

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 karbének, szililének és germilének 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

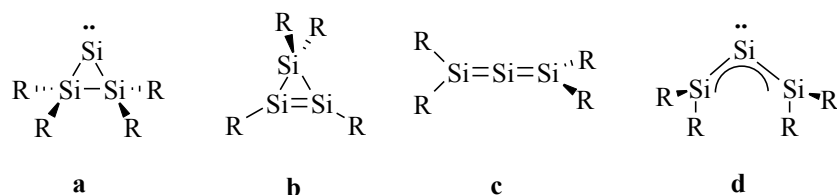
II Kutatási eredmények

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

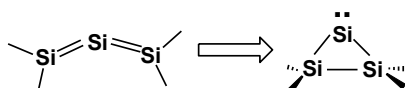
Vizsgáltuk az X_3H_4 ($X=C, Si, Ge$) összegképletű vegyületek potenciálfelületét. E csoport igen érdekes származékokat tartalmaz, így metalléneket és ciklometalléneket, valamint híd- és kettőshíd szerkezetű molekulákat. E vegyületek fontosságát az mutatja, hogy az elmúlt néhány esztendő talán legfontosabb 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.

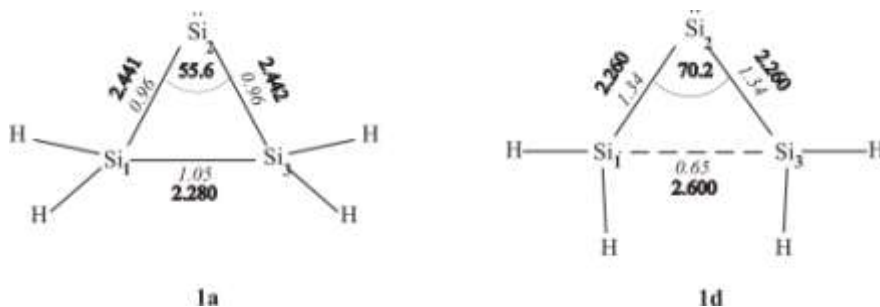
Négy lehetséges szerkezeti izomert jellemeztünk a Si_3H_4 potenciálfelületen, a triszilént, a triszilaallént és két szerkezetileg teljesen eltérő szililént:



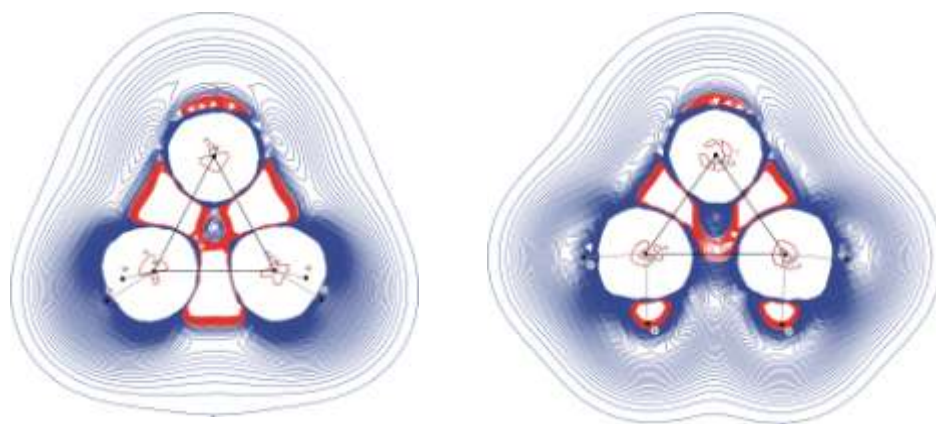
Vizsgáltuk és jellemeztük az egyes molekulák elektronszerkezetét, miközben a szilaalléntól az Si-Si-Si kötés nyílásával eljutunk az **a** szililénig:



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

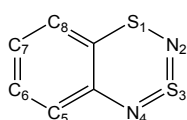
Az **a** és **d** típusú szililének Laplace-eloszlásai

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.

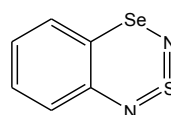
Újabb munkánkban az izomer hídszerkezetű vegyületekkel foglalkoztunk. A kialakuló H- és Si-híd kötést különböző kötési indexekkel, ELF és AIM számításokkal jellemeztük. Azt tapasztaltuk, hogy a hídszerkezet kialakulása más nagy szubsztituensek mellett is lehetséges, a sztérikus hatások mellett elektronikus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

2. $N=S=N-S$ fragmentumokat tartalmazó vegyületek szerkezetvizsgálata

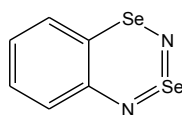
Az alábbi vegyületek elektron- és kötésszerkezetét vizsgáltuk:



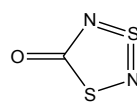
(1)



(2)



(3)



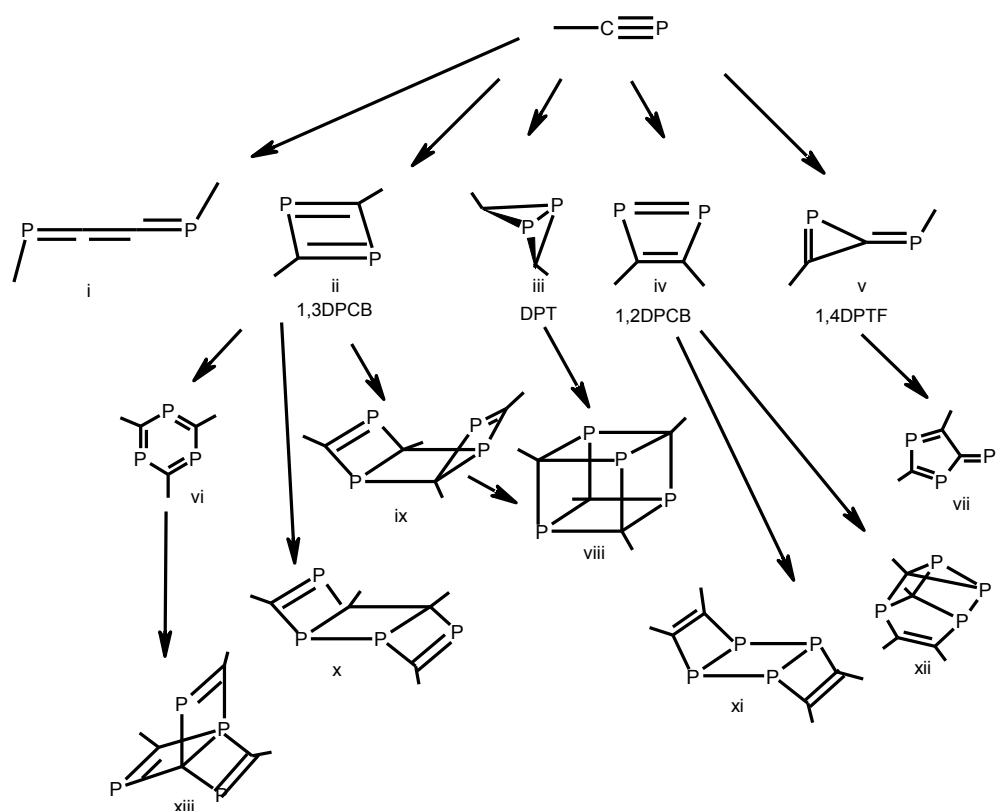
(4)

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

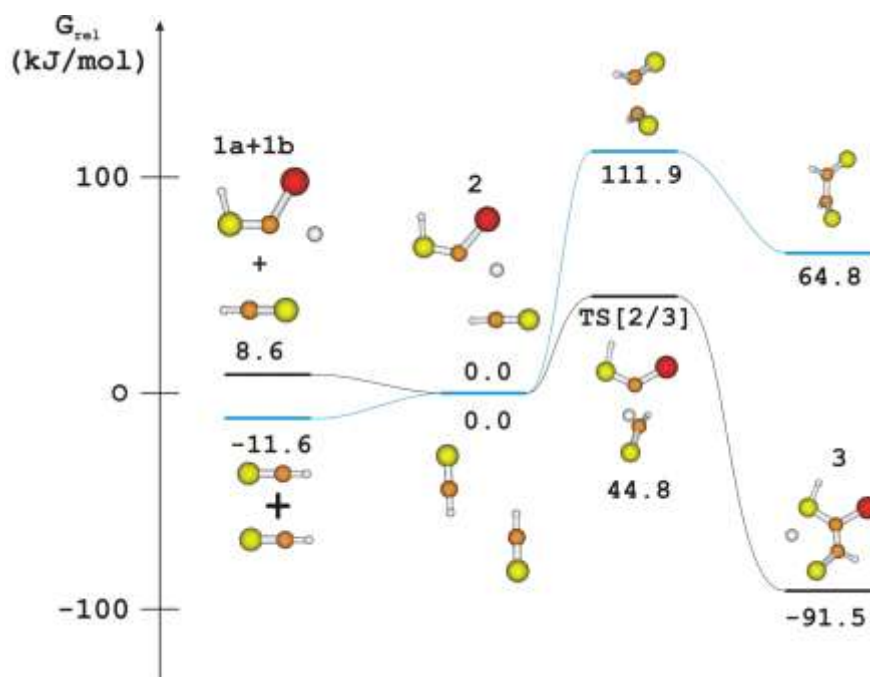
A foszfaetin ($\text{H-C}\equiv\text{P}$) igen reaktív gáz, melyet először 1961-ben állítottak elő foszfin és acetilén reakciójával. Az anyag gyorsan polimerizál $-124\text{ }^\circ\text{C}$ fölött. Később sikerült néhány kevésbé reaktív szubsztituált származékot előállítani, mint pl. a t-butil-foszfaetint 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

