



MŰEGYETEM 1782

**Szililének és szilének stabilitásának,
szerkezetének és reaktivitásának elméleti
vizsgálata**

Oláh Julianna

Ph.D. dolgozat tézisei

Témavezető:

Dr. Veszprémi Tamás

Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen Kémia Tanszék

2005

Bevezetés

Reaktív szilíciumorganikus vegyületek az 1980-as évektől kerültek az érdeklődés középpontjába. Az első stabilis, Si=C kettőskötéses vegyületet 1981-ben állították elő, melyet egy évtizeddel később követett az első stabilis szililén előállítása. Szililének kétvegyértékű szilícium atomot tartalmazó vegyületek, amelyek általában rövid élettartamú köztitermékek. 1994-ben sikerült az első, hónapokig eltartható szililént izolálni. Munkám célja az volt, hogy szililének és szilének tulajdonságait vizsgáljam, s értelmezzem számításon alapuló kémiai módszerekkel. Dolgozatom első részében szililének szerkezetét, stabilitását, reaktivitását vizsgáltam. Sűrűségfüggvény-elméletből származtatható indexeket, például, keménységet, lágyságot, elektrofilicitást stb. használtam szililének és germilének Lewis sav és Lewis bázis karakterének vizsgálatára. Tanulmányoztam a spin-filicitás, spin-küldés és spin keménység indexek viselkedését nagyszámú karbén, szililén, germilén és sztannilén molekulán. Foglalkoztam szililének stabilitásának és dimerizációra való hajlamának kapcsolatával, s az eredményeket felhasználtam új típusú, stabilis szililének tervezésében. Azért, hogy szisztematikus információt nyerjek a szubsztitens hatásáról a szililének tulajdonságaira, vizsgáltam az első és második sor elemeivel szubsztituált származékokat (HSiR, ahol R=H, Li, BeH, CH₃, NH₂, OH, F, Na, MgH, AlH₂, SiH₃, PH₂, SH, Cl), valamint

számos diszubsztituált, (R_1SiR_2 , ahol $R_1, R_2=NH_2, OH, F, SH, Cl$) és gyűrűs vegyületet.

Dolgozatom második része a szilafulvénekre történő vízaddíció mechanizmusával foglalkozott, s figyelmet fordítottam e vegyületek lehetséges aromás karakterére is. Szilafulvénnek olyan speciális szilének, amelyek konjugált kettőskötéses rendszert tartalmaznak gyűrűbe zárva, s a gyűrűhöz egy további, exo helyzetű kettőskötés kapcsolódik. E molekulák π -elektronjai dipoláris, aromás határszerkezeteknek megfelelően eltolódnak. Ennek következménye, hogy az $Si=C$ kettőskötés polaritása jelentősen eltér az egyéb szilénekétől. Kísérletek bizonyítják, hogy a 4-szilatriafulvén származékok más úton reagálnak alkoholokkal, mint a többi szilén. A 4-szilatriafulvén alkohol addíciós reakciójának megértése érdekében számos gyűrűs szilén vízaddíciós reakcióját vizsgáltam.

Számítási módszerek

Kvantumkémiai számításokat végeztem B3LYP hibrid funkcionállal és MP2 szinten, többféle bázis felhasználásával. Energiák számításához CBS-Q/CBS-QB3 módszert használtam, és második derivált számításokkal bizonyítottam a PES stacionárius pontjainak jellegét. IRC számításokkal ellenőriztem a számított reakcióutakat. Számításaimhoz a Gaussian 98 programcsomagot használtam.

