery anionu z pierścieniami fenyłowymi charakteryzują się wartościami w przedziale 1,550-2,165 eV. Ponadto, wśród izomerów danego układu (zawierających ten sam podstawnik R), największą wartość VDE wyróżnia się zawsze struktura $(R-P=C-R)^-$, natomiast pozostałe izomery charakteryzują się wartościami mniejszym o 0,4-0,9 eV. Wynika z tego, że struktura $(R-P=C-R)^-$ umożliwia najbardziej efektywną delokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego. Mimo to, energie izomerów $(R-P=C-R)^-$ są we wszystkich rozważanych przypadkach znacząco większe od energii odpowiadających anionom o strukturach izomerycznych $(P=CR_2)^-$ i $(P=CH(F)-R-R)^-$.

4.2.5 Podsumowanie

Przeprowadzone przeze mnie badania teoretyczne doprowadziły do wyznaczenia struktur i energii względnych anionowych izomerów $(\text{PCR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 i Mes) oraz umożliwiły mi sformułowanie następujących wniosków:

- I. Anionowe syntony $(\text{PCH}_2)^-$, $(\text{PC}(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, $(\text{PC}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ i $(\text{PCMes}_2)^-$ okazały się być elektronowo i termodynamicznie stabilne.
- II. Najbardziej stabilnym izomerem $(\text{PCR}_2)^-$ dla większości badanych przeze mnie układów jest $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 i Mes). Wyjątek stanowi anion posiadający perfluorowane pierścienie fenyłowe w roli podstawników ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$), dla którego preferowaną strukturą jest $(\text{P}=\text{CF}-\text{R}-\text{R})^-$.
- III. Wyznaczone wartości wertykalnych energii odrywania elektronu mieszczą się w przedziale 0,924-3,118 eV.
- IV. Analiza różnych ścieżek reakcji fragmentacji, którym mogłyby ulegać syntony $(\text{PCR}_2)^-$, pozwoliła potwierdzić ich termodynamiczną stabilność w izolowanej formie (czyli w przypadku nieobecności przeciwjonów lub stabilizujących oddziaływań z cząsteczkami rozpuszczalnika).

Szczegółowe wyniki oraz ich dyskusja zostały przedstawione w publikacji D3 załączonej do niniejszej rozprawy.

4.3 Stabilność obojętnych i jonowych izomerów cyjanowinyłu w kontekście ich potencjalnego zastosowania w retrosyntezie

4.3.1 Uwagi wstępne

Wśród wielu zróżnicowanych syntonów szczególne znaczenie mają układy karbokationowe i karboanionowe, które stanowią najczęściej spotykane produkty heterolitycznych podziałów dokonywanych podczas analizy retrosyntetycznej. Przykładami tego typu syntonów są kation i anion α -cyjanowinyłowy, powstające w wyniku odpowiednio usunięcia lub przyłączenia elektronu do rodnika α -cyjanowinyłowego (α -CVR)⁹⁸. Pomimo, iż cyjanek winyłu ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) jest powszechnie znaną, stabilną molekułą (w 1973 roku jego obecność została potwierdzona również w środowisku międzygwiazdowym⁹⁹), to właściwości jego izolowanych form jonowych, które można postrzegać jako układy otrzymane w wyniku odłączenia H^+ lub H^- , nie były do tej pory opisywane w literaturze. W roku 2023, po raz pierwszy opisano wykrycie α -CVR w przestrzeni międzygwiazdowej¹⁰⁰, co było dla mnie bezpośrednią motywacją do zbadania kationu i anionu α -cyjanowinyłowego z nadzieją, że przynajmniej jeden z tych układów okaże się trwały, a w konsekwencji będzie mógł znaleźć zastosowanie jako stabilny synton, który nie będzie wymagał zastąpienia ekwiwalentem syntetycznym.

W poprzednich rozdziałach przedstawiłam wyniki swoich badań nad stabilnością różnych syntonów boro- i fosfoalkenowych, których struktura charakteryzuje się obecnością atomu węgla zaangażowanego w tworzenie wiązania podwójnego. Weryfikację stabilności tych układów przeprowadziłam na drodze zidentyfikowania najbardziej stabilnego izomeru oraz określenia jego podatności na procesy fragmentacji. Analogiczny schemat postępowania zastosowałam do zbadania kationowych i anionowych izomerów (H_2CCCN)^{+/-}, a rezultaty przeprowadzonych obliczeń przedstawione zostały w publikacji D4 oraz w niniejszym rozdziale.

Rodniki α - i β -cyjanowinyłowe (α -CVR: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^--\text{CN}$); β -CVR: $\text{HC}^+=\text{CH}-\text{CN}$), pochodzą od cyjanku winyłu ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$)^{100,101,102} i zawierają w swojej strukturze fragment $\text{C}=\text{C}-\text{CN}$, który obecny jest również w wielu naturalnie występujących związkach (takich jak np. kalikulina A i menisdauryna)¹⁰³. Z uwagi na powszechne występowanie związków zawierających ugrupowanie cyjanowinyłowe w syntezie chemicznej (np. jako produktów pośrednich oraz elementów budulcowych)^{104,105,106,107}, obojętne układy α -CVR i β -CVR były obiektem intensywnych badań w ostatnich trzech dekadach^{108,109,110,111,112}. W związku z tym, w następnym podrozdziale ograniczam się do zaprezentowania krótkiego przeglądu dotyczącego stabilności najniższej energetycznych izomerów rodników CVR, natomiast w kolejnych częściach przedstawiam, w formie znacznie szerszej, swoje wyniki uzyskane dla układów jonowych.

4.3.2 Struktury równowagowe i stabilność obojętnego rodnika cyjanowinylowego

Uzyskane przeze mnie wyniki potwierdzają wcześniejsze doniesienia literaturowe^{108,110} i wskazują, że najbardziej stabilnymi izomerami obojętnego rodnika C_3H_2N są formy α - i β -cyjanowinylowe, które można uważać za produkty usunięcia atomu wodoru z pozycji odpowiednio α i β cyjanku winylu. Najbardziej stabilnym układem okazał się być rodnik α -CVR, który charakteryzuje się obecnością winylowego ugrupowania $H_2C=C^{\bullet}$ – (rys.1 w publikacji D4), o czym świadczy zarówno długość wiązania węgiel-węgiel w tym fragmencie, jak i wyznaczone na podstawie analizy NBO obsadzenie elektronowe. Dokładna charakterystyka izomeru α -CVR znajduje się w tabeli 1 zamieszczonej w pracy D4. Struktura tego rodnika wykazuje symetrię C_s , a wartość kąta walencyjnego $\angle C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}$ wynosi $146,33^{\circ}$, co jest zgodne z wynikami dostępnymi w literaturze^{108,110,112}.

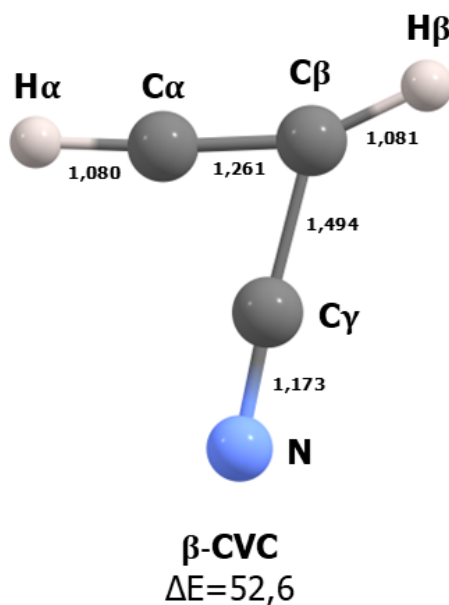
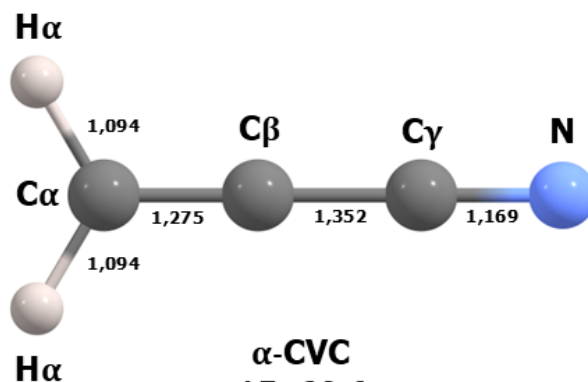
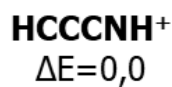
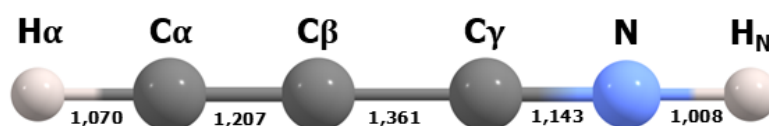
Kolejnymi (biorąc pod uwagę rosnącą energię względną) niskoenergetycznymi izomerami CVR są niemal izoenergetyczne rodniki β -cyjanowinylowe o konfiguracji cis (cis- β -CVR) i trans (trans- β -CVR) (przedstawione na rys.1 w publikacji D4), których energie względne (w odniesieniu do minimum globalnego α -CVR) wynoszą około 6 kcal/mol (wcześniejsze doniesienia literaturowe przewidywały wartość 7 kcal/mol)¹⁰⁸. Oba izomery β -CVR charakteryzują się obecnością fragmentu winylowego, czego potwierdzeniem są zebrane w tabeli 1 pracy D4 długości wiązań i obsadzenia elektronowe. Pozostałe izomery CVR, takie jak $HC\equiv C-CH=N^{\bullet}$, $HC\equiv C-C^{\bullet}=NH$, $H_2C=C^{\bullet}-N=C$ oraz $HC^{\bullet}=CH-N=C$, charakteryzują się znacznie większymi wartościami energii względnej (w przedziale 18,9-28,1 kcal/mol), co oznacza, że odpowiadające im struktury nie będą raczej reprezentowane w temperaturze standardowej.

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują, że bezpośrednia konwersja izomeru α -CVR do izomeru trans- β -CVR jest wysoce nieprawdopodobna, ponieważ wymaga pokonania bardzo dużej bariery kinetycznej (54,7 kcal/mol). Zupełnie inaczej wygląda natomiast kwestia izomeryzacji trans- β -CVR $\rightarrow$ cis- β -CVR, dla której bariera energetyczna jest stosunkowo niewielka (około 5 kcal/mol) i wskazuje, że proces ten powinien zachodzić w warunkach standardowych.

W celu zweryfikowania stabilności termodynamicznej układu α -CVR rozważyłam szereg reakcji fragmentacji, którym rodnik α -CVR mógłby potencjalnie ulegać. W przypadku wszystkich procesów fragmentacyjnych uzyskałam dodatnie wartości energii reakcji, przy czym najmniejsza z nich (48,1 kcal/mol) odpowiada produktom $HC\equiv C-CN + H^{\bullet}$. Oznacza to, że układ obojętny α -CVR jest termodynamicznie stabilny i nie ulega żadnym procesom fragmentacji (nie należy jednak zapominać o jego dużej reaktywności wynikającej z charakteru rodnikowego). Szczegółowe wyniki dotyczące uwzględnionych reakcji fragmentacji i odpowiadających im energii przedstawione zostały w materiałach dodatkowych towarzyszących artykułowi D4.

4.3.3 Struktury równowagowe i stabilność kationów cyjanowinylowych

Wysoka reaktywność rodników CVR wynika z ich struktury elektronowej, a konkretnie z obecności niesparowanego elektronu. Przyłączenie lub oderwanie elektronu powoduje zatem obniżenie tej reaktywności ze względu na osiągnięcie struktury zamkniętopowłokowej. Usunięcie elektronu z CVR prowadzi do kationu $(C_3H_2N)^+$, który może występować w formie różnych izomerów, w szczególności izomerów określanych jako kationy cyjanowinyłowe, CVC (rys. 12). Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują, że najbardziej stabilny izomer $(C_3H_2N)^+$ charakteryzuje się liniową strukturą $HCCCNH^+$ odpowiadającą symetrii $C_{\infty v}$ (rys.12), a następnym izomerem, pod względem wzrastającej energii względnej ($\Delta E=18,8$ kcal/mol), jest układ $HCCNCH^+$, którego struktura jest również liniowa. Wyniki analizy NBO wskazują, że wspomniane izomery odpowiadają wzorom $HC\equiv C-C\equiv^+NH$ oraz $HC\equiv C-N^+\equiv CH$, a więc nie zawierają ugrupowania winyloвого w swoich strukturach. Z tego względu, ich zastosowanie w roli cyjanowinyłowych syntonów nie jest możliwe. Izomer, który strukturalnie odpowiada obojętnemu układowi CVR, przedstawiony na rysunku 12, jest dopiero trzecią strukturą w energetycznym porządku stabilnych izomerów kationowych i oprócz podobieństw do α -CVR, odpowiada symetrii C_{2v} z liniowym fragmentem $C_\alpha-C_\beta-C_\gamma-N$ (w przeciwieństwie do struktury α -CVR, w której ten fragment jest silnie zgięty). Układ wiązań występujący w α -CVC jest analogiczny do α -CVR, czyli mamy do czynienia z dwoma dwuelektronowymi wiązaniami $\sigma(C_\alpha-C_\beta)$ i $\pi(C_\alpha-C_\beta)$ składającymi się na wiązanie podwójne $C=C$, jednym dwuelektronowym wiązaniem $\sigma(C_\beta-C_\gamma)$ oraz wiązaniem potrójnym $C\equiv N$, na które składają się jedno dwuelektronowe wiązanie $\sigma(C_\gamma-N)$ oraz dwa dwuelektronowe wiązania $\pi(C_\gamma-N)$. W efekcie prowadzi to do struktury określonej wzorem $H_2C=C^+-C\equiv N$ (tabela 2, praca D4). Jednakże, jak już wspomniałam, energia względna α -CVC jest stosunkowo wysoka (38,6 kcal/mol), co oznacza, że ten izomer nie będzie reprezentowany w warunkach standardowych.



Rysunek 12. Struktury równowagowe najniższej energetycznego kationowego izomeru (C_3H_2N)⁺ oraz kationów α- i β-cyjanowinyłowych. Energie względne uzyskane na poziomie CCSD/aug-cc-pVTZ wyrażone są w kcal/mol.

Kolejny izomer kationu (C_3H_2N)⁺ jest podobny (z uwagi na tę samą grupę symetrii (C_{2v}) oraz obecność fragmentu $H_2C=C$) do α-CVC, różniąc się kolejnością występowania atomów C_γ i N w strukturze. Z analizy NBO wynika, że izomerowi H_2CCNC^+ odpowiada wzór $H_2C=C=N^+=C$, w którym nie występuje ugrupowanie winylowe, co automatycznie eliminuje ten układ (posiadający zresztą bardzo wysoką energię względną, 48,5 kcal/mol) z grupy potencjalnych kandydatów mogących pełnić rolę syntonów cyjanowinyłowych.

Strukturalnym odpowiednikiem obojętnego układu β -CVR jest izomer kationowy oznaczony jako β -CVC i przedstawiony na rysunku 12, którego energia względna jest bardzo duża (52,6 kcal/mol), co oczywiście wyklucza ten izomer z grona ewentualnych syntonów. Izomer β -CVC, mimo, że posiada podobny układ wiązań ($\text{HC}^+=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) do β -CVR, różni się budową przestrzenną, o czym szczególnie świadczy wartość kąta walencyjnego $\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma)$, który w β -CVC jest znacznie mniejszy (o niemal 50°) w porównaniu do izomerów cis- i trans- β -CVR (tabela 1 i 2 w pracy D4). Ponadto, atom oznaczony jako H_α tworzy niemal liniowy fragment z atomami C_α i C_β ($175,9^\circ$), co powoduje, że dla β -CVC istnieje tylko jeden izomer geometryczny, ponieważ rozróżnienie izomerów cis i trans na podstawie ustawienia atomów H_α oraz H_β względem wiązania $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ nie jest możliwe.

Oprócz omówionych struktur zidentyfikowałam jeszcze inne izomery $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$, np. $\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv^+\text{NH}$ i $\text{C}=\text{C}=\text{C}^+=\text{NH}_2$, charakteryzujące się energiami względnymi przekraczającymi 60 kcal/mol. Pomimo swojej lokalnej stabilności geometrycznej, układy te nie będą reprezentowane w warunkach standardowych ze względu na bardzo duże wartości ΔE .

Wyniki zaprezentowane w niniejszym rozdziale wskazują, że kationy $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$ nie mogą być rozważane jako potencjalne syntony cyjanowinyłowe, głównie ze względu na to, że układy zawierające w strukturze fragment winylowy nie odpowiadają najbardziej stabilnym izomerom. W konsekwencji, otrzymywanie takich układów byłoby problematyczne, a nawet gdyby zakończyło się powodzeniem, wynikowe struktury wykazywałyby silną skłonność do izomeryzacji. Mimo to, w celu zaprezentowania pełnych wyników badań nad układami $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$, zweryfikowałam stabilność termodynamiczną najbardziej stabilnego izomeru kationowego, analizując różne procesy fragmentacyjne, którym układ ten mógłby ulegać. Ponieważ wartości energii reakcji dla wszystkich rozważanych przemian okazały się być dodatnie (najmniejsza wyznaczona energia reakcji fragmentacji, $E_r=154,0$ kcal/mol, odpowiada tworzeniu produktów $\text{HCN} + {}^3(\text{CCH})^+$), stabilność termodynamiczną kationu HCCCNH^+ uznałam za potwierdzoną. Szczegółowe dane dotyczące rozważanych reakcji fragmentacji przedstawione zostały w materiałach uzupełniających pracy D4.

4.3.4 Struktury równowagowe i stabilność anionów cyjanowinyłowych

Na wstępie niniejszego rozdziału chciałabym dokonać zastrzeżenia, że mówiąc o anionach cyjanowinyłowych (CVA), odnoszę się wyłącznie do takich zamkniętopowłokowych anionów $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$, które posiadają w strukturze ugrupowanie winylowe. Innymi słowy, nie przypisuję oznaczenia CVA innym izomerom, które wprowadzie odpowiadają wzorowi sumarycznemu $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$, ale nie zawierają fragmentu winylowego.

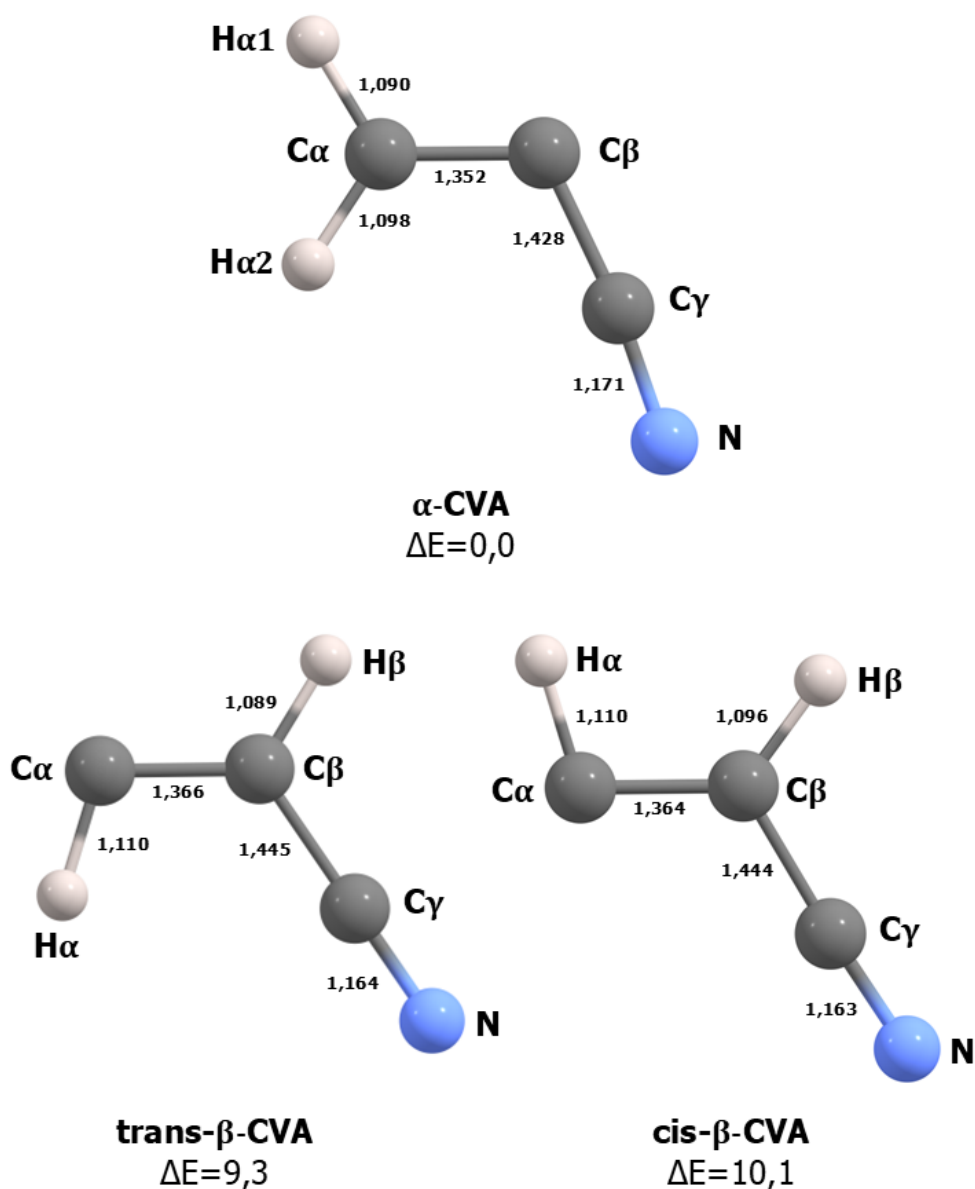
Anion cyjanowinyłowy można uważać za produkt usunięcia jonu H^+ z obojętnej cząsteczki cyjanku winylu lub za rodnik cyjanowinyłowy (CVR), do którego przyłączono dodatkowy elektron. Uzyskane wyniki wskazują, że drugi z wymienionych punktów widzenia, traktujący anion cyjanowinyłowy jako efekt przyłączenia nadmiarowego elektronu do odpowiedniego rodnika, jest bardziej użyteczny.

Najbardziej stabilny izomer anionu $(C_3H_2N)^-$ odpowiada strukturze $(H_2CCCN)^-$, którą można uznać za analogiczną do struktury α -CVR. Mianowicie, struktura izomeru $(H_2CCCN)^-$ (oznaczonego α -CVA i przedstawionego na rysunku 13) jest płaska, a kąt walencyjny $\theta(C_\alpha C_\beta C_\gamma)$ wynosi $115,10^\circ$, czyli przyłączenie nadmiarowego elektronu do α -CVR powoduje redukcję tego kąta o 31° (szczegółowe parametry strukturalne zawarte są w tabelach 1 i 3 w pracy D4). Analogicznie do układu α -CVR, anion α -CVA charakteryzuje się obecnością fragmentu winylowego w swojej strukturze, która na podstawie analizy NBO została określona jako $H_2C=C^--C\equiv N$. W szczególności (tabela 3 w publikacji D4), obsadzenia elektronowe poszczególnych orbitali potwierdzają, że między atomami C_α i C_β występuje wiązanie podwójne ($\sigma(C_\alpha-C_\beta)=1,95\ e$, $\pi(C_\alpha-C_\beta)=1,85\ e$), między C_β i C_γ wiązanie pojedyncze ($\sigma(C_\beta-C_\gamma)=1,94\ e$), a między C_γ i N wiązanie potrójne ($\sigma(C_\gamma-N)=1,97\ e$, $\pi_1(C_\gamma-N)=1,93\ e$, $\pi_2(C_\gamma-N)=1,90\ e$). Przeprowadzenie analizy populacyjnej pozwoliło stwierdzić, że znaczna część nadmiarowego ładunku ujemnego w α -CVA zlokalizowana jest w rejonie atomu węgla C_β ($-0,481\ |e|$), co dodatkowo uzasadnia stosowanie wzoru $H_2C=C^--C\equiv N$ dla tego układu. Jednakże obecność sprzężonych wiązań o charakterze podwójnym i potrójnym w układzie α -CVA powoduje, że nadmiarowa gęstość elektronowa jest w rzeczywistości silnie zdelokalizowana, również pomiędzy atom węgla C_α i fragment $C\equiv N$.

Kolejne dwa niskoenergetyczne izomery $(C_3H_2N)^-$ odpowiadają liniowym układom $(HC\equiv CH\cdots NC)^-$ ($\Delta E=8,3\ \text{kcal/mol}$) i $(HC\equiv CH\cdots CN)^-$ ($\Delta E=9,2\ \text{kcal/mol}$) o symetrii $C_{\infty v}$. Parametry geometryczne tych anionów oraz wyznaczone dla nich wartości VDE przedstawione zostały w tabeli 3 pracy D4, a z uwagi na fakt, że są one izomerami anionu cyjanowinyłowego tylko z formalnego punktu widzenia, stanowiąc w istocie kompleksy acetylenu połączonego wiązaniem wodorowym z anionem $(CN)^-$, postanowiłam wyłączyć je z dalszej dyskusji.

Następne niskoenergetyczne izomery anionowe to układy trans- β -CVA oraz cis- β -CVA, które można rozpatrywać jako odpowiednio trans- β -CVR i cis- β -CVR z przyłączonym elektronem nadmiarowym, co przedstawia rysunek 13. Energie względne izomerów trans- β -CVA i cis- β -CVA (w odniesieniu do minimum globalnego α -CVA) wynoszą odpowiednio 9,3 i 10,1 kcal/mol. Podobnie jak anion α -CVA, izomery trans- β -CVA i cis- β -CVA odpowiadają strukturom płaskim (symetria C_s), w których można wyróżnić fragment winylowy (co potwierdzają długości poszczególnych wiązań i obsadzenia elektronowe zaprezentowane w tabeli 3 pracy D4). Mianowicie, w obu omawianych izomerach, obsadzenia elektronowe wskazują na obecność wiązania podwójnego $C_\alpha=C_\beta$, zbudowanego z dwuelektronowych wiązań

$\sigma(C_\alpha-C_\beta)$ i $\pi(C_\alpha-C_\beta)$. Ponadto, analiza NBO przewiduje obecność wiązania pojedynczego $C_\beta-C_\gamma$ (zgodnie z obsadzeniem $\sigma^2(C_\beta-C_\gamma)$) oraz wiązania potrójnego $C_\gamma\equiv N$ ($\sigma^2(C_\gamma-N)\pi^4(C_\gamma-N)$). Analiza populacyjna przewiduje ponadto lokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego głównie w rejonie atomu węgla C_α , dla którego cząstkowe ładunki wynoszą -0,496 i -0,500 |e|, odpowiednio dla trans- β -CVA i cis- β -CVA. Uzasadnia to zastosowanie wzoru $HC^-=CH-CN$ do opisu obu tych izomerów. Należy jednak mieć świadomość, że podobnie jak w przypadku α -CVA, w układach trans- β -CVA oraz cis- β -CVA występuje silnie sprzężony układ wiązań wielokrotnych, którego obecność umożliwia efektywną delokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego w obszarze całego szkieletu molekularnego.



Rysunek 13. Struktury równowagowe najniżej energetycznych anionowych izomerów $(C_3H_2N)^-$. Energie względne uzyskane na poziomie CCSD/aug-cc-pVTZ wyrażone są w kcal/mol.

Oprócz omówionych w tym rozdziale izomerów, zidentyfikowałam również izomery $(C_3H_2N)^-$ o znacznie większych (przekraczających 20 kcal/mol) energiach względnych, których obecności nie należy spodziewać się w warunkach standardowych. Odpowiadają one takim strukturom jak $(trans\ C\equiv C-CH=NH)^-$, $(N\equiv C-C\equiv C\cdots H_2)^-$, $(H_2C=C-N=C)^-$ i $(cis\ C\equiv C-CH=NH)^-$, jednak z uwagi na znacznie wyższe energie w stosunku do minimum globalnego, ich tworzenie należy uznać za wysoce nieprawdopodobne.

Z uwagi na fakt, iż analizowane układy $(C_3H_2N)^-$ są anionami, ocena ich stabilności musi również uwzględniać kwestię ewentualnej podatności na samorzutne odrywanie nadmiarowego elektronu. Weryfikację stabilności elektronowej α -CVA, trans- β -CVA oraz cis- β -CVA przeprowadziłam wyznaczając wertykalne energie odrywania elektronu charakteryzujące te aniony (w obliczeniach uwzględniłam także anionowe izomery $(HC\equiv CH\cdots NC)^-$ i $(HC\equiv CH\cdots CN)^-$). Dodatnie wartości VDE uzyskane dla α -CVA, trans- β -CVA oraz cis- β -CVA (w przedziale 2,38-2,47 eV, tabela 3 w pracy D4), wskazują, że wymienione aniony nie są podatne na spontaniczne odrywanie nadmiarowego elektronu, co automatycznie potwierdza ich stabilność elektronową.

Z kolei weryfikacja stabilności termodynamicznej najbardziej stabilnego izomeru $(C_3H_2N)^-$, jakim jest anion α -CVA, wymagała dokonania analizy różnych reakcji fragmentacji, którym mógłby podlegać ten układ. Rozważenie wszystkich intuicyjnie uzasadnionych ścieżek fragmentacji (tzn. takich, które prowadzą do stabilnych produktów) doprowadziło do stwierdzenia, że żadna z nich nie jest energetycznie korzystna (wszystkie wyznaczone energie reakcji okazały się być dodatnie). W szczególności, najmniejsza wartość energii reakcji fragmentacji, 18,2 kcal/mol, została wyznaczona dla procesu α -CVA $\rightarrow$ HC $\equiv$ CH + (CN) $^-$, natomiast wartości E_r dla pozostałych reakcji (opisanych w materiałach uzupełniających pracy D4) zawierają się w przedziale 26-214 kcal/mol. Jak wynika z tych rozważań, anion α -CVA należy uznać za termodynamicznie stabilny, ponieważ jest on stabilny elektronowo oraz nie jest podatny na procesy izomeryzacji lub fragmentacji.

4.3.5 Podsumowanie

Przeprowadzone metodami chemii kwantowej obliczenia doprowadziły do określenia struktur izomerycznych układów $(C_3H_2N)^*$, $(C_3H_2N)^+$ i $(C_3H_2N)^-$ oraz umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

- I. Najmniejszą energią spośród obojętnych układów C_3H_2N charakteryzuje się rodnik α -cyjanowinylowy (α -CVR, $H_2C=C^*-C\equiv N$), natomiast rodniki trans- i cis- β -cyjanowinyłowe odpowiadają parze niskoenergetycznych izomerów o energii względnej około 6 kcal/mol. Konwersje trans- β -CVR $\rightarrow$ α -CVR oraz α -CVR $\rightarrow$ trans- β -CVR są mało prawdopodobne, gdyż wymagałyby pokonania wysokich barier kinetycznych, o wartościach odpowiednio 48,8 i 54,7 kcal/mol.

- II. Zamkniętopowłokowe kationy α - i β -cyjanowinyłowe (α -CVC i β -CVC), pomimo swojej geometrycznej stabilności, nie mogą pełnić roli stabilnych syntonów z uwagi na swoje stosunkowo duże energie względne (38,6 i 52,6 kcal/mol) w porównaniu do najbardziej stabilnego, liniowego izomeru kationu określonego wzorem $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{NH}$. Biorąc pod uwagę powyższe energie względne, otrzymywanie α -CVC i β -CVC mogłoby być utrudnione, a nawet w przypadku powodzenia, uzyskane układy byłyby podatne na izomeryzację.
- III. Najbardziej stabilną strukturą na hiperpowierzchni energii potencjalnej podstawowego stanu singletowego układu $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ jest anion α -CVA (anion α -cyjanowinyłowy), podczas gdy anionowe izomery trans- i cis- β -cyjanowinyłowe są niemal izoenergetyczne i charakteryzują się energiami względnymi 9-10 kcal/mol.
- IV. Z uwagi na elektronową i termodynamiczną stabilność, anion α -cyjanowinyłowy (α -CVA) jest obiecującym układem, który najprawdopodobniej będzie można zastosować jako logiczny synton podczas planowania syntezy, bez konieczności zastępowania go syntetycznym ekwiwalentem. Jedną z możliwości wydaje się być stosowanie α -CVA w formie soli, w której ujemnie naładowany układ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^--\text{C}\equiv\text{N}$ jest neutralizowany obecnością przeciwjonu.

5. Uwagi końcowe

Wyniki przedstawione w niniejszej dysertacji dotyczą weryfikacji stabilności wybranych, izolowanych syntonów. Stosując obliczeniowe metody chemii kwantowej wyznaczyłam struktury równowagowe i zbadalam stabilność elektronową i termodynamiczną anionowych syntonów boroalkenowych ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2^-$) (gdzie $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) i ($\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2^-$), anionowych syntonów fosfoalkenowych ($\text{P}=\text{CR}_2^-$) ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) oraz kationowych i anionowych syntonów α -cyjanowinyloowych ($\text{H}_2\text{CCCN}^{+/-}$).

W odniesieniu do syntonów boroalkenowych ($\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2^-$) ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 i Mes) wykazałam, że są one wystarczająco stabilne, by ich zastosowanie (na przykład w formie odpowiednich soli sodowych) nie wiązało się z koniecznością poszukiwania syntetycznych ekwiwalentów. Analogiczne wnioski sformułowałam w stosunku do anionowych syntonów fosfoalkenowych ($\text{P}=\text{CR}_2^-$), gdzie $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 i Mes . W przypadku syntonu ($\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2^-$) sytuacja okazała się natomiast niejednoznaczna, przede wszystkim ze względu na wysoką konkurencyjność izomeru ($\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH}^-$). Z kolei w odniesieniu do dodatnio i ujemnie naładowanych układów cyjanowinyloowych ($\text{H}_2\text{CCCN}^{+/-}$) stwierdziłam, że jedynie anion α -cyjanowinyloowy, jako najniżej energetyczny izomer o zweryfikowanej pozytywnie stabilności termodynamicznej, może być postrzegany jako synton, którego zastosowanie nie wiąże się z koniecznością zastępowania go syntetycznym ekwiwalentem.

Wierzę, że wyniki moich badań przyczynią się do poszerzenia wiedzy dotyczącej natury niektórych syntonów i możliwości ich bezpośredniego wykorzystania w syntezie, podkreślą przydatność metod obliczeniowych w weryfikowaniu stabilności różnych układów, a także wpłyną na dalszy rozwój analizy retrosyntetycznej oraz efektywność syntezy skomplikowanych związków chemicznych.

6. Literatura cytowana

- ¹ O. Isler, W. Huber, A. Ronco, M. Kofler, *Helv. Chim. Acta*, 1947, 30, 1911.
- ² M. Gates, G. Tschudi, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 7, 1380–1393.
- ³ J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 5, 1262–1263.
- ⁴ R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Itô, A. Langemann, E. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 14, 3800–3802.
- ⁵ X. Wang, Y. Qian, H. Gao, C. W. Coley, Y. Mo, R. Barzilay, K. F. Jensen, *Chem. Sci.*, 2020, 11, 10959.
- ⁶ H. Gao, C. W. Coley, T. J. Struble, L. Li, Y. Qian, W. H. Green, K. F. Jensen, *React. Chem. Eng.*, 2020, 5, 367.
- ⁷ T. Klucznik, B. Mikulak-Klucznik, M. P. McCormack, H. Lima, S. Szymkuć, M. Bhowmick, K. Molga, Y. Zhou, L. Rickershauser, E. P. Gajewska, A. Toutchkine, P. Dittwald, M. P. Startek, G. J. Kirkovits, R. Roszak, A. Adamski, B. Sieredzinska, M. Mrksich, S. L. J. Trice, B. A. Grzybowski, *Chem*, 2018, 4, 522–532.
- ⁸ I. N. Derbenev, J. Dowden, J. Twycross, J. D. Hirst, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2022, 35, 100623.
- ⁹ J. M. Weber, Z. Guo, C. Zhang, A. M. Schweidtmann, A. A. Lapkin, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50, 12013
- ¹⁰ Strona internetowa Nagrody Nobla. E.J Corey. Summary, 1990, nobelprize.org/prizes/chemistry/1990/summary/. Dostęp: 14.07.2024.
- ¹¹ Strona internetowa Nagrody Nobla. E.J Corey. Award ceremony speech, 1990, nobelprize.org/prizes/chemistry/1990/ceremony-speech/. Dostęp: 14.07.2024.
- ¹² E. J Corey. Nobel Lecture, “The Logic of Chemical Synthesis: Multistep Synthesis of Complex Carbogenic Molecules”, 8.12.1990r. nobelprize.org/prizes/chemistry/1990/corey/lecture/. Dostęp: 14.07.2024.
- ¹³ E. J. Corey and W. T. Wipke, *Science*, 1969, 166, 178-192.
- ¹⁴ E. J. Corey, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1971, 25, 455-482.
- ¹⁵ E. J. Corey, *Pure and Applied Chem.*, 1971, 2, 45-68.
- ¹⁶ X.-M. Cheng, E. J. Corey, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley-Interscience, ISBN: 978-0-471-11594-6, 1995.
- ¹⁷ R. W. Hoffmann. *Elements of Synthesis Planning*, Springer-Verlag: Berlin, Germany, ISBN: 978-3-540-79219-2, 2009.
- ¹⁸ E. J. Corey, *Pure and Applied Chem.*, 1967, 14, 19.
- ¹⁹ J. Clayden, N. Greeves, W. Stuart, W. Peters, *Chemia organiczna. Część 3*, WNT, ISBN: 978-83-204-3658-7, 2010.
- ²⁰ S. Warren, P. Wyatt, *Organic Synthesis: The Disconnection Approach*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., ISBN-10: 0470712368, ISBN-13: 978-0470712368, 2008.
- ²¹ V. Šunjić, Vesna, P. Peroković, *Organic Chemistry from Retrosynthesis to Asymmetric Synthesis*, Springer Cham, ISBN: 978-3-319-29926-6, 2016.
- ²² E. J. Corey, *Pure and Applied Chemistry*, 1967, 14, 30–37.
- ²³ J. M. Smith, S. J. Harwood, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 8, 1807–1817.

- ²⁴ D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 239–258.
- ²⁵ T-L. Ho, *Polarity control for synthesis*. Wiley, New York, pp 5–9, 1991
- ²⁶ B. T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis*, 1977,6, 357.
- ²⁷ C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 618–622.
- ²⁸ M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 1988, 153, 503–506.
- ²⁹ M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 166, 275–280.
- ³⁰ J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 5968–5975.
- ³¹ J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 1988, 150, 280–286.
- ³² E.A. Salter, G.W. Trucks, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1752–1766.
- ³³ *Advances in Chemical Physics Vol.* 1969, 14, 35.
- ³⁴ R.J. Bartlett, G.D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem.* 1978, 14, 561–581.
- ³⁵ G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1910–1918.
- ³⁶ G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 1988, 89, 7382–7387
- ³⁷ T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007–1023.
- ³⁸ R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 6796–6806.
- ³⁹ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, 37, 785–789.
- ⁴⁰ A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, 38, 3098–3100.
- ⁴¹ W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 2257–2261.
- ⁴² A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 5639–5648.
- ⁴³ K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 650–654.
- ⁴⁴ V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.A. Nichols, D. Heryadi, D.L. Yeager, J.T. Golab, *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 60, 29–36.
- ⁴⁵ J. Simons, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 1218–1230.
- ⁴⁶ J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 1988, 89, 6348–6352.
- ⁴⁷ D.J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* 1968, 40, 153–166.
- ⁴⁸ L.S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1975, 8, 290–303.
- ⁴⁹ J. Simons, *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 3787–3792.
- ⁵⁰ J. Simons, W.D. Smith, *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 4899–4907.
- ⁵¹ V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 1995, 53, 583–590.
- ⁵² V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 1994, 52, 23–27.
- ⁵³ J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7211–7218.
- ⁵⁴ A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1983, 78, 4066–4073.
- ⁵⁵ A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735–746.
- ⁵⁶ J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1988, 149, 41–62.
- ⁵⁷ A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88, 1988, 899–926.
- ⁵⁸ NBO 7.0. E.D., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2018.
- ⁵⁹ M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Menucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D.

- Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Borthers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morukama, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16, Rev. B.01, Inc. Wallingford, CT. (2016)
- ⁶⁰ E.-I. Negishi, M. J. Idacavage, *Organic Reactions*, 1985, 1–246.
- ⁶¹ H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 834–3840.
- ⁶² G. Cainelli, G. Dal Bello, G. Zubiani, *Tetrahedron Lett.* 1966, 7, 4315–4318.
- ⁶³ G. Zweifel, H. Arzoumanian, *Tetrahedron Lett.* 1966, 7, 2535–2538.
- ⁶⁴ G. Zweifel, R.B. Steele, *Tetrahedron Lett.* 1966, 7, 6021–6025.
- ⁶⁵ M.W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6854–6856.
- ⁶⁶ B.G. Ramsey, L.M. Isabelle, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 179–182.
- ⁶⁷ D.S. Matteson, J.W. Wilson, *Organometallics*, 1985, 4 1690–1692.
- ⁶⁸ Y. Sahin, M. Hartmann, G. Geiseler, D. Schweikart, C. Balzereit, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2662–2665.
- ⁶⁹ F. Takahashi, K. Nogi, T. Sasamori, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* 2019, 21, 4739–4744.
- ⁷⁰ R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. v R Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 781–784
- ⁷¹ R.J. Maza, J.J. Carbo, E. Fernandez, *Adv. Synth. Catal.* 2021, 363, 2274–2289.
- ⁷² D.J.H. Emslie, B.E. Cowie, K.B. Kolpin, *Dalton Trans.* 2012, 41, 1101–1117.
- ⁷³ K. Hong, X. Liu, J.P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 10581–10584
- ⁷⁴ C.-W. Chiu, F.P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6878–6881.
- ⁷⁵ J.D. Hoefelmeyer, S. Sole, F.P. Gabbai, *Dalton Trans.* 2004, 1254–1258.
- ⁷⁶ C.-W. Chiu, F.P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 6878–6881.
- ⁷⁷ R.A. Bartlett, P.P. Power, *Organometallics* 1986, 5, 1916–1917.
- ⁷⁸ M.M. Olmstead, P.P. Power, K.J. Weese, R.J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2541–2542.
- ⁷⁹ J. Simons, K.D. Jordan, *Chem. Rev.* 1987, 87, 535–555.
- ⁸⁰ C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer III, S. Nandi, G.B. Ellison, *Chem. Rev.* 2002, 102, 231–282.
- ⁸¹ P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 274–280.
- ⁸² P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 625–631.
- ⁸³ P. Skurski, I. Dąbkowska, A. Sawicka, J. Rak, *Chem. Phys.* 2002, 279, 101–110.
- ⁸⁴ P. Skurski, J. Rak, J. Simons, M. Gutowski, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11073–11074.
- ⁸⁵ H. Hotop, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 731–750.
- ⁸⁶ G.L. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys.* 1981, 56, 277–283.
- ⁸⁷ I. Sieradzan, I. Anusiewicz, *Chem. Phys.* 2013, 425, 55–61.
- ⁸⁸ L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim and D. W. Stephan, , *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 8083–8087.
- ⁸⁹ N. Yamada, K. Abe, K. Toyota and M. Yoshifuji, *Org. Lett.*, 2002, 4, 569–572.
- ⁹⁰ R. W. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 1411–1416.

- ⁹¹ K. Dimroth and P. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, 384.
- ⁹² R. Allmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1965, 4, 150–151.
- ⁹³ G. Märkl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1966, 5, 846–847.
- ⁹⁴ J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3293–3295.
- ⁹⁵ C.-W. Tsang, C. A. Rohrick, T. S. Saini, B. O. Patrick, D. P. Gates, *Organometallics* 2004, 23, 25, 5913–5923
- ⁹⁶ A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, M. F. Meidine and J. F. Nixon, *Heteroat. Chem.*, 1991, 2, 665–667, 37.
- ⁹⁷ J. G. Cordaro, D. Stein and H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14962–14971.
- ⁹⁸ A.C. Cope, E.M. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 2644–2647.
- ⁹⁹ F.F. Gardner, G. Winnewisser, *Astrophysical Journal (ApJ)*, 1975, 195, L127.
- ¹⁰⁰ C. Cabezas, J. Tang, M. Agúndez, K. Seiki, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, B. Tercero, N. Marcelino, R. Fuentetaja, P. de Vicente, Y. Endo, J. Cernicharo, *Astronomy and Astrophysics (a&a)*, 2023, 676, L5.
- ¹⁰¹ S. Vadhel, T. Jani, A. Shastri, V. Pothodichackra, M. Vinodkumar, *J. Phys. Chem. A*, 2022, 126, 8136–8155.
- ¹⁰² N. Balucani, O. Asvany, L.C.L. Huang, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, Y. Osamura, H. F. Bettinger, *Astrophysical Journal (ApJ)*, 2000, 545, 892–906.
- ¹⁰³ O. Unsal Tan, M. Zengin, *Arch. Pharm.* 2022, 355, e2100383.
- ¹⁰⁴ D.-W. Gao, E.V. Vinogradova, S.K. Nimmagadda, J.M. Medina, Y. Xiao, R.M. Suci, B.F. Cravatt, K.M. Engle, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 8069–8073.
- ¹⁰⁵ F.F. Fleming, Q. Wang, *Chem. Rev.* 2003, 103, 2035–2078.
- ¹⁰⁶ X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Org. Biomol. Chem.* 2012, 10, 852–860.
- ¹⁰⁷ S. Uesugi, Z. Li, R. Yazaki, T. Ohshima, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 1611–1615.
- ¹⁰⁸ S.L. Johansen, M.-A. Martin-Drumel, K.N. Crabtree, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 5171–5177.
- ¹⁰⁹ J. Sun, R. Wang, B. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 16585–16595.
- ¹¹⁰ L.C.L. Huang, O. Asvany, A.H.H. Chang, N. Balucani, S.H. Lin, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, Y. Osamura, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 8656–8666.
- ¹¹¹ M. Nakajima, Y.-T. Liu, C.H. Chang, K. Seiki, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, J. Tange, Y. Endo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, 24, 11585–11591.
- ¹¹² C.J. Parkinson, P.M. Mayer, L. Radom, *Theor. Chem. Acc.* 1999, 102, 92–96.

7. Publikacje

D1

An ab initio study on the stability of isolated borata-alkene synthons

Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Chemical Physics, 559, 111543, 2022

D2

Quasidegeneracy of $(H_2C=B=CH_2)^-$ borata-alkene synthon and $(H_3B-C\equiv CH)^-$ boryl-substituted acetylene anion induced by an excess electron attachment

Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Chemical Physics Letters, 822, 140492, 2023

D3

An ab initio study on the stability of isolated phosphalkene synthons

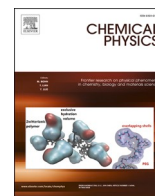
Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 27196, 2023

D4

An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons

Adrianna Cyraniak, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Piotr Skurski, Chemical Physics, 583, 112320, 2024

Publikacja D1



An ab initio study on the stability of isolated borata-alkene synthons

Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski^{*}

Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Borata-alkene
Synthon
Molecular anions
Stabilized α -monoboryl carbanions

ABSTRACT

Using ab initio electronic structure methods with flexible basis sets, we examined the electronic, geometric, and thermodynamic stability of selected borata-alkene synthons ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$). The isolated ($\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2^-$) synthon was found to be electronically stable and susceptible to neither fragmentation nor isomerization processes. Geometric and electronic stabilities of the remaining ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) anions were confirmed likewise. The structures of borata-alkene synthons studied contain planar $\text{H}_2\text{C} = \text{B} <$ fragment with the apparent double-bond character of the C–B connection confirmed by natural bond orbital occupancies of $\sigma(\text{C}–\text{B})$ and $\pi(\text{C}–\text{B})$ bonds approaching 2 e and by the shapes and spatial localizations of the corresponding NBOs. Vertical electron detachment energies (1.70–3.29 eV) of the ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) synthons were predicted and compared to those of the representative alkenyl carbanions. The stability and structures of sodium salts comprising the ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) unit and their ability to preserve the basic properties of the borata-alkene synthons were determined and discussed.

1. Introduction

Since its introduction in 1967 by E. J. Corey [1], the concept of a synthon has been playing the key role in retrosynthetic analysis as planning the steps of synthesis yielding a desired molecule requires recognizing such hypothetical units within a target system. Among the wide variety of synthons, the carbocationic and carbanionic systems are particularly important because in many retrosynthetic bond disconnections the bond is cleaved heterolytically, generating a pair of such oppositely charged synthons. The borata-alkene anion ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) is an example of carbanionic synthon which represents the family of stabilized α -monoboryl carbanions. Apart from their crucial importance in retrosynthetic analysis, the borata-alkene systems may serve as nucleophilic agents when reacting with electrophiles and represent the effective ligands in transition metal complexes in which they coordinate with the metal center in a η^2 -manner.

Although it is commonly assumed that a possible existence of borata-alkenes was reported for the very first time by Brown and Zweifel in 1961 who investigated the instability of 1,1-diborylalkanes toward hydrolytic cleavage [2], a closer look at this report reveals that these authors in fact mentioned the structure containing the $> \text{C} = \text{B} <$ motif only once (as a resonance structure related to its corresponding α -monoboryl carbanion) and its importance was neither recognized nor emphasized in their article. However, the studies that followed

described the practical methods of formation of various salts (typically utilizing Li^+ as a counterion) containing the α -monoboryl carbanions which were often represented as the systems containing the ($> \text{C} = \text{B} <$) structural motif [3–6]. In 1972, Rathke and Kow clearly stated that a removal of an α -hydrogen from a organoborane yielding “boron-stabilized carbanion” (i.e., borata-alkene anion) appeared feasible as similar to the analogous process involving an aldehyde or a ketone possessing α -hydrogens for which the reaction with base furnishes carbonyl-stabilized anion [7]. Since then, the diverse methods leading to the preparation of various borata-alkenes have been developed and described [8–16] as well as the techniques enabling the characterization of those systems in condensed phase [17–24] (see also a recent review [25] by Maza, Carbó, and Fernández).

Even though the preparation of lithium, sodium, and potassium salts composed of various borata-alkenes (i.e., stabilized α -monoboryl carbanions) have been described in the earlier contributions, those reactions were usually conducted in solutions (e.g., THF) at low temperatures whereas the characterizations of the products were performed either in solid or liquid phase. Obviously, such studies could not provide the knowledge concerning the kinetic and thermodynamic stability of the isolated anions containing the borata-alkene structural motif as the presence of counterions (typically Li^+ or K^+) affects both the structure and the electron density distribution of the negatively charged ($\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2^-$) fragments. Likewise, little is known about the electronic stability

^{*} Corresponding author.

E-mail address: piotr.skurski@ug.edu.pl (P. Skurski).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111543>

Received 26 March 2022; Accepted 11 April 2022

Available online 12 April 2022

0301-0104/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

of the isolated borata-alkene anions. In fact, there are very few reports containing the results obtained for isolated negatively charged systems comprising the $>C=B<$ fragment. Namely, (i) Chiu and Gabbai found (on the basis of DFT(B3LYP)/6-31G(d) calculations followed by the NBO analysis) that the central boron-carbon bond of an α -borylated carbocation undergoes a noticeable shortening upon reduction by two electrons (resulting in the formation of an α -borylated carbanion) which is the consequence of the population of the $\pi(C=B)$ bond whose further analysis showed a substantial polarization toward the carbon atom [26]; (ii) Moquist et al. confirmed the borata-alkene character of $(R_2C=B(C_6F_5)_2)^-$ and $(R_2C=B(Mes)_2)^-$ anions (while studying the α -CH acidity of neutral alkyl- BR_2 compounds) and also found (by performing the DFT (TPSS-D3)/def2-TZVP calculations) that although the excess electron is partially delocalized over the boron moiety, the π -orbital of the $C=B$ bond is polarized toward the C atom [27]; (iii) Oomens et al. reported the IR spectra of boron-stabilized anions (including $(H_2C=B(CH_3)_2)^-$ system) in the gas phase determined using IR multiple photon dissociation technique and the corresponding simulated spectra predicted theoretically at the DFT(B3LYP)/aug-cc-pVTZ level [28]; (iv) Fiedler et al. examined the electronic structure of various π -conjugated redox systems with borata-alkene terminal groups by UV/Vis/near-IR spectroelectrochemistry and the frontier molecular orbitals (MO) of the phenylborane anion (by performing the HF/6-31(d,p) calculations) which revealed a 23–35% participation of the boron π center in the lowest unoccupied MO [29]; and (v) Lafage et al. found (while investigating the BH_3 activation by phosphorus-stabilized geminal dianions) that according to the theoretical predictions obtained at the DFT (B3LYP)/6-31G(d) level, the π C-B interaction in phosphorus-containing $((Ph_2P=S)_2C=BH_2)^-$ anion is rather weak due to the fact that the carbanion's lone pair gains additional stabilization via donation into σ^* orbitals at both phosphorus atoms (i.e., P-C_{pp} and P-S bonds) [30].

As demonstrated above, despite certain isolated borata-alkene anions have been partially characterized in the literature, these reports lack the discussion of either electronic or thermodynamic stability thereof. Therefore, we decided to investigate the properties of the $(H_2C=BR_2)^-$ systems by employing theoretical ab initio methods to (i) establish their equilibrium structures in the absence of any stabilizing effects (caused by the presence of solvent molecules and/or counterions); (ii) verify their electronic stability (i.e., the vulnerability to an excess electron loss); (iii) confirm their thermodynamic stability (i.e., the susceptibility to either isomerization or fragmentation). In addition, we undertook to examine the equilibrium geometries of the corresponding $Na^+(H_2C=BR_2)^-$ sodium salts to assess the influence of the counterion's presence on the structure of the $H_2C=B<$ fragment and the occupancy of the carbon-boron bond.

Hence, in this contribution, we first describe the structures of the isolated negatively charged $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) systems ($Mes = 2,4,6$ -trimethylphenyl) followed by our theoretical findings concerning their electronic and thermodynamic stability and then we move on to characterize their neutral $Na^+(H_2C=BR_2)^-$ sodium salts. We believe that our results based on the ab initio calculations concerning the isolated borata-alkene synthons can help to verify whether such species are sufficiently stable to make their experimental usage practical.

2. Methods

The stationary point structures of the $(H_2C=BH_2)^-$ synthon and its corresponding neutral parent $H_2C=BH_2$ were determined by applying the quadratic configuration interaction method with single and double substitutions (QCISD) [31–33] with the aug-cc-pVTZ valence basis set [34,35] whereas the stationary point structures of the remaining $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) anions and their corresponding neutral systems were obtained by applying the second-order Møller-Plesset perturbation method (MP2) [36–38] and the aug-cc-pVDZ valence basis set [34,35] for all atoms. In each case, the

harmonic vibrational frequencies characterizing the stationary point structure were evaluated at the same level of theory to assure that all obtained structures correspond to true minima on the potential energy surface.

For the smallest systems studied, namely, the neutral $H_2C=BH_2$ and negatively charged $(H_2C=BH_2)^-$, we determined the stationary point structures at both QCISD/aug-cc-pVTZ and MP2/aug-cc-pVDZ theory levels to verify whether the latter theoretical treatment provides the geometric parameters that can be considered reliable. As it turned out, the equilibrium structures obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level differ from those determined by applying the QCISD/aug-cc-pVTZ treatment only slightly (i.e., the former approach leads to the bond lengths longer by less than 0.014 Å than those predicted by the latter treatment while the valence angles obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory differ by less than 0.57° than those predicted by the QCISD/aug-cc-pVTZ approach). Therefore, we are confident that the MP2/aug-cc-pVDZ treatment we applied to obtain the equilibrium structures of the $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) anions and their corresponding neutral systems is sufficient.

The vertical electron detachment energies (VDE) of the $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) anions were calculated by applying the outer valence Green function OVGF method (B approximation) [39–47] together with the aug-cc-pVDZ basis sets. Due to the fact that the OVGF approximation remains valid only for outer valence ionization for which the pole strengths (PS) are greater than 0.80–0.85 [48], we verified that the PS values obtained were sufficiently large to justify the use of the OVGF method.

In addition, for the smallest system investigated (i.e., $(H_2C=BH_2)^-$ anion), we calculated the VDE value by applying the same OVGF method and larger basis set (aug-cc-pVTZ) to verify whether the VDEs obtained at the OVGF/aug-cc-pVDZ theory level can be considered reliable. Since we found that the VDE of $(H_2C=BH_2)^-$ anion calculated by applying the OVGF/aug-cc-pVDZ treatment (1.890 eV) is smaller by only 0.076 eV than that obtained by using the OVGF/aug-cc-pVTZ approach (1.966 eV), we believe that our vertical electron detachment energies predicted for the $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) anions at the OVGF/aug-cc-pVDZ theory level are reliable yet likely underestimated by ca. 4%.

The adiabatic electron affinities (EA) of all systems investigated were calculated by subtracting the energies of the $(H_2C=BR_2)^-$ anions ($R = H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) (predicted for their minimum energy structures) from those of their corresponding neutral parents $H_2C=BR_2$ (also obtained for their minimum energy structures). Since we used the energies of the equilibrium structures calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ level to determine the EAs, we again verified whether a more advanced (and thus more reliable) treatment (i.e., QCISD/aug-cc-pVTZ) would lead to the EA values that are significantly different. As it turned out, the EA of the smallest neutral system studied (i.e., $H_2C=BH_2$ for which more demanding calculations were doable taking into account the computer resources available) is equal to 1.835 eV when calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ level while slightly smaller EA value of 1.714 eV is obtained by applying the QCISD/aug-cc-pVTZ approach. Therefore, we assume that the adiabatic electron affinities predicted at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level which we present in this work are reliable yet likely overestimated by ca. 6%.

The partial atomic charges were evaluated by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis scheme [49–53] using the MP2 electron densities and all calculations were performed with the GAUSSIAN16 (Rev.B.01) package [54].

3. Results

Since the structurally smallest $(H_2C=BH_2)^-$ anion represents the most important synthon among the $(H_2C=BR_2)^-$ ($R = H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$) systems considered, we decided to investigate it more deeply than the remaining species. Hence, in the following sections we first

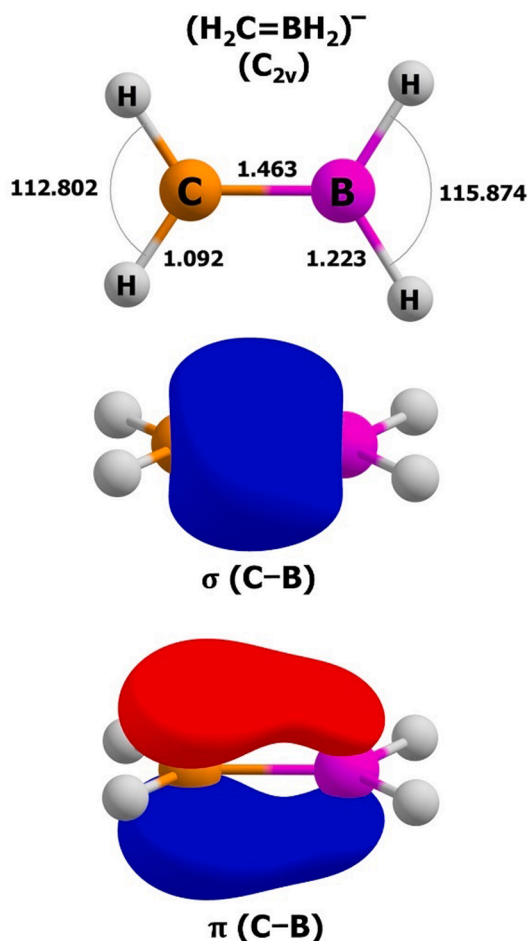


Fig. 1. The equilibrium structure of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion obtained at the QCISD/aug-cc-pVTZ theory level (top). The NBO contours of $\sigma(\text{C-B})$ occupied by 1.96 electrons (center) and $\pi(\text{C-B})$ occupied by 1.93 electrons (bottom) show the bonding orbitals of the $\text{C} = \text{B}$ double-bond. Bond lengths in Å, valence angles in degrees.

discuss (i) the equilibrium structures of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ synthon (and its corresponding neutral $\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2$ system), (ii) the vertical and adiabatic electronic stability of $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$, and (iii) thermodynamic stability of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion (i.e., its susceptibility to either isomerization or fragmentation). Next, we discuss the structures of the remaining $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) systems (and their corresponding neutral parents) followed by the consideration of their vertical and adiabatic electronic stability. Finally, we describe the equilibrium structures of the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) formed by attaching the Na^+ counterion to each of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems.

3.1. $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion – the simplest borata-alkene synthon

We found two geometrically stable isomers matching the $(\text{BCH}_4)^-$ molecular formula, namely, the symmetric planar $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ and the asymmetric non-planar $(\text{H}_3\text{C-BH})^-$ structures. Since the energy of the latter structure (i.e., C_s -symmetry $(\text{H}_3\text{C-BH})^-$ anion) turned out to be substantially larger (by 54.6 kcal/mol) than that of the former, its existence at room temperature should be considered unlikely. The equilibrium structure of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion corresponds to the planar C_{2v} -symmetry isomer resembling the neutral ethylene structure, see Fig. 1. Although early reports [2,4,7] described the $\text{C} = \text{B}$ motif as a resonance structure related to its corresponding α -monoboryl carbanion, namely $\text{C} = \text{B}^- \leftrightarrow \text{C}^--\text{B}$, the apparent double-bond character of the C-B

connection in various systems containing the $\text{C} = \text{B}$ fragment was later established by the analysis of ^{11}B NMR spectra, examinations of crystal structures, and theoretical calculations [26,55].

The predicted $\text{C} = \text{B}$ bond length of 1.463 Å in $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ is very similar to the 1.462 Å value determined via the X-ray diffraction for the borata-alkene generated by subsequent reduction of 9-borylated *N*-methyl substituted acridinium cation to 9-borylated acridinyl radical and then to the corresponding anion containing the $\text{C} = \text{B}$ fragment [26]. In addition, the $\text{C} = \text{B}$ bond length we obtained for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ system falls within the range of 1.444–1.522 Å representing the carbon-boron separations reported for other borata-alkene compounds [55–57]. The $\text{C} = \text{B}$ double-bond character in the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion is also confirmed by the contours of the natural bond orbitals depicted in Fig. 1 and the occupancies of $\sigma(\text{C-B})$ and $\pi(\text{C-B})$ bonds (both approaching 2 electrons, see Table 1). The withdrawal of an excess electron from $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ leads to the decrease (by ca. 1 e) of the $\pi(\text{C-B})$ bond occupancy in the corresponding neutral radical $\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2$ which manifests itself by the elongation of the carbon-boron connection by 0.071 Å, see Table 1.

As far as the excess electron density distribution in $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ is concerned, the analysis of the NBO partial atomic charges (q) reveals a strong polarization toward the carbon atom of the $\text{C} = \text{B}$ bond, as the partial charge on C approaches $-1|e|$ whereas q^{B} is close to zero (the partial charges on CH_2 and BH_2 sum up to -0.71 and $+0.71|e|$, respectively), see Table 1. Obviously, such an excess negative charge distribution in the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion affects the location of a counterion M^+ in the corresponding $\text{M}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ salts (see Section 3.3, where the structure of $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ is described).

In order to verify thermodynamic stability of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion, we considered nearly all fragmentation processes yielding products whose stability is well established (e.g., CH_4 , BH_3 , H_2 , $(\text{BH}_4)^-$, H^-), see Table 2. According to our calculations, all fragmentations are highly unfavorable as their corresponding reaction energies are positive and span the 50–197 kcal/mol range. Indeed, the smallest reaction energy of 50.21 kcal/mol was determined for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- \rightarrow (\text{HC} = \text{BH})^- + \text{H}_2$ process whereas the reaction energies found for the remaining fragmentations exceed 90 kcal/mol. Therefore, we conclude that the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion is not susceptible to any fragmentation process, as Table 2 affirms.

Finally, we calculated the vertical electron detachment energy of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ negatively charged system and the adiabatic electron affinity of its corresponding neutral parent molecule to verify whether the isolated $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ synthon is electronically stable. As it turned out, both $\text{VDE} = 1.97$ eV and $\text{EA} = 1.71$ eV are positive which indicates that the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion is not vulnerable to autodetachment of an excess electron. In fact, the VDE of 1.97 eV predicted for $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ is larger than the vertical electron detachment energies found for $(\text{H}_2\text{C} = \text{CH})^-$ (1.25 eV) and $((\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH})^-$ (1.29 eV) alkenyl carbanions (at the same theory level) which is likely related to the presence of tetravalent boron whose role in stabilizing molecular anions (superhalogen anions in particular) was recognized in the past [58,59].

3.2. $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ synthons ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes)

Having discussed the stability of the isolated $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion we move on to describing the structures and electronic stabilities of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) which represent commonly utilized borata-alkene synthons.

The equilibrium structures of $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$, and $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2)^-$ anions are shown in Fig. 2 whereas the selected bond lengths, valence angles, and dihedral angles are gathered in Table 1. First of all, it should be noted that the $\text{H}_2\text{C} = \text{BC}_2$ fragment is perfectly planar in all systems investigated (i.e., the BCHH and CBCC dihedral angles are equal to 180°). The carbon-boron bond lengths in $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems span the 1.461–1.476 Å range and thus fall within the range of 1.444–1.522 Å estimated experimentally for various borata-alkene compounds [55–57]. In particular, the $\text{C} = \text{B}$ bond

Table 1

Structural parameters, NBO partial charges, and NBO occupancies determined for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) anions and their corresponding neutral parents.

System (symmetry)	Structural parameters	Partial charge q in $ e $	NBO occupancy
$(\text{H}_2\text{CBH}_2)^-$ (C_{2v})	$r(\text{C-B}) = 1.463$; $r(\text{C-H}) = 1.092$ $r(\text{B-H}) = 1.223$ $\alpha(\text{HCH}) = 112.80$; $\alpha(\text{HBH}) = 115.87$ $\gamma(\text{CBHH}) = 180.00$ $r(\text{C-B}) = 1.534$; $r(\text{C-H}) = 1.085$	$q^{\text{B}} = -0.03$ $q^{\text{C}} = -1.03$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.16$ $q^{\text{H}}(\text{BH}_2) = -0.13$ $q^{\text{B}} = +0.40$ $q^{\text{C}} = -0.52$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.18$ $q^{\text{H}}(\text{BH}_2) = -0.11$ $q^{\text{B}} = +0.54$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.10$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.17$ $q^{\text{R}} = -0.39$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.96$ $\pi(\text{C-B}) = 1.93$
H_2CBH_2 (C_{2v})	$r(\text{B-H}) = 1.193$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.18$; $\alpha(\text{HBH}) = 119.63$ $\gamma(\text{CBHH}) = 180.00$ $r(\text{C-B}) = 1.476$; $r(\text{C-H}) = 1.104$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.628$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.32$; $\alpha(\text{CBC}) = 114.75$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.40$ $q^{\text{C}} = -0.52$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.18$ $q^{\text{H}}(\text{BH}_2) = -0.11$ $q^{\text{B}} = +0.54$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.10$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.17$ $q^{\text{R}} = -0.39$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.97$ $\pi(\text{C-B}) = 0.98$
$(\text{H}_2\text{CB}(\text{CH}_3)_2)^-$ (C_{2v})	$r(\text{C-B}) = 1.476$; $r(\text{C-H}) = 1.104$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.628$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.32$; $\alpha(\text{CBC}) = 114.75$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.54$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.10$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.17$ $q^{\text{R}} = -0.39$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.95$ $\pi(\text{C-B}) = 1.89$
$\text{H}_2\text{CB}(\text{CH}_3)_2$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.555$; $r(\text{C-H}) = 1.096$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.586$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.09$; $\alpha(\text{CBC}) = 119.64$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.84$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.54$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.18$ $q^{\text{R}} = -0.33$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.96$ $\pi(\text{C-B}) = 0.98$
$(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.472$; $r(\text{C-H}) = 1.102$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.599$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.18$; $\alpha(\text{CBC}) = 117.09$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.43$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.93$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.18$ $q^{\text{R}} = -0.43$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.82$
$\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.553$; $r(\text{C-H}) = 1.095$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.573$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.14$; $\alpha(\text{CBC}) = 119.74$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.79$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.53$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.18$ $q^{\text{R}} = -0.31$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.95$ $\pi(\text{C-B}) = 0.84$
$(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.461$; $r(\text{C-H}) = 1.098$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.602$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.09$; $\alpha(\text{CBC}) = 116.15$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.36$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.84$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.20$ $q^{\text{R}} = -0.46$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.80$
$\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.538$; $r(\text{C-H}) = 1.093$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.579$ $\alpha(\text{HCH}) = 115.07$; $\alpha(\text{CBC}) = 118.86$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.77$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.49$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.20$ $q^{\text{R}} = -0.34$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.95$ $\pi(\text{C-B}) = 0.97$
$(\text{H}_2\text{CB}(\text{Mes})_2)^-$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.469$; $r(\text{C-H}) = 1.101$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.610$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.15$; $\alpha(\text{CBC}) = 114.62$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.41$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.93$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.19$ $q^{\text{R}} = -0.43$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.83$
$\text{H}_2\text{CB}(\text{Mes})_2$ (C_2)	$r(\text{C-B}) = 1.548$; $r(\text{C-H}) = 1.095$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.579$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.35$; $\alpha(\text{CBC}) = 118.56$ $\gamma(\text{CBCC}) = 180.00$	$q^{\text{B}} = +0.84$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.54$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.19$ $q^{\text{R}} = -0.34$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.95$ $\pi(\text{C-B}) = 0.82$

Distances r in Å, valence angles α in degrees, dihedral angles γ in degrees, NBO bond occupancies in electrons (e). Partial charges $q^{\text{H}}(\text{CH}_2)$ and $q^{\text{H}}(\text{BH}_2)$ indicate the NBO charges on H atoms connected to carbon and boron atom forming the $\text{C} = \text{B}$ double-bond. Partial charge q^{R} indicates the sum of NBO charges on the substituent R . Distances $r(\text{B-C(R)})$ indicate the lengths of single bonds connecting the B atom and C atom of substituent R . The structures of $\text{H}_2\text{CBH}_2/(\text{H}_2\text{CBH}_2)^-$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) were obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory, the structures of $\text{H}_2\text{CBH}_2/(\text{H}_2\text{CBH}_2)^-$ were obtained at the QCISD/aug-cc-pVTZ theory level.

Table 2

Reaction energies predicted for the fragmentation processes of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory. In the case of each fragmentation product, only its ground electronic state (specified in parenthesis) is shown.

Fragmentation channel	Reaction energy (kcal/mol)
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{CH}_4 (^1\text{A}_1) + (\text{B})^- (^3\text{P})$	103.75
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{CH}_3 (^2\text{A}_2'') + (\text{BH})^- (^2\Pi)$	135.74
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{CH}_3)^- (^1\text{A}_1)^a + \text{BH} (^1\Sigma^+)$	134.76
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{CH}_2)^- (^2\text{B}_1) + \text{BH}_2 (^2\text{A}_1)$	152.63
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{CH}_2 (^3\text{B}_1) + (\text{BH}_2)^- (^3\text{B}_1)$	158.22
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{CH} (^2\Pi) + (\text{BH}_3)^- (^2\text{A}_1)^b$	162.70
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{CH})^- (^3\Sigma^-) + \text{BH}_3 (^1\text{A}_1')$	135.67
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{C} (^3\text{P}) + (\text{BH}_4)^- (^1\text{A}_1)$	151.98
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{BH} (^1\text{A}_1) + (\text{H})^- (^1\text{S})$	90.01
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow \text{HC} \equiv \text{B} (^3\Pi) + \text{H}_2 (^1\Sigma_g^+) + (\text{H})^- (^1\text{S})$	196.51
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{HC} = \text{BH})^- (^1\text{A}_1) + \text{H}_2 (^1\Sigma_g^+)$	50.21
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{C} \equiv \text{B})^- (^1\Sigma^+) + 2\text{H}_2 (^1\Sigma_g^+)$	161.64
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- (^1\text{A}_1) \rightarrow (\text{C} \equiv \text{B})^- (^3\Pi) + 2\text{H}_2 (^1\Sigma_g^+)$	163.52

^aThe electronic energy of $(\text{CH}_3)^-$ was obtained by summing up the electronic energy of CH_3 neutral radical and the experimentally determined electron affinity of this system (0.08 eV) taken from Ref. [60].

^bThe electronic energy of $(\text{BH}_3)^-$ (determined at the CCSD(T)/aug-cc-pV5Z//QCISD/6-311++G(3df,2pd)) theory level) was taken from Ref. [61].

length of 1.469 Å we predicted for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2)^-$ is in good agreement with the $\text{C} = \text{B}$ distance of 1.444 Å found for the crystal structure of $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2)/(\text{Li}(12\text{-crown-4}))^+$ [57]. The shortest (1.461 Å) and the longest (1.476 Å) $\text{C} = \text{B}$ bond were found for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ and $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$, respectively, which corresponds to the fact that perfluorophenyl is the strongest electron acceptor and methyl is the weakest one (among the R substituents considered). Indeed, recalling that the $\text{C} = \text{B}$ bond in $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ is strongly polarized toward the carbon atom (see the preceding Section), the presence of electron-withdrawing groups connected to the boron atom should weaken this polarization effect and thus shorten the carbon-boron distance (by increasing $\text{C} = \text{B}$ bond order). These considerations are in line with the NBO partial charges collected in Table 1. Namely, the smallest positive partial charge on B atom ($q^{\text{B}} = +0.36|e|$) indicating the weakest $\text{C} = \text{B}$ bond polarization was predicted for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ whereas the largest $q^{\text{B}} = +0.54|e|$ (indicating the strongest polarization of the $\text{C} = \text{B}$ bond) was estimated for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$. Also, the partial charge labeled q^{R} (representing the sum of partial atomic charges on the atoms the substituent R consists of) was found to be $-0.46|e|$ (the largest negative q^{R}) for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ whereas the smallest negative q^{R} of $-0.39|e|$ was obtained for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$ which means that the C_6F_5 substituents indeed act as the most effective electron withdrawing

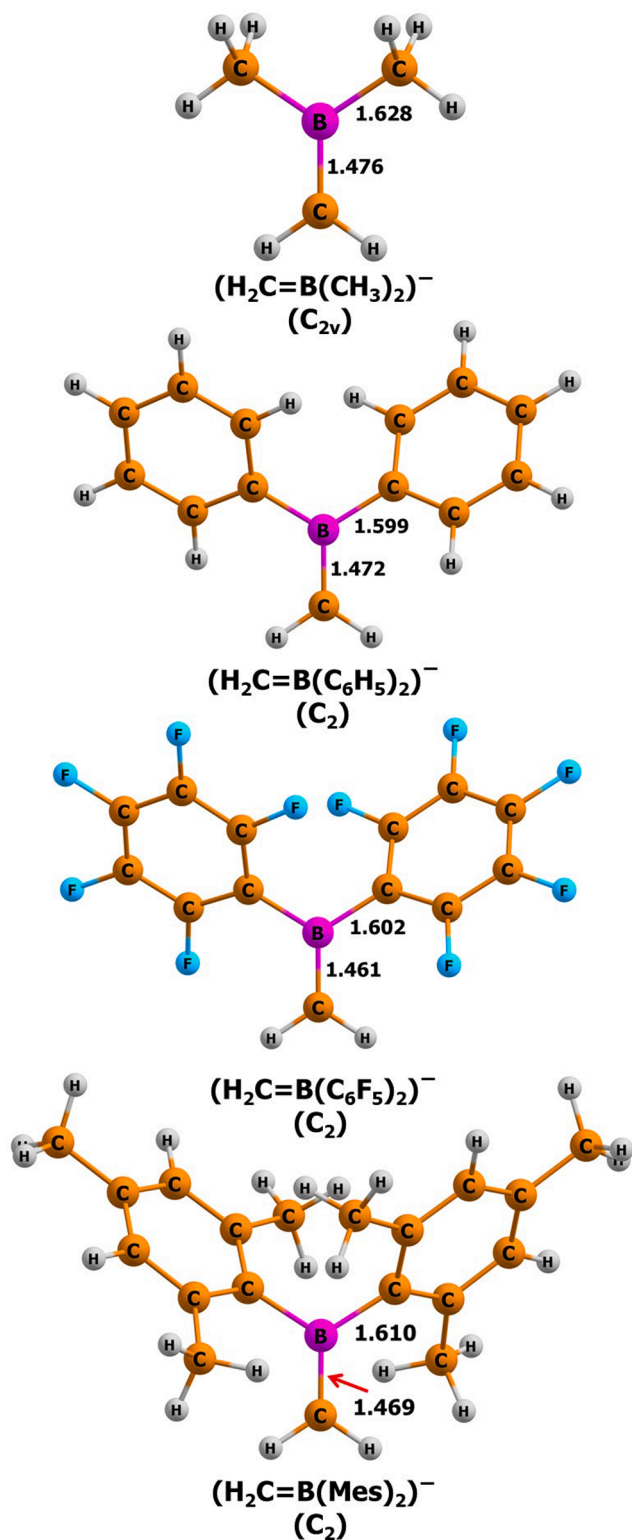


Fig. 2. The equilibrium structures of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Bond lengths in Å.

groups and weaken the $\text{C} = \text{B}$ bond polarization.

Double-bond character of the $\text{C}-\text{B}$ connection in each of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) is also clearly seen when the NBOs spatial localizations (see Fig. 3) and NBO bond occupancies are analyzed. Namely, the occupancies of the $\sigma(\text{C}-\text{B})$ bonds approach 2 electrons (1.94–1.95 e) and so do the occupancies of the $\pi(\text{C}-\text{B})$ bonds (1.80–1.89 e), see Table 1.

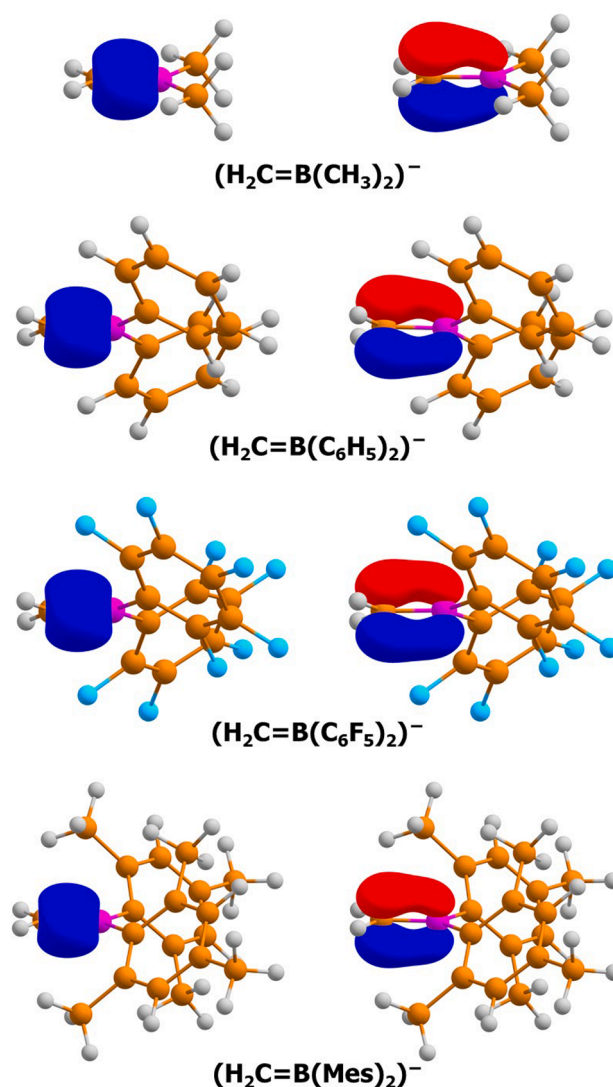


Fig. 3. The contours of $\sigma(\text{C}-\text{B})$ (left) and $\pi(\text{C}-\text{B})$ (right) natural bond orbitals involved in the formation of $\text{C} = \text{B}$ double-bonds in the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$).

Alike in the case of $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ anion and its corresponding neutral system, the withdrawal of an excess electron from $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) decreases the $\pi(\text{C}-\text{B})$ bond occupancy by ca. 1 e (see Table 1 where the bond occupancies and other results for $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ neutral molecules are gathered).

As far as the vertical and adiabatic excess electron binding energies characterizing the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions are concerned, we found that all synthons investigated in this work are electronically stable which means that none of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$, and $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2)^-$ anions is susceptible to spontaneous detachment of an excess electron. Namely, the adiabatic electron affinities calculated for the neutral $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ systems span the 1.58–3.24 eV range while the vertical electron detachment energies predicted for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions span the 1.70–3.29 eV range, see Table 3.

The smallest VDE value was obtained for the anion comprising methyl groups whereas the largest VDE of 3.29 eV was predicted for $(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ synthon containing the strongest electron-withdrawing substituents linked to the boron atom. In addition, the small differences (0.05–0.26 eV) between the VDEs determined for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions and the EAs obtained for their corresponding $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ neutral systems indicate that the geometry relaxation effects upon an excess electron attachment are relatively minor. Indeed, the bond

Table 3

Vertical electron detachment energies (VDE in eV) of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) and adiabatic electron affinities (EA in eV) of their neutral parents $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ obtained at the OVGF/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ theory level (for $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) and OVGF/aug-cc-pVTZ//QCISD/aug-cc-pVTZ theory level (for $R = \text{H}$).

System	VDE	EA
$(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^- / \text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2$	1.97	1.71
$(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2)^- / \text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{CH}_3)_2$	1.70	1.58
$(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^- / \text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2.30	2.21
$(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^- / \text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	3.29	3.24
$(\text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2)^- / \text{H}_2\text{C} = \text{B}(\text{Mes})_2$	2.45	2.34

lengths change by 0.006–0.081 Å, the changes in valence angles do not exceed 5° whereas the γ (CBCB) dihedral angles remain unchanged (as the $\text{C} = \text{BC}_2$ fragment preserves its planarity) when the extra electron is detached from $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$, see Table 1. Not surprisingly, the most profound geometry changes accompanying the excess electron loss involve the length of the carbon-boron bond due to the fact that the electron is being detached mainly from the bonding π (C-B) orbital, as the NBO occupancies gathered in Table 1 affirm. Namely, the $\text{C} = \text{B}$ bond lengths in the anions are shorter by 0.077–0.081 Å than those in the corresponding neutral systems.

3.3. $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$)

Since the negatively charged borata-alkene synthons are usually synthesized as lithium, sodium or potassium salts, we extended our study to cover the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems which might be viewed as the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anionic synthons stabilized by the presence of a representative counterion.

The equilibrium structures of the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts ($R = \text{H}, \text{CH}_3$,

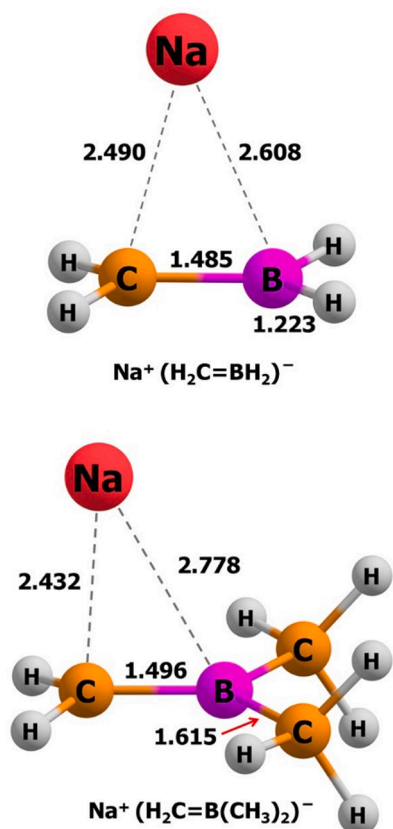


Fig. 4. The equilibrium structures of the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts ($R = \text{H}, \text{CH}_3$) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Bond lengths in Å.

$\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) are depicted in Figs. 4 and 5 while the selected bond lengths, valence angles, and dihedral angles are collected in Table 4.

As revealed by the analysis of the structures of all $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts, the sodium cation is localized in the vicinity of the $\text{H}_2\text{C} = \text{B} < \text{moiety}$, above the plane defined by the H, C, and B atoms that the $\text{H}_2\text{C} = \text{B} < \text{fragment}$ consists of. It is also clearly seen that in each $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ structure, Na^+ is moved toward the C atom of the $\text{C} = \text{B}$ double-bond, likely due to the strong polarization of the electron density toward the same direction in the corresponding $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anion (see the preceding sections). The $\text{C} \cdots \text{Na}^+$ and $\text{B} \cdots \text{Na}^+$ separations were predicted to span the 2.43–2.54 and 2.59–2.78 Å range, respectively, see Figs. 4 and 5 and Table 4. In addition, we found that the presence of the sodium counterion breaks the symmetry of the overall structure as Na^+ is not localized in the plane containing the $\text{C} = \text{B}$ bond and perpendicular to that containing the $\text{H}_2\text{C} = \text{B}$ fragment (in other words, Na^+ is not localized perfectly above the $\text{C} = \text{B}$ bond). The magnitude of these distortions is expressed in the deviations from 90° value determined for the γ (HCBNa) dihedral angles (collected in Table 4). Namely, the smallest distortion of ca. 2° (γ (HCBNa) = 87.6°) was found for $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ whereas other distortions are larger and approach 20–25° for $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ and $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{Mes})_2)^-$.

The lengths of the $\text{C} = \text{B}$ bonds in the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts were predicted to be slightly larger (by 0.002–0.022 Å) than those in the corresponding $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions yet smaller (by 0.049–0.090 Å) than those in the corresponding neutral $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ systems, cf. Tables 1 and 4. Since the values of other bond lengths, valence angles and dihedral angles predicted for the salts also seem to be closer to those found for their corresponding anions than to those obtained for neutral $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$ systems, one should view the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ species as the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions perturbed by the presence of the Na^+ cations rather than the $\text{Na}(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)$ molecules characterized by a more evenly distribution of the electron density. Such a picture can also be supported by the results of the NBO population analysis. Namely, (i) the σ (C-B) and π (C-B) bond occupancies both approaching 2 e (1.80–1.96 e , see Table 4) calculated for $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems resemble those predicted for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions, (ii) the atomic partial charges on Na^+ approach +1 $|e|$ in each salt which indicates that $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ species may indeed be considered as composed of two oppositely charged interacting ions, and (iii) the partial charges predicted for H, C, and B atoms within the $\text{H}_2\text{C} = \text{B}$ moieties of $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ exhibit a pattern similar to that found for the corresponding $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions.

Quite surprisingly, the structures depicted in Figs. 4 and 5 and discussed above represent the only geometrically stable isomers we were able to find while exploring the potential energy surfaces of the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts. Despite many attempts taken to determine other isomeric structures, our gradient optimizations always resulted in the structures resembling those shown in Figs. 4 and 5 (i.e., containing the Na^+ cation localized above the $\text{C} = \text{B}$ bond). In particular, for the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ salt comprising the electronegative F substituents in the aromatic rings, the structures in which the Na^+ is tethered to a fluorine atom (whose local stability one might have had anticipated on the basis of chemical intuition) turned out to be geometrically unstable (i.e., not corresponding to minimum on the potential energy surface).

Therefore, we feel confident to emphasize that the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems represent stable salts composed of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ negatively charged fragment (preserving the basic properties of the isolated anionic synthons, such as the structure, bonding pattern and the electron density distribution) neutralized by the presence of Na^+ cation.

4. Conclusions

On the basis of the ab initio calculations carried out using the MP2, QCISD, and OVGF methods with the aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis sets performed for the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$, $\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2$, and $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ systems ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) we arrive at the following conclusions:

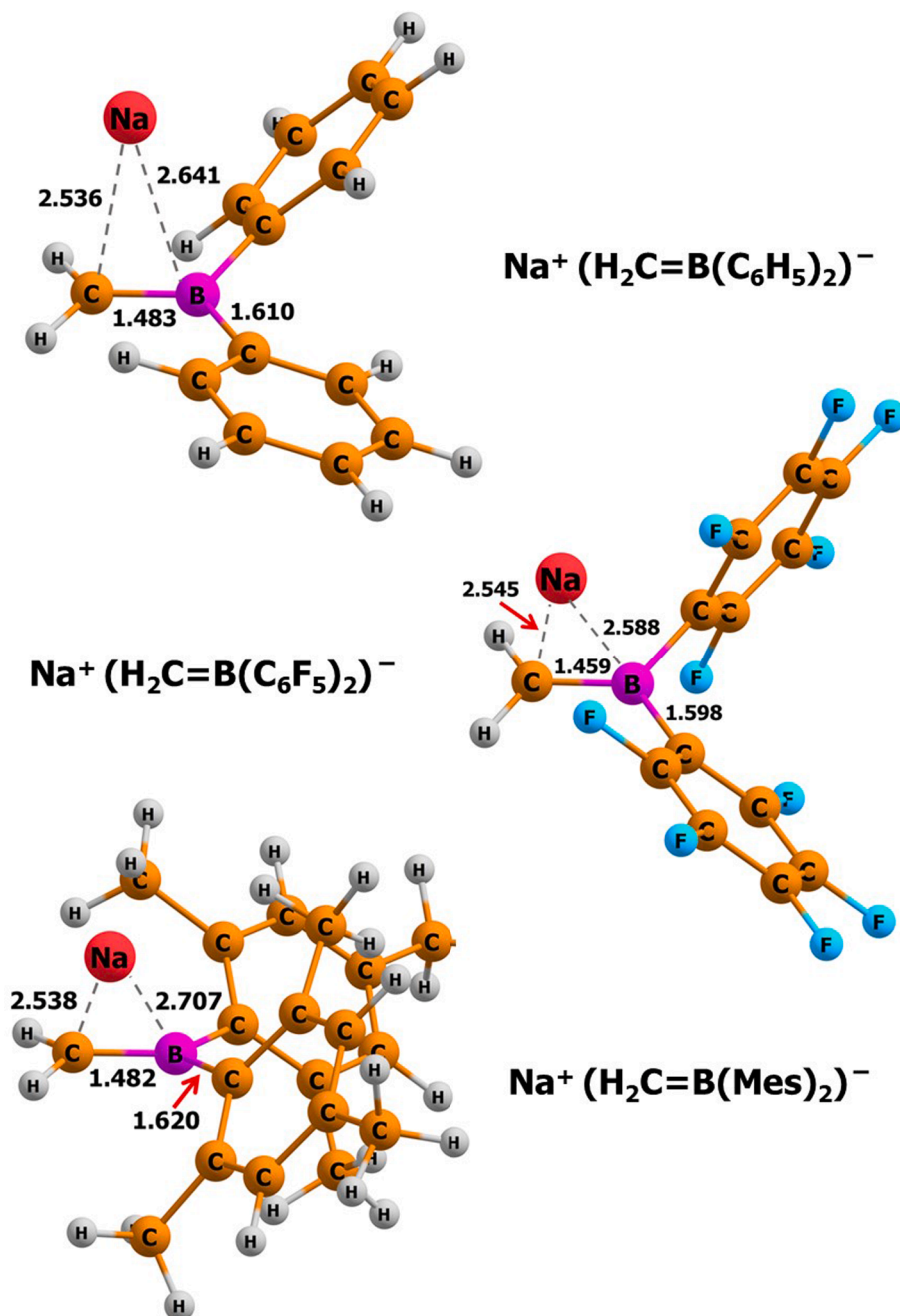


Fig. 5. The equilibrium structures of the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ salts ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, C_6F_5 , Mes) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Bond lengths in Å.

- (i) The isolated $(\text{H}_2\text{C} = \text{BH}_2)^-$ synthon is a geometrically and electronically stable system, not susceptible to any fragmentation or isomerization process. This species adopts a planar C_{2v} -symmetry equilibrium structure with the double-bond connecting the carbon and boron atoms.
- (ii) Isolated $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ borata-alkene synthons ($R = \text{CH}_3$, C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) are confirmed to be electronically and geometrically stable systems adopting C_{2v} -symmetry (for $R = \text{CH}_3$) or C_2 -symmetry structures containing the planar $\text{H}_2\text{C} = \text{B} < \text{fragment}$. The apparent double-bond character of the C–B connection in each $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anion is confirmed by natural bond orbital occupancies of the $\sigma(\text{C-B})$ and $\pi(\text{C-B})$ bonds approaching $2e$ and by the shapes and spatial localizations of the corresponding NBOs.
- (iii) The excess electron density distribution in $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions reveals a strong polarization toward the carbon atom of the C = B bond which is confirmed by the NBO population analysis.
- (iv) Vertical electron detachment energies of the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions ($R = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , Mes) and adiabatic electron affinities of their corresponding neutral parents span the 1.70–3.29 and 1.58–3.24 eV range, respectively. These VDEs and EAs are larger than those characterizing the $(\text{H}_2\text{C} = \text{CH})^-$ and $((\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH})^-$ alkenyl carbanions due to the presence of tetravalent boron atom.
- (v) Sodium salts obtained by neutralizing the $(\text{H}_2\text{C} = \text{BR}_2)^-$ anions preserve (to a large extent) the structure, bonding pattern and the electron density distribution of the isolated anionic synthons.

Table 4

Structural parameters, NBO partial charges, and NBO occupancies determined for the $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{C}=\text{BR}_2)^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}$) salts.

System (symmetry)	Structural parameters	Partial charge q in $ e $	NBO occupancy
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CBH}_2)^-$ (C_1)	$r(\text{C-B}) = 1.485$; $r(\text{C-H}) = 1.102/1.102$ $r(\text{B-H}) = 1.223/1.223$ $r(\text{B}\cdots\text{Na}) = 2.608$; $r(\text{C}\cdots\text{Na}) = 2.490$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.04$; $\alpha(\text{HBH}) = 117.65$ $\gamma(\text{CBHH}) = 173.78$; $\gamma(\text{HCBNa}) = 83.37$ $r(\text{C-B}) = 1.496$; $r(\text{C-H}) = 1.104/1.104$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.615/1.616$	$q^{\text{B}} = -0.02$ $q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.05$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.19$ $q^{\text{R}} = -0.10$ $q^{\text{Na}} = +0.89$ $q^{\text{B}} = +0.58$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.96$ $\pi(\text{C-B}) = 1.84$
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{CH}_3)_2)^-$ (C_1)	$r(\text{B}\cdots\text{Na}) = 2.778$; $r(\text{C}\cdots\text{Na}) = 2.432$ $\alpha(\text{HCH}) = 113.12$; $\alpha(\text{CBC}) = 116.38$ $\gamma(\text{CBCC}) = 179.81$; $\gamma(\text{HCBNa}) = 81.32$ $r(\text{C-B}) = 1.483$; $r(\text{C-H}) = 1.099/1.106$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.590/1.610$	$q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.16$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.20$ $q^{\text{R}} = -0.35$ $q^{\text{Na}} = +0.88$ $q^{\text{B}} = +0.46$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.95$ $\pi(\text{C-B}) = 1.80$
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$ (C_1)	$r(\text{B}\cdots\text{Na}) = 2.641$; $r(\text{C}\cdots\text{Na}) = 2.536$ $\alpha(\text{HCH}) = 112.38$; $\alpha(\text{CBC}) = 117.28$ $\gamma(\text{CBCC}) = 172.94$; $\gamma(\text{HCBNa}) = 68.70$ $r(\text{C-B}) = 1.459$; $r(\text{C-H}) = 1.098/1.098$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.597/1.598$	$q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.04$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.22$ $q^{\text{R}} = -0.40$ $q^{\text{Na}} = +0.94$ $q^{\text{B}} = +0.39$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.82$
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$ (C_1)	$r(\text{B}\cdots\text{Na}) = 2.588$; $r(\text{C}\cdots\text{Na}) = 2.545$ $\alpha(\text{HCH}) = 114.17$; $\alpha(\text{CBC}) = 113.11$ $\gamma(\text{CBCC}) = 174.30$; $\gamma(\text{HCBNa}) = 87.63$ $r(\text{C-B}) = 1.482$; $r(\text{C-H}) = 1.097/1.107$ $r(\text{B-C(R)}) = 1.597/1.620$	$q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -0.98$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.22$ $q^{\text{R}} = -0.40$ $q^{\text{Na}} = +0.95$ $q^{\text{B}} = +0.48$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.85$
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{CB}(\text{Mes})_2)^-$ (C_1)	$r(\text{B}\cdots\text{Na}) = 2.707$; $r(\text{C}\cdots\text{Na}) = 2.538$ $\alpha(\text{HCH}) = 112.01$; $\alpha(\text{CBC}) = 115.69$ $\gamma(\text{CBCC}) = 174.82$; $\gamma(\text{HCBNa}) = 64.58$	$q^{\text{C}}(\text{CH}_2) = -1.04$ $q^{\text{H}}(\text{CH}_2) = +0.22$ $q^{\text{R}} = -0.41$ $q^{\text{Na}} = +0.94$	$\sigma(\text{C-B}) = 1.94$ $\pi(\text{C-B}) = 1.83$

Distances r in Å, valence angles α in degrees, dihedral angles γ in degrees. Partial charges q^H (CH₂) and q^H (BH₂) indicate the NBO charges on H atoms connected to carbon and boron atom forming the C = B double-bond. Partial charge q^R indicates the sum of NBO charges on the substituent R . Distances $r(\text{B-C}(R))$ indicate the lengths of single bonds connecting the B and C atom of substituent R . All structures were obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory.

CRedit authorship contribution statement

Adrianna Cyraniak: Investigation, Visualization. **Sylvia Freza:** Investigation, Validation, Conceptualization. **Piotr Skurski:** Conceptualization, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. DS 531-T110-D844-22 (to P. S.). The calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) grant No. 436 and 455.

References

- [1] E.J. Corey, *Pure Appl. Chem.* 14 (1967) 30–37.
- [2] H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3834–3840.
- [3] G. Cainelli, G. Dal Bello, G. Zubiani, *Tetrahedron Lett.* 7 (1966) 4315–4318.
- [4] G. Zweifel, H. Arzoumanian, *Tetrahedron Lett.* 7 (1966) 2535–2538.
- [5] G. Zweifel, R.B. Steele, *Tetrahedron Lett.* 7 (1966) 6021–6025.
- [6] H. Schmidbauer, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3556–3561.
- [7] M.W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6854–6856.
- [8] B.G. Ramsey, L.M. Isabelle, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 179–182.
- [9] A. Pelter, B. Singaram, L. Warren, J.W. Wilson, *Tetrahedron* 49 (1993) 2965–2978.
- [10] D.S. Matteson, J.W. Wilson, *Organometallics* 4 (1985) 1690–1692.
- [11] M.P. Cooke, R.K. Widener, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 931–933.
- [12] P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7431–7433.
- [13] Y. Sahin, M. Hartmann, G. Geiseler, D. Schweikart, C. Balzereit, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2662–2665.
- [14] H. Braunschweig, T. Dellermann, R.D. Dewhurst, W.C. Ewing, K. Hammond, J.O. C. Jimenez-Halla, T.h. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A.K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* 5 (2013) 1025–1028.
- [15] F. Takahashi, K. Nogi, T. Sasamori, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* 21 (2019) 4739–4744.
- [16] C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [17] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 503–506.
- [18] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 275–280.
- [19] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.A. Nichols, D. Heryadi, D.L. Yeager, J.T. Golab, *Int. J. Quantum Chem.* 60 (1996) 29–36.
- [20] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1218–1230.
- [21] J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6348–6352.
- [22] D.J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 153–166.
- [23] L.S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 8 (1975) 290–303.
- [24] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3787–3792.
- [25] J. Simons, W.D. Smith, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4899–4907.
- [26] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 53 (1995) 583–590.
- [27] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 52 (1994) 23–27.
- [28] V.G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 8748–8753.
- [29] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211–7218.
- [30] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066–4073.
- [31] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735–746.

- [52] J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 149 (1988) 41–62.
- [53] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [54] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Menucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Borthers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morukama, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16, Rev. B.01, Inc. Wallingford, CT. (2016).
- [55] J.D. Hoefelmeyer, S. Sole, F.P. Gabbaï, *Dalton Trans.* (2004) 1254–1258.
- [56] R.A. Bartlett, P.P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916–1917.
- [57] M.M. Olmstead, P.P. Power, K.J. Weese, R.J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541–2542.
- [58] G.L. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys.* 56 (1981) 277–283.
- [59] C. Sikorska, S. Smuczyńska, P. Skurski, I. Anusiewicz, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7348–7354.
- [60] G.B. Ellison, P.C. Engelking, W.C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2556–2558.
- [61] J. Brzeski, M. Czapla, P. Skurski, J. Simons, *Chem. Phys.* 482 (2017) 387–392.

Publikacja D2



Research paper

Quasidegeneracy of $(\text{H}_2\text{C} = \text{B} = \text{CH}_2)^-$ borata-alkene synthon and $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$ boryl-substituted acetylene anion induced by an excess electron attachment

Adrianna Cyraniak^a, Sylwia Freza^a, Piotr Skurski^{a,b,*}

^a Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

^b QSAR Lab Ltd., Trzy Lipy 3, 80-172, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Borata-alkene

Synthon

Molecular anions

Quasidegeneracy of isomers

ABSTRACT

Using ab initio methods we examined neutral and anionic BC_2H_4 systems. The most stable neutral isomer was found to correspond to H_2CBCH_2 structure. Among other neutral isomers, $\text{H}_3\text{B}-\text{CCH}$ system was identified as the highest energy isomer. The energetic order of anionic isomers was found to be different as $(\text{H}_2\text{CBCH}_2)^-$ and $(\text{H}_3\text{B}-\text{CCH})^-$ species were identified as nearly isoenergetic and the most stable. The energetic effect caused by an excess electron attachment was found responsible for rendering $(\text{H}_3\text{B}-\text{CCH})^-$ isomer the most stable on the anionic potential energy surface. Vertical electron detachment energies (1.71–4.32 eV) characterizing $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anions were predicted and discussed.

1. Introduction

An excess electron attachment to a neutral molecule is an important phenomenon as it often leads to the formation of stable molecular anion whose nature could be judged by identifying the potential responsible for binding the extra electron (see the comprehensive review articles [1–4]). Since most molecules may exist in various isomeric forms which usually differ from one another in their ability to bind an excess electron (manifested by the value of the excess electron binding energy), the relative energies of neutral isomers differ from those of their corresponding negatively charged daughters. Indeed, certain high energy neutral isomers might be ‘shifted down’ on the energy scale by acquiring an extra electron and become competitive with those low energy neutral isomers whose ability to bind an excess electron is substantially smaller. The examples of such situations include phosphine (P_2H_4) [5], hydrazine (N_2H_4) [6], aminophosphine (H_2NPH_3) [7], and arginine [8].

Despite several systems for which the relative energies of isomers were significantly changed upon an excess electron attachment have been described in the literature thus far, this phenomenon seems to be of general importance and requires more attention as such. Therefore, in this work we decided to investigate the stability of the isolated anionic borata-alkene synthon $(\text{H}_2\text{C} = \text{B} = \text{CH}_2)^-$ with respect to its constitutional (i.e., structural) isomers matching the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ formula and

verify whether acquiring an excess electron affects the order of isomers on the energy scale. We have chosen $(\text{H}_2\text{C} = \text{B} = \text{CH}_2)^-$ system for our studies because it belongs to the family of borata-alkene synthons which are of crucial importance in retrosynthetic analysis, serve as nucleophilic agents, and represent the effective ligands in transition metal complexes (see a recent review by Maza, Carbó, and Fernández [9]). We believe that the stability of $(\text{H}_2\text{C} = \text{B} = \text{CH}_2)^-$ anion is particularly important as it represents the isoelectronic boron analog of the simplest allene (propadiene, $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$) generated as a side product during dehydrogenation of propane. In addition, the $(\text{H}_2\text{C} = \text{B} = \text{CH}_2)^-$ system and its variously substituted derivatives may serve as synthetic equivalents of more complex borata-alkene synthons enabling the synthesis of organic compounds that involve symmetric $> \text{C} = \text{B} = \text{C} <$ fragment.

2. Methods

The stationary point structures of the isomers of $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anion and their corresponding neutral parents were determined by applying the second-order Møller–Plesset perturbation method (MP2) [10–12] with the aug-cc-pVDZ valence basis set [13,14] for all atoms. In each case, the harmonic vibrational frequencies characterizing the stationary point structure were evaluated at the same level of theory to assure that all obtained structures correspond to true minima on the potential energy

* Corresponding author at: Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland.

E-mail address: piotr.skurski@ug.edu.pl (P. Skurski).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140492>

Received 25 January 2023; Received in revised form 11 March 2023; Accepted 1 April 2023

Available online 5 April 2023

0009-2614/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

surface. The electronic energies of the systems studied were then refined by employing the coupled-cluster method with the single, double and non-iterative triple excitations (CCSD(T)) [15–18] using the aug-cc-pVDZ basis set.

Since the neutral BC_2H_4 systems are open-shell molecules we used methods based on an unrestricted Hartree-Fock (UHF) starting point. Hence, it was important to make sure that little (if any) artificial spin contamination enters into the final wave functions. We computed the expectation value $\langle S^2 \rangle$ for the states studied in this work and found values not exceeding 0.756 for doublet neutral species (at the UHF level). Hence, we are confident that spin contamination is not large enough to significantly affect our findings.

For the selected isomers investigated, namely, the neutral C_{2v} -symmetry H_2BCCH_2 and negatively charged D_{2d} -symmetry $(\text{H}_2\text{CBCH}_2)^-$, we determined the stationary point structures at both CCSD(T)/aug-cc-pVDZ and MP2/aug-cc-pVDZ theory levels to verify whether the latter theoretical treatment provides the bond lengths and valence and dihedral angles that can be considered reliable. As it turned out, the structures obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level differ from those determined at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ level only slightly (i.e., the former treatment leads to the bond lengths shorter by less than 0.035 Å than those predicted by the latter approach while the valence angles obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level differ by less than 0.6° than those predicted by the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ treatment). Therefore, we are confident that the MP2/aug-cc-pVDZ theory level we applied to obtain the isomeric structures of $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anion and BC_2H_4 neutral systems is sufficient.

The vertical electron detachment energies (VDE) characterizing the isomers of the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anion were calculated by applying the outer valence Green function OVGf method (B approximation) [19–27] together with the aug-cc-pVTZ [13,14] basis sets. Due to the fact that the OVGf approximation remains valid only for outer valence ionization for which the pole strengths (PS) are greater than 0.80–0.85 [28], we verified that the PS values obtained were sufficiently large (i.e., spanning the 0.871–0.913 range) to justify the use of the OVGf method.

In addition, for one arbitrarily selected isomer investigated (i.e., D_{2d} -symmetry $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$ anion), we calculated the VDE value by applying the same OVGf method and larger basis set (i.e., aug-cc-pVQZ) to verify whether the VDEs obtained at the OVGf/aug-cc-pVTZ theory level can be considered reliable. Since we found that the VDE of the D_{2d} -symmetry $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$ anion calculated by applying the OVGf/aug-cc-pVTZ treatment (2.451 eV) is smaller by only 0.019 eV than that obtained by using the OVGf/aug-cc-pVQZ approach (2.470 eV), we believe that our vertical electron detachment energies predicted for the remaining $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ isomers at the OVGf/aug-cc-pVTZ theory level are reliable yet likely underestimated by ca. 1%.

The partial atomic charges were evaluated by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis scheme (NBO ver. 3.1) [29–33], and all calculations were performed with the GAUSSIAN16 (Rev.B.01) package [34].

3. Results

Since our work concerns primarily the borata-alkene synthon containing boron atom connected to two carbon atoms through $\text{B}=\text{C}$ double bonds, we decided to begin our discussion with describing the negatively charged $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$ system and its isomeric forms (as $(\text{H}_2\text{C}=\text{B}=\text{CH}_2)^-$ belongs to the family of carbanionic synthons) whereas the corresponding neutral parents are discussed in the next sections.

3.1. Structures and relative stability of the anions matching the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ formula

We found seven geometrically stable isomers matching the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ molecular formula, see Fig. 1 and Table S1. As their relative energies

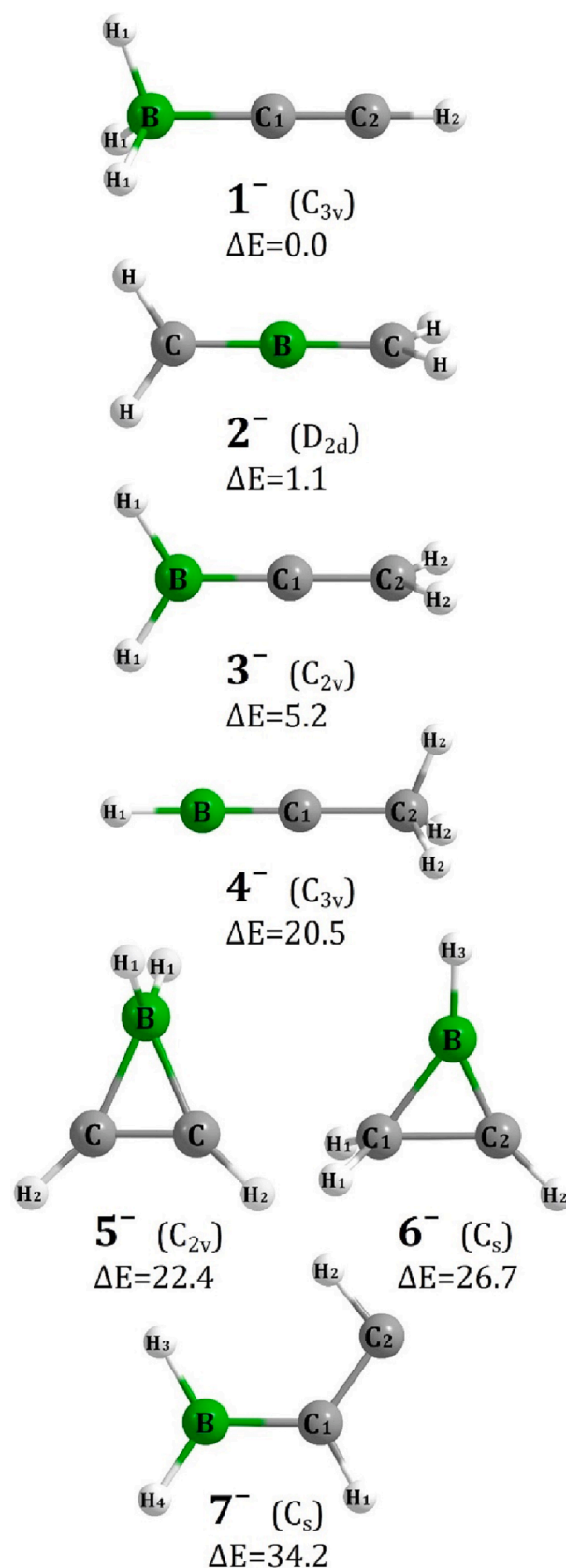


Fig. 1. The structures of the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anions obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Relative energies (ΔE) are given in kcal/mol.

(ΔE) indicate, two isomers are predicted to predominate in equilibrium, namely the lowest energy C_{3v} -symmetry ($H_3B-C\equiv CH$)[−] isomer (labeled **1[−]**) and the second lowest energy D_{2d} -symmetry ($H_2C = B = CH_2$)[−] isomer (labeled **2[−]**). Since the electronic energies of these two systems differ by ca. 1 kcal/mol, the formation of **1[−]** and **2[−]** should be considered equally probable. Despite being energetically quasidegenerate, the isomers **1[−]** and **2[−]** substantially differ in structure and, accordingly, in excess electron binding energy. Namely, the structure of **1[−]** consists of the H_3B - group connected to the $-C\equiv C-H$ linear chain with the boron-carbon bond length of 1.606 Å and carbon-carbon bond length of 1.252 Å (confirming sp -hybridization of both C atoms and the presence of a triple $C\equiv C$ bond), see Table 1.

The population analysis indicates that the majority of the excess negative charge in the ($H_3B-C\equiv CH$)[−] system is delocalized over boron and four atoms linked to it (i.e., three H_1 atoms and C_1), as the atomic partial charges on B, H_1 , and C_1 atoms sum up to $-0.7 |e|$. On the other hand, the structure of the competitive isomer **2[−]** contains the boron atom placed in the center and forming two double bonds (whose length was predicted as equal to 1.449 Å) with neighboring carbons, see Fig. 1. The planar arrangement of the substituents connected to both C atoms and the perpendicular mutual orientation of the $=CH_2$ groups result in D_{2d} symmetry of **2[−]**. Unlike in **1[−]**, the partial atomic charge on boron was found to be strongly positive ($+0.66 |e|$) in the isomer **2[−]** whereas the whole excess negative charge is evenly delocalized between two $=CH_2$ groups as Table 1 affirms.

The next isomeric structure matching the $(BC_2H_4)^-$ formula (labeled **3[−]** in Fig. 1 and Table 1) can be described as ($H_2B = C = CH_2$)[−] with the $B = C$ and $C = C$ bond lengths of 1.449 and 1.344 Å, respectively. The planar arrangement of the atoms linked to B and C_2 atoms and the mutual orientation (90°) of the $H_2B =$ and $=CH_2$ groups result in C_{2v} symmetry of isomer **3[−]** while the population analysis shows that the excess negative charge in this anion is primarily delocalized over the carbon atoms. Since the relative energy of **3[−]** was predicted to be 5.2 kcal/mol, one may expect the presence of small amount of such isomeric structures in equilibrium.

The remaining isomers (labeled **4[−]**, **5[−]**, **6[−]**, and **7[−]** in Fig. 1 and Table 1) were found to be much higher in energy than quasi-isoenergetic pair of the most stable structures **1[−]** and **2[−]**, as their relative energies span the 20–35 kcal/mol range. The isomer **4[−]** ($\Delta E = 20.5$ kcal/mol) resembles the methyl group connected to the $H-B\equiv C$ - linear fragment (with the $B\equiv C$ and $C-CH_3$ bond lengths of 1.355 and 1.485 Å, respectively) which results in C_{3v} -symmetry structure. Alike in **3[−]**, the excess negative charge in **4[−]** is delocalized over the carbon atoms whereas the partial atomic charge on boron is predicted to be nearly zero, see Table 1. The structures of isomers **5[−]** and **6[−]** are very different from those of the low energy isomers as they consist of three-member CBC ring decorated with the hydrogen atoms. In fact, these two cyclic isomers have similar relative energies (ΔE of 22.4 and 26.7 kcal/mol was predicted for **5[−]** and **6[−]**, respectively) and differ with each other by the localization of the hydrogen atoms and, accordingly, by the excess electron density distribution. Namely, the boron atom in **5[−]** forms four single bonds (two with the hydrogen atoms ($r(BH_1) = 1.241$ Å) and two with the carbon atoms ($r(BC) = 1.633$ Å)) which results in the C_{2v} -symmetry structure containing double $C = C$ bond whose length was determined to be 1.344 Å, whereas boron in **6[−]** forms two single bonds (one with the hydrogen atom ($r(BH_3) = 1.209$ Å) and another one with the carbon atom ($r(BC_1) = 1.633$ Å)) and one double bond with the carbon atom ($r(BC_2) = 1.424$ Å) which results in C_2 -symmetry structure, see Fig. 1 and Table 1. As far as the distribution of the excess negative charge in **5[−]** and **6[−]** is concerned, in both isomers we found large negative atomic partial charges on carbon atoms. Finally, the highest energy isomer **7[−]** ($\Delta E = 34.2$ kcal/mol) was predicted to be planar (C_s -symmetry) with the BH_2 fragment connected to the carbon atom via the single bond ($r(BC_1) = 1.522$ Å) and the carbon atoms linked through the double bond ($r(C_1C_2) = 1.409$ Å). Since boron in **7[−]** appears to act as a trivalent atom (unlike in all remaining anions studied in this work),

Table 1

Structural parameters, relative energies (ΔE in kcal/mol), NBO partial charges, and vertical electron detachment energies (VDE in eV, calculated at the OVGF/aug-cc-pVTZ level) determined for the $(BC_2H_4)^-$ anions. Distances r in Å, valence angles α in degrees, dihedral angles γ in degrees. The VDE values predicted at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ level (by using the supermolecular approach) are given in parenthesis.

System	Structural parameters	Partial charge q in $ e $	VDE in eV OVGF (CCSD (T))
1[−] (H_3BCCH) [−] (C_{3v}) $\Delta E = 0.0$	$r(BC_1) = 1.606$; $r(C_1C_2) = 1.252$ $r(C_2H_2) = 1.076$; $r(BH_1) = 1.241$ $\alpha(H_1BH_1) = 109.5$; $\alpha(H_1BC_1) = 109.5$	$q^B = -0.29$; $q^{C1} = -0.11$ $q^{C2} = -0.51$; $q^{H1} = -0.10$ $q^{H2} = +0.21$	4.317 (4.232)
2[−] (H_2CBCH_2) [−] (D_{2d}) $\Delta E = 1.1$	$r(CB) = 1.449$; $r(CH) = 1.099$ $\alpha(HCH) = 114.5$; $\alpha(HCB) = 122.8$ $\gamma(HCBC) = 90.0$	$q^B = +0.66$; $q^C = -1.21$ $q^H = +0.19$	2.451 (2.259)
3[−] (H_2BCCH_2) [−] (C_{2v}) $\Delta E = 5.2$	$r(BC_1) = 1.449$; $r(C_1C_2) = 1.344$ $r(BH_1) = 1.225$; $r(C_2H_2) = 1.105$ $\alpha(H_1BH_1) = 118.5$; $\alpha(H_2C_2H_2) = 114.4$ $\gamma(H_1BC_1C_1) = 90.0$	$q^B = -0.04$; $q^{C1} = -0.42$ $q^{C2} = -0.60$; $q^{H1} = -0.12$ $q^{H2} = +0.15$	1.879 (1.919)
4[−] ($HBCCH_3$) [−] (C_{3v}) $\Delta E = 20.5$	$r(BC_1) = 1.355$; $r(C_1C_2) = 1.485$ $r(BH_1) = 1.194$; $r(C_2H_2) = 1.111$ $\alpha(H_2C_2H_2) = 106.0$; $\alpha(H_2C_2C_1) = 112.8$ $\gamma(H_2C_2C_1B) = 90.0$	$q^B = +0.02$; $q^{C1} = -0.80$ $q^{C2} = -0.58$; $q^{H1} = -0.12$ $q^{H2} = +0.16$	1.709 (1.678)
5[−] cyclo(BH_2CHCH) [−] (C_{2v}) $\Delta E = 22.4$	$r(BC) = 1.633$; $r(CC) = 1.344$ $r(BH_1) = 1.241$; $r(CH_2) = 1.102$ $\alpha(CBC) = 48.6$; $\alpha(CCB) = 65.7$ $\alpha(H_1BH_1) = 113.5$ $\gamma(H_2CCH_2) = 0.0$; $\gamma(H_1BCH_2) = 74.9$	$q^B = +0.04$; $q^C = -0.52$ $q^{H1} = -0.16$; $q^{H2} = +0.16$	3.108 (3.029)
6[−] cyclo($BHCHCH_2$) [−] (C_s) $\Delta E = 26.7$	$r(C_1C_2) = 1.547$; $r(C_1B) = 1.633$ $r(C_2B) = 1.424$; $r(BH_3) = 1.209$ $r(C_1H_1) = 1.111$; $r(C_2H_2) = 1.094$ $\alpha(C_1BC_2) = 60.3$; $\alpha(C_1C_2B) = 66.5$ $\alpha(H_1C_1H_1) = 110.3$; $\gamma(C_1C_2BH_3) = 180.0$	$q^B = +0.27$; $q^{C1} = -0.74$ $q^{C2} = -0.82$; $q^{H1} = +0.12$ $q^{H2} = +0.18$; $q^{H3} = -0.13$	1.754 (1.667)
7[−] (H_2BCHCH) [−] (C_s) $\Delta E = 34.2$	$r(BC_1) = 1.522$; $r(C_1C_2) = 1.409$ $r(BH_3) = 1.221$; $r(BH_4) = 1.228$ $r(C_1H_1) = 1.109$; $r(C_2H_2) = 1.128$ $\alpha(H_3BH_4) = 116.8$; $\alpha(BC_1C_2) = 124.8$ $\alpha(C_1C_2H_2) = 105.9$; $\gamma(BC_1C_2H_2) = 0.0$	$q^B = +0.39$; $q^{C1} = -0.89$ $q^{C2} = -0.41$; $q^{H1} = +0.15$ $q^{H2} = +0.07$; $q^{H3} = -0.15$ $q^{H4} = -0.16$	1.938 (1.634)

one could expect its partial atomic charge to be positive. Indeed, we predicted $q^B = +0.39 |e|$ for this system, whereas the substantial negative partial charges of -0.89 and $-0.41 |e|$ were determined for C_1 and C_2 , respectively (see Fig. 1 and Table 1).

Since most of the anions described in this section resemble isoelectronic neutral molecules containing carbon atom instead of boron, their structures and relative energies could be compared to each other.

Clearly, 1^- and 4^- isomers correspond to propyne (methylacetylene), 2^- and 3^- anions resemble the simplest allene (propadiene), whereas 5^- and 6^- isomers correspond to the simplest cycloalkene (cyclopropene). In order to compare the boron-containing anions with their neutral carbon analogs, we performed the calculations related to the latter systems at the same theory level as that we applied to study the former ones. According to our results, the lowest energy carbon analog corresponds to methylacetylene which is consistent with the fact that the isomer 1^- (i.e., $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$) is the global minimum on the anionic potential energy surface. Both structures $((\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$ and methylacetylene) exhibit C_{3v} -symmetry with the similar lengths of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond (1.23–1.25 Å). On the other hand, isomer 4^- (also isoelectronic with methylacetylene) is less stable which indicates that the boron's ability to adopt linear $-\text{B}\equiv\text{C}-$ framework is not favored even in the presence of an excess electron. The relative energies of the second and third lowest energy isomers 2^- and 3^- (1.1 and 5.2 kcal/mol) agree with the relative energy of the second lowest energy neutral carbon analog, namely propadiene (3.8 kcal/mol). In fact, these three structures (i.e., 2^- , 3^- , and propadiene) are similar to one another as containing linear $\text{C}=\text{B}=\text{C}$, $\text{B}=\text{C}=\text{C}$, or $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ fragment and terminal $=\text{BH}_2$ or $=\text{CH}_2$ groups adopting perpendicular alignment. Finally, 5^- and 6^- isomers (having their relative energies in the 22–27 kcal/mol range) resemble the structure of cyclopropene whose relative energy with respect to the most stable carbon analog (methylacetylene) is 23.9 kcal/mol. These findings indicate that the structures and relative energies of anionic isomers matching the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ formula could be anticipated (at least to some extent) by the analysis of their isoelectronic neutral carbon analogs, however, such predictions do not allow for distinguishing among various positions of the boron atom in the molecular framework.

3.2. Excess electron binding energies of the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anions

Having described the structures and relative stabilities of the $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ anions, we move on to the discussion of their electronic stabilities manifested by the vertical electron detachment energy (VDE) values. As we are about to demonstrate, all the anions investigated in this work are stable with respect to detachment of an excess electron. Moreover, we are going to show that the actual VDE value characterizing each $(\text{BC}_2\text{H}_4)^-$ system strongly depends on the bonding pattern of the boron atom involved in its structure.

The largest VDE value (4.317 eV) we found for the 1^- anion whose structure contains the B atom forming four single bonds. It is important to notice that the VDE of 1^- exceeds that of the chloride ion (3.62 eV) [35], hence the $(\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH})^-$ system (i.e., 1^-) can be classified as superhalogen anion [36,37]. Indeed, the fact that the number of single bonds formed by B atom in 1^- isomer exceeds by 1 the maximal valence of boron is consistent with the original postulate formulated by Gutsev and Boldyrev [36] that the molecules matching the MX_{k+1} formula (where M is main-group central atom of maximal valence k while X represents halogen atom or other (preferably electronegative) substituent as it was established later) should bind an excess electron very strongly with the corresponding excess electron binding energies exceeding those of halogen atoms. In fact, it was recognized in the past, that the anions containing boron as the central atom and four substituents connected to it (which could be either halogen atoms [36,38], electronegative functional groups [39] or even alkyl groups [40]) are capable of strong excess electron binding and the presence of four substituents bound to the boron atom is the most important factor that enables the stability of such anions [40].

The second largest vertical electron detachment energy (3.108 eV) we predicted for the 5^- anion which also contains boron atom forming four single bonds yet involved in the cyclic structure. The VDE seems to decrease when the boron atom forms two $\text{B}=\text{C}$ double bonds as the excess electron binding energy of 2^- isomer was calculated to be 2.451 eV whereas the VDEs found for the remaining isomers turned out to be even smaller (i.e., 1.879 eV for 3^- , 1.709 eV for 4^- , 1.754 eV for 6^- , and

1.938 eV for 7^-) yet exceeding the vertical electron detachment energies characterizing the representative alkenyl carbanions (e.g., $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})^-$, VDE = 1.25 eV; $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH})^-$, VDE = 1.29 eV) [41].

The ability to bind an excess electron manifested by the value of the excess electron binding energy strongly depends on the molecular structure and plays a key role in the relative stability of the anionic isomers which we are about to demonstrate by discussing the structure and stability of their corresponding neutral parents, see the following section.

3.3. Structures and relative stability of the neutral systems matching the BC_2H_4 formula

The lowest energy isomer of the neutral BC_2H_4 system corresponds to the H_2CBCH_2 structure and resembles the negatively charged isomer 2^- , see Figs. 1 and 2 and Tables S1 and S2. Since the isomer 2 corresponds to the global minimum on the neutral potential energy surface, we used its energy to evaluate (by subtracting from it the energy of the most stable anionic isomer 1^-) the adiabatic electron affinity of BC_2H_4 as equal to 1.908 eV. The symmetry of the neutral isomer 2 (i.e., D_2) is lower than the symmetry of the 2^- anion (D_{2d}) due to the deformation caused by the first-order Jahn-Teller effect (the removal of one electron from the closed-shell 2^- anion would lead to the degeneracy of the ground electronic state of the resulting open-shell neutral system if the D_{2d} point group were preserved, as the two doubly occupied highest energy molecular orbitals in 2^- are degenerate). Therefore, the two planes defined by the CH_2 groups are no longer perpendicular to each other (as it is the case in 2^-) but only slightly twisted (by 11.4°) in the neutral molecule (labeled 2 in Fig. 2). The boron–carbon separations in 2 are shorter by 0.01 Å than those in 2^- while the $\alpha(\text{HCH})$ and $\alpha(\text{HCB})$ valence angles in 2^- and 2 differ by less than 2° , see Tables 1 and 2. In contrast to the structurally simpler borate-alkene $(\text{H}_2\text{BCH}_2)^-/\text{H}_2\text{BCH}_2$ systems described in [41] for which the weakening (resulting with the elongation) of the double $\text{B}=\text{C}$ bond upon an excess electron removal was observed, the bonding pattern in 2 appears to be approximately analogous to that described for 2^- (see the preceding section) with two CH_2 moieties connected to boron atom via double bond. The population analysis indicates that the excess negative charge delocalized between two CH_2 fragments in 2^- is reduced (by 0.43 |e| at each CH_2 group) when the corresponding neutral system 2 is formed (cf. Tables 1 and 2).

The second (labeled 3) and third (labeled 4) lowest energy neutral isomers correspond to the anionic structures 3^- and 4^- , respectively. The relative energies of 3 and 4 systems (4.0 and 14.6 kcal/mol, respectively) indicate that only the former isomer might be considered competitive with the global minimum of the neutral (i.e., 2) whereas the formation of the latter is not likely. Similarly, we found that the formation of the remaining neutral isomers, namely the structures labeled 7, 6, 5, and 1 in Fig. 2, should also be considered unlikely because the relative energies of these species are large and span the 15.8–37.9 kcal/mol range.

The structural differences between the neutral isomers and their corresponding anionic daughters reflect the geometry relaxation upon an excess electron attachment. Excluding the systems 2 and 2^- discussed above, we found that the molecular framework in each neutral/anion pair (e.g., $3/3^-$, $4/4^-$, and so on) is qualitatively the same and the differences in bond lengths and valence and dihedral angles are usually not large. However, we would like to put on the record the largest geometrical changes resulting from the attachment of an excess electron, namely: (i) $\gamma(\text{HCCH})$ dihedral angle of 11.4° in 2 increases to 90.0° in 2^- ; (ii) the quasi-linear $\text{C}_2-\text{C}_1-\text{B}$ fragment in 4 ($\alpha(\text{C}_2\text{C}_1\text{B}) = 178.5^\circ$) becomes linear in 4^- ; (iii) the length of both $\text{B}-\text{C}$ bonds in 5 decreases by 0.124 Å when 5^- is formed; (iv) valence angle $\alpha(\text{CBC})$ of 42.6° in 5 increases to 48.6° in 5^- ; (v) valence angle $\alpha(\text{H}_2\text{BH}_1)$ of 123.2° in 5 decreases to 113.5° in 5^- ; (vi) $r(\text{C}_1\text{C}_2)$ bond length of 1.311 Å in 7 increases to 1.409 Å in 7^- ; (vii) valence angle $\alpha(\text{BC}_1\text{C}_2)$ of 115.8° in 7 increases to 124.8° in 7^- ; (viii) valence angle $\alpha(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_2)$ of 133.8° in 7 decreases to 105.9° in 7^- .

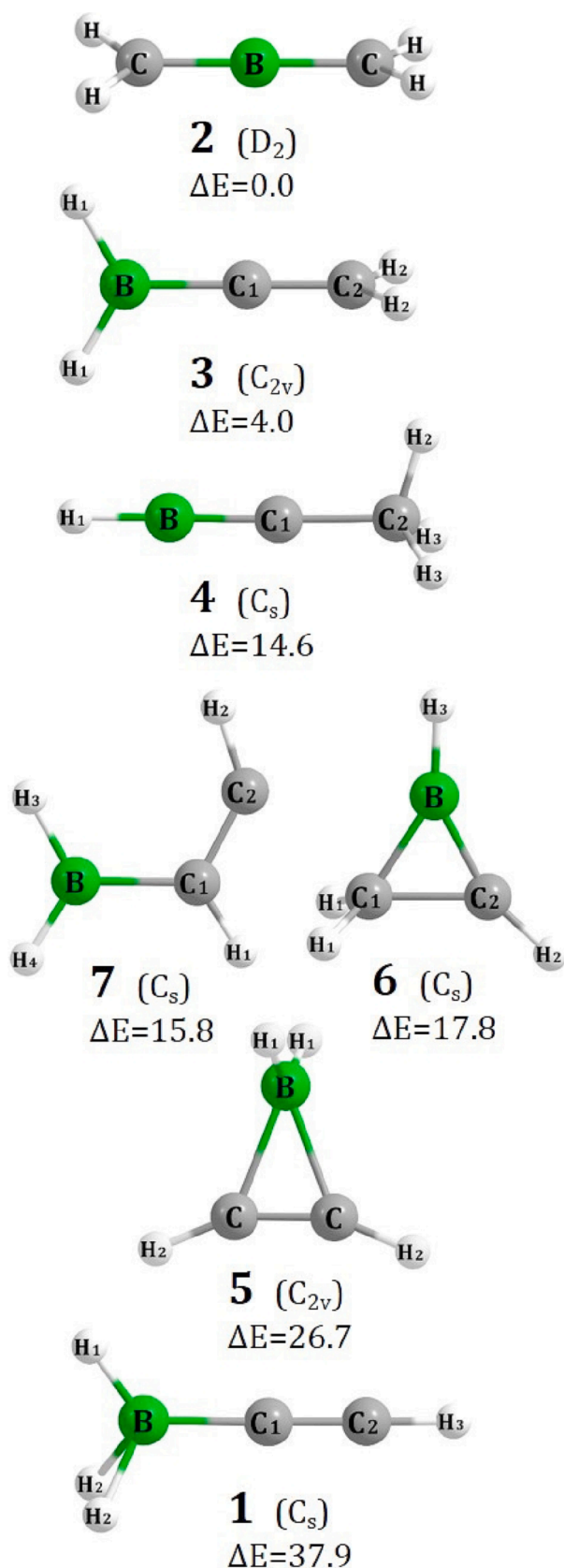


Fig. 2. The structures of the BC_2H_4 neutral systems obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Relative energies (ΔE) are given in kcal/mol.

Table 2

Structural parameters, relative energies (ΔE in kcal/mol), and NBO partial charges, and $\langle S^2 \rangle$ values determined for the neutral BC_2H_4 systems. Distances r in Å, valence angles α in degrees, dihedral angles γ in degrees.

System	Structural parameters	Partial charge q in $ e $ $\langle S^2 \rangle$
2 H_2CBCH_2 (D_2) $\Delta E = 0.0$	$r(\text{CB}) = 1.439$; $r(\text{CH}) = 1.093$ $\alpha(\text{HCH}) = 115.9$; $\alpha(\text{HCB}) = 122.1$ $\gamma(\text{HCCCH}) = 11.4$	$q^B = +0.80$; $q^C = -0.84$ $q^H = +0.22$ $\langle S^2 \rangle = 0.755$
3 H_2BCCH_2 (C_{2v}) $\Delta E = 4.0$	$r(\text{BC}_1) = 1.506$; $r(\text{C}_1\text{C}_2) = 1.290$ $r(\text{BH}_1) = 1.201$; $r(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.096$ $\alpha(\text{H}_1\text{BH}_1) = 122.0$; $\alpha(\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2) = 117.4$ $\gamma(\text{H}_1\text{BC}_2\text{H}_2) = 90.0$	$q^B = +0.41$; $q^{C1} = -0.13$ $q^{C2} = -0.50$; $q^{H1} = -0.11$ $q^{H2} = +0.22$ $\langle S^2 \rangle = 0.752$
4 HBCCH_3 (C_s) $\Delta E = 14.6$	$r(\text{BC}_1) = 1.362$; $r(\text{C}_1\text{C}_2) = 1.464$ $r(\text{BH}_1) = 1.180$; $r(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.107$ $r(\text{C}_2\text{H}_3) = 1.102$ $\alpha(\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3) = 106.9$; $\alpha(\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_1) = 107.2$ $\alpha(\text{C}_2\text{C}_1\text{B}) = 178.5$; $\gamma(\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_1\text{B}) = 0.0$	$q^B = +0.50$; $q^{C1} = -0.41$ $q^{C2} = -0.65$; $q^{H1} = -0.09$ $q^{H2} = +0.23$ $q^{H3} = +0.21$ $\langle S^2 \rangle = 0.750$
7 H_2BCHCH (C_s) $\Delta E = 15.8$	$r(\text{BC}_1) = 1.559$; $r(\text{C}_1\text{C}_2) = 1.311$ $r(\text{BH}_3) = 1.204$; $r(\text{BH}_4) = 1.204$ $r(\text{C}_1\text{H}_1) = 1.096$; $r(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.094$ $\alpha(\text{H}_3\text{BH}_4) = 120.1$; $\alpha(\text{BC}_1\text{C}_2) = 115.8$ $\alpha(\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_2) = 133.8$; $\gamma(\text{H}_3\text{BC}_1\text{C}_2) = 0.0$	$q^B = +0.55$; $q^{C1} = -0.72$ $q^{C2} = +0.04$ $q^{H1} = +0.22$ $q^{H2} = +0.16$; $q^{H3} = -0.13$ $q^{H4} = -0.12$ $\langle S^2 \rangle = 0.754$
6 $\text{cyclo}(\text{BHCHCH}_2)$ (C_s) $\Delta E = 17.8$	$r(\text{C}_1\text{C}_2) = 1.505$; $r(\text{C}_1\text{B}) = 1.576$ $r(\text{C}_2\text{B}) = 1.485$; $r(\text{BH}_3) = 1.190$ $r(\text{C}_1\text{H}_1) = 1.104$; $r(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.094$ $\alpha(\text{C}_1\text{BC}_2) = 58.8$; $\alpha(\text{C}_1\text{C}_2\text{B}) = 63.6$ $\alpha(\text{H}_1\text{C}_1\text{H}_1) = 111.0$; $\gamma(\text{C}_1\text{C}_2\text{BH}_3) = 180.0$	$q^B = +0.63$; $q^{C1} = -0.81$ $q^{C2} = -0.38$ $q^{H1} = +0.23$ $q^{H2} = +0.20$; $q^{H3} = -0.10$ $\langle S^2 \rangle = 0.750$
5 $\text{cyclo}(\text{BH}_2\text{CHCH})$ (C_{2v}) $\Delta E = 26.7$	$r(\text{CB}) = 1.757$; $r(\text{CC}) = 1.275$ $r(\text{BH}_1) = 1.202$; $r(\text{CH}_2) = 1.086$ $\alpha(\text{CBC}) = 42.6$; $\alpha(\text{CCB}) = 68.7$ $\alpha(\text{H}_1\text{BH}_1) = 123.2$; $\alpha(\text{H}_2\text{CC}) = 157.5$ $\gamma(\text{H}_2\text{CBH}_1) = 78.9$	$q^B = +0.34$; $q^C = -0.31$ $q^{H1} = -0.12$ $q^{H2} = +0.26$ $\langle S^2 \rangle = 0.750$
1 H_3BCCH (C_s) $\Delta E = 37.9$	$r(\text{BC}_1) = 1.540$; $r(\text{C}_1\text{C}_2) = 1.206$ $r(\text{C}_2\text{H}_3) = 1.075$; $r(\text{BH}_1) = 1.193$ $r(\text{BH}_2) = 1.294$; $\alpha(\text{H}_1\text{BH}_2) = 113.8$ $\alpha(\text{H}_1\text{BC}_1) = 126.5$; $\alpha(\text{BC}_1\text{C}_2) = 178.9$	$q^B = +0.05$; $q^{C1} = -0.34$ $q^{C2} = -0.18$; $q^{H1} = -0.05$ $q^{H2} = +0.14$ $q^{H3} = +0.24$ $\langle S^2 \rangle = 0.756$

7; (ix) valence angle $\alpha(\text{H}_1\text{BC}_1)$ of 126.5° in **1** decreases to 109.5° in **1**⁻; and (x) nearly linear B–C₁–C₂ ($\alpha(\text{C}_2\text{C}_1\text{B}) = 178.9^\circ$) in **1** becomes linear in **1**⁻. Since the isomer **1** seems to be of special interest (as the excess electron attachment renders it the most stable anionic structure), we would like to comment on the fact that the removal of an excess electron does not lead to the elongation of B–C or C–C separations. Instead, these two bonds are slightly (by 0.05 Å) shorter in the neutral **1** than in the anion **1**⁻. These findings indicate that the neutral system **1** should be viewed as having the $\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH}$ bonding pattern as the excess electron is not removed from the carbon–carbon bonding orbital but from the H_3B fragment, which can be confirmed by the results of the population analysis (cf. Tables 1 and 2). Namely, the atomic partial charges of the BH_3 moiety sum up to $-0.6 |e|$ in the anion **1**⁻ and to $+0.3 |e|$ in the neutral **1** which indicates that the negative charge on the BH_3 fragment is reduced by $0.9 |e|$. Hence, we suggest that one should view the neutral system **1** as similar to the BH_4 radical having one hydrogen atom replaced with the $\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ group. In addition, recalling that BH_4 radical is only slightly stable against the hydrogen atom loss, we verified that the neutral isomer **1** is not susceptible to the fragmentation yielding planar BH_3 closed-shell molecule and $\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ radical, as the energy required to detach this fragment from $\text{H}_3\text{B}-\text{C}\equiv\text{CH}$ was predicted to be equal to 59.0

kcal/mol.

The comparison of the relative energies predicted for the neutral isomers to those calculated for their corresponding anionic daughters reveals that the neutral isomer **1** whose relative energy of 37.9 kcal/mol with respect to the global minimum on the neutral potential energy surface was predicted, becomes the most stable isomer of the anion (**1**[−]) when the excess electron is attached. Similar effect (although much weaker) of acquiring an extra electron can be observed with respect to neutral isomer **5** whose relative energy is larger by ca. 10 kcal/mol than those of neutral isomers **6** and **7** whereas the relative energy of **5**[−] is smaller by 4 and 12 kcal/mol than those of anionic isomers **6**[−] and **7**[−], respectively (cf. ΔE values in Figs. 1 and 2).

Clearly, these changes in the relative stability of isomers are caused by the substantial differences in the ability to bind an excess electron exhibited by various isomeric structures. Namely, isomer **5** decreases its total energy by ca. 72 kcal/mol upon excess electron attachment whereas the isomers **6** and **7** decrease their energies by 40 and 45 kcal/mol, respectively (as indicated by their VDE values gathered in Table 1). As a consequence, the **5**[−] anion is more stable than **6**[−] and **7**[−] anions, which is manifested by the ΔE values characterizing those systems (see Table 1). The analogical yet more profound effect we found for the isomer **1**. Namely, the H₃BCCH system turned out to be the least stable isomer on the neutral potential energy surface as its relative energy of almost 38 kcal/mol was the largest among all ΔE values calculated for the neutral structures (see Table 2). However, it contains the boron atom forming four single bonds which increases its ability to bind an extra electron (see the preceding section). Indeed, we predicted the excess electron binding energy of **1**[−] to be 4.317 eV (99.6 kcal/mol). Taking into account that the neutral isomer **2** (corresponding to the global minimum on the neutral PES, $\Delta E = 0.0$) binds an excess electron by 2.451 eV (56.5 kcal/mol), one can expect the isomer **1** to be much more strongly stabilized (by approximately 43 kcal/mol) than the isomer **2** upon an excess electron attachment. Albeit the comparison of the vertical electron binding energies is only a rough estimate of the energetic effect caused by attaching an extra electron, it explains why the excess electron attachment renders the **1**[−] isomer the most stable on the anionic PES (the stabilization difference of ca. 40 kcal/mol overcomes the difference in the relative energies of **1** and **2** isomers (38 kcal/mol)). As a result, the least stable isomer among the neutral systems (i.e., **1**) becomes isoenergetic (as **1**[−]) with the most stable isomer among the anions (**2**[−]).

4. Conclusions

On the basis of the calculations carried out using the MP2, CCSD(T), and OVGF methods with aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis sets performed for the BC₂H₄ and (BC₂H₄)[−] systems we arrive at the following conclusions:

- (i) The most stable forms among various isomeric structures of the (BC₂H₄)[−] negatively charged species correspond to the (H₂C = B = CH₂)[−] borata-alkene synthon and (H₃B–C≡CH)[−] boryl-substituted acetylene anion. These two isomers are predicted to be nearly isoenergetic as having their electronic energies within ca. 1 kcal/mol.
- (ii) The vertical electron detachment energies characterizing the (BC₂H₄)[−] isomers span the 1.71–4.32 eV range with the largest VDE value of 4.32 eV predicted for the (H₃B–C≡CH)[−] boryl-substituted acetylene anion due to its superhalogen nature.
- (iii) The H₃B–CCH system was identified as the least stable neutral isomer yet the most stable anionic isomer. The energetic effect caused by an excess electron attachment was found responsible for rendering this isomer the most stable on the anionic potential energy surface.

CRediT authorship contribution statement

Adrianna Cyranik: Investigation, Visualization. **Sylvia Freza:** Investigation, Visualization. **Piotr Skurski:** Conceptualization, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This research was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. DS 531-T110-D844-23 (to P. S.). The calculations have been carried out using resources provided by Wroclaw Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) grant No. 436 and 455.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140492>.

References

- [1] J. Simons, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 6401–6511.
- [2] C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer III, S. Nandi, G.B. Ellison, *Chem. Rev.* 102 (2002) 231–282.
- [3] J. Simons, K.D. Jordan, *Chem. Rev.* 87 (1987) 535–555.
- [4] J. Kalcher, A.F. Sax, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2291–2318.
- [5] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 274–280.
- [6] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 625–631.
- [7] P. Skurski, I. Dąbkowska, A. Sawicka, J. Rak, *Chem. Phys.* 279 (2002) 101–110.
- [8] P. Skurski, J. Rak, J. Simons, M. Gutowski, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11073–11074.
- [9] R.J. Maza, J.J. Carbó, E. Fernández, *Adv. Synth. Catal.* 363 (2021) 2274–2289.
- [10] C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [11] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 503–506.
- [12] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 275–280.
- [13] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023.
- [14] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796–6806.
- [15] *Advances in Chemical Physics* Vol. 14 (1969) 35.
- [16] R.J. Bartlett, G.D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem.* 14 (1978) 561–581.
- [17] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910–1918.
- [18] G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7382–7387.
- [19] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.A. Nichols, D. Heryadi, D.L. Yeager, J.T. Golab, *Int. J. Quantum Chem.* 60 (1996) 29–36.
- [20] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1218–1230.
- [21] J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6348–6352.
- [22] D.J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 153–166.
- [23] L.S. Cederbaum, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 8 (1975) 290–303.
- [24] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3787–3792.
- [25] J. Simons, W.D. Smith, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4899–4907.
- [26] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 53 (1995) 583–590.
- [27] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 52 (1994) 23–27.
- [28] V.G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 8748–8753.
- [29] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211–7218.
- [30] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066–4073.
- [31] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735–746.
- [32] J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 149 (1988) 41–62.
- [33] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Menucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Borthers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R.

- Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 16, Rev. B.01, Inc. Wallingford, CT. (2016).
- [35] H. Hotop, W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 731–750.
- [36] G.L. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys.* 56 (1981) 277–283.
- [37] P. Skurski, in *Superatoms: Principles, Synthesis and Applications*, ed. P. Jena, Q. Sun John Wiley & Sons Ltd. 2022 (pp. 53-84) ISBN-13: 978-1119619529.
- [38] G.L. Gutsev, P. Jena, R.J. Bartlett, J., *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 289–294.
- [39] S. Smuczynska, P. Skurski, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10231–10238.
- [40] I. Sieradzan, I. Anusiewicz, *Chem. Phys.* 425 (2013) 55–61.
- [41] A. Cyraniak, S. Freza, P. Skurski, *Chem. Phys.* 559 (2022), 111543.

Publikacja D3



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2023, 25, 27196

Received 7th August 2023,
Accepted 19th September 2023

DOI: 10.1039/d3cp03770c

rsc.li/pccp

An *ab initio* study on the stability of isolated phosphalkene synthons†

Adrianna Cyraniak,^a Sylwia Freza^a and Piotr Skurski^{id} *^{ab}

Using *ab initio* methods and flexible basis sets, we examined the electronic, geometric, and thermodynamic stabilities of selected phosphalkene synthons matching the $(\text{PCR}_2)^-$ formula ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , and Mes). All isolated synthons considered were found to be electronically stable and susceptible to neither fragmentation nor isomerization processes. The structures corresponding to the most stable isomers of the studied phosphalkene synthons contain a $\text{P}=\text{C}$ double-bond (whose presence was confirmed by natural bond orbital occupancies of $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ approaching 2 electrons) and two R substituents connected to the carbon atom in either $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ (for $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , and Mes) or $(\text{P}=\text{CF}-\text{R}-\text{R})^-$ (for $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$) manner. Vertical electron detachment energies (spanning the 0.924–3.118 eV range) characterizing the phosphalkene synthons were predicted and discussed.

Introduction

Organophosphorus compounds are commonly defined as organic compounds containing phosphorus. Many of them contain a direct phosphorus–carbon bond (*e.g.*, phosphonates $\text{RP}(=\text{O})(\text{OR}')_2$, bisphosphonates $\text{R}_2\text{C}((\text{P}=\text{O})(\text{OR}')_2)_2$, and phosphinates $\text{R}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OR}')$, featuring either one or two $\text{P}-\text{C}$ bonds), whereas other organic systems belonging to this group contain phosphorus connected to various heteroatoms (such as oxygen or sulfur). Among the organophosphorus compounds, phosphalkenes ($\text{R}'\text{P}=\text{CR}_2$) represent an important class of molecules due to their involvement in various reactions, namely Wittig olefination utilizing $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to introduce a methylene group,¹ hetero-Diels–Alder reactions,² and phospho-Cope rearrangements.³ The stability of phosphalkenes under normal conditions was first demonstrated in 1964 by Dimroth and Hoffmann, who synthesized a compound (phosphamethinecyanine) containing phosphorus–carbon double bonds⁴ and followed by the experimental studies performed by Allmann,⁵ Märkl,⁶ and Ashe⁷ in which various compounds comprising $\text{P}=\text{C}$ bonds were obtained and their stability was confirmed.

Since the heterolytic bond disconnection (which is often considered in a retrosynthetic analysis) performed on phosphalkenes leads to the formation of negatively charged

$(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ synthons, the verification of stability of such systems in their isolated forms seems important. Recalling that phosphalkenes were originally obtained as salts (in which their stability was achieved by the interaction with the counterion^{4,7}) and that certain compounds involving $\text{P}=\text{C}$ bonds were reported as kinetically unstable in solution at room temperature;² the stability of isolated anionic phosphalkene synthons appears to be ambiguous. Therefore, we decided to investigate the properties of representative $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ systems by employing theoretical *ab initio* methods to (i) establish their equilibrium structures in the absence of any stabilizing effects caused by the presence of either solvent molecules or counterions; (ii) verify their electronic stability (*i.e.*, susceptibility to an excess electron loss); (iii) confirm their thermodynamic stability against either isomerization or fragmentation.

Hence, in this contribution, we describe the isomeric structures of the isolated negatively charged $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , C_6F_5 , and Mes) systems (where Mes stands for 2,4,6-trimethylphenyl) followed by the discussion on their electronic and thermodynamic stability. We believe that our results based on the *ab initio* calculations concerning the $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ synthons can help to verify whether such species are sufficiently stable for practical experiments.

Methods

The isomeric structures were preselected using the Coalescence Kick (CK) algorithm.⁸ The initial random structures generated by the CK procedure were coalesced, checked for connectivity, and preliminarily optimized at the B3LYP/6-31+G(d) theory level.^{9–11} The resulting preselected low-energy isomers were

^a Laboratory of Quantum Chemistry, Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland.
E-mail: piotr.skurski@ug.edu.pl

^b QSAR Lab Ltd., Trzy Lipy 3, 80-172 Gdańsk, Poland

† Electronic supplementary information (ESI) available: Cartesian coordinates and electronic energies of all structures investigated in this work and reaction energies corresponding to the fragmentation processes. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cp03770c>

then reoptimized at a more reliable level of theory. The final stationary point structures of the isomers matching the $(\text{PCR}_2)^-$ formula (where $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$, and Mes) were determined by applying the second-order Møller-Plesset perturbation method (MP2)^{12–14} with the aug-cc-pVDZ valence basis set^{15,16} for all atoms. In each case, the harmonic vibrational frequencies characterizing the stationary point structure were evaluated at the same level of theory to ensure that all obtained structures correspond to true minima on the potential energy surface.

The electronic energies of all isomeric structures were refined at the MP2/aug-cc-pVTZ level of theory.

For the selected isomers investigated, namely, C_{2v} -symmetry $(\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)^-$ and C_s -symmetry $(\text{CH}_3\text{P}=\text{CCH}_3)^-$, we determined the stationary point structures for both MP2/aug-cc-pVDZ and QCISD/aug-cc-pVTZ theory levels (where QCISD stands for the quadratic configuration interaction method with single and double substitutions^{17–19}) to verify whether the former theoretical treatment provides the bond lengths and valence and dihedral angles that can be considered reliable. As it turned out, the structures obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ level differ from those determined at the QCISD/aug-cc-pVTZ level only slightly (*i.e.*, the latter treatment leads to the bond lengths shorter by less than 0.022 Å than those predicted by the former approach while the valence angles obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level differ by less than 0.4° than those predicted by the QCISD/aug-cc-pVTZ treatment). Therefore, we are confident that the MP2/aug-cc-pVDZ theory level we applied to obtain the isomeric structures of $(\text{PCR}_2)^-$ anions is sufficient.

The vertical electron detachment energies (VDEs) characterizing the $(\text{PCR}_2)^-$ anions were calculated by applying the outer valence Green function OGVF method (*B* approximation)^{20–28} together with the aug-cc-pVTZ^{15,16} basis sets. Due to the fact that the OGVF approximation remains valid only for outer valence ionization for which the pole strengths (PS) are greater than 0.80–0.85,²⁹ we verified that the PS values obtained were sufficiently large (*i.e.*, spanning the 0.856–0.888 range) to justify the use of the OGVF method.

In addition, for two selected isomers investigated (*i.e.*, C_{2v} -symmetry $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ and C_{2v} -symmetry $(\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)^-$, for which such calculations were possible), we determined the VDE values by applying the same OGVF method and larger basis set (*i.e.*, aug-cc-pVQZ) to verify whether the VDE values obtained at the OGVF/aug-cc-pVTZ theory level can be considered reliable. Since we found that (i) the VDE of the C_{2v} -symmetry $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$ anion calculated by applying the OGVF/aug-cc-pVTZ treatment (0.924 eV) is smaller by 0.04 eV than the VDE obtained by using the OGVF/aug-cc-pVQZ approach, and (ii) the VDE of the C_{2v} -symmetry $(\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)^-$ anion predicted by applying the OGVF/aug-cc-pVTZ treatment (0.945 eV) is smaller by 0.03 eV than that obtained by using the OGVF/aug-cc-pVQZ approach, we believe that our vertical electron detachment energies predicted for the remaining $(\text{PCR}_2)^-$ isomers at the OGVF/aug-cc-pVTZ theory level are reliable yet likely underestimated by *ca.* 3–4%.

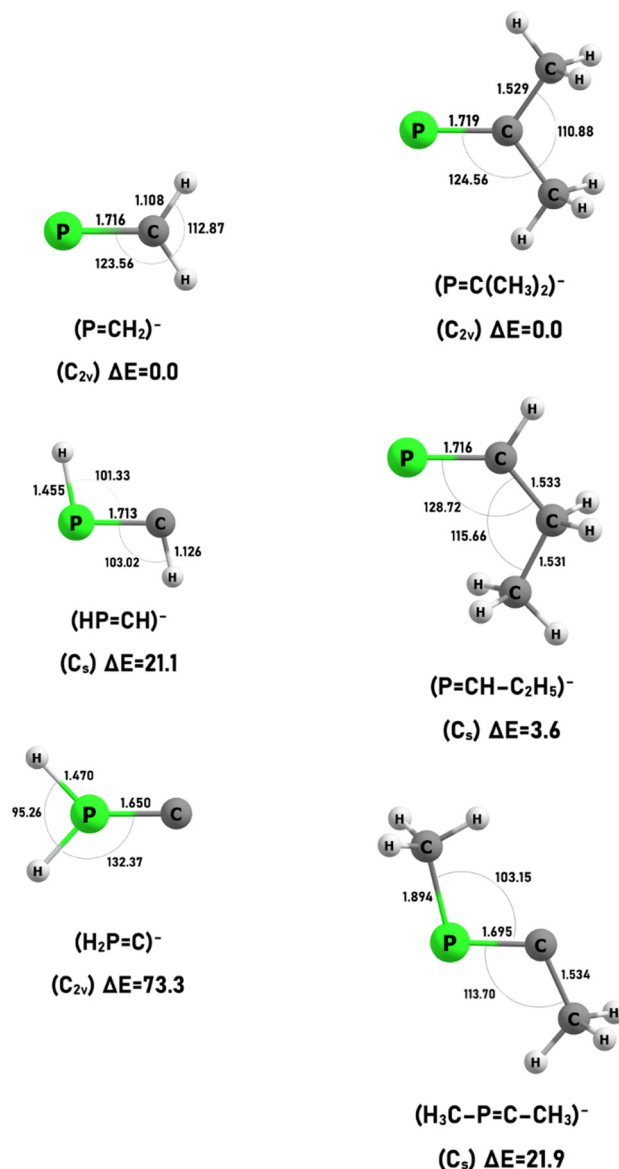


Fig. 1 Structures of the lowest energy isomers of the $(\text{PCR}_2)^-$ anions ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Relative energies (ΔE in kcal mol⁻¹) were obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ theory level. Bond lengths in Å, valence angles in degrees.

The partial atomic charges were evaluated using the Natural Bond Orbital (NBO) analysis scheme (NBO ver. 3.1),^{30–34} and all calculations were performed using the GAUSSIAN16 (Rev C.01) package.³⁵

Results

Structures and relative stability of the anions matching the $(\text{PCR}_2)^-$ formula

Each of the $(\text{PCR}_2)^-$ anions ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$, and Mes) may form various isomeric structures that differ in the positions of the R substituents. According to our findings, in all cases except $(\text{P}=\text{CH}_2)^-$, the three lowest energy isomers

Table 1 Structural parameters (bond lengths r in Å, valence angles α and dihedral angles γ in degrees), relative energies ΔE in kcal mol^{−1}, NBO partial charges in $|e|$, NBO occupancies in electrons and VDE values in eV determined for the isomeric structures of the (PCR₂)[−] anions (R = H, CH₃)

System (symmetry)	relative energy in kcal mol ^{−1}	Structural parameters	Partial charge q in $ e $	NBO occupancy	VDE in eV
(P=CH ₂) [−] (C _{2v}) $\Delta E = 0.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.716$ $r(\text{C}-\text{H}) = 1.108$ $\alpha(\text{HCP}) = 123.56$ $\alpha(\text{HCH}) = 112.87$	$q^{\text{P}} = -0.36$ $q^{\text{C}} = -0.94$ $q^{\text{H}} = 0.15$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.99$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 2.00$	0.924
(HP=CH) [−] (C _s) $\Delta E = 21.1$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.713$ $r(\text{C}-\text{H}) = 1.126$ $r(\text{P}-\text{H}) = 1.455$ $\alpha(\text{HPC}) = 101.33$ $\alpha(\text{PCH}) = 103.02$	$q^{\text{P}} = -0.07$ $q^{\text{C}} = -0.90$ $q^{\text{H}}(\text{P}-\text{H}) = -0.14$ $q^{\text{H}}(\text{C}-\text{H}) = 0.11$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.99$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 2.00$	1.868
(H ₂ P=C) [−] (C _{2v}) $\Delta E = 73.3$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.650$ $r(\text{P}-\text{H}) = 1.470$ $\alpha(\text{HPC}) = 132.37$ $\alpha(\text{HPH}) = 95.26$ $\gamma(\text{HHPC}) = 180.00$	$q^{\text{P}} = 0.23$ $q^{\text{C}} = -0.97$ $q^{\text{H}} = -0.13$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.99$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 2.00$	1.301
(P=C(CH ₃) ₂) [−] (C _{2v}) $\Delta E = 0.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.719$ $r(\text{C}-\text{CH}_3) = 1.529$ $\alpha(\text{PCC}) = 124.56$ $\alpha(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3) = 110.88$	$q^{\text{P}} = -0.37$ $q^{\text{C}} = -0.49$ $q^{\text{R}} = -0.07$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.98$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.94$	0.945
(P=CH-C ₂ H ₅) [−] (C _s) $\Delta E = 3.6$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.716$ $r(\text{C}-\text{CH}_2) = 1.533$ $r(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 1.531$ $\alpha(\text{PCC}) = 128.72$ $\alpha(\text{CCC}) = 115.66$	$q^{\text{P}} = -0.37$ $q^{\text{C}} = -0.69$ $q^{\text{H}} = 0.16$ $q^{\text{R}}(-\text{C}_2\text{H}_5) = -0.10$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.99$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.97$	0.930
(H ₃ C-P=C-CH ₃) [−] (C _s) $\Delta E = 21.9$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.695$ $r(\text{C}-\text{CH}_3) = 1.534$ $r(\text{P}-\text{CH}_3) = 1.894$ $\alpha(\text{CPC}) = 103.15$ $\alpha(\text{PCC}) = 113.70$	$q^{\text{P}} = 0.21$ $q^{\text{C}} = -0.70$ $q^{\text{R}}(\text{P}-\text{CH}_3) = -0.36$ $q^{\text{R}}(\text{C}-\text{CH}_3) = -0.15$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.98$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.96$	1.601

correspond to the (P=CR₂)[−], (RP=CR)[−], and (P=CH(F)-R-R)[−] structures whose energetic order depends on the type of the functional group. Hence, in this section, we characterize the structural parameters of these low-energy isomers and their relative stability, whereas the following sections comprise the description of the electronic and thermodynamic stabilities thereof.

A. (PCH₂)[−] anions. We found three geometrically stable isomeric structures matching the (PCH₂)[−] formula, namely, (P=CH₂)[−], (HP=CH)[−], and (H₂P=C)[−], see Fig. 1. The lowest energy isomer corresponds to the C_{2v}-symmetry (P=CH₂)[−] anion in which both hydrogen atoms are connected to the C atom. The length of the phosphorus-carbon bond (1.716 Å) and the NBO occupancies of $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ bonds (both approaching 2 electrons, see Table 1) indicate the P=C double-bond character in (P=CH₂)[−]. The excess negative charge in this system is delocalized between P and C atoms (see the partial charges collected in Table 1) despite the evident sp²-hybridization of carbon confirmed by both the H-C-P valence angles approaching 120° and the planarity of the =CH₂ fragment. The second low energy isomer corresponds to the non-linear (HP=CH)[−] structure involving the P=C bond (1.713 Å) whose double-bond character is indicated by the $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ occupancies of 1.99 and 2.00 electrons, see Fig. 1 and Table 1. The NBO population analysis reveals that the excess negative charge in (HP=CH)[−] is localized primarily on the carbon atom.

Since the relative energy (ΔE) of (HP=CH)[−] with respect to the most stable (P=CH₂)[−] isomer was predicted to be

21.1 kcal mol^{−1}, the formation of this structure should not be expected at room temperature. An analogous conclusion could be formulated in the case of the third isomer, namely (H₂P=C)[−], depicted in Fig. 1, for which the relative energy of 73.3 kcal mol^{−1} was calculated. Although the P-C separation in (H₂P=C)[−] is slightly shorter (by 0.06 Å) than in (P=CH₂)[−] and (HP=CH)[−], it remains typical for the systems containing a double P=C bond (as in Mes-P=CPh₂, 1.692 Å) rather than a triple P≡C bond (as the length of the P≡C bond is usually smaller, e.g., 1.536 Å in P≡C-*t*Bu;³⁶ 1.538 Å in P≡C-CPh₃³⁷). As it was the case for (HP=CH)[−] the excess negative charge in (H₂P=C)[−] is localized primarily in the vicinity of the carbon atom ($q^{\text{C}} = -0.97 |e|$, see Table 1).

B. (PC(CH₃)₂)[−] anions. Analysis of the isomeric structures matching the (PC(CH₃)₂)[−] formula revealed that the lowest energy isomer corresponds to the C_{2v}-symmetry (P=C(CH₃)₂)[−] structure having two methyl groups connected to the carbon atom, see Fig. 1. The NBO $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ occupancies approaching 2 electrons and the phosphorus-carbon separation (1.719 Å) indicate the presence of the P=C double bond while the partial atomic charges show that the excess negative charge in this system is distributed between P and C atoms involved in the P=C bond, see Table 1. Interestingly, we found that the energy of C_s-symmetry (P=CH-C₂H₅)[−] isomer is only 3.6 kcal mol^{−1} higher than that of the (P=C(CH₃)₂)[−] isomer. Again, the length of the P-C bond (1.716 Å) and the $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ occupancies (1.99 and 1.97 electrons, respectively) confirm the P=C double-bond character in (P=CH-C₂H₅)[−] whereas the NBO partial atomic charges indicate that the excess

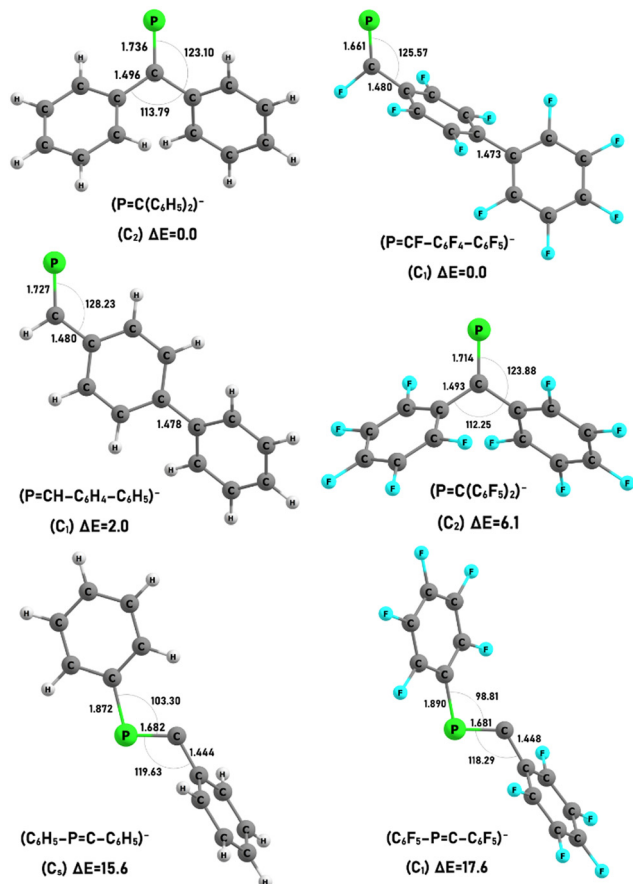


Fig. 2 Structures of the lowest energy isomers of the $(PCR_2)^-$ anions ($R = C_6H_5, C_6F_5$) obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Relative energies (ΔE in kcal mol^{-1}) were obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ theory level. Bond lengths in Å, valence angles in degrees.

electron density is distributed between P and C atoms involved in the $P=C$ bond and slightly polarized towards the carbon atom, see Table 1. The third lowest energy isomer (for which $\Delta E = 21.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) corresponds to the C_s -symmetry $(H_3C-P=C-CH_3)^-$ structure, see Fig. 1 and Table 1. The $P-C$ bond in $(H_3C-P=C-CH_3)^-$ is slightly shorter (by *ca.* 0.02 Å) than in the remaining isomers whereas the $\sigma(P-C)$ and $\pi(P-C)$ occupancies approach 2 electrons and confirm the presence of the $P=C$ double bond. The results of the NBO population analysis performed for $(H_3C-P=C-CH_3)^-$ reveals that the excess negative charge is localized primarily on the carbon atom involved in the $P=C$ bond ($q^C = -0.7 |e|$) and the methyl group connected to phosphorus, see Table 1.

C. $(PC(C_6H_5)_2)^-$ anions. The lowest energy isomer of $(PC(C_6H_5)_2)^-$ corresponds to the C_2 -symmetry $(P=C(C_6H_5)_2)^-$ structure with two phenyl substituents connected to the carbon atom, see Fig. 2 and Table 2. The presence of a double-bond in $(P=C(C_6H_5)_2)^-$ is confirmed by both the length of the $P=C$ bond (1.736 Å) and the $\sigma(P-C)$ and $\pi(P-C)$ occupancies both approaching 2 electrons. The NBO population analysis reveals that the excess negative charge in $(P=C(C_6H_5)_2)^-$ is delocalized over the entire molecular framework, yet its accumulation in the vicinity of the $P=C$ bond is evident ($q^P = -0.19 |e|$,

$q^C = -0.55 |e|$). The second lowest energy isomer corresponds to the $(P=CH-C_6H_4-C_6H_5)^-$ structure whose energy is only $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ greater than that of the global minimum, *i.e.*, $(P=C(C_6H_5)_2)^-$, see Fig. 2. Again, the $P=C$ double bond character can be discerned on the basis of its length (1.727 Å) and the σ and π occupancies (1.98 and 1.88 electrons, respectively). Interestingly, nearly the entire excess electron density is delocalized over the $P=C$ fragment in $(P=CH-C_6H_4-C_6H_5)^-$ and polarized towards carbon atom as the partial charges of -0.23 and $-0.74 |e|$ were predicted for P and C, respectively, see Table 2. The third lowest energy isomer whose structure contains phenyl substituents connected to both phosphorus and carbon atoms involved in the $P=C$ bond is much higher in energy ($\Delta E = 15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) than the most stable $(P=C(C_6H_5)_2)^-$ system. As expected, phenyl rings in this $(C_6H_5-P=C-C_6H_5)^-$ isomer are aligned in a *trans* manner, see Fig. 2. Unlike in the two isomers described above, the phosphorus atom in $(C_6H_5-P=C-C_6H_5)^-$ holds a positive partial charge of $+0.38 |e|$ (the partial charge on the carbon atom involved in the $P=C$ bond is equal to $-0.64 |e|$, see Table 2). Although $P-C$ separation is slightly shorter in this isomer (1.682 Å), a double-bond character of this connection is rather obvious (the $\sigma(P-C)$ and $\pi(P-C)$ occupancies predicted by NBO analysis equal to 1.96 and 1.93 electrons, respectively).

D. $(PC(C_6F_5)_2)^-$ anions. Three lowest isomeric structures of $(PC(C_6F_5)_2)^-$ anions resemble those of the $(PC(C_6H_5)_2)^-$ anions described in the previous section; however, their energetic order is different. Namely, the most stable $(PC(C_6F_5)_2)^-$ isomer corresponds to the $(P=CF-R-R)^-$ structure rather than the $(P=CR_2)^-$ structure, see Fig. 2. Perfluorinated phenyl rings in $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ are twisted with respect to each other (thus forming a dihedral angle of *ca.* 56.5°) with the ring localized in the proximity of the $P=C$ bond oriented nearly perpendicular to the $P=C-F$ plane. The length of the phosphorus-carbon bond (1.661 Å), albeit slightly smaller than in the anions described in the previous sections, indicates the presence of the $P=C$ double bond which is also confirmed by the $\sigma(P-C)$ and $\pi(P-C)$ occupancies approaching 2 electrons, see Table 2. Surprisingly, the excess negative charge in $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ is primarily localized on the $P=C-F$ fragment (the partial charges $q^F = -0.50 |e|$, $q^C = -0.17 |e|$, and $q^P = -0.11 |e|$ sum up to $-0.78 |e|$) rather than among the perfluorinated rings, despite the electronegative character of the $-C_6F_4-C_6F_5$ moiety. The $(P=C(C_6F_5)_2)^-$ anion corresponds to the second lowest energy isomer and it is higher in energy than $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ by $6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, see Fig. 2. The $P-C$ bond in $(P=C(C_6F_5)_2)^-$ is longer by 0.053 Å than in $(P=CF-C_6F_4-C_6F_5)^-$ whereas the $\sigma(P-C)$ and $\pi(P-C)$ occupancies are slightly smaller (1.97 and 1.89 electrons, respectively) yet large enough to confirm a double-bond character of this connection. According to the NBO population analysis, the excess negative charge in $(P=C(C_6F_5)_2)^-$ is delocalized over the $=C(C_6F_5)$ fragment with the large negative partial charge of $-0.67 |e|$ on the carbon involved in the double bond and the charges on each C_6F_5 ring summing up to $-0.16 |e|$, see Table 2. The third lowest energy isomer corresponds to the $(C_6F_5-P=C-C_6F_5)^-$ anion containing

Table 2 Structural parameters (bond lengths r in Å, valence angles α and dihedral angles γ in degrees), relative energies ΔE in kcal mol^{−1}, NBO partial charges in $|e|$, NBO occupancies in electrons and VDE values in eV determined for the isomeric structures of the (PCR₂)[−] anions (R = C₆H₅, C₆F₅, and Mes)

System (symmetry)	relative energy in kcal mol ^{−1}	Structural parameters	Partial charge q in $ e $	NBO occupancy	VDE in eV
(P=C(C ₆ H ₅) ₂) [−] (C ₂) $\Delta E = 0.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.736$ $r(\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)) = 1.496$ $\alpha(\text{PCC}) = 123.10$ $\alpha((\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)) = 113.79$	$q^{\text{P}} = -0.19$ $q^{\text{C}} = -0.55$ $q^{\text{R}} = -0.13$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.97$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.86$	1.586
(P=CH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅) [−] (C ₁) $\Delta E = 2.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.727$ $r(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4) = 1.480$ $r(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5) = 1.478$ $\alpha(\text{PCC}) = 128.23$ $\gamma(\text{PCHC}) = -179.94$	$q^{\text{P}} = -0.23$ $q^{\text{C}} = -0.74$ $q^{\text{H}} = 0.18$ $q^{\text{R}}(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5) = -0.21$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.98$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.88$	1.550
(C ₆ H ₅ -P=C-C ₆ H ₅) [−] (C _s) $\Delta E = 15.6$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.682$ $r(\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)) = 1.872$ $r(\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)) = 1.444$ $\alpha(\text{CPC}) = 103.30$ $\alpha(\text{PCC}) = 119.63$	$q^{\text{P}} = 0.38$ $q^{\text{C}} = -0.64$ $q^{\text{R}}(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) = -0.44$ $q^{\text{R}}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5) = -0.30$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.96$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.93$	2.165
(P=CF-C ₆ F ₄ -C ₆ F ₅) [−] (C ₁) $\Delta E = 0.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.661$ $r(\text{C}-\text{C}_6\text{F}_4) = 1.480$ $r(\text{C}_6\text{F}_4-\text{C}_6\text{F}_5) = 1.473$ $\alpha(\text{PCC}) = 125.57$ $\gamma(\text{PCFC}) = 179.94$	$q^{\text{P}} = -0.11$ $q^{\text{C}} = -0.17$ $q^{\text{F}} = -0.50$ $q^{\text{R}}(\text{C}_6\text{F}_4-\text{C}_6\text{F}_5) = -0.22$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.98$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.96$	2.637
(P=C(C ₆ F ₅) ₂) [−] (C ₂) $\Delta E = 6.1$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.714$ $r(\text{C}-(\text{C}_6\text{F}_5)) = 1.493$ $\alpha(\text{PCC}) = 123.88$ $\alpha((\text{C}_6\text{F}_5)-\text{C}-(\text{C}_6\text{F}_5)) = 112.25$	$q^{\text{P}} = -0.01$ $q^{\text{C}} = -0.67$ $q^{\text{R}} = -0.16$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.97$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.89$	2.482
(C ₆ F ₅ -P=C-C ₆ F ₅) [−] (C ₁) $\Delta E = 17.6$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.681$ $r(\text{P}-(\text{C}_6\text{F}_5)) = 1.890$ $r(\text{C}-(\text{C}_6\text{F}_5)) = 1.448$ $\alpha(\text{CPC}) = 98.81$ $\alpha(\text{PCC}) = 118.29$	$q^{\text{P}} = 0.45$ $q^{\text{C}} = -0.63$ $q^{\text{R}}(\text{P}-\text{C}_6\text{F}_5) = -0.48$ $q^{\text{R}}(\text{C}-\text{C}_6\text{F}_5) = -0.34$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.93$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.92$	3.118
(P=CMes ₂) [−] (C ₂) $\Delta E = 0.0$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.736$ $r(\text{C}-(\text{Mes})) = 1.500$ $\alpha(\text{PCC}) = 123.20$ $\alpha((\text{Mes})-\text{C}-(\text{Mes})) = 113.60$	$q^{\text{P}} = -0.16$ $q^{\text{C}} = -0.56$ $q^{\text{R}} = -0.14$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.97$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.87$	1.547
(P=C(CH ₃)-Mes-Mes) [−] (C ₁) $\Delta E = 2.4$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.719$ $r(\text{C}-\text{Mes}) = 1.495$ $r(\text{Mes}-\text{Mes}) = 1.488$ $\alpha(\text{PCC}) = 120.49$ $\alpha(\text{CCC}) = 129.69$ $\gamma(\text{PCCC}) = 179.99$	$q^{\text{P}} = -0.27$ $q^{\text{C}} = -0.54$ $q^{\text{CH}_3} = -0.03$ $q^{\text{R}}(-\text{Mes}-\text{Mes}) = -0.16$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.97$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.94$	1.399
(Mes-P=C-Mes) [−] (C ₁) $\Delta E = 14.5$		$r(\text{P}=\text{C}) = 1.687$ $r(\text{P}-(\text{Mes})) = 1.873$ $r(\text{C}-(\text{Mes})) = 1.447$ $\alpha(\text{CPC}) = 101.30$ $\alpha(\text{PCC}) = 120.15$	$q^{\text{P}} = 0.35$ $q^{\text{C}} = -0.63$ $q^{\text{R}}(\text{P}-\text{Mes}) = -0.42$ $q^{\text{R}}(\text{C}-\text{Mes}) = -0.30$	$\sigma(\text{P}-\text{C}) = 1.95$ $\pi(\text{P}-\text{C}) = 1.96$	1.969

the substituents aligned in a *trans* manner, see Fig. 2. Although the formation of this isomer is not likely (due to its large relative energy of 17.6 kcal mol^{−1}), it seems important to note that it resembles other (R-P=C-R)[−] isomers discussed in the previous sections, namely, it contains P=C double bond (having the length of 1.681 Å and the $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ occupancies both approaching 2 electrons) and the excess negative charge is distributed in a similar manner (with the large negative partial charge of $-0.63 |e|$ on the carbon involved in the P=C bond, substantial negative charges of -0.34 and $-0.48 |e|$ on the perfluorinated phenyl rings, and positive partial charge on the P atom ($+0.45 |e|$)).

E. (PCMes₂)[−] anions. The lowest energy isomer containing 2,4,6-trimethylphenyl rings (Mes) as substituents corresponds to the C₂-symmetry structure with both functional groups attached to the carbon atom (*i.e.*, (P=CMes₂)[−]), whereas the relative energies of the second ((P=C(CH₃)-Mes-Mes)[−]) and third ((Mes-P=C-Mes)[−]) lowest energy isomers were calculated to be 2.4 and 14.5 kcal mol^{−1}, respectively (see Fig. 3).

The presence of a double P=C bond in all these structures was confirmed by the length of the P-C separations spanning the 1.687–1.736 Å range (see the crystal structure of salts involving a similar phosphalkene anion³⁸) and the $\sigma(\text{P}-\text{C})$ and $\pi(\text{P}-\text{C})$ occupancies approaching 2 electrons, see Table 2. As revealed by the NBO population analysis, the excess negative charge in these structures is delocalized over the carbon atom involved in the P=C bond (whose partial atomic charge exceeds $-0.5 |e|$ in all cases) and the Mes groups, although the partial negative charges assigned to P atom are also substantial for (P=CMes₂)[−] ($-0.16 |e|$) and (P=C(CH₃)-Mes-Mes)[−] ($-0.27 |e|$). In contrast, positive partial atomic charge ($+0.35 |e|$) on phosphorus atom was predicted for (Mes-P=C-Mes)[−] isomer in which the Mes groups are more negatively charged compared to lower energy isomers. Nevertheless, the fact is three lowest energy (PCMes₂)[−] isomers correspond to the (P=CR₂)[−], (P=CH-R-R)[−], and (RP=CR)[−] structures with the latter structure being much higher in energy resembles the energy pattern found for the remaining anions described in this contribution.

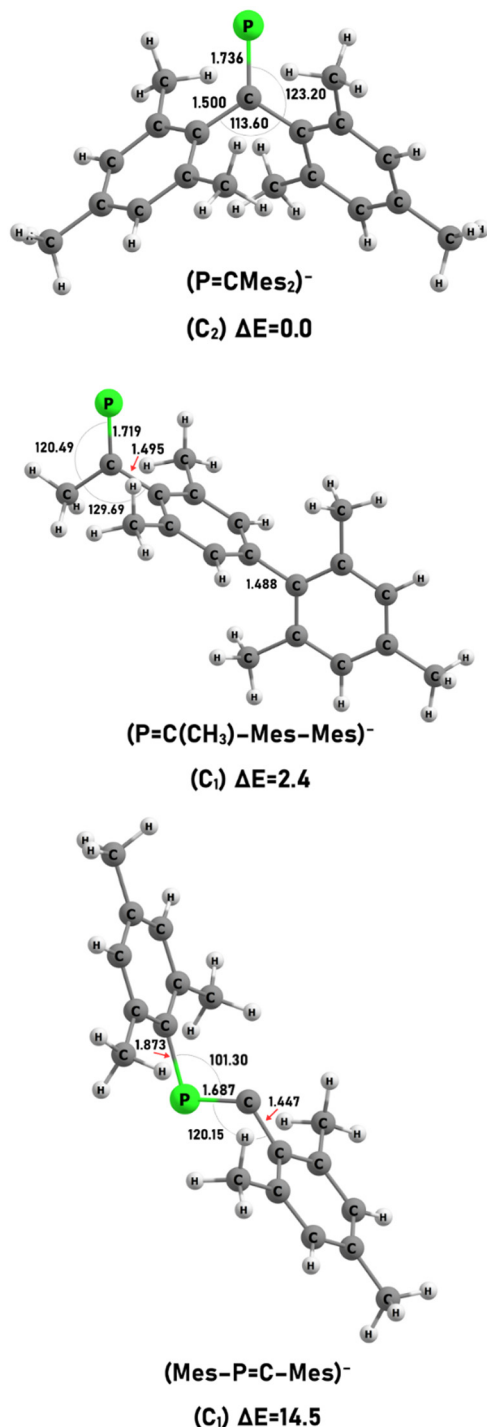


Fig. 3 Structures of the lowest energy isomers of the (PCMe₂)⁻ anions obtained at the MP2/aug-cc-pVDZ theory level. Relative energies (ΔE in kcal mol⁻¹) were obtained at the MP2/aug-cc-pVTZ theory level. Bond lengths in Å, valence angles in degrees.

Thermodynamic stability of the (PCR₂)⁻ anions

In order to verify whether each of the (PCR₂)⁻ systems (R = H, CH₃, C₆H₅, C₆F₅, Mes) is thermodynamically stable, we studied various fragmentation reactions to which these anions could be susceptible to. For two structurally simplest anions, namely

(P=CH₂)⁻ and (P=C(CH₃)₂)⁻, we considered nearly all intuitively reasonable fragmentation channels leading to the formation of smaller systems with various spin multiplicities. In particular, we studied 29 reactions for (P=CH₂)⁻ and 301 reactions for (P=C(CH₃)₂)⁻ (see the ESI† for details). According to our calculations, none of these reactions lead to products whose energies are smaller than the energy of the system considered (either (P=CH₂)⁻ or (P=C(CH₃)₂)⁻), see Tables S2 and S3 in the ESI†. In other words, all reaction energies (*E_r*) determined for the fragmentation processes turned out to be positive. In the case of (P=CH₂)⁻ anion, the smallest reaction energies were predicted for the paths leading to (i) (P≡C)⁻ + H₂ (*E_r* = 22.9 kcal mol⁻¹) and (ii) P≡CH + H⁻ (*E_r* = 57.6 kcal mol⁻¹); with all species in their singlet states, whereas the *E_r* values for the remaining fragmentations were found to be in the range of 65–272 kcal mol⁻¹, see Table S2 (ESI†). The consideration of 301 fragmentation channels for (P=C(CH₃)₂)⁻ revealed that the smallest reaction energies were obtained for the paths leading to (i) (P≡C-CH₂)⁻ + CH₄ (*E_r* = 10.0 kcal mol⁻¹) and (ii) (P≡C)⁻ + CH₃CH₃ (*E_r* = 17.5 kcal mol⁻¹); with all species in their singlet states (the *E_r* values for the remaining fragmentations of (P=C(CH₃)₂)⁻ were found to be much larger, see Table S3, ESI†).

The calculations performed for (P=CH₂)⁻ and (P=C(CH₃)₂)⁻ revealed that the most probable (albeit not plausible as characterized by the positive reaction energy value) fragmentation process leads to the formation of the R-R (either H₂ or CH₃CH₃) and (P≡C)⁻ products (as the formation of (P≡C-CH₂)⁻ and CH₄ should be regarded specific for the (P=C(CH₃)₂)⁻ substrate and thus such a fragmentation route cannot be expected in case of the remaining systems). Therefore, taking into account the greater complexity of the remaining (PCR₂)⁻ (R = C₆H₅, C₆F₅, and Mes) systems, we decided to limit our verification of their thermodynamic stability to the processes yielding the R-R and (P≡C)⁻ products. The reaction energies predicted for the fragmentations of (P=C(C₆H₅)₂)⁻, (P=CF-C₆F₄-C₆F₅)⁻, and (P=CMe₂)⁻ leading to the formation of (P≡C)⁻ and the corresponding R-R moieties were found to be positive and exceeding 30 kcal mol⁻¹ (i.e., 35.2, 57.4, and 30.6 kcal mol⁻¹ for R-R corresponding to biphenyl, perfluorinated biphenyl, and Mes-Mes, respectively), see Table S4 (ESI†).

Hence, we conclude that the (PCR₂)⁻ systems (R = H, CH₃, C₆H₅, C₆F₅, and Mes) are thermodynamically stable and not susceptible to any fragmentation processes.

Vertical electron detachment energies of the (PCR₂)⁻ anions

In order to verify the electronic stability of the (PCR₂)⁻ anions (R = H, CH₃, C₆H₅, C₆F₅, and Mes), we calculated their vertical electron detachment energies (VDE). We found that all isomeric structures considered are characterized by positive VDE values spanning the 0.924–3.118 eV range, which means that none of these anions are vulnerable to the autodetachment of an excess electron, see Tables 1 and 2. Considering only the lowest energy isomers of the (PCR₂)⁻ anions, the smallest VDE of 0.924 eV was calculated for (P=CH₂)⁻ whereas the largest VDE of 2.637 eV was predicted for (P=CF-C₆F₄-C₆F₅)⁻. As one may

notice, the values of the vertical electron detachment energies evaluated for various $(\text{PCR}_2)^-$ anions resemble the electronegative character of R substituents, with the largest VDEs (2.5–3.1 eV) characterizing the isomers containing perfluorophenyl groups and the remaining systems comprising aromatic phenyl (VDE = 1.5–2.2 eV) and Mes (VDE = 1.4–2.0 eV) rings, cf. Tables 1 and 2. In addition, our results indicate that among the isomers containing the same R substituent, the $(\text{R-P}=\text{C-R})^-$ structure always has the largest excess electron binding energy whereas $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ and $(\text{P}=\text{CH-R-R})^-$ isomers are characterized by the VDEs smaller by ca. 0.4–0.9 eV. Clearly, adopting the $(\text{R-P}=\text{C-R})^-$ structure enables a more effective excess electron density delocalization in the resulting negatively charged system. Nevertheless, despite the larger stabilization caused by the strong ability of the $\text{R-P}=\text{C-R}$ molecular framework to bind an extra electron, the total energies of the $(\text{R-P}=\text{C-R})^-$ isomers remain significantly higher than those of their corresponding $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ and $(\text{P}=\text{CH(F)-R-R})^-$ isomers.

Conclusions

On the basis of the calculations carried out using the MP2 and OVGF methods with the aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ basis sets performed for the $(\text{PCR}_2)^-$ systems ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5$, and Mes), we arrive at the following conclusions:

(i) The $(\text{PCH}_2)^-$, $(\text{PC}(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)^-$, $(\text{PC}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)^-$, and $(\text{PCMes}_2)^-$ anionic synthons were found to be electronically and thermodynamically stable.

(ii) The most stable isomers of the $(\text{PCR}_2)^-$ systems correspond to the $(\text{P}=\text{CR}_2)^-$ structures for all R substituents considered excluding $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ for which the $(\text{P}=\text{CF-R-R})^-$ structure is preferred.

(iii) The vertical electron detachment energies predicted for $(\text{PCR}_2)^-$ anions span in the range of 0.924–3.118 eV.

(iv) Thorough investigation concerning various fragmentation processes involving $(\text{PCR}_2)^-$ synthons resulted in the confirmation of their stabilities as isolated species (i.e., in the absence of counterions or stabilizing interactions with solvent molecules).

Author contributions

Adrianna Cyraniak: investigation and visualization; Sylwia Freza: investigation and visualization; Piotr Skurski: conceptualization, writing – original draft preparation, review and editing, and supervision.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This research was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. DS 531-T110-D844-23 (to P. S.).

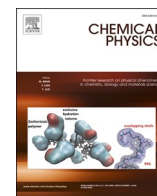
The calculations have been carried out using resources provided by the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<https://wcss.pl>) grant No. 436 and 455.