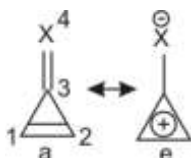
Igen érdekes azonban, hogy stabil dimereket mind a mai napig nem sikerült szintetizálni. Minthogy a mai foszforkémia egyik legfontosabb alapanyagáról van szó, melyből di- és oligomerizációval számos új vegyületet állítottak elő, a reakció induló lépésének pontos ismerete elengedhetetlen. Ezért magas 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

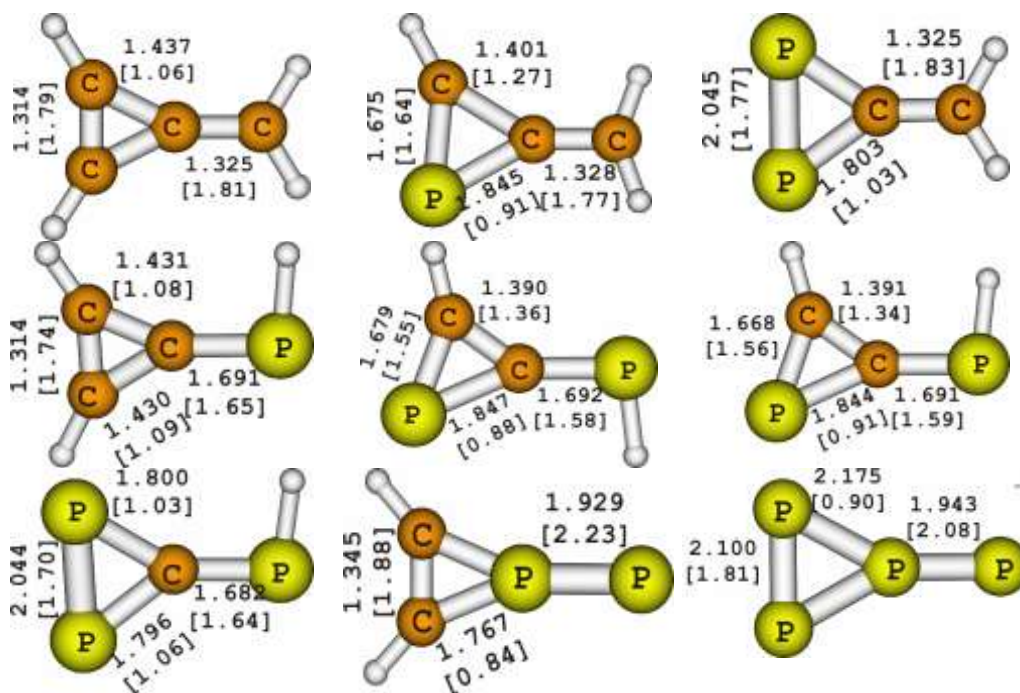
A két stabilis foszfaetin-trimer egyike az 1,3,5-trifoszfafulvén, melyet 2000-ben Yoshifuji állított elő és vizgált. E vizsgálatokban vettünk részt, mikor a fenti vegyületből előállított P-H kötést tartalmazó foszfailidekkel kezdtünk foglalkozni. Elméleti számításokkal jellemeztük a 2,4-difoszfa-ciklopenta-2,4-dienilidén-foszforánt.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