

RÖVID ÉLETTARTAMÚ FOSZFOR- ÉS SZILÍCIUMORGANIKUS VEGYÜLETEK SZERKEZETE, STABILITÁSA ÉS REAKTIVITÁSA

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette:

Hajgató Balázs

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen Kémia Tanszék,
Budapest, 2001.

Bevezetés

A reakciók köztitermékei, valamint számos speciális elektronszerkezetű molekula, így a legtöbb gyök és sok hipovalens atomot tartalmazó vegyület instabilis, rövid élettartamú. Noha a múlt század közepétől, a spektroszkópiai módszerek elterjedésével közvetlen és egyre részletesebb információk nyerhetők e molekulák tér- és elektronszerkezetéről, létezésükre még ma is sokszor csak indirekt bizonyítékaink vannak. Ezért az elméleti, kvantumkémiai vizsgálatok ezekben az esetekben igen fontos, gyakran az egyedüli információforrások. A BME Szervetlen Kémia Tanszékén az elméleti kutatásnak ma már nagy hagyománya van. A témákat leginkább a probléma jellege (reakciómechanizmusok, rövid élettartamú vegyületek stabilizációs kérdései és általában a molekulák tér- és elektronszerkezete, spektroszkópiai tulajdonságok számítása stb.) köti össze.

Kutatómunkámat tudományos diákkörösként alacsony koordinációszámú stabilis szilíciumvegyületek elméleti vizsgálatával kezdtem. Ezt a munkát az indította, hogy 1989-ben Arduengo és munkatársai előállították az első stabilis karbént. Néhány év múlva, 1992-ben sikerült az első stabilis szililént is előállítani. Az azóta eltelt néhány évben a hipovalens szén és szilícium újabb stabilis vegyületeit állították elő, és megkezdődött a szililének és a karbének intenzív elméleti vizsgálata is.

Később, ugyancsak Veszprémi Tamás professzor irányítása alatt szilíciumatomot tartalmazó kettőskötéses vegyületek addíciós reakcióit vizsgáltam. Amikor 1981-ben sikerült Si=Si kettős kötéses vegyületet előállítani, egy új fejezet kezdődött a szilícium kémiájában. Azóta számtalan hasonló vegyületet szintetizáltak, és vizsgálták reakcióikat mind elméleti mind kísérleti úton. A kísérleti vizsgálatok eléggé sokrétűek és magas szintűek, az elméleti vizsgálatok, különösen a lehetséges reakciók terén azonban eléggé szegényesek. Tekintettel arra, hogy az analóg szén-szén kettős kötésnek az addíciós reakció a jellemzője, ez a hiányosság több, mint figyelemre méltó.

PhD hallgatóként lehetőségem nyílt, hogy viszonylag hosszú időt töltsék Minh Tho Nguyen professzor laboratóriumában a belgiumi Leuveni Katolikus Egyetemen. Együttműködésünk során elsősorban rövid élettartamú foszforvegyületek stabilitásával és stabilizálhatóságával foglalkoztam.

Dolgozatom a fenti három témakörben folytatott kutatómunkáimnak folyóiratokban is megjelent eredményeit tartalmazza, így a tézisek is ezekhez a

témakörökhöz kapcsolódnak. Munkám során számos és változatos kvantumkémiai módszert használtam. Számításaim a kívánt pontosságtól és a rendelkezésre álló számítástechnikai háttértől függően többnyire B3LYP, MP2, CAS/CASPT2 és CCSD(T) szintűek. A használt báziskészletek a kisméretű 6-31G bázisoktól az aug-cc-pV6Z bázisokig terjedtek.

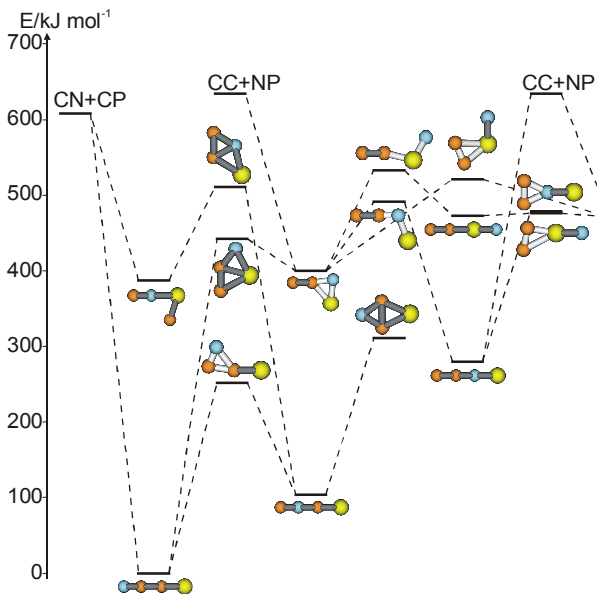
A dolgozatomban ismertetett új eredmények összefoglalása

Terminális foszfortartalmú lineáris vegyületek

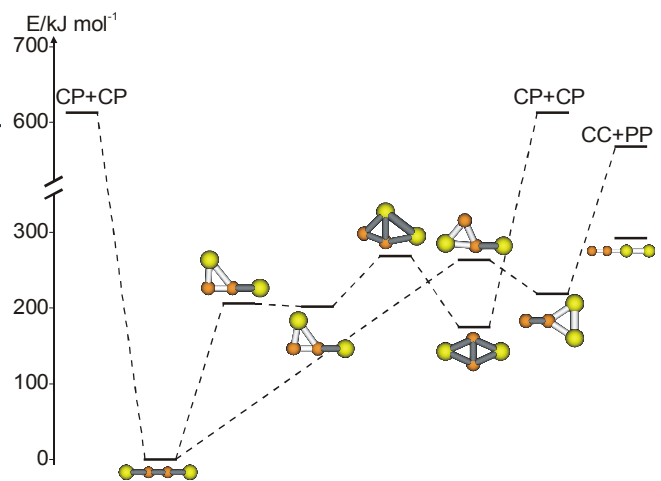
- Az XCCP $X=\{H, F, Cl, Br, I\}$ molekulák mindegyike lineáris és triplett alapállapotú ($^3\Sigma^-$), és ebben az állapotban etinil-foszfinidénnek tekinthetők. Ugyancsak lineárisak a molekulák legstabilisabb szinglett állapotai is ($^1\Delta$ állapot), melyek szintén etinil-foszfinidénnek tekinthetők.
- Az XCCP származékok közül a HCCP-nek nem létezik, a többi származéknak létezik szinglett karbén-jellegű állapota halogén és $C\equiv P$ helyettesítőcsoporttal. A terminális foszforatom számottevően stabilizálja ugyan a triplett állapotot, ekkor azonban a nyílthéjú centrumon lévő elektronok delokalizációja is lehetővé válik, ami a rendszer karbén állapotát foszfinidéné változtatja. Ebben az esetben a szinglett karbén alapállapothoz szükséges stabilizáció nem érhető el halogén helyettesítők segítségével.
- Számítottam a $[C_2NP]$ és $[C_2P_2]$ potenciálfelület stacionárius pontjait, és a közöttük lévő monomolekuláris átrendeződések átmeneti állapotait (1-2. ábra). A $[C_2NP]$ potenciálfelület globális energia-minimuma a lineáris cianofoszfapropin ($N\equiv C-C\equiv P$). A következő legstabilabb izomerek sorrendben a lineáris izocianofoszfapropin ($C\equiv N-C\equiv P$), a lineáris azafoszfadikarbid ($C=C=N\equiv P$) és a hajlott szerkezetű izocianofoszfavinilidén ($C\equiv N-P=C$). A számítások alapján a lineáris, szinglett alapállapotú 1,4-difoszfabutadiin ($P\equiv C-C\equiv P$) adódott a $[C_2P_2]$ potenciálfelület globális minimumának. A $P\equiv C$ kötéstávolság (1,57 Å) gyakorlatilag megegyezik a $H-C\equiv P$ -ben találhatóval (1,54 Å). Ezek az adatok és a szinglett alapállapot egyértelműen mutatja a foszfaalkin jelleget. A $C-C$ kötéstávolság 1,34 Å, ami kissé rövidebb, mint a benzolban (1,39 Å). Ezen adatok

és a kissé nyújtott $P\equiv C$ hármaskötés a szénatomok közötti erős konjugációt mutatja, hasonlóan az 1,3-butadiin geometriájához. A legstabilisabb izomerek eléggé mély potenciálgödörben fekszenek ahhoz, hogy monomolekuláris átrendeződéssel és fragmentációval ne alakuljanak át más molekulává. Az izocianofoszfapropin és a rombusz alakú, szinglett alapállapotú 1,3-difoszfaciklobutadiin detektálhatónak tűnik.

- Számítottam a legstabilisabb izomerek rotációs állandóit, rezgési hullámszámait, ^{13}C és ^{31}P NMR kémiai eltolódásait, standard képződéshőit, gerjesztési és ionizációs energiáit, proton- és elektronaffinitásait. A spektroszkópiai és egyéb termokémiai adatok a foszfaetinil ($-P\equiv C$) csoport erős elektronküldő hatását mutatják, amely a hozzákapcsolt molekularész bázisosságát növeli.



1. ábra
A $[C_2NP]$ potenciálfelület



2. ábra
A $[C_2P_2]$ potenciálfelület

Szililének és karbének

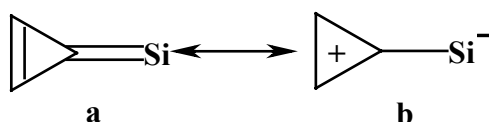
- Vizsgáltam 14 gyűrűs diazaszilol relatív energiáját. Minden vizsgált származék a potenciálfelület minimuma, a szilaimidazol-2-ilidén a globális minimum. A második legstabilisabb származék egy szilén, mely 30 kcal/mol-lal kevésbé stabilis, mint a szilaimidazol-2-ilidén. Így nem meglepő, hogy Denk és munkatársai a szilaimidazol-2-ilidén szubsztituált származékát állították elő.
- A különböző izomerek csoportokba rendezhetők a nitrogének és a szilícium relatív helyzete alapján. A legstabilisabb vegyületek azok, melyekben a szilícium

mellett két nitrogén van. A legkevésbé stabilisakban a szilícium mellett csak szénatomok vannak. A stabilitás a nitrogének relatív helyzetétől is függ. Azok az izomerek, amelyekben két nitrogén van egymás mellett kevésbé stabiliak, mint azok, amelyben a két nitrogén egymástól távol helyezkedik el. A szilícium melletti nitrogének jelentős mértékben stabilizálják a gyűrűket szililén, szilén és szilán esetében is. A legerősebb stabilizáló hatás a szililének esetében tapasztalható.

- A geometriai index és a kötés-szétválasztási reakciók alapján a legaromásabb származékok a szilének, míg a szilán származékok nem aromásak. A szililén származékok aromaticitása valamivel kisebb, mint a nekik megfelelő szilén származékoké. A szililének esetében a C=C csoport nélküli nyílt láncú szililénekhez képest fellépő extra stabilitás nem elhanyagolható részét képezi az aromás stabilizáció.
- A negatív ion fotoelektron spektroszkópiás mérés szerint a dijód-karbén alapállapota szinglett, a triplett–szinglett felhasadás -4 kJ/mol. A legjobb számítások eredménye szerint az alapállapot szinglett, a felhasadás pedig igen tekintélyes, 30 kJ/mol körüli. A körültekintő elméleti analízis nehezen teszi hihetővé a dijód-karbén mért ΔE_{T-S} értékét. Az eltérés ezért nagy valószínűséggel az igen komplikált negatív ion fotoelektron spektrum pontatlan interpretációjából következik.