Eredmények

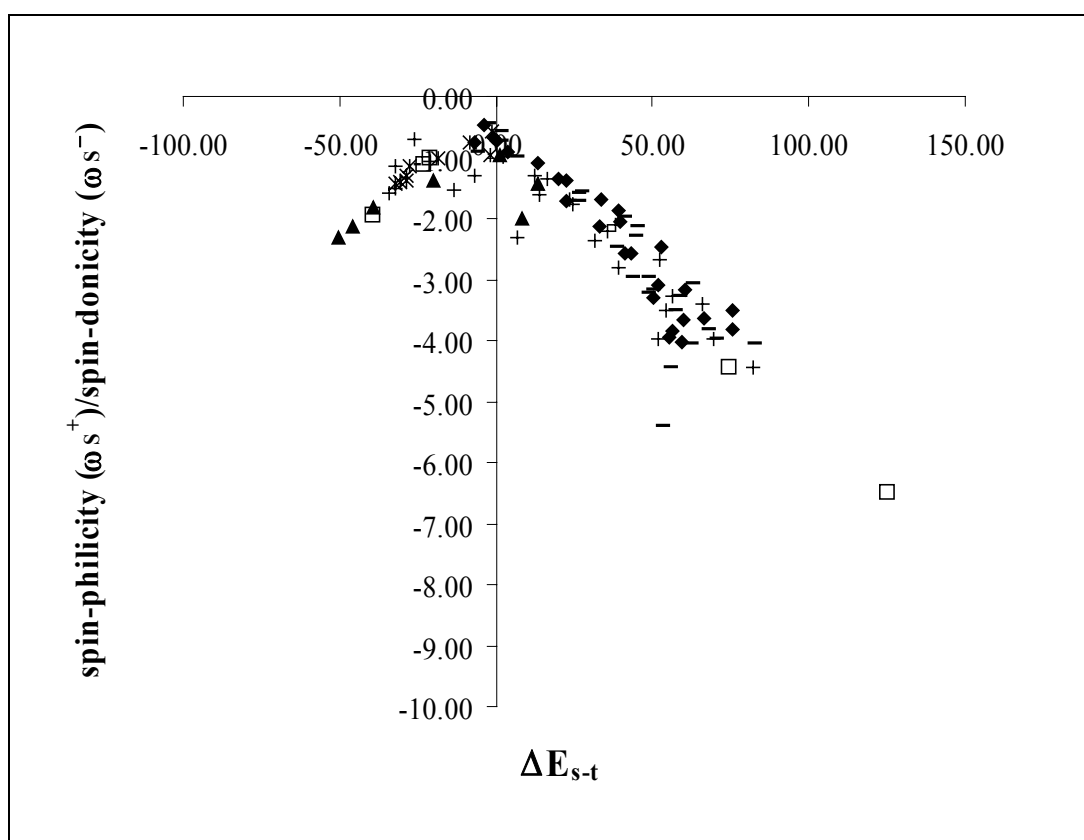
I. Karbenoid vegyületek spin-filicitása és spin-küldése

1. Tanulmányoztam a spin-filicitás, spin-küldés és spin keménység indexek viselkedését nagyszámú karbén, szililén, germilén és sztannilén molekulán. A spin keménység értékét a szubsztituensek csak kevésbé befolyásolják, de értéke nő a központi atom rendszámával. A spin-filicitás és spin-küldés indexek két szomszédos spin-állapot viszonyáról adnak információt, s felhasználhatók mind alap-, mind gerjesztett állapotok vizsgálatára. A spin-filicitás és spin-küldés indexek lineárisan csökkennek a molekula vertikális szinglett-triplett felhasadásával. Részletesen elemeztem ezen indexek és elektrofilicitás index analógiáját. A vertikális szinglett-triplett felhasadás nagyon jól megbecsülhető a spinpotenciálok összegével az alapállapot multiplicitásától függetlenül. A maximális spin-befogadás és spin-felszabadítás indexek lineárisan változnak a szinglett-triplett felhasadással és felhasználhatók a spin katalízis jelenségének tanulmányozásában.