Notes and references

- 1 R. W. Hoffmann, Wittig and His Accomplishments: Still Relevant Beyond His 100th Birthday, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1411–1416.
- 2 L. L. Liu, J. Zhou, L. L. Cao, Y. Kim and D. W. Stephan, Reversible Intramolecular Cycloaddition of Phosphaalkene to an Arene Ring, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 8083–8087.
- 3 N. Yamada, K. Abe, K. Toyota and M. Yoshifuji, Preparation of Sterically Protected 3, 4-Bis [(2, 4, 6-tri-tert-butylphenyl)-phosphinidene]cyclobutene Derivatives Having Ring-Fused Structures, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 569–572.
- 4 K. Dimroth and P. Hoffmann, Phosphacyanines, a New Class of Compounds Containing Trivalent Phosphorus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 384.
- 5 R. Allmann, The Crystal Structure of a Phosphacyanine, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1965, **4**, 150–151.
- 6 G. Märkl, 2,4,6-Triphenylphosphabenzene, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 846–847.
- 7 A. J. Ashe III, Phosphabenzene and arsabenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3293–3295.
- 8 A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. Zhai, A. I. Boldyrev and L.-S. Wang, All-boron analogues of aromatic hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- , *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 224304.
- 9 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 10 A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 11 W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257–2261.
- 12 C. Møller and M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618–622.
- 13 M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**, 503–506.
- 14 M. J. Frisch, M. Head-Gordon and J. A. Pople, A direct MP2 gradient method, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 275–280.
- 15 T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 16 R. A. Kendall, T. H. Dunning and R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 17 J. A. Pople, M. Head-Gordon and K. Raghavachari, Quadratic configuration interaction. A general technique for

- determining electron correlation energies, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 5968–5975.
- 18 J. Gauss and D. Cremer, Analytical evaluation of energy gradients in quadratic configuration interaction theory, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **150**, 280–286.
 - 19 E. A. Salter, G. W. Trucks and R. J. Bartlett, Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1752–1766.
 - 20 V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. A. Nichols, D. Heryadi, D. L. Yeager and J. T. Golab, Comparison of Perturbative and Multiconfigurational Electron Propagator Methods, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 29–36.
 - 21 J. Simons, Direct Calculation of First- and Second-Order Density Matrices. The Higher RPA Method, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1218–1230.
 - 22 J. V. Ortiz, Electron binding energies of anionic alkali metal atoms from partial fourth order electron propagator theory calculations, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6348–6352.
 - 23 D. J. Rowe, Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model, *Rev. Mod. Phys.*, 1968, **40**, 153–166.
 - 24 L. S. Cederbaum, One-body Green's function for atoms and molecules: theory and application, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1975, **8**, 290–303.
 - 25 J. Simons, Energy-Shift Theory of Low-Lying Excited Electronic States of Molecules, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 3787–3792.
 - 26 J. Simons and W. D. Smith, Theory of electron affinities of small molecules, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 4899–4907.
 - 27 V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, Semidirect algorithms for third-order electron propagator calculations, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **53**, 583–590.
 - 28 V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz, Semidirect algorithms in electron propagator calculations, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 23–27.
 - 29 V. G. Zakrzewski, O. Dolgounitchcheva and J. V. Ortiz, Ionization energies of anthracene, phenanthrene, and naphthalene, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 8748–8753.
 - 30 J. P. Foster and F. Weinhold, Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7211–7218.
 - 31 A. E. Reed and F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 4066–4073.
 - 32 A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 735–746.
 - 33 J. E. Carpenter and F. Weinhold, Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure, *THEO-CHEM*, 1988, **169**, 41–62.
 - 34 A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899–926.
 - 35 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
 - 36 A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, M. F. Meidine and J. F. Nixon, Molecular and crystal structure of tert-butylphosphaethyne, *Heteroat. Chem.*, 1991, **2**, 665–667.
 - 37 J. G. Cordaro, D. Stein and H. Grützmacher, A Synthetic Cycle for the Ruthenium-Promoted Formation of 1H-Phosphindoles from Phosphaalkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14962–14971.
 - 38 X. Pan, X. Wang, Y. Zhao, Y. Sui and X. Wang, A crystalline phosphaalkene radical anion, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9834–9837.

Publikacja D4



An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons

Adrianna Cyraniak^a, Iwona Anusiewicz^a, Sylwia Freza^a, Piotr Skurski^{a,b,*}

^a Laboratory of Quantum Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland

^b QSAR Lab Ltd., Trzy Lipy 3, 80-172, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Cyanovinyl

Synthon

Anion

Electronic stability

Thermodynamic stability

ABSTRACT

Using ab initio methods and flexible basis sets we examined neutral, cationic and anionic α - and β -cyanovinyl systems and their isomeric structures to explore the possibility of their serving as synthons. The structures and relative stability of lowest energy isomers matching the $(C_3H_2N)^{0/+/-}$ formulas were investigated and discussed. The α -cyanovinyl form was identified as the most stable structure in the case of neutral radical and closed-shell anion, whereas the $(HC\equiv C-C\equiv NH)^+$ structure, lacking a vinylic-type structural motif, was found to represent the lowest energy isomer of the cation. Regardless of the total system charge, the β -cyanovinyl isomers were found to correspond to higher energy isomers. The electronic and thermodynamic stability of the α -cyanovinyl anion was confirmed, suggesting its potential as a promising candidate for serving as a logical synthon in synthesis planning, thereby eliminating the need for substituting it with a synthetic equivalent.

1. Introduction

Retrosynthetic analysis is an imaginative process wherein the target molecule is deconstructed (disconnected) into simpler structures, forming the next tier of target molecules [1]. This deconstruction continues until reaching readily available starting compounds. Systematically breaking apart the target molecule into progressively simpler structures, which can be synthesized using known or conceivable reactions, forms the foundation of retrosynthetic analysis. Implementing this approach necessitates a fundamental understanding of organic chemistry and strict adherence to certain principles. Foremost among these principles is the importance of the C—C bond's electronic structure and charges of the fragments resulting from its disconnection. The guiding rule emphasizes that disconnection must adhere to the correct mechanism, yielding synthons – either anionic or cationic fragments. However, behind these synthons, actual molecules, referred to as reagents or synthetic equivalents, must exist.

Since E. J. Corey introduced it in 1967 [2], the notion of a synthon has held a pivotal position in retrosynthetic analysis. As mentioned above, successfully planning the synthesis steps to achieve a desired molecule involves identifying these hypothetical units within the target system. Among the diverse range of synthons, carbocationic and carbanionic systems hold particular significance. This is due to the frequent

occurrence of heterolytic bond cleavages in retrosynthetic analyses, which generate pairs of synthons with opposite charges. The α -cyanovinyl cation $(H_2C=C-C\equiv N)^+$ and α -cyanovinyl anion $(H_2C=C-C\equiv N)^-$ systems formed by respectively withdrawing or attaching an electron to α -cyanovinyl radical (α -CVR) exemplify such synthons (belonging to the family of substituted vinyl functional groups frequently employed in organic synthesis [3]). Despite vinyl cyanide ($H_2C=CH-CN$) is a widely recognized stable molecule (whose presence was also detected in the interstellar medium in 1973 [4]), the properties of its isolated ionic derivatives (especially concerning the anion) which can be thought of as formed through either H^+ or H^- removal have not been documented in the literature to date. A recent report [5] describing the first laboratory and interstellar detection of the α -CVR has motivated us to take a closer look at the α -cyanovinyl cation and anion as we suspected that at least one of them might prove stable, thus potentially usable in synthesis without the need for substitution with a synthetic equivalent.

In our two earlier reports [6,7], we documented the stability of other synthons containing a carbon atom involved in double-bond formation, specifically the borata-alkene $(H_2C=BR_2)^-$ and phosphalkene $(R_2C=P)^-$ negatively charged systems (where $R = H, CH_3, C_6H_5, C_6F_5, Mes$). This was achieved by identifying their most stable isomeric structures and confirming their insusceptibility to fragmentation. In this contribution,

* Corresponding author.

E-mail address: piotr.skurski@ug.edu.pl (P. Skurski).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112320>

Received 5 April 2024; Accepted 30 April 2024

Available online 1 May 2024

0301-0104/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

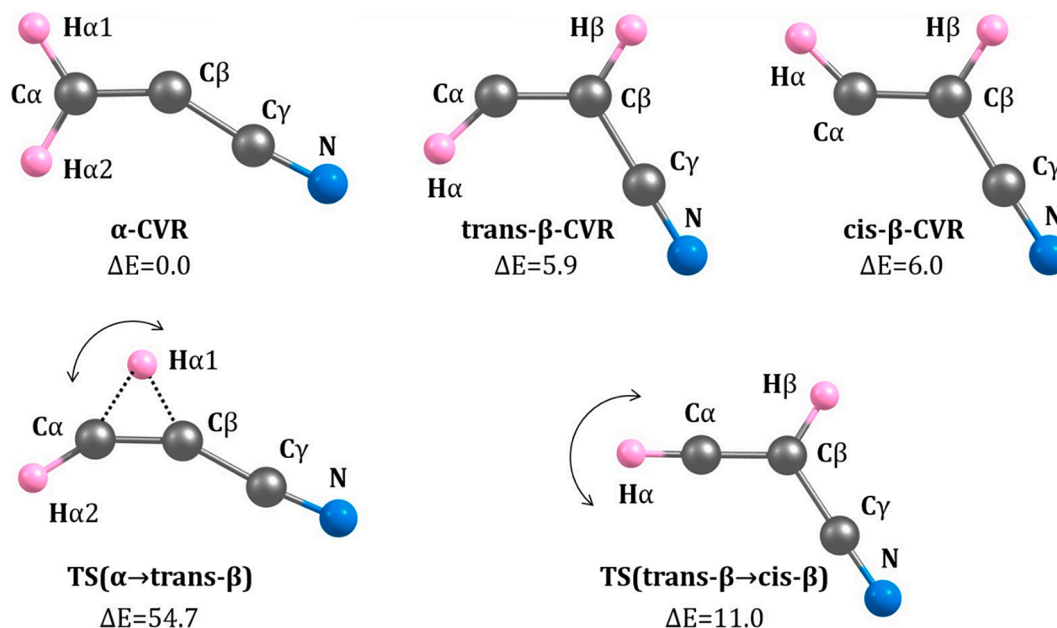


Fig. 1. CCSD/aug-cc-pVTZ stationary point structures of neutral lowest energy CVR isomers and the transition states (TS) corresponding to their conversions. Relative energies (ΔE) are given in kcal/mol. The dotted lines indicate the bonds being formed/ruptured while the arrows show the approximate direction of H movement along the negative mode in TS. The ΔE values were obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ theory level.

we employ the same strategy to investigate the lowest energy isomers of $(\text{H}_2\text{CCCN})^+$ and $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$, determining their electronic structure and assessing their thermodynamic stability.

2. Methods

2.1. Preselection of the isomeric structures

The search for the low-energy isomeric structures of H_2CCCN neutral radical, $(\text{H}_2\text{CCCN})^+$ cation, and $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$ anion was carried out using the Coalescence Kick (CK) method [8,9]. In the CK procedure, a substantial quantity of random structures is initially generated. As these initial random structures frequently comprise non-bonded molecular fragments, these fragmented components are subsequently brought together (by being pushed toward the center of mass) to achieve what is termed “coalescence” or connectivity. After each resultant structure is assessed for connectivity, the preliminary geometry optimization process commences. In our case, the CK procedure assumed the initial optimizations with the B3LYP method [10,11] together with the 6-311++G(d,p) basis set [12,13]. For each system considered, ca. 3200–3500 initial structures were generated, coalesced with the CK, and then transformed to represent the nearest local minima by performing the geometry optimization at the B3LYP/6-311++G(d,p) level for each trial structure. In such a way, the CK technique allowed to preselect 32, 45, and 63 low energy isomers in the case of H_2CCCN , $(\text{H}_2\text{CCCN})^+$, and $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$, respectively, which were further investigated at a more reliable level of theory.

2.2. Refinement of the isomeric structures

The H_2CCCN , $(\text{H}_2\text{CCCN})^+$, and $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$ isomeric structures preselected by using the CK procedure were refined by applying the coupled-cluster method with the single and double excitations (CCSD) [14–17] with the aug-cc-pVTZ basis set [18,19] for all atoms. In each case, the harmonic vibrational frequencies characterizing the stationary point structure were evaluated at the same level of theory to assure that all obtained structures correspond to true minima on the potential energy surface. The transition states corresponding to the selected

isomerization processes involving the neutral H_2CCCN and the harmonic vibrational frequencies characterizing these stationary points were calculated at the same CCSD/aug-cc-pVTZ theory level.

2.3. Refinement of the electronic energies

The electronic energies of the isomeric structures obtained at the CCSD/aug-cc-pVTZ theory level were refined by employing the coupled-cluster method with the single, double and non-iterative triple excitations (CCSD(T)) using the same aug-cc-pVTZ basis set. In addition, the electronic energies of all stationary point structures investigated for neutral compounds (including transition state structures) were calculated by using the Complete Active Space Multiconfiguration SCF procedure [20–25] involving 5 electrons and a subset of 6 orbitals in the active space (i.e., CASSCF(5,6)) with an MP2-level electron correlation correction [26] to the CAS-SCF energy and employing the aug-cc-pVTZ basis set. The CAS-SCF(5,6)-MP2 results were primarily utilized to confirm the accuracy of the CCSD(T) results obtained for open-shell neutral systems and transition states.

2.4. Vertical ionization potentials and vertical electron detachment energies

The vertical ionization potentials (VIP) of the neutral H_2CCCN isomeric structures and the vertical electron detachment energies (VDE) characterizing the isomers of the $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$ anion were calculated by applying the outer valence Green function OVGf method (*B* approximation) [27–35] together with the aug-cc-pVTZ [18,19] basis sets. Due to the fact that the OVGf approximation remains valid only for outer valence ionization for which the pole strengths (PS) are greater than 0.80–0.85 [36], we verified that the PS values obtained were sufficiently large (i.e., spanning the 0.877–0.907 range) to justify the use of the OVGf method.

2.5. Additional remarks

The reaction energies for the fragmentation processes of the most stable neutral, cationic, and anionic systems were calculated using the

Table 1

Structural parameters (bond lengths r in Å, valence angles θ in degrees), harmonic vibrational frequencies in cm^{-1} , relative energies ΔE in kcal/mol, NBO occupancies (σ and π) in electrons, and the VIP values in eV determined for the most stable isomeric structures of $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ neutral radical and the transition states corresponding to their conversions. See Fig. 1 for atom labeling.

α-CVR (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.92, \pi(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.91, \sigma(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma)$
$\text{H}_2\text{C} = \text{C}^* - \text{C}\equiv\text{N}$	0.00	$= 1.95, \sigma(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.91,$
	$\Delta E^{\text{CAS-SCF-}}$	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.86$
	MP2 = 0.00	
	VIP = 10.316	
$r(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.308, r(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma) = 1.379, r$		$\nu_1(\text{a}') = 183, \nu_2(\text{a}'') = 288, \nu_3(\text{a}') = 477,$
$(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.165, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 1}) =$		$\nu_4(\text{a}'') = 599, \nu_5(\text{a}') = 862, \nu_6(\text{a}'') = 955,$
$1.082, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 2}) = 1.087,$		$\nu_7(\text{a}') = 1001, \nu_8(\text{a}') = 1443, \nu_9(\text{a}') = 1778,$
$\theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{C}_\gamma) = 146.33, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) =$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2206, \nu_{11}(\text{a}') = 3121, \nu_{12}(\text{a}') =$
$174.64, \theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{H}_{\alpha 2}) = 117.58,$		3221
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 121.41$		
trans-β-CVR (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.92, \pi(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.93, \sigma(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma)$
$\text{HC}^* = \text{CH} - \text{C}\equiv\text{N}$	5.86	$= 1.94, \sigma(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.96, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.92,$
	$\Delta E^{\text{CAS-SCF-}}$	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.92$
	MP2 = 3.43	
	VIP = 11.374	
$r(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.315, r(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma) = 1.445, r$		$\nu_1(\text{a}') = 228, \nu_2(\text{a}'') = 375, \nu_3(\text{a}') = 536,$
$(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.154, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 1}) = 1.078,$		$\nu_4(\text{a}'') = 739, \nu_5(\text{a}') = 860, \nu_6(\text{a}'') = 905,$
$r(\text{C}_\beta\text{-H}_\beta) = 1.083, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) =$		$\nu_7(\text{a}') = 994, \nu_8(\text{a}') = 1277, \nu_9(\text{a}') = 1664,$
$121.47, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) = 179.65,$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2400, \nu_{11}(\text{a}') = 3197, \nu_{12}(\text{a}') =$
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 137.06, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta) =$		3280
121.88		
cis-β-CVR (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.96, \pi(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.89, \sigma(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma)$
$\text{HC}^* = \text{CH} - \text{C}\equiv\text{N}$	6.04	$= 1.95, \sigma(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.96, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.92,$
	$\Delta E^{\text{CAS-SCF-}}$	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.91$
	MP2 = 3.81	
	VIP = 11.357	
$r(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.315, r(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma) = 1.442, r$		$\nu_1(\text{a}') = 241, \nu_2(\text{a}'') = 364, \nu_3(\text{a}') = 556,$
$(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.154, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 1}) = 1.077,$		$\nu_4(\text{a}'') = 714, \nu_5(\text{a}') = 801, \nu_6(\text{a}'') = 869,$
$r(\text{C}_\beta\text{-H}_\beta) = 1.087, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) =$		$\nu_7(\text{a}') = 1013, \nu_8(\text{a}') = 1273, \nu_9(\text{a}') = 1677,$
$122.80, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) = 178.09,$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2409, \nu_{11}(\text{a}') = 3137, \nu_{12}(\text{a}') =$
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 136.03, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta) =$		3285
121.12		
TS($\alpha \rightarrow \text{trans-}\beta$)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	
(C_s)	54.70	
	$\Delta E^{\text{CAS-SCF-}}$	
	MP2 = 47.29	
$r(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.288, r(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma) = 1.408, r$		$\nu_1(\text{a}') = 2365, \nu_2(\text{a}'') = 117, \nu_3(\text{a}') = 214,$
$(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.157, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 1}) =$		$\nu_4(\text{a}'') = 361, \nu_5(\text{a}') = 541, \nu_6(\text{a}'') = 665,$
$1.303, r(\text{C}_\beta\text{-H}_{\alpha 1}) = 1.274, r$		$\nu_7(\text{a}') = 805, \nu_8(\text{a}') = 870, \nu_9(\text{a}') = 1924,$
$(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 2}) = 1.083, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) =$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2381, \nu_{11}(\text{a}') = 2385, \nu_{12}(\text{a}') =$
$152.18, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) = 174.48,$		3187
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 58.90, \theta(\text{H}_{\alpha 2}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) =$		
146.91		
TS(trans-$\beta \rightarrow$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	
cis-β)	11.03	
(C_s)	$\Delta E^{\text{CAS-SCF-}}$	
	MP2 = 9.32	
$r(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta) = 1.304, r(\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma) = 1.450, r$		$\nu_1(\text{a}') = 757, \nu_2(\text{a}'') = 237, \nu_3(\text{a}') = 376,$
$(\text{C}_\gamma\text{-N}) = 1.154, r(\text{C}_\alpha\text{-H}_{\alpha 1}) = 1.065,$		$\nu_4(\text{a}'') = 582, \nu_5(\text{a}') = 709, \nu_6(\text{a}'') = 799,$
$r(\text{C}_\beta\text{-H}_\beta) = 1.088, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) =$		$\nu_7(\text{a}') = 935, \nu_8(\text{a}') = 1281, \nu_9(\text{a}') = 1671,$
$122.60, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) = 178.70,$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2400, \nu_{11}(\text{a}') = 3116, \nu_{12}(\text{a}') =$
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 179.23, \theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta) =$		3431
122.24		

CCSD/aug-cc-pVTZ electronic energies of the structures determined at the same CCSD/aug-cc-pVTZ theory level.

The partial atomic charges were evaluated (using the CCSD/aug-cc-pVTZ electron densities) by the Natural Bond Orbital (NBO) analysis scheme [37–41] employing the NBO 7.0 software [42]. All electronic structure calculations were performed with the GAUSSIAN16 (Rev.B.01) package [43].

3. Results

Since α -CVR ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}^*-\text{CN}$) and β -CVR ($\text{HC}^*=\text{CH}-\text{CN}$) originate from the vinyl cyanide molecule ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) [5,44,45], which shares a common $\text{C}=\text{C}-\text{CN}$ motif present in various naturally occurring compounds (e.g., calyculin, borrelidin, simmondsin, menisdaurin) [46],

and given the versatility of systems containing the cyanovinyl functional group as intermediates and building blocks in chemical synthesis [46–50], extensive investigations have been conducted on α -CVR and β -CVR species in the past (e.g., see Refs. [51–55]). Therefore, in this contribution, we provide only a brief overview of neutral CVR, focusing primarily on the significant findings related to their lowest energy isomers, while directing attention to the most stable isomers of the corresponding cation and anion.

3.1. Neutral cyanovinyl radical

Our calculations confirm earlier literature findings [51,53] indicating that the most stable isomers of the $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ neutral radical are the α - and β -cyanovinyl forms, representing the vinyl cyanide molecule H_2CCHCN with a hydrogen atom removed from either the α or β carbon position. Specifically, the most favored structure of the neutral $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ corresponds to α -CVR, depicted in Fig. 1, resembling a vinylic-type ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}^*-\text{CN}$) rather than cumulenic-type ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}^*$) structure, as evidenced by the predicted C–C separations and bond occupancies from NBO analysis (refer to Table 1). These include: (i) confirmation of $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ double-bond character, supported by the relatively short bond length (1.308 Å) and the occupancies of $\sigma(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ and $\pi(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ bonds, both approaching 2 electrons; (ii) indication of $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ single-bond character, reflected in its bond length (1.379 Å) and $\sigma(\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma)$ occupancy nearing 2 electrons; (iii) presence of the $\text{C}_\gamma\equiv\text{N}$ triple-bond, evidenced by the C–N distance (1.165 Å) and the combined occupancies of $\sigma(\text{C}_\gamma-\text{N})$ and $\pi(\text{C}_\gamma-\text{N})$ bonds which sum up to ca. 6 electrons. The predicted C_s -symmetry structure of α -CVR aligns with prior reports [51,53,55], with a $\angle\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma$ valence angle of 146.33° (similar to values of 149.1° and 147° obtained by Parkinson, Mayer, and Radom at the URCCSD(T)/cc-pVTZ+f theory level [55] and by Cabezas et al. at the RCCSD(T)/cc-pCVTZ-F12 level [5], respectively).

Apart from the global minimum α -CVR structure, the next lowest energy isomers of CVR correspond to a pair of nearly isoenergetic β -CVR structures (cf. with the results reported in Refs. [51,53]) with the hydrogen atoms aligned either in a trans or cis manner. The relative energies (ΔE) of these trans- β -CVR and cis- β -CVR isomers (with respect to the global minimum) were predicted to be ca. 6 kcal/mol, consistent with earlier estimations of ca. 7 kcal/mol [51] (see Fig. 1). Both trans and cis β -CVR isomers exhibit a vinylic-type structural motif ($\text{HC}^*=\text{CH}-\text{CN}$), as the bond lengths and occupancies detailed in Table 1 affirm.

Although we have identified four additional CVR isomers (i.e., $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{N}^*$ ($\Delta E = 18.9$ kcal/mol), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}^*=\text{NH}$ ($\Delta E = 20.8$ kcal/mol), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^*-\text{N}=\text{C}$ ($\Delta E = 22.9$ kcal/mol), and $\text{HC}^*=\text{CH}-\text{N}=\text{C}$ ($\Delta E = 28.1$ kcal/mol)) with relative energies within 30 kcal/mol, we decided not to include them in this report because their relative energies are too high, rendering them noncompetitive with the α -CVR and β -CVR isomers.

According to our findings, the conversion of α -CVR to the trans- β -CVR isomer via the transition state labeled TS($\alpha \rightarrow \text{trans-}\beta$) in Fig. 1, requires surmounting a significant kinetic barrier of 54.7 kcal/mol. This aligns well with the 53 kcal/mol value reported by Huang et al. [53]. On the other hand, the transition between the trans and cis β -CVR isomers via the transition state labeled TS(trans- $\beta \rightarrow \text{cis-}\beta$) in Fig. 1, necessitates overcoming a much smaller kinetic barrier of 5 kcal/mol, suggesting that this process is likely operative (a similar value of 5.4 kcal/mol was reported by Johansen et al. [51]).

To verify the thermodynamic stability of the α -CVR system, we examined various fragmentation reactions to which that radical could be susceptible to. During this analysis, we considered all intuitively reasonable fragmentation pathways leading to the formation of smaller systems (refer to Table S1 in the Supplementary Materials for specifics). Our calculations indicate that none of these reactions result in products with energies smaller than that of the α -CVR system. Put differently, all the reaction energies (E_r) determined for the fragmentation processes

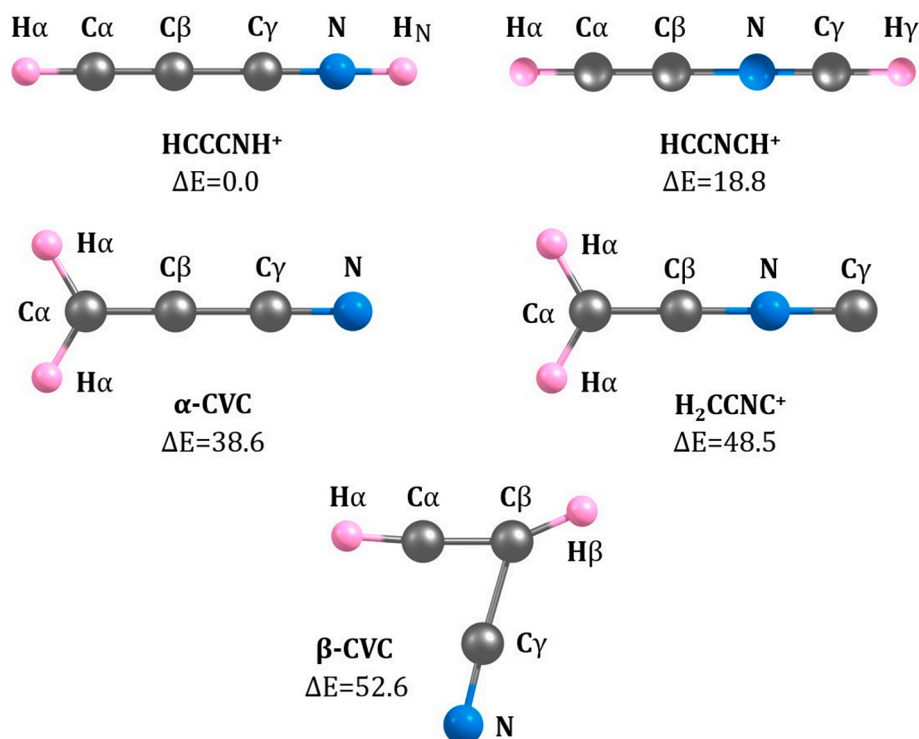


Fig. 2. CCSD/aug-cc-pVTZ stationary point structures of lowest energy $(C_3H_2N)^+$ isomers. Relative energies (ΔE) are given in kcal/mol. The ΔE values were obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ theory level.

are positive. The smallest reaction energies (corresponding to the most favorable processes) were predicted for pathways yielding (i) $HC\equiv C-CN + H^\bullet$ ($E_r = 48.1$ kcal/mol), (ii) $H_2C = C + CN^\bullet$ ($E_r = 62.7$ kcal/mol), and (iii) $HC_2^\bullet + HCN$ ($E_r = 68.0$ kcal/mol), whereas the E_r values for the remaining fragmentations fell within the range of 80 to 212 kcal/mol, as listed in Table S1. Consequently, we conclude that the α -CVR system is thermodynamically stable and not susceptible to any fragmentation processes. Nonetheless, it is important to remember that despite its thermodynamic stability, α -CVR remains highly reactive due to its radical nature.

3.2. Cyanovinyl cations

The high reactivity of CVR systems stems from their electronic structure, characterized by the presence of an unpaired electron. This reactivity can be mitigated by either withdrawing or attaching an electron to these systems. The former results in the formation of corresponding $(C_3H_2N)^+$ cations, some of which might be regarded as cyanovinyl cations (CVC) due to the presence of the vinylic-type structural motif, whose isomeric structures were investigated. Our findings reveal that the most stable $(C_3H_2N)^+$ isomer adopts a linear HCCCNH⁺ structure of $C_{\infty v}$ -symmetry, while the next most stable isomer (with a relative energy of $\Delta E = 18.8$ kcal/mol) corresponds to a $C_{\infty v}$ -symmetry linear HCCNCH⁺ structure (both depicted in Fig. 2). Analysis of NBO occupancies from Table 2 indicates that these two isomers match the $HC\equiv C-C\equiv^+NH$ and $HC\equiv C-N^+\equiv CH$ formulas, lacking the vinylic-type $>C=CH-$ structural motif, thus limiting their practical utility as cyanovinyl synthons. Only the third of the most stable isomers corresponds to the most stable neutral structure of CVR. Although this isomer, labeled α -CVC in Fig. 2, shares similarities with the neutral α -CVR, its C_{2v} -symmetry structure features a linear $C_\alpha-C_\beta-C_\gamma-N$ fragment (unlike α -CVR, where this fragment is strongly bent, as discussed in the preceding section). The bonding pattern in α -CVC resembles that of α -CVR, as confirmed by the combined $\sigma(C_\alpha-C_\beta)$ and $\pi(C_\alpha-C_\beta)$ bond occupancies approaching 4 electrons, $\sigma(C_\beta-C_\gamma)$ bond occupancy nearing 2 electrons,

and combined $\sigma(C_\gamma-N)$ and $\pi(C_\gamma-N)$ bond occupancies approaching 6 electrons, which allows to describe this structure by the $H_2C = C^+-C\equiv N$ formula. However, the relative energy of α -CVC is large (38.6 kcal/mol), which renders its spontaneous formation unlikely.

The subsequent isomer (labeled H₂CCNC⁺ in Fig. 2), following an increasing order of energy, resembles α -CVC isomer due to its symmetry (C_{2v}) and the presence of the $H_2C=C$ fragment, but it differs in that the C_γ and N atoms are interchanged. NBO occupancies (see Table 2) indicate that this isomer conforms to the $H_2C=C=N^+=C$ formula, lacking the vinylic-type $>C=CH-$ structural motif, hence restricting its practical utility as cyanovinyl synthon. Furthermore, the substantial relative energy value predicted for H₂CCNC⁺ (48.5 kcal/mol) makes its spontaneous formation improbable.

The structural cationic counterpart of the neutral β -CVR is only the fifth (in order of increasing energy) isomer of $(C_3H_2N)^+$. This system is labeled as β -CVC in Fig. 2, and its relative energy is very high (52.6 kcal/mol), rendering it impractical for use as a synthon, similar to the α -CVC isomer. Despite the resemblance of its bonding pattern to β -CVR, the β -CVC isomer (matching the $HC^+=CH-C\equiv N$ formula) has a different spatial structure, primarily evidenced by the fact that the valence angle $\theta(C_\alpha C_\beta C_\gamma)$ is much smaller in it (by ca. 50°) than in the cis- and trans- β -CVR isomers (cf. Tables 1 and 2). Additionally, the H_α atom forms an almost linear arrangement with the C_α and C_β atoms (175.9°), causing there to be only one isomer for β -CVC, as distinguishing between cis and trans isomers based on the alignment of the H_α and H_β atoms relative to the $C_\alpha=C_\beta$ bond is not possible.

In addition to the aforementioned isomers, we also found other $(C_3H_2N)^+$ structures (e.g., $C=CH-C\equiv^+NH$, $C=C=C^+=NH_2$); however, as their relative energies exceeded 60 kcal/mol, we do not present them in this study.

Despite the discussion presented in this section indicating that $(C_3H_2N)^+$ cations are unlikely to be considered useful synthons (mainly due to the fact that isomers containing the vinylic structural motif exhibit high relative energies, making the process of obtaining them problematic, and even if they were to be formed, they would show a

Table 2

Structural parameters (bond lengths r in Å, valence angles θ in degrees), harmonic vibrational frequencies in cm^{-1} , relative energies ΔE in kcal/mol, and NBO occupancies (σ and π) in electrons determined for the most stable isomeric structures of $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$ cation. See Fig. 2 for atom labeling.

$\text{HCCCNH}^+ (\text{C}_{\infty\text{v}})$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{NH}$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} = 0.00$	$\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.96, \pi_1(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.83, \pi_2(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.83, \sigma(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.95, \sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.92, \pi_2(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.92$ $\nu_{1,2}(\pi) = 184, \nu_{3,4}(\pi) = 520, \nu_{5,6}(\pi) = 548, \nu_{7,8}(\pi) = 786, \nu_9(\sigma) = 916, \nu_{10}(\sigma) = 2171, \nu_{11}(\sigma) = 2431, \nu_{12}(\sigma) = 3410, \nu_{13}(\sigma) = 3694$
$r(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.207, r(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.361, r(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.143, r(\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}) = 1.070, r(\text{N}-\text{H}_{\alpha}) = 1.008$		
$\text{HCCNCH}^+ (\text{C}_{\infty\text{v}})$ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{CH}$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} = 18.84$	$\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.96, \pi_1(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.84, \pi_2(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.84, \sigma(\text{C}_{\beta}-\text{N}) = 1.95, \sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.90, \pi_2(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.90$ $\nu_{1,2}(\pi) = 208, \nu_{3,4}(\pi) = 449, \nu_{5,6}(\pi) = 736, \nu_{7,8}(\pi) = 751, \nu_9(\sigma) = 950, \nu_{10}(\sigma) = 2189, \nu_{11}(\sigma) = 2355, \nu_{12}(\sigma) = 3358, \nu_{13}(\sigma) = 3422$
$r(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.202, r(\text{C}_{\beta}-\text{N}) = 1.317, r(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.143, r(\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}) = 1.069, r(\text{C}_{\gamma}-\text{H}_{\gamma}) = 1.077$		
$\alpha\text{-CVC} (\text{C}_{2\text{v}})$ $\text{H}_2\text{C} = \text{C}^+-\text{C}\equiv\text{N}$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} = 38.58$	$\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.96, \pi(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.86, \sigma(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.96, \sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.89, \pi_2(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.72$ $\nu_1(b_2) = 168, \nu_2(b_1) = 202, \nu_3(b_2) = 364, \nu_4(b_1) = 468, \nu_5(b_2) = 825, \nu_6(a_1) = 868, \nu_7(b_1) = 884, \nu_8(a_1) = 1283, \nu_9(a_1) = 1865, \nu_{10}(a_1) = 2239, \nu_{11}(a_1) = 3060, \nu_{12}(b_2) = 3141$
$r(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.275, r(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.352, r(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.169, r(\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}) = 1.094, \theta(\text{H}_{\alpha}\text{C}_{\alpha}\text{H}_{\alpha}) = 119.13$		
$\text{H}_2\text{CCNC}^+ (\text{C}_{2\text{v}})$ $\text{H}_2\text{C} = \text{C} \equiv \text{N}^+ = \text{C}$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} = 48.47$	$\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.96, \pi(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.86, \sigma(\text{C}_{\beta}-\text{N}) = 1.96, \pi(\text{C}_{\beta}-\text{N}) = 1.74, \sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.97, \pi(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.87$ $\nu_1(b_2) = 136, \nu_2(b_1) = 188, \nu_3(b_2) = 370, \nu_4(b_1) = 416, \nu_5(b_1) = 855, \nu_6(b_2) = 884, \nu_7(a_1) = 963, \nu_8(a_1) = 1325, \nu_9(a_1) = 1836, \nu_{10}(a_1) = 2123, \nu_{11}(a_1) = 3100, \nu_{12}(b_2) = 3192$
$r(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.281, r(\text{C}_{\beta}-\text{N}) = 1.255, r(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.214, r(\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}) = 1.090, \theta(\text{H}_{\alpha}\text{C}_{\alpha}\text{H}_{\alpha}) = 120.30$		
$\beta\text{-CVC} (\text{C}_s)$ $\text{HC}^+ = \text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} = 52.56$	$\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.94, \pi(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.82, \sigma(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.70, \sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.93, \pi_2(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.65$ $\nu_1(a') = 125, \nu_2(a') = 330, \nu_3(a'') = 397, \nu_4(a'') = 679, \nu_5(a'') = 751, \nu_6(a') = 781, \nu_7(a') = 894, \nu_8(a') = 994, \nu_9(a') = 1774, \nu_{10}(a') = 2138, \nu_{11}(a') = 3238, \nu_{12}(a') = 3323$
$r(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}) = 1.261, r(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}) = 1.494, r(\text{C}_{\gamma}-\text{N}) = 1.173, r(\text{C}_{\alpha}-\text{H}_{\alpha}) = 1.080, r(\text{C}_{\beta}-\text{H}_{\beta}) = 1.081, \theta(\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{C}_{\gamma}) = 73.41, \theta(\text{C}_{\beta}\text{C}_{\gamma}\text{N}) = 177.27, \theta(\text{H}_{\alpha}\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}) = 175.86, \theta(\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{H}_{\beta}) = 156.90$		

strong tendency for geometric reorganization), for the sake of completeness, we conducted a verification of the thermodynamic stability of the most stable cationic isomer. Specifically, we investigated various fragmentation reactions that the isomer could undergo. Throughout this analysis, we explored all intuitively reasonable fragmentation pathways leading to the generation of smaller systems (see Table S2 in the Supplementary Materials for details). Our calculations reveal that none of these reactions yield products with energies lower than that of the HCCCNH^+ system. In other words, all reaction energies determined for the fragmentation processes are positive. The most favorable processes are associated with the smallest reaction energies, predicted for pathways producing (i) $\text{HCN} + {}^3(\text{CCH})^+$ ($E_r = 154.0$ kcal/mol), (ii) ${}^4\text{N} + {}^2(\text{CHCH})^+$ ($E_r = 154.3$ kcal/mol), and (iii) ${}^2\text{CN} + {}^2(\text{CHCH})^+$ ($E_r = 165.2$ kcal/mol), while the E_r values for the remaining fragmentations exceed 173 kcal/mol, as detailed in Table S2. Thus, we conclude that the HCCCNH^+ system is thermodynamically stable and not susceptible to any fragmentation.

3.3. Cyanovinyl anions

In the beginning of this section, we aim to clarify to the reader that when referring to cyanovinyl anions (CVA), we are specifically addressing closed-shell $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ systems that incorporate a vinylic-type structural motif. Conversely, we do not assign this designation to other compounds matching the $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ formula but lacking the aforementioned arrangement. The CVA systems can be conceptualized either as resulting from the removal of H^+ from a neutral vinyl cyanide molecule ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) or as cyanovinyl radicals (described in section 3.1) with an additional electron attached. Our investigation reveals that the latter

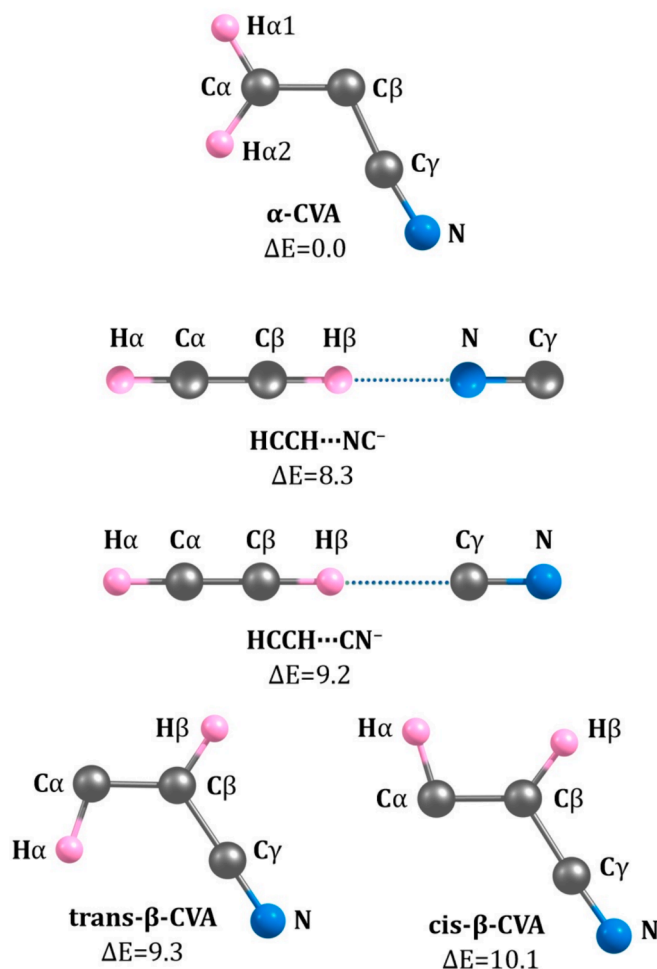


Fig. 3. CCSD/aug-cc-pVTZ stationary point structures of anionic lowest energy $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ isomers. Relative energies (ΔE) are given in kcal/mol. The ΔE values were obtained at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ theory level.

perspective, viewing cyanovinyl anions as akin to cyanovinyl radicals with an extra electron, is pertinent. We have found that the most stable $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ isomer corresponds to $(\text{H}_2\text{CCCN})^-$, resembling the $\alpha\text{-CVR}$ structure with an extra electron attached, as depicted in the structure labeled $\alpha\text{-CVA}$ in Fig. 3. Indeed, the $\alpha\text{-CVA}$ isomer adopts a planar configuration (C_s -symmetry) with a $\theta(\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{C}_{\gamma})$ valence angle of 115.10° , suggesting that the acquisition of an extra electron by $\alpha\text{-CVR}$ reduces this angle by 31° (refer to Tables 1 and 3 for comparison). Analogous to $\alpha\text{-CVR}$, the $\alpha\text{-CVA}$ anion displays a vinylic-type $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^--\text{CN}$ structure, supported by the predicted $\text{C}-\text{C}$ separations and bond occupancies from NBO analysis (summarized in Table 3). Specifically, the bond occupancies confirm the double-bond character of the $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$ bond ($\sigma(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta})=1.95e, \pi(\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta})=1.85e$), the single-bond character of the $\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma}$ bond ($\sigma(\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\gamma})=1.94e$), and the triple-bond character of the $\text{C}_{\gamma}\equiv\text{N}$ bond ($\sigma(\text{C}_{\gamma}-\text{N})=1.97e, \pi_1(\text{C}_{\gamma}-\text{N})=1.93e, \pi_2(\text{C}_{\gamma}-\text{N})=1.90e$). The NBO population analysis predicts a substantial negative partial charge on the β -carbon ($-0.481|e|$), partially supporting the adoption of the $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^--\text{CN}$ formula for this system. However, the bonding pattern of $\alpha\text{-CVA}$, characterized by the presence of conjugated double and triple bonds, suggests the possibility of significant delocalization of the excess negative charge throughout the entire molecular framework. Indeed, this is confirmed by the observation that the excess electron density is in fact delocalized over not only the β -carbon but also the α -carbon and CN fragment in the $\alpha\text{-CVA}$.

We found that two next lowest energy isomeric structures matching the $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ formula correspond to linear $\text{C}_{\infty\text{v}}$ -symmetry

Table 3

Structural parameters (bond lengths r in Å, valence angles θ in degrees), harmonic vibrational frequencies in cm^{-1} , relative energies ΔE in kcal/mol, NBO occupancies (σ and π) in electrons, and the VDE values in eV determined for the most stable isomeric structures of $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ anion. See Fig. 3 for atom labeling.

α-CVA (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.95, \pi(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.85, \sigma(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) =$
$\text{H}_2\text{C} = \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$	0.00	$1.94, \sigma(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.93,$
	VDE =	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.90$
	2.389	
$r(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.352, r(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) = 1.428,$		$\nu_1(\text{a}') = 243, \nu_2(\text{a}'') = 385, \nu_3(\text{a}') = 638,$
$r(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.171, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_{\alpha 1}) =$		$\nu_4(\text{a}'') = 794, \nu_5(\text{a}') = 861, \nu_6(\text{a}'') = 909,$
$1.090, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_{\alpha 2}) = 1.098,$		$\nu_7(\text{a}') = 1118, \nu_8(\text{a}') = 1441, \nu_9(\text{a}') = 1601,$
$\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) = 115.09, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) =$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2190, \nu_{11}(\text{a}') = 2985, \nu_{12}(\text{a}') = 3091$
$173.68, \theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{H}_{\alpha 2}) = 114.28,$		
$\theta(\text{H}_{\alpha 1}\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 120.76$		
$(\text{HCCH} \cdots \text{NC})^-$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.96, \pi_1(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.92, \pi_2(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta)$
$(\text{C}_{\infty\text{v}})$	8.29	$= 1.92, \sigma(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.93,$
$\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$	VDE =	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.93$
	4.386	
$r(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.209, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha) = 1.062,$		$\nu_{1,2}(\pi) = 64, \nu_3(\sigma) = 170, \nu_{4,5}(\pi) = 180,$
$r(\text{C}_\beta\text{--H}_\beta) = 1.089, r(\text{C}_\gamma\text{--N}) =$		$\nu_{6,7}(\pi) = 636, \nu_{8,9}(\pi) = 1004, \nu_{10}(\sigma) = 1987,$
$1.176, r(\text{H}_\beta \cdots \text{N}) = 1.999$		$\nu_{11}(\sigma) = 2124, \nu_{12}(\sigma) = 3107, \nu_{13}(\sigma) = 3479$
$(\text{HCCH} \cdots \text{CN})^-$	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.96, \pi_1(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.92, \pi_2(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta)$
$(\text{C}_{\infty\text{v}})$	9.21	$= 1.92, \sigma(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.93,$
$\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{C} \equiv \text{N}$	VDE =	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.93$
	5.615	
$r(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.209, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha) = 1.062,$		$\nu_{1,2}(\pi) = 73, \nu_3(\sigma) = 150, \nu_{4,5}(\pi) = 180,$
$r(\text{C}_\beta\text{--H}_\beta) = 1.089, r(\text{C}_\gamma\text{--N}) =$		$\nu_{6,7}(\pi) = 636, \nu_{8,9}(\pi) = 993, \nu_{10}(\sigma) = 1987,$
$1.175, r(\text{H}_\beta \cdots \text{N}) = 2.191$		$\nu_{11}(\sigma) = 2132, \nu_{12}(\sigma) = 3100, \nu_{13}(\sigma) = 3479$
trans-β-CVA (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.95, \pi(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.82, \sigma(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) =$
$\text{HC}^* = \text{CH} \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$	9.27	$1.95, \sigma(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.96, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.92,$
	VDE =	$\pi_2(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.92$
	2.477	
$r(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.366, r(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) = 1.445,$		$\nu_1(\text{a}') = 254, \nu_2(\text{a}'') = 393, \nu_3(\text{a}') = 606,$
$r(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.164, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha) =$		$\nu_4(\text{a}'') = 702, \nu_5(\text{a}') = 909, \nu_6(\text{a}'') = 1041,$
$1.110, r(\text{C}_\beta\text{--H}_\beta) = 1.089,$		$\nu_7(\text{a}') = 1164, \nu_8(\text{a}') = 1334, \nu_9(\text{a}') = 1483,$
$\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) = 124.91, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) =$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2252, \nu_{11}(\text{a}') = 2887, \nu_{12}(\text{a}') = 3089$
$179.85, \theta(\text{H}_\alpha\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 107.57,$		
$\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta) = 122.17$		
cis-β-CVA (C_s)	$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} =$	$\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.95, \pi(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.83, \sigma(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) =$
$\text{HC}^* = \text{CH} \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$	10.10	$1.95, \sigma(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.97, \pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.92,$
	VDE =	$\pi_1(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.91$
	2.467	
$r(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta) = 1.364, r(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma) = 1.444,$		$\nu_1(\text{a}') = 268, \nu_2(\text{a}'') = 380, \nu_3(\text{a}') = 611,$
$r(\text{C}_\gamma\text{--N}) = 1.163, r(\text{C}_\alpha\text{--H}_\alpha) =$		$\nu_4(\text{a}'') = 697, \nu_5(\text{a}') = 887, \nu_6(\text{a}'') = 1010,$
$1.110, r(\text{C}_\beta\text{--H}_\beta) = 1.096,$		$\nu_7(\text{a}') = 1153, \nu_8(\text{a}') = 1313, \nu_9(\text{a}') = 1499,$
$\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{C}_\gamma) = 121.81, \theta(\text{C}_\beta\text{C}_\gamma\text{N}) =$		$\nu_{10}(\text{a}') = 2271, \nu_{11}(\text{a}') = 2872, \nu_{12}(\text{a}') = 3007$
$176.97, \theta(\text{H}_\alpha\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) = 106.58,$		
$\theta(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta) = 126.66$		

$(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{NC})^-$ and $(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{CN})^-$ systems whose relative energies are 8.3 and 9.2 kcal/mol, respectively. Since these systems are only isomers of the cyanovinyl anion from a formal point of view, whereas structurally they are complexes composed of two fragments, we have decided to omit them from this discussion. We only want to note that these two isomers (labeled $(\text{HCCH} \cdots \text{NC})^-$ and $(\text{HCCH} \cdots \text{CN})^-$ in Fig. 3) are geometrically stable distinct systems with rather low relative energies, while also indicating that their geometric parameters and corresponding VDE values have been included in Table 3.

The next two low-energy cyanovinyl anions correspond to the trans- β -CVA and cis- β -CVA structures, where the hydrogen atoms align either in a trans or cis manner with respect to the $\text{C}_\alpha\text{=C}_\beta$ bond. These structures can be seen as trans- β -CVR and cis- β -CVR neutral radical systems with an additional electron attached (refer to Figs. 1 and 3). The relative energies of these trans- β -CVA and cis- β -CVA isomers with respect to the global minimum α -CVA were predicted to be 9.3 and 10.1 kcal/mol. Similar to α -CVA, trans- β -CVA and cis- β -CVA adopt planar C_s -symmetry structures with a vinylic-type structural motif clearly depicted, as supported by the anticipated C—C separations and bond occupancies from NBO analysis. Specifically, as indicated in Table 3, in both trans- β -CVA and cis- β -CVA, the $\sigma(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta)$ and $\pi(\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta)$ bond occupancies of the $\text{C}_\alpha\text{=C}_\beta$ bond sum up to nearly 4 electrons, confirming the double-bond character. Additionally, the $\sigma(\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma)$ bond occupancy

approaches 2 electrons, confirming a single-bond character of the $\text{C}_\beta\text{--C}_\gamma$ bond, while the combined occupancies of $\sigma(\text{C}_\gamma\text{--N})$ and $\pi(\text{C}_\gamma\text{--N})$ bonds approach 6 electrons, confirming the triple-bond character of the $\text{C}_\gamma\text{=N}$ bond. NBO analysis reveals a large negative partial charge on the α -carbon (-0.496 and -0.500 $|e|$ in trans- β -CVA and cis- β -CVA, respectively), strongly supporting the adoption of the $\text{HC}^* = \text{CH} \text{---} \text{CN}$ formula for this system. However, as already indicated for α -CVA, the presence of conjugated double and triple bonds allows for delocalization of the excess negative charge throughout the entire molecular framework, and this is indeed the case for these two β isomers.

We have also identified four additional $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ systems with relative energies within 30 kcal/mol, namely: (trans $\text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{NH})^-$ ($\Delta E = 22.0$ kcal/mol), ($\text{N} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \cdots \text{H}_2$) $^-$ ($\Delta E = 23.3$ kcal/mol), ($\text{H}_2\text{C} = \text{C} \text{---} \text{N} = \text{C})^-$ ($\Delta E = 23.4$ kcal/mol), and (cis $\text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{NH})^-$ ($\Delta E = 26.5$ kcal/mol), however, we decided not to include them in this report due to their large relative energies (exceeding 20 kcal/mol), rendering them noncompetitive with the α -CVA and β -CVA isomers.

To assess the electronic stability of the lowest energy isomers of cyanovinyl anions, we calculated the vertical electron detachment energies of the α -CVA, trans- β -CVA, and cis- β -CVA. Additionally, we evaluated the VDEs of $(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{NC})^-$ and $(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{CN})^-$ anions to ensure comprehensive results. We found that the vertical electron detachment energies of the CVA systems are positive, indicating that these anions are not prone to autodetachment of an excess electron. In fact, the VDEs of cyanovinyl anions fall within a narrow range of 2.38 to 2.47 eV (see Table 3), which is larger than those typically found for alkenyl carbanions [6]. On the other hand, the VDEs of $(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{NC})^-$ and $(\text{HC} \equiv \text{CH} \cdots \text{CN})^-$ anions were predicted to be significantly larger (4.39 and 5.62 eV, respectively). This is primarily due to the fact that the isolated CN^- binds its excess electron by 3.86 eV (at the same theory level) and both these anions can be regarded as CN^- system involved in the interaction with an acetylene molecule (as confirmed by the NBO partial atomic charges which sum up to $-0.96|e|$ on the CN fragment for both systems), which clearly increases the excess electron binding energy.

In order to verify the thermodynamic stability of the α -CVA system, we examined various fragmentation processes to which that anion could be susceptible to. While doing this, we considered all intuitively reasonable fragmentation channels leading to the formation of stable smaller systems (see Table S3 in the Supplementary Materials for details). Our calculations demonstrated that none of these reactions result in products with energies smaller than that of the α -CVA (i.e., all the reaction energies (E_r) determined for the fragmentation processes are positive). The smallest reaction energies (corresponding to the most favorable processes) were predicted for pathways yielding (i) $\text{HC} \equiv \text{CH} + (\text{CN})^-$ ($E_r = 18.2$ kcal/mol), (ii) $(\text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{N})^- + \text{H}_2$ ($E_r = 26.7$ kcal/mol), and (iii) $\text{HCN} + (\text{C} \equiv \text{CH})^-$ ($E_r = 46.3$ kcal/mol), whereas the E_r values for the remaining fragmentations fell within the range of 127 to 214 kcal/mol, as listed in Table S3. Therefore, we conclude that the α -CVA system is thermodynamically stable and not susceptible to any fragmentation processes.

4. Conclusions

On the basis of the calculations carried out using the CCSD, CCSD(T), CASSCF-MP2, and OVGF methods with the aug-cc-pVTZ basis sets performed for the $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^\bullet$, $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$, and $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ systems we arrive at the following conclusions:

- The lowest energy structure of the neutral $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ system corresponds to the α -cyanovinyl radical (α -CVR, $\text{H}_2\text{C} = \text{C}^\bullet \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$), while the nearly isoenergetic trans- and cis- β -cyanovinyl radicals (β -CVR, $\text{HC}^* = \text{CH} \text{---} \text{C} \equiv \text{N}$) are less stable by approximately 6 kcal/mol. The conversion of trans- β -CVR into α -CVR is unlikely as it requires overcoming high kinetic barrier of ca. 50 kcal/mol.

- (ii) Closed-shell α - and β -cyanovinyl cations (α -CVC and β -CVC), despite their geometric stability, are not suitable choices for serving as synthons due to their large relative energies (38.6 and 52.6 kcal/mol) with respect to the $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{NH}$ linear isomer, which represents the global minimum on the potential energy surface of the singlet ground electronic state of the $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^+$ cation. Given these substantial relative energies, difficulties in obtaining the α -CVC and β -CVC systems may likely arise, and even if formed, a strong tendency toward isomerization of these species can be expected.
- (iii) The most stable structure on the potential energy surface of the singlet ground electronic state of the $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ corresponds to the α -cyanovinyl anion (α -CVA), while the trans- and cis- β -cyanovinyl anionic isomers (β -CVA) are nearly iso-energetic with the relative energies of approximately 9–10 kcal/mol. Other low energy $(\text{C}_3\text{H}_2\text{N})^-$ isomers correspond to CN/acetylene complexes and thus lack a vinylic-type structural motif.
- (iv) Due to its electronic and thermodynamic stability, the α -cyanovinyl anion stands out as a promising candidate for serving as a logical synthon in synthesis planning, eliminating the necessity of substituting it with a synthetic equivalent. It seems likely that it can be utilized as an anionic constituent of a salt, wherein it is neutralized by a counterion.

CRedit authorship contribution statement

Adrianna Cyranik: Investigation, Validation. **Iwona Anusiewicz:** Conceptualization, Investigation, Methodology. **Sylvia Freza:** Investigation, Methodology, Validation. **Piotr Skurski:** Conceptualization, Funding acquisition, Supervision, Writing – original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank Prof. Adam Prah for his valuable comments. This research was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. DS 531-T110-D844-24 (to P. S.). The calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (<http://wcss.pl>) grant No. 435, 436 and 455.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2024.112320>.

References

- [1] V. Šunjić, V. Petrović Peroković, Organic Chemistry from Retrosynthesis to Asymmetric Synthesis, Springer International Publishing, Switzerland, 2016, ISBN 978-3-319-29924-2, DOI:10.1007/978-3-319-29926-6.
- [2] E.J. Corey, *Pure Appl. Chem.* 14 (1967) 30–37.
- [3] A.C. Cope, E.M. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 2644–2647.
- [4] F.F. Gardner, G. Winnewisser, *Astrophysical Journal (ApJ)* 195 (1975) L127.
- [5] C. Cabezas, J. Tang, M. Agúndez, K. Seiki, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, B. Tercero, N. Marcelino, R. Fuentetaja, P. de Vicente, Y. Endo, J. Cernicharo, *Astronomy and Astrophysics (a&a)* 676 (2023) L5.
- [6] A. Cyranik, S. Freza, P. Skurski, *Chem. Phys.* 559 (2022) 111543.
- [7] A. Cyranik, S. Freza, P. Skurski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 27196–27203.
- [8] A.P. Sergeeva, B.B. Averkiev, H.J. Zhai, A.I. Boldyrev, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 224304.
- [9] The source code of the CK software can be obtained at <https://github.com/averkiev75/Coalescence-Kick>.
- [10] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 37 (1988) 785–789.
- [11] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [12] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639–5648.
- [13] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650–654.
- [14] *Advances in Chemical Physics* Vol. 14 (1969) 35.
- [15] R.J. Bartlett, G.D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem.* 14 (1978) 561–581.
- [16] G.D. Purvis III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1910–1918.
- [17] G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7382–7387.
- [18] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023.
- [19] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796–6806.
- [20] D. Hegarty, M.A. Robb, *Mol. Phys.* 38 (1979) 1795–1812.
- [21] R.H.A. Eade, M.A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 362–368.
- [22] H.B. Schlegel, M.A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982) 43–46.
- [23] F. Bernardi, A. Bottoni, J.J.W. McDouall, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Far. Symp. Chem. Soc.* 19 (1984) 137–147.
- [24] M.J. Frisch, I.N. Ragazos, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* 189 (1992) 524–528.
- [25] N. Yamamoto, T. Vreven, M.A. Robb, M.J. Frisch, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* 250 (1996) 373–378.
- [26] J.J.W. McDouall, K. Peasley, M.A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 183–189.
- [27] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.A. Nichols, D. Heryadi, D.L. Yeager, J.T. Golab, *Int. J. Quantum Chem.* 60 (1996) 29–36.
- [28] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1218–1230.
- [29] J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6348–6352.
- [30] D.J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 153–166.
- [31] L.S. Cederbaum, *J. Phys. B: at. Mol. Phys.* 8 (1975) 290–303.
- [32] J. Simons, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3787–3792.
- [33] J. Simons, W.D. Smith, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 4899–4907.
- [34] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 53 (1995) 583–590.
- [35] V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, *Int. J. Quantum Chem.* 52 (1994) 23–27.
- [36] V.G. Zakrzewski, O. Dolgounitcheva, J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 8748–8753.
- [37] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211–7218.
- [38] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066–4073.
- [39] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735–746.
- [40] J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (theochem)* 149 (1988) 41–62.
- [41] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926.
- [42] NBO 7.0. E.D., Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2018.
- [43] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Menucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Borthers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16*, Rev. B.01, Inc. Wallingford, CT. (2016).
- [44] S. Vadhel, T. Jani, A. Shastri, V. Pothodichackra, M. Vinodkumar, *J. Phys. Chem. A* 126 (2022) 8136–8155.
- [45] N. Balucani, O. Asvany, L.C.L. Huang, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, Y. Osamura, H. F. Bettinger, *Astrophysical Journal (ApJ)* 545 (2000) 892–906.
- [46] O. Unsai Tan, M. Zengin, *Arch. Pharm.* 355 (2022) e2100383.
- [47] D.-W. Gao, E.V. Vinogradova, S.K. Nimmagadda, J.M. Medina, Y. Xiao, R.M. Suci, B.F. Cravatt, K.M. Engle, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 8069–8073.
- [48] F.F. Fleming, Q. Wang, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2035–2078.
- [49] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 852–860.
- [50] S. Uesugi, Z. Li, R. Yazaki, T. Ohshima, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 1611–1615.
- [51] S.L. Johansen, M.-A. Martin-Drumel, K.N. Crabtree, *J. Phys. Chem. A* 123 (2019) 5171–5177.
- [52] J. Sun, R. Wang, B. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16585–16595.
- [53] L.C.L. Huang, O. Asvany, A.H.H. Chang, N. Balucani, S.H. Lin, Y.T. Lee, R.I. Kaiser, Y. Osamura, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8656–8666.
- [54] M. Nakajima, Y.-T. Liu, C.H. Chang, K. Seiki, Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, J. Tange, Y. Endo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 11585–11591.
- [55] C.J. Parkinson, P.M. Mayer, L. Radom, *Theor. Chem. Acc.* 102 (1999) 92–96.

Oświadczenia

Adrianna Cyraniak
Pracownia Chemii Kwantowej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
+48 58 523 51 22 / adrianna.cyraniak@phdstud.ug.edu.pl

Gdańsk, dnia ...07.05.2024...

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji wchodzących w skład mojej rozprawy doktorskiej był następujący:

D1. *An ab initio study on the stability of isolated borata-alkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 559, 111543, 2022

Zadania: Wykonanie wszystkich obliczeń metodami chemii kwantowej, przygotowanie rysunków, analiza i interpretacja wyników.

D2. *Quasidegeneracy of $(H_2C=B=CH_2)^-$ borata-alkene synthon and $(H_3B-C\equiv CH)^-$ boryl-substituted acetylene anion induced by an excess electron attachment*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics Letters, 822, 140492, 2023

Zadania: Wykonanie większości obliczeń metodami chemii kwantowej, przygotowanie rysunków, analiza i interpretacja wyników.

D3. *An ab initio study on the stability of isolated phosphalkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 27196, 2023

Zadania: Wykonanie wszystkich obliczeń metodami chemii kwantowej, przygotowanie rysunków, analiza i interpretacja wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu.

D4. *An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 583, 112320, 2024

Zadania: Wykonanie większości obliczeń metodami chemii kwantowej, walidacja uzyskanych wyników, analiza i interpretacja wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu.



Prof. dr hab. Piotr Skurski
Pracownia Chemii Kwantowej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
+48 58 523 51 21 / piotr.skurski@ug.edu.pl

Gdańsk, dnia 04.05.2025

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

D1. *An ab initio study on the stability of isolated borata-alkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 559, 111543, 2022

D2. *Quasidegeneracy of $(H_2C=B=CH_2)^-$ borata-alkene synthon and $(H_3B-C\equiv CH)^-$ boryl-substituted acetylene anion induced by an excess electron attachment*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics Letters, 822, 140492, 2023

D3. *An ab initio study on the stability of isolated phosphalkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 27196, 2023

D4. *An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 583, 112320, 2024

wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr Adrianny Cyraniak polegał na opracowaniu koncepcji badań, określaniu ram poszczególnych projektów badawczych, konsultacjach merytorycznych, weryfikowaniu poprawności dokonywanej przez doktorantkę interpretacji wyników oraz udziale w przygotowywaniu tekstów publikacji.

Piotr Skurski

dr hab. Sylwia Freza
Pracownia Chemii Kwantowej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
+48 58 523 51 23 / sylwia.freza@ug.edu.pl

Gdańsk, dnia 07.05.2025

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

D1. *An ab initio study on the stability of isolated borata-alkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 559, 111543, 2022

D2. *Quasidegeneracy of $(H_2C=B=CH_2)^-$ borata-alkene synthon and $(H_3B-C\equiv CH)^-$ boryl-substituted acetylene anion induced by an excess electron attachment*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics Letters, 822, 140492, 2023

D3. *An ab initio study on the stability of isolated phosphalkene synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Physical Chemistry Chemical Physics, 25, 27196, 2023

D4. *An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 583, 112320, 2024

wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr Adrianny Cyraniak polegał na konsultacjach merytorycznych, udziale w interpretacji wyników oraz wykonaniu części obliczeń metodami chemii kwantowej.

Sylwia Freza

Prof. dr hab. Iwona Anusiewicz
Pracownia Chemii Kwantowej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego
Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
+48 58 523 51 25 / iwona.anusiewicz@ug.edu.pl

Gdańsk, dnia 07.05.2025..

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

D4. *An ab initio study on the possibility of utilizing cationic and anionic cyanovinyl compounds as synthons*

Autorzy: Adrianna Cyraniak, Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Piotr Skurski.

Opublikowana w: Chemical Physics, 583, 112320, 2024

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Adrianny Cyraniak polegał na opracowaniu koncepcji i metodologii, wykonaniu części obliczeń oraz udziale w interpretacji wyników.

Iwona Anusiewicz