

A projekt célkitűzése a számításhoz kémiás módszereinek felhasználásával megvizsgálni szokatlan kötőszervezetű szilícium és foszforvegyületek stabilizációs lehetőségeit. Ezt a munkafázist az elméleti megfontolások alapján stabilnak ítélt szerkezetek szintetizálása követi. A szintetikus munkát részben a BME Szervetlen Kémia Tanszéken, részben külföldi együttműködő partnerek bevonásával terveztük megvalósítani. Noha az eredeti projekttervezetben szereplő rendszerek közül többet nem sikerült előállítani, maga a célkitűzés reálisnak bizonyult, és az elméleti munkáinkat kísérleti megvalósítás követte. Az alábbiakban témakörönként foglaljuk össze a tervezett és meg nem valósult, a tervezett és megvalósult, valamint a nem tervezett, de megvalósult eredményeket.

Az eredeti projektben tervezett munkák:

1./ **A piridin-2-ilidén** helyettesítőjének adamantil csoportot választva, a számított izodezmikus reakció megfelelő stabilizáló hatást jósol. Előállítottuk a megfelelő piridíniumsót, ennek dehidrogénezése azonban nem a várt karbénhez, hanem egy polimerkeverékhez vezetett. A reakcióelegy NMR vizsgálatából kiderült, hogy a dehidrogénezés nem a termodinamikailag stabilabb (2-es helyzetben dehidrogénezett) termékhez vezetett, hanem a 4-es helyzetben történt meg a dehidrogénezés, s e labilis köztitermékből képződött a polimer. A szintetikus nehézségek láttán elhatároztuk, hogy a számítások eredményeit leközzöljük kísérleti munka nélkül (*J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4794-4799; 10. sz. közlemény).

2./ **Az 1.3-difoszfa-2,4-diyl gyűrűrendszert** vizsgálva Niecke professzorral együttműködésben kiszámoltuk az és 5 lehetséges izomerjének relatív energiáit a foszforon szupermezitil, a szénen pedig különböző helyettesítők (F, Cl, SiMe₃, CH₃, NMe₂) esetén. A gyűrűfelnyílás átmeneti állapotait megkaptuk a legtöbb rendszerre, de néhány helyettesítő esetén ezek a számítások még folyamatban vannak. Sajnos a kísérleti eredményekkel együtt történő publikálás megnehezült Niecke professzor nyugdíjazása óta.

3./ **A szupermezitil-helyettesített szilolil anion** számításait befejeztük, a szerkezet nem adódott síknak B3LYP/6-311+G** szinten, azonban a kilapítás gátja 3 kcal/mol alatti érték. A nem sík szerkezetű anion számottevő aromasságot mutat. 2,5-diszubsztitúció hatására a számítások aromás, sík szerkezetet jósolnak, így ilyen rendszerek szintézisét elkezdtük. Az eddig előállított különböző helyettesítőkkel ellátott rendszerek jellemzésére csak NMR módszereket tudunk használni, mivel az anionok kristályosítása nem járt eddig sikerrel. A témában TDK dolgozat és diplomamunka született, de az eddigi eredmények még nem értettek egy publikációra, jelenleg egy doktori munka tárgyát képezi a téma.

Az eredeti terveken túlmutató munkák:

1./ J. Verkade professzorral (Ames, Iowa) együttműködve az eredeti munkaterven túl elkészült egy közlemény, mely a szuperbázis proazafoszfatránokból levezethető ilidek kvantumkémiai és fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozik. A legerősebb nemionos szuperbázis a foszforon =CH₂ csoportot tartalmazó ilid. A kötőszervezet értelmezésével a szuperbázisok szerkezete leírható. (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1500-1512; 2. sz. közlemény).

2./ R. Reau professzorral a csak nagyon mérsékelt aromassággal rendelkező foszfolokból levezethető ilidekkel foglalkoztunk, s megállapítottuk, hogy ezek a vegyületek kismértékben antiaromások. Noha a különbség csekély, az ilidek átrendeződnek, mivel "meg

akarnak szabadulni" az antiaromás elektronszerkezet okozta destabilizációtól. A fenti vizsgálat a számítógépes kémiának egy nagyon fontos lehetőségére mutat rá: kis energetikai változások kémiai szempontból kvalitatív változásokhoz vezethetnek. Mindennek a pontos megértéséhez, leírásához egyszerű modellek és analógiák kevés segítséget adnak. (*Organic and Biomolecular Chemistry* **2006**, 4, 996-998; 3. sz. közlemény). Reau professzorral való folyamatos együttműködésünkben további munkák születtek, melyekben a foszfol-alapú konjugált rendszerek számítógépes kémiai vizsgálata a megfelelő fizikai tulajdonságok leírásának és megjósolásának eszköze. OTKA támogatással ezek közül az EDOT-helyettesített foszfolok elektronszerkezetének konformációfüggését vizsgáltuk (*Chem. Comm.* **2008**, 2200-2202; 11. sz. közlemény). Itt említendő a Baumgartner professzorral való együttműködés, melynek során kondenzált foszfolokat vizsgálunk számítógépes kémiai módszerekkel optoelektronikai alkalmazásokra való alkalmasság szempontjából a konjugáció kiterjesztésével (*Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7487-7500; 6. sz. közlemény), illetve további kondenzált gyűrűk annellációjával (*Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9878-9889. frontispiece 2008/32; 13. sz. közlemény). A konjugáció hatását C=P-E-P=C egységeket tartalmazó rendszerek esetén is szisztematikusan vizsgáltuk. (E:S, Se: *Angew. Chem.* **2007**, 46, 8682-8685.; 8. sz. közlemény).

3./ A Dalton Transactionsban megjelent közleményünk egy hosszú idő óta előállítani szándékozott vegyület, az egyértékű (!) foszfort tartalmazó foszfinidén stabilizálásának módját vizsgálja. A számítások eredményeképpen megállapítottuk, hogy a foszfinidén iminnel való helyettesítése az, ami nagymértékű stabilizáló hatású, s az imin helyettesítő szénatomján megfelelő csoportok hatására egy stabil vegyület állítható elő. A vegyület előállítása több kísérlet történt a Szervetlen Kémia Tanszéken illetve Streubel professzor laboratóriumában, azonban az intermedierek szintézise nehézségekbe ütközik. (*Dalton Transactions* **2006**, 36, 4321-4327; 1. sz. közlemény). A szintetikus nehézségek láttán Gudat professzorral közösen új szintézisút kidolgozásába kezdtünk, mely diazafoszfolénekből történő foszfinidénkihasadáson alapszik. Először számításokkal modelleztük a kihasadást, és megállapítottuk, hogy a benzannelláció segítségével a foszfinidénkihasadás hangolható. (*Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 902-908; 7. sz. közlemény). Monobenzannelláció esetén valóban sikerült megfigyelni bomlást, azonban e reakcióban a foszfinidén köztitermék azonosítása és a reakció szintetikus célokra való felhasználása további munkát igényel. (*Dalton Transactions* **2008**, 4937-4945; 12. sz. közlemény). A diazafoszfolénekből levezethető izoelektronos anion-kationpár (*Chem. Commun.* **2009**, 830-832; 16. sz. közlemény), illetve a diazafoszfolének foszfor-halogén kötése polaritásának finomhangolását leíró munka (*Z. Allg. Anorg Chem.* **2009**, 635, 245-252.; 17. sz. közlemény) szintén a fenti témakörhöz kötődik. A foszfinidének részleges stabilizálása aminocsoport segítségével is megvalósítható, ilyen köztitermék jelenlétét amid trifoszfabenzollal történő reakciójában sikerült megmutatni. (*Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7121-7128.; 5. sz. közlemény).

4./ Egy foszforatomokat és germániumot (illetve ónt) tartalmazó kalickavegyület szerkezetét megvizsgálva (*Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** 1761-1766. (Cover 2008/11); 9. sz. közlemény) megmutattuk annak ikerionos szerkezetét.

5./ A sziloxán láncból felépülő polimerek kisebb méretű klaszterekkel történő modellezhetőségét vizsgálja, és további munkák alapját képezi. Legfontosabb eredménye, hogy felderítettük azon hatásokat, melyek egy polimerszerkezet modellezésére használható klaszter leírásakor fontosak, és megvizsgáltuk, hogy milyen elhanyagolások tehetők egy modell-klaszter megkonstruálásakor. (*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, 770, 111-118; 4. sz. közlemény).

6./ A szilícium (germánium) kémiájában az ötértékű szilíciumot tartalmazó köztitermékek stabilizálhatóságát vizsgálva új típusú semleges, stabil, magas koordinációjú szilícium és germániumvegyületek előállíthatóságának és előállításának vizsgálatát kezdtük meg. Számításaink alapján sikerült egy pentavalens germániumvegyület előállítása. (*Organometallics*, közlésre elfogadva; 19. sz. közlemény). Megvizsgáltuk a szilil-éterek hidrolízisében a pentavalens állapotok jelenlétét egy explicit víz-monoréteg modell segítségével. (*J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1096-1104.; 15. sz. közlemény). Karbén komplexált penta és hexavalens klór és fluórszilánok szerkezetét vizsgálva számításaink alapján stabil hexavalens szerkezetet jósoltunk meg (*Organometallics* **2009**, *28*, 4159-64.; 18. sz. közlemény). E vegyületeket a közleményünk megjelenése óta elő is állították (Roesky és mtsai. *Organometallics*, XXXX, XXX, 000–000 A DOI: 10.1021/om9007696).

A fenti konkrét témákból többet említünk meg összefoglaló cikkünkben (*Magyar Kémiai Folyóirat* **2008**, *114*, 95-101; 14. sz. közlemény)