Kettőskötéses szilíciumvegyületek

- A 4-diboril- és 4-difluoro-4-szilatriafulvénnek az aromaticitási indexei a 4-szilatriafulvénétől nem térnek el jelentősen, azonban a szilíciumatom körüli geometria igen különböző. Az elektronegatív fluor stabilizálja a hajlott szerkezetet (3b. ábra), a π -elektron akceptor boril (BH_2) csoport planarizálja a molekulát (3a. ábra).



3. ábra

A 4-szilatriafulvén két lehetséges határszerkezete

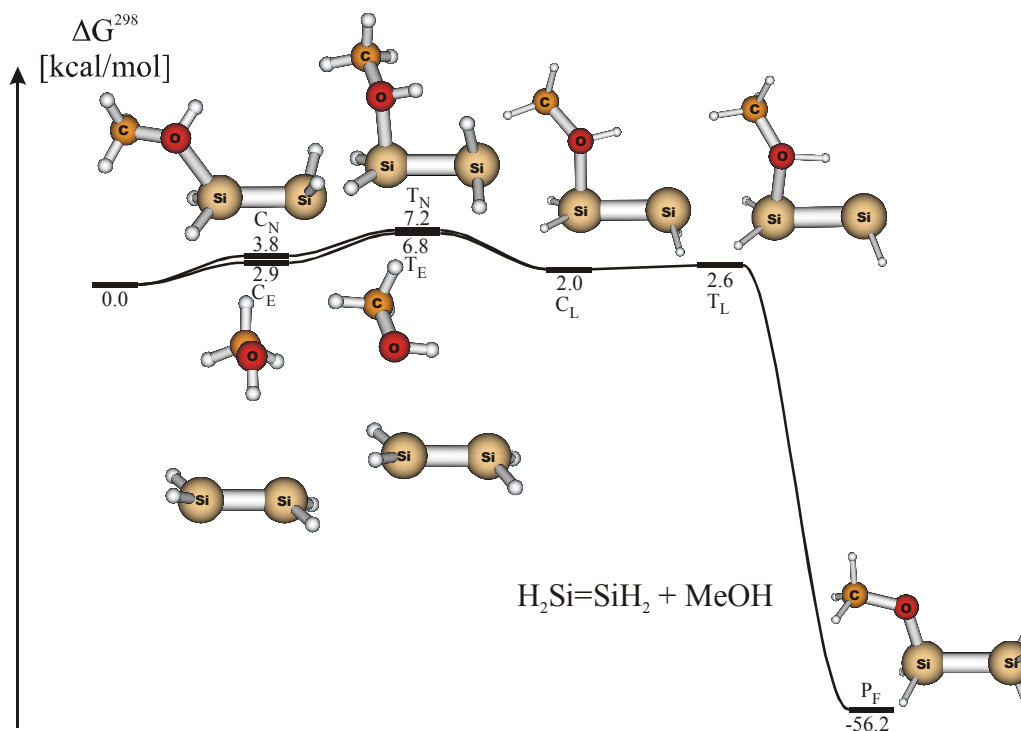
- Nincs közvetlen kapcsolat a hármas gyűrű aromaticitása és az exo szilíciumatom planaritása között. A hármas gyűrű aromaticitása a Si–C kötéshosszal azonban jó korrelációban van: minél hosszabb a Si–C kötés, a hármas gyűrű annál aromásabb.
- A szilaciklopentadién anion planarizációs gátját csökkenteni, aromaticitását növelni lehet megfelelően választott π -elektron akceptor szubsztituensekkel, azonban ciklopropenilidén-szilaciklopentadién esetében meglepő módon a hármas gyűrű aromaticitása nem függ lényegesen az ötös gyűrű szubsztituenseitől, mivel az aromás rendszerek kialakulásához szükséges töltésszétválás energiaszükségletét a stabilizáció növekedése nem tudja fedezni. Ha az ötös és a hármas gyűrű közötti π -konjugációt gátoljuk, akkor a hármas gyűrű aromaticitása növelhető.
- Az alábbi 19 1,2-addíciós reakció mechanizmusát vizsgáltam.

I	A	$H_2Si=SiH_2$ +	H_2O	=	$H_3Si-SiH_2OH$
	B		CH_3OH		$H_3Si-SiH_2OCH_3$
	C		CF_3OH		$H_3Si-SiH_2OCF_3$
	D		HF		$H_3Si-SiH_2F$
	E		HCl		$H_3Si-SiH_2Cl$
II	A	$H_2C=SiH_2$ +	H_2O	=	H_3C-SiH_2OH
	B		CH_3OH		$H_3C-SiH_2OCH_3$
	D		HF		H_3C-SiH_2F
	E		HCl		H_3C-SiH_2Cl
	F		HBr		H_3C-SiH_2Br
III	A	$H_2Si=CH_2$ +	H_2O	=	H_3Si-CH_2OH
	B		CH_3OH		$H_3Si-CH_2OCH_3$
	D		HF		H_3Si-CH_2F
	E		HCl		H_3Si-CH_2Cl
	F		HBr		H_3Si-CH_2Br
IV	A	$H_2C=CH_2$ +	H_2O	=	H_3C-CH_2OH
	B		CH_3OH		$H_3C-CH_2OCH_3$
	D		HF		H_3C-CH_2F
	E		HCl		H_3C-CH_2Cl

- Az összes reakció két különböző termodinamikai profillal jellemezhető. Amikor a reagens molekula a szénatomon támad (**III** és **IV** reakciók), a reakció mérsékelten exoterm ($\Delta E \sim -30$ kcal/mol) és az aktiválási energia magas (~ 40 kcal/mol). Ha a reagens molekula a szilíciumatomon támad (**I** és **II** reakciók), a reakció aktiválási energiája kicsi ($\Delta E \sim 10$ kcal/mol) és a reakció erősen exoterm (~ -60 kcal/mol), jó összhangban a kísérleti eredményekkel. A **III** reakciók a nagy aktiválási energia miatt nem játszódnak le, mivel az alternatív **II** reakciók aktiválási energiája jóval

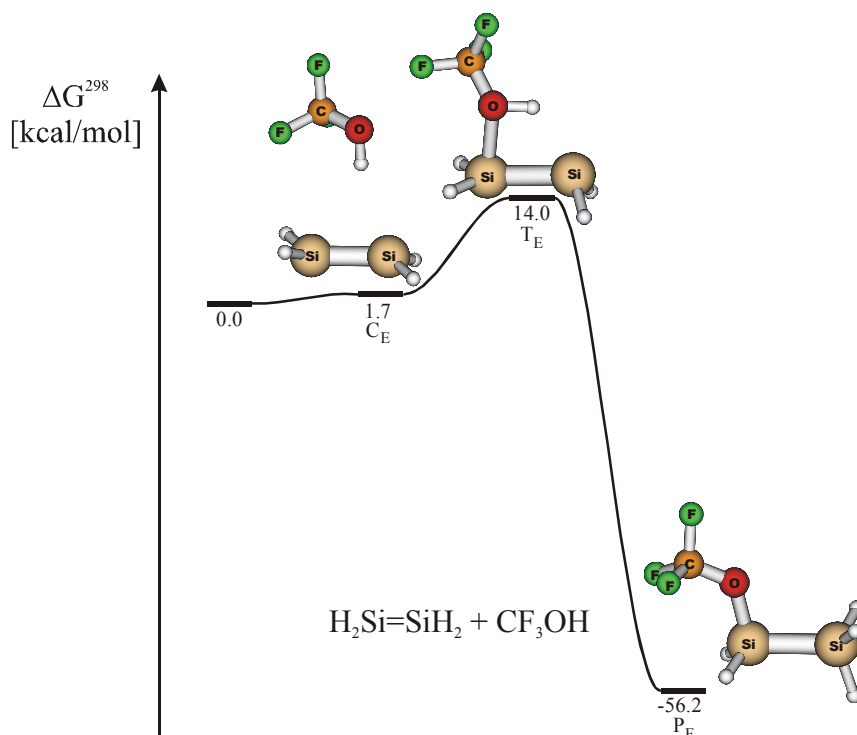
kisebb. Az olefinek víz- alkohol- és hidrogén-halid addíciója nagy aktiválási energia mellett történik gázfázisban.