2. A spin-filicitás, spin-küldés és spin keménység indexek segíthetnek molekulacsoportok hasonlóságának vizsgálatában. Ezek közül a spin keménység index adja a legmegbízhatóbb eredményt. Ezen indexek is bizonyítják a nitrének és foszfinidének, valamint a szililének és germilének hasonlóságát. A szubsztitúció hasonló módon befolyásolja ezen vegyületek

spin keménységét. Az indexek helyesen jelzik a nitrének és karbének hasonlóságát.

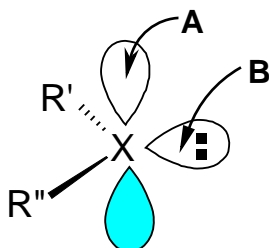
3. Karbenoidok, nitrének és foszfinidének spin-filicitás és spin-küldés indexeinek összevetése e vegyületek szinglett-triplett felhasadásával ezen indexek univerzális jellegére utal. (1. ábra).



1. ábra Spin-filicitás, ω_s^+ és spin-küldés ω_s^- a szinglett-triplett felhasadás függvényében ΔE_{s-t} karbének (+), szililének (\blacklozenge), germilének (-), nitrének (\blacktriangle), foszfinidének (*) és kétatomos vegyületek (\square) esetén.

II. Szililének és germilének elektrofil és nukleofil karaktere

4. Sűrűségfunkcionál-elméletből származtatható indexek segítségével vizsgáltam szililének és germilének Lewis sav és Lewis bázis karakterét. Szililének és germilének reakciója Lewis savakkal és bázisokkal alapvetően töltéskontrollált, és a reakció kemény bázisokkal kedvezményezett. A molekula lokális keménységét az üres pálya régiójában 2\AA -mel a molekula síkja felett az elektrosztatikus potenciál segítségével becsültem (**A** pont az 1. sémában). Az elektrofilicitás helyesen jelzi a szubsztitált szililének elektrofilicitásának változását a szubsztituens függvényében.



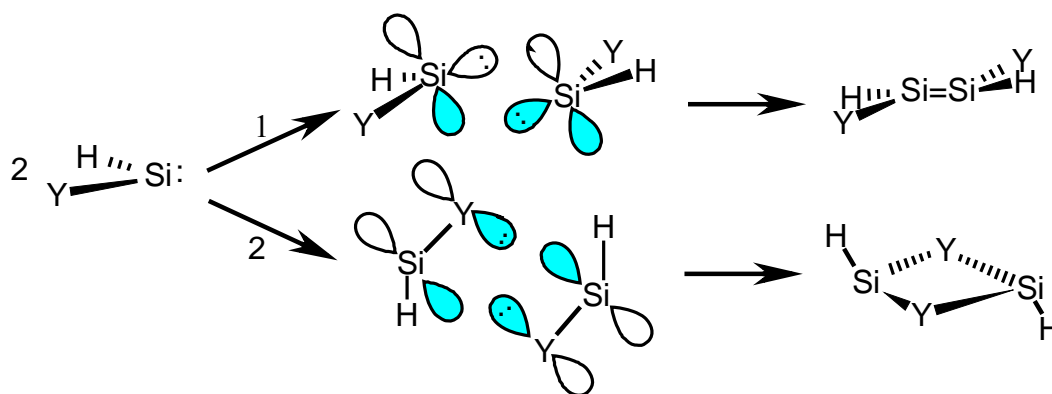
1. séma

5. Nukleofil szililének nukleofilicitása arányos az elektrosztatikus potenciál minimumával a magános pár régiójában (**B** pont az 1. sémában). Ugyanakkor, ez a mennyiség önmagában nem alkalmas a nukleofilicitás megbecslésére. Csak azok a szililének mutatnak nukleofil karaktert, amelyek nem elektrofilek. Elektrofil szililének gyűrűs szililén-BH₃

molekulát képeznek Lewis sav-bázis addukt helyett. Eredményeink összhangban vannak a kísérletekkel.

III. Szililének stabilitásának és dimerizációjának kapcsