

# A kutatás eredményeit összefoglaló szakmai beszámoló

## I. A kutatás célja és a munkatervben vállalt kutatási program ismertetése

### 1. Előzmények

1996-ban kezdtük közös kutatásainkat Jean-Claude Guilleminnel, a Rennes-i egyetem professzorával vinil- és allilhidridek előállítására és szerkezetvizsgálata terén. Ennek során elsősorban a P, As, Sb, Sn és Hg tartalmú telítetlen molekulákat tanulmányoztunk. Még előbb, 1992-ben kezdődött a kooperációnk Heinicke professzorral karbén, szililén és germilén szintézise és szerkezetvizsgálata témakörben. 2002-ben Yoshifuji professzorral (Sendai, Tohoku Egyetem) indítottunk együttműködésünk foszfororganikus vegyületek kutatása terén. Mindeme vegyületek közös jellemzője a rendkívüli érzékenység és reaktivitás, valamint a rövid élettartam. A molekulák nagyon gyorsan elbomlanak, ezért előállításukhoz, és különösen vizsgálatukhoz speciális körülmények szükségesek. A spektroszkópiai vizsgálatok csak *in situ*, az alacsony hőmérsékletű reakcióelegyből történő fracionált elpárologtatással lehetségesek. Az együttműködés munkamenete a csoportok speciális szakterülete alapján kézenfekvő volt: a francia, német és japán csoportok, melyek specialitása a rövid élettartamú vegyületek szintézise, kidolgozták a vegyületek előállításának receptúráját, a magyar csoport a szintézist hazai laboratóriumban megismételte, és helyben spektroszkópiai vizsgálatokat végzett. Ugyancsak a magyar csoport feladata volt a kvantumkémiai számítások elvégzése is. A számításokat is kooperációban végeztük Paul Gerlings, Cris Van Alsenoy és Minh Nguyen belgiumi professzorokkal közösen. A téma megvalósításához 1997-2002 között pénzügyi támogatást kaptunk az OTKA T022023 és T029976 pályázatok, valamint a TÉT Balaton projekt alapján. Jelen kutatási projekt két előző OTKA projektünk folytatása volt.

### 2. Kutatási program tervezet

Eredeti kutatási tervezetünk fő pontjai az alábbiak voltak.

1. Főcsoportbeli elemeket tartalmazó ill ezekkel az elemekkel szubsztituált gyűrűk szerkezetének, fluxionalitásának és aromaticitásának vizsgálata.
2. N=S=N-S fragmentumokat tartalmazó vegyületek szerkezetvizsgálata.
3. Alacsony koordinációs számú foszfororganikus vegyületek reaktivitásának vizsgálata.

A projekt során végzett kutatásokban több külföldi kutatócsoport is részt vett. Ezek a következők:

1. Prof. P. Geerling és csoportja, Free University Brussels
2. Prof. M. T. Nguyen és csoportja, Catholic University of Leuven
3. Prof. C. Van Alsenoy és csoportja, University of Antwerp
4. Prof. J.-C. Guillemin és csoportja, UMR CNRS, Inst. de Chimie de Rennes
5. Prof. M. Kira, Tohoku University
6. Prof. M. Yoshifuji, Tohoku University

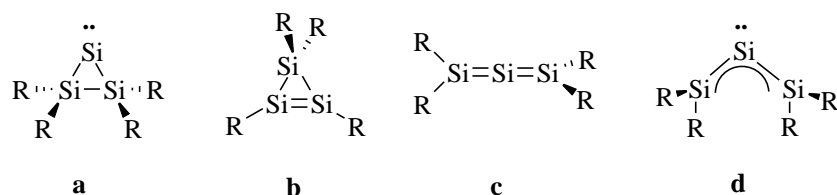
## II Kutatási eredmények

1. Főcsoportbeli elemeket tartalmazó ill ezekkel az elemekkel szubsztituált gyűrűk szerkezetének, fluxionalitásának és aromaticitásának vizsgálata.

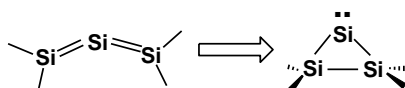
Vizsgáltuk az  $X_3H_4$  ( $X=C, Si, Ge$ ) összegképletű vegyületek potenciálfelületét. E csoport igen érdekes származékokat tartalmaz, így metalléneket és ciklometalléneket, valamint híd- és kettőshíd szerkezetű molekulákat. E vegyületek fontosságát az mutatja, hogy az elmúlt néhány esztendő talán legfontosabb új felfedezései a sziliciumkémia területén a stabilis szila-ill. germaallének illetve a ciklotriszilanilidén gyűrűk szintézise. Elsősorban emiatt fordult érdeklődésünk e vegyületek irányába és ezért vizsgáltuk e származékok szerkezetét, elektroneloszlását és stabilitási lehetőségeit.

Vizsgáltuk az  $X_2Y$  gyűrűk ( $X, Y=C, Si, Ge$ ) esetében a szubsztituens vándorlásának mechanizmusát. Felfedeztük, hogy a reakció két lépésben megy végbe, az első lépés terméke egy stabil hídszerkezetű származék. Ez a lépés a sebességmeghatározó, a hídszerkezetű intermedier majdnem olyan stabil, mint a végtermék.

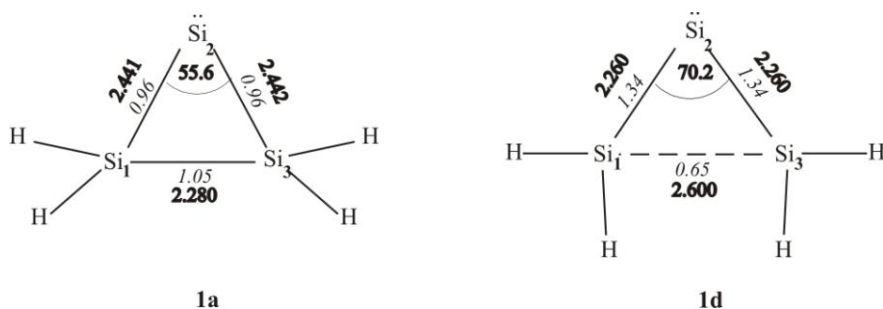
Négy lehetséges szerkezeti izomert jellemeztünk a  $Si_3H_4$  potenciálfelületen, a triszilént, a triszilaallént és két szerkezetileg teljesen eltérő szililént:



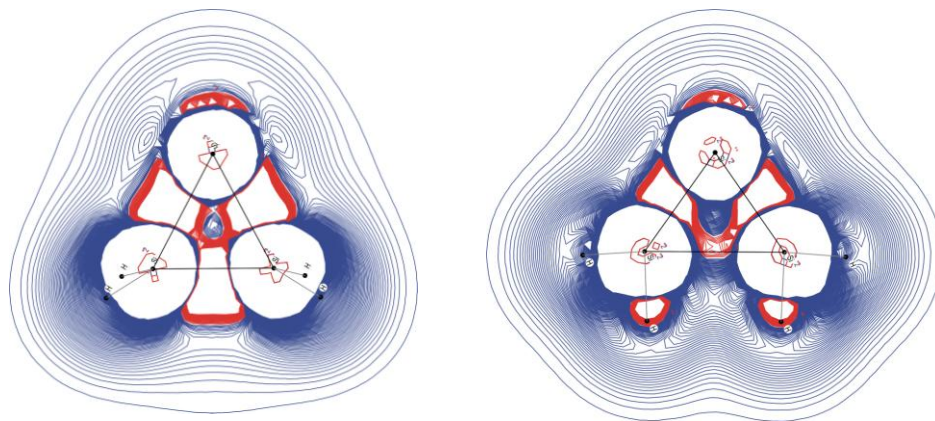
Vizsgáltuk és jellemeztük az egyes molekulák elektronszerkezetét, miközben a szilaalléntől az Si-Si-Si kötés nyílásával eljutunk az **a** szililénig:



Ennek alapján egyértelműen bizonyítottuk, hogy Kira által szintetizált hajlott szerkezetű molekula szililén. Az **a** és **d** típusú szililének elektronszerkezete nagyon különböző, amit az eltérő geometria és elektroneloszlás egyértelműsít:



Az **a** és **d** típusú szililének geometriai paraméterei



**a**

**d**

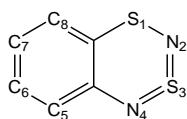
Az **a** és **d** típusú szililének Laplace-eloszlásai

Javaslatokat adtunk a szubsztituensek szisztematikus variálásával újabb allének ill. az **a** és **d** típusú szililének szintéziseire. Noha ezideig még nem sikerült ezeket a szililéneket előállítani, az első **d**-típusú karbénanalógot G. Bertrand 2009-ben már előállította.

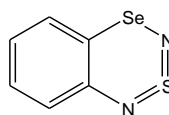
Újabb munkánkban az izomer hídszerkezetű vegyületekkel foglalkoztunk. A kialakuló H- és Si-híd kötést különböző kötési indexekkel, ELF és AIM számításokkal jellemeztük. Azt tapasztaltuk, hogy a hídszerkezet kialakulása más nagy szubsztituensek mellett is lehetséges, a szterikus hatások mellett elektronikus effektusok is befolyásolják a hídszerkezet létrejöttét.

## 2. *N=S=N-S fragmentumokat tartalmazó vegyületek szerkezetvizsgálata*

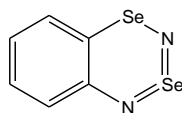
Az alábbi vegyületek elektron- és kötésszerkezetét vizsgáltuk:



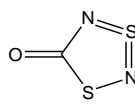
(1)



(2)



(3)



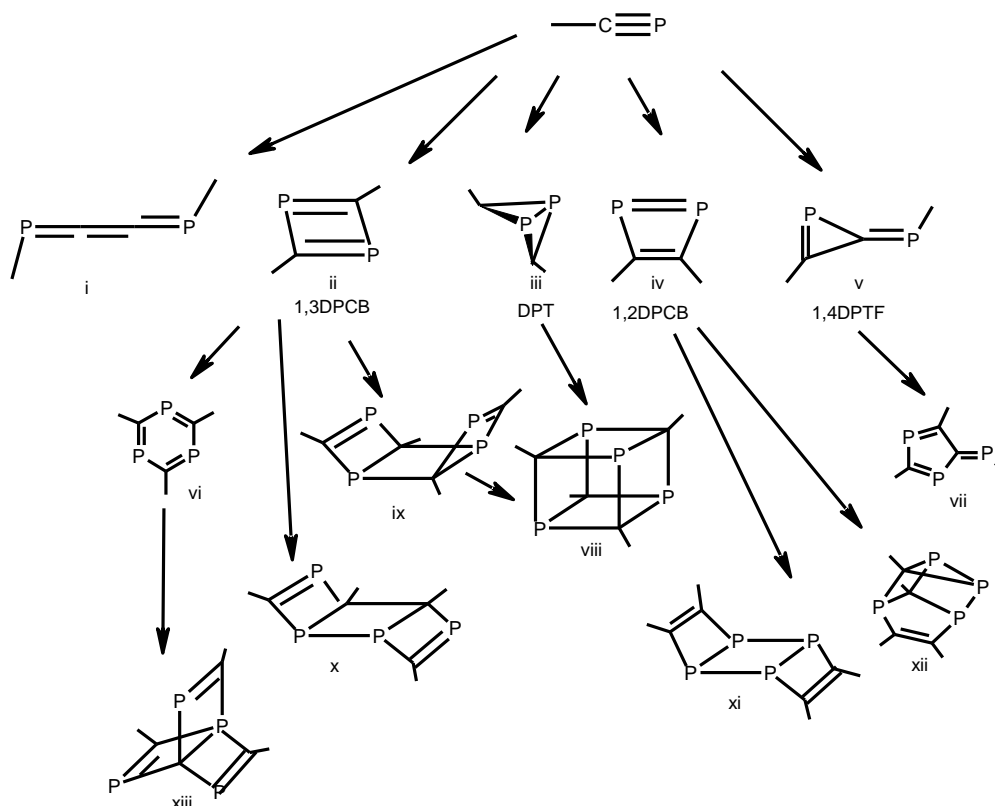
(4)

Számos különböző átfedési populációt és kötésrendet számítottunk és hasonlítottunk össze egy sorozat két- és többatomos molekulára. Ezek (a Mulliken populációs analízis kivételével) jól korrelálnak a kötéstávolságokkal és egymással is. A fenti vegyületekre a különleges elektronszerkezet miatt azonban csak a Hirschfeld és a Fuzzy populáció ad a megfigyelt kötéshosszakkal kompatibilis értékeket.

### 3. Telítetlen foszfortartalmú vegyületek szerkezet- és reaktivitási vizsgálata

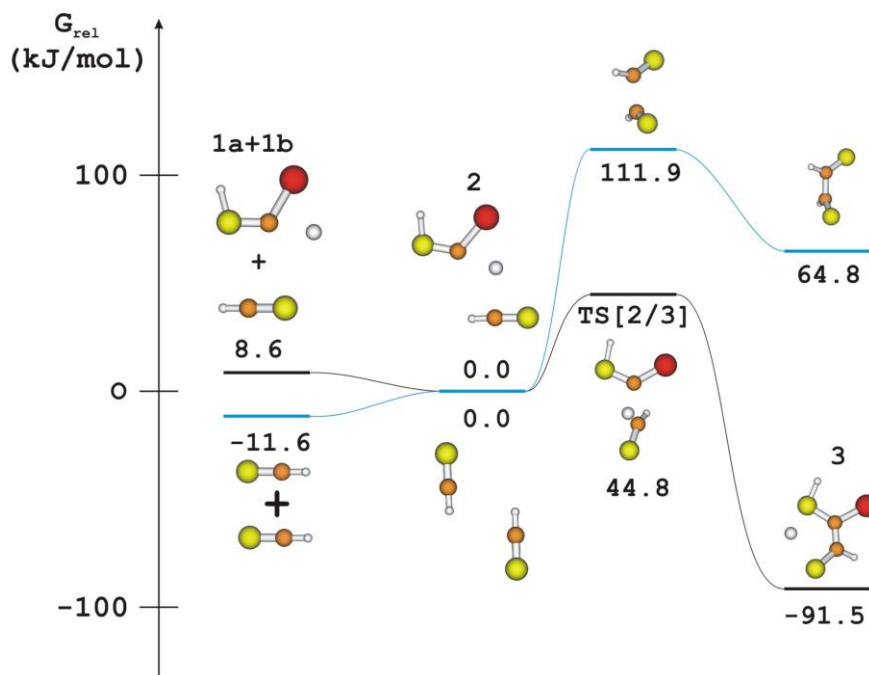
A foszfaetin ( $\text{H-C}\equiv\text{P}$ ) igen reaktív gáz, melyet először 1961-ben állítottak elő foszfin és acetilén reakciójával. Az anyag gyorsan polimerizál  $-124\text{ }^\circ\text{C}$  fölött. Később sikerült néhány kevésbé reaktív szubsztituált származékot előállítani, mint pl. a t-butil-foszfaetint vagy a (2,4,6-tri-t-butilfenil)difoszfént. E vegyületek polaritása, és a telítetlen kötések reaktivitása révén meglepően új reakciókra képesek. Emiatt a foszfaetinek a 90-es évekre a foszforkémia egyik legfontosabb alapanyagává fejlődtek.

Noha a monomer foszfaetin még szubsztituált változatában is reaktív, számos stabil oligomerje ismert. Mára 2 stabil trimert, 12 tetramert, számos penta- és hexamert szintetizáltak (1. séma)



1. séma

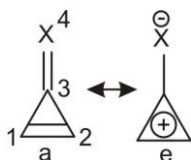
Igen érdekes azonban, hogy stabil dimereket mind a mai napig nem sikerült szintetizálni. Minthogy a mai foszforkémia egyik legfontosabb alapanyagáról van szó, melyből di- és oligomerizációval számos új vegyületet állítottak elő, a reakció induló lépésének pontos ismerete elengedhetetlen. Ezért magas szintű ab-initio módszerekkel vizsgáltuk a dimerizációt. A dimer potenciálfelületén 17 zárhéjú és 5 nyílt héjú stabil minimumot találtunk. Két fej-fej egy fej-láb és három egyéb dimerizációs csatornát tanulmányoztunk. Megállapítottuk, hogy a lehetséges mechanizmus csakis gyökös lehet, minden egyéb lehetséges mechanizmus túlságosan nagy energiagátat foglal magában. Ugyancsak lehetséges a LiBr katalizátor használata, mely a dimerizációt lehetővé teszi. Az alábbi ábra demonstrálja, hogy a LiBr katalizátor alkalmazása a dimerizációs reakció mechanizmusát hogyan változtatja meg. Az egyszerűség kedvéért csupán a reakció első lépését ábrázoltuk, a kapcsolatos publikációban természetesen a teljes reakció mechanizmusa megtalálható.



Foszfaetin dimerizációja LiBr katalizátorral és anélkül

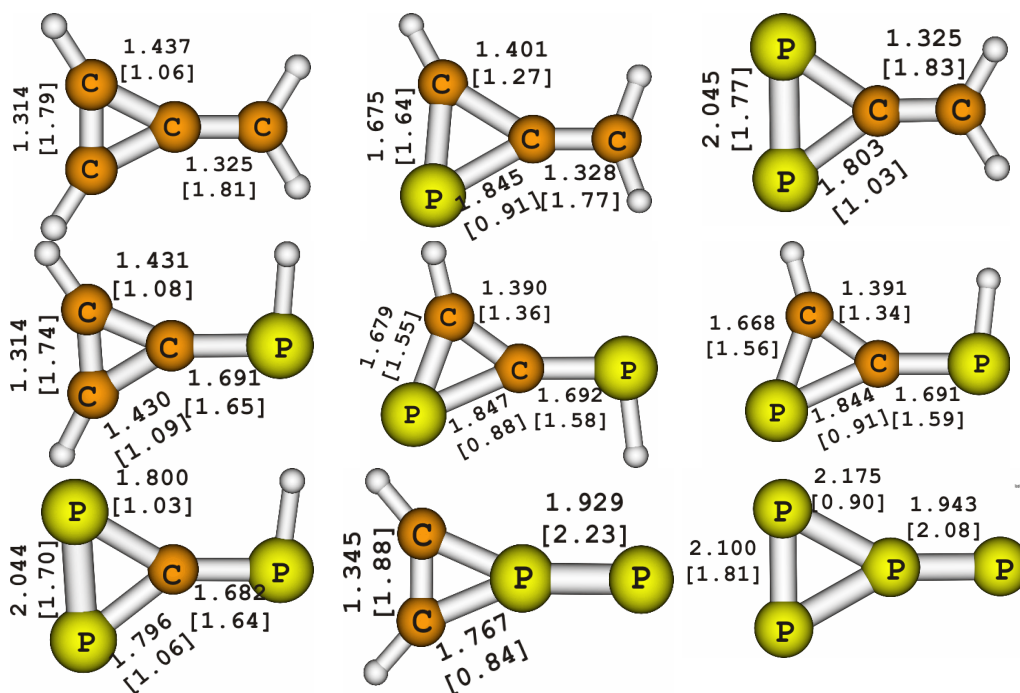
A két stabilis foszfaetin-trimer egyike az 1,3,5-trifoszfafulvén, melyet 2000-ben Yoshifuji állított elő és vizgált. E vizsgálatokban vettünk részt, mikor a fenti vegyületből előállított P-H kötést tartalmazó foszfailidekkel kezdtünk foglalkozni. Elméleti számításokkal jellemeztük a 2,4-difoszfa-ciklopenta-2,4-dienilidén-foszforánt. Számításainkkal megerősítettük az ilid-szerkezetet. Az 1,3-difoszfaciklopentadienil váz erős  $\pi$ -elektronakceptor karaktere lévén stabilizálja a szerkezetet.

A triafulvének speciális elektronszerkezettel rendelkeznek. A háromtagú gyűrűben ugyanis lehetőség van az aromás jellegű stabilizációra:



Emiatt ezek a vegyületek speciális tulajdonságokat mutatnak, így például az *exo*-helyzetű atom elektronszívó még akkor is, ha elektronegativitása kisebb, mint a kapcsolódó gyűrűatomé.

Munkánk során szisztematikusan cserélgetve a szénatomokat foszforatomokra, vizsgáltuk 2. foszfatriafulvének elektronszerkezetét. Felfedeztük, hogy a gyűrű és az *exo*- Lewis- $\pi$  pálya közötti donor-akceptor kölcsönhatás az aromáság jól használható kritériuma. Noha a foszfor kevésbé elektronegatív, mint a szén, az *exo*-foszforatom növeli, a gyűrűbeli foszforatom csökkenti az aromaticitást. Az aromaticitás sorrendje (néhány referencia származékával együtt) a következő: ciklopropenon > 4-szilatriafulvén  $\approx$  4-foszfatriafulvén > 1,4-difoszfatriciafulvén > metilén-ciklopropén > 1-foszfatriafulvén > 1,2,4-trifoszfatriciafulvén > 1,2-difoszfatriciafulvén > 3,4-difoszfatriciafulvén > 1,2,3,4-tetrafoszfatriafulvén. A két utolsó vegyület már nem aromás, ilid-szerkezetű.



Triafulvén-származékok ötéshosszai (Å) és Wiberg-indexei (zárójelben)

E témakörhöz illeszkedik néhány foszfatrán-származék fotoelektron-spektroszkópiás és kvantumkémiai vizsgálata. Az  $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Nme})_3\text{P}=\text{CH}_2$  ilid kimagasló bázicitása összhangban áll a rendkívül alacsony ionizációs energiával (6,3 eV). Ez a legalacsonyabb eddig észlelt érték a nem konjugált foszforilidek között. A vegyületek lehetséges geometriájának vizsgálata során két érdekes „bond-strech” izomert is felfedeztünk.

### III. Tudományos közlemények

24 közleményünk jelent meg az OTKA nyilvántartási szám feltüntetésével. Ezek összesített impakt indexe 66,88, átlagos impakt indexe 2,79. A közlemények listáját a jelentés tartalmazza.

### IV. A kutatási téma további lehetséges irányai valamint az elért eredmények hasznosításának lehetőségei

A projekt során elkezdett 1-3. témákat folytatni szeretnénk. Noha jelenleg még csupán elméleti érdekességük a telítetlen heteroatomot tartalmazó vegyületek, úgy gondoljuk, hogy gyakorlati fontosságuk csak idő kérdése. Ennek alapján az ilyen vegyületek stabilizációjának és stabilizálhatóságának kérdése egyre növekvő fontosságú lesz a közeljövőben.