- Az addíció a szilíciumatomra mindig bimolekuláris úton történik és a termékek szilil-éterek vagy szilanolok illetve haloszilánok. A kezdő lépés mindig egy távoli van der Waals komplex keletkezése. A végtermék ezután egy átmeneti állapoton keresztül keletkezik. Az **IA**, **IB**, **IIA** és **IIB** reakciók kivételek, ezekben az esetekben a reakcióúton két stabilis, egy kezdeti van der Waals és egy zwitterionos komplex található, közöttük egy második átmeneti állapottal.
- Az **IA** és **IB** reakciókban egymás mellett megtalálhatjuk a kezdeti elektrofil és nukleofil típusú komplexeket (4. ábra). Ebben az esetben mindkét reakcióúton lejátszódhat a reakció. A nukleofil komplexszel kezdődő reakcióút esetén a távoli átmeneti állapotban a szilil csoport elfordulása az Si–Si kötés körül magyarázza az *anti*-termék megjelenését és a *syn-anti* termékarány függetlenségét a reagens koncentrációjától. A sebességmeghatározó lépés ezekben az esetekben a távoli van der Waals komplex és a közeli zwitterionos komplex közötti átalakulás. Minden esetben a kezdeti komplex típusa határozza meg a reakció mechanizmusát és végtermékét. Ha a kezdeti komplex elektrofil típusú, akkor *syn*-termék, ha nukleofil típusú akkor *anti*-termék keletkezik a reakció során. A modell jól leírja a kísérletekben tapasztalt regio- és diasztereoselektivitást.



4. ábra
Az IB reakció termodinamikai profilja

- Diszilén és metil-alkohol addíciója esetén a *syn-anti* termékarány közelítőleg 1:1 arányú. Ezt erőteljesen módosítani lehet a diszilén szubsztituenseivel és a reagáló alkohol minőségével. Ha növeljük a támadó ágensben a hidrogén savasságát (**IC-E** reakció), akkor eltűnik az *anti* terméket adó nukleofil reakcióút (5. ábra). A támadó ágens savasságának további növelésével (**IIF**, **IIIF** reakciók) az ionos mechanizmus is dominánssá válhat. A **IIA-F** reakciók csak a *syn*-termék keletkezését mutatják. Az *anti*-termék egyetlen forrását ezekben az esetekben csak az intramolekuláris protontranszfer magyarázhatja a zwitterionos átmeneti állapotban. A **III** és **IV** reakciók mindig elektrofil reakcióúton játszódnak le.



5. ábra
Az IC reakció termodinamikai profilja

A dolgozat tárgyát képező publikációk

1. B. HAJGATÓ, T. VESZPRÉMI, M. T. NGUYEN: "Theoretical study of the electronic structure of XCCP molecules (X=H, F, Cl, Br, I): carbene versus phosphinidene", *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.*, 2001 (3) 895
2. N-N. PHAM-TRAN, B. HAJGATÓ, T. VESZPRÉMI, M. T. NGUYEN: "Theoretical study of cyanophosphapropyne (NCCP), isocyanophosphapropyne (CNCP) and their isomers: stability and properties", *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.*, 2001 (3) 1588
3. B. HAJGATÓ, N-N PHAM-TRAM, T. VESZPRÉMI, M. T. NGUYEN: "PCCP and its isomers: a theoretical study", *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.*, nyomdában
4. T. VESZPRÉMI, L. NYULÁSZI, B. HAJGATÓ, J. HEINICKE: "Relative Stability and Aromaticity of Diazasilole Isomers", *THEOCHEM*, 1998 (431) 1
5. B. HAJGATÓ, H. M. T. NGUYEN, T. VESZPRÉMI, M. T. NGUYEN: "Triplet–Singlet gaps in iodo-carbenes (I–C–X): Remarkable discrepancy between theory and experiment", *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.*, 2000 (2) 5041
6. T. VESZPRÉMI, M. TAKAHASHI, B. HAJGATÓ, J. OGASAWARA, K. SAKAMOTO, M. KIRA: "Substituent Effects on the Structure and Aromaticity of 4-Silatriafulvene", *J. PHYS. CHEM. A.*, 1998 (102) 10530
7. M. TAKAHASHI, T. VESZPRÉMI, B. HAJGATÓ, M. KIRA: "Theoretical Study on Stereochemical Diversity in the Addition of Water to Disilene", *ORGANOMET.*, 2000 (19) 4660
8. T. VESZPRÉMI, M. TAKAHASHI, B. HAJGATÓ, M. KIRA: "The mechanism of 1,2-addition of disilene and silene I. Water and alcohol addition", *J. AM. CHEM. SOC.*, 2001 (123) 6629
9. B. HAJGATÓ, M. TAKAHASHI, M. KIRA, T. VESZPRÉMI: "The Mechanism of 1,2-Addition of Disilene and Silene II. Hydrogen Halide Addition", közlésre előkészítve

További publikációk

1. MOLNÁR SZ., HAJGATÓ B.: "A Budapesti Műszaki Egyetemen az 1995-97. években végzett vegyész- és biológusmérnökök elhelyezkedése", *MKL*, 1999 (54) 526
2. R. FLAMMANG, B. HAJGATÓ, T. VESZPRÉMI, M. T. NGUYEN: "Experimental and theoretical study of neutral and ionized Dicyanocarbene $C(CN)_2$ ", *Mol. Phys.*, nyomdában

Előadások, poszterek:

1. B. HAJGATÓ, T. KÁRPÁTI, S. J. KISS-SZÉTSI, L. NYULÁSZI, D. SZIEBERTH, T.
VESZPRÉMI: "*Towards Stable Silylenes*", School and Workshop on Electronic Structure of Atoms and Molecules Symposium, 1995, Debrecen (P)
2. B. HAJGATÓ, T. VESZPRÉMI: "*The Mechanism of Alcohol Addition of Disilene, Silaethene, and Ethene*", 8th Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, 1997, Debrecen (P)
3. T. VESZPRÉMI, B. HAJGATÓ, M. TAKAHASHI, M. KIRA: "*The structure and reactivity of 4-silatriafulvene*", 7th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, 1998, Eger (E)
4. B. HAJGATÓ, T. VESZPRÉMI: "*Addition mechanism of HF and water to Si=Si, Si=C, C=C doubly bonded molecules in gas phase*", 8th Conference on Molecular Structure, 1998, Budapest (E)
5. T. VESZPRÉMI, B. HAJGATÓ, M. TAKAHASHI, K. SAKAMOTO, M. KIRA: "*The Role of Weakly-Bonded Initial Complexes in the 1,2 Addition of Disilenes and Silenes*", 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists, 1999, London, UK (P)
6. MOLNÁR SZ., HAJGATÓ B.: "*Pályakezdő vegyész- és biologusmérnökök elhelyezkedési esélye*", Műegyetem 2000 Konferencia, 1999, Budapest (E)
7. VESZPRÉMI T. HAJGATÓ B.: "*Az etén, szilén és diszilén 1,2 addíciós reakcióinak mechanizmusa*", Vegyészkonferencia 2001, 2001, Hajduszoboszló (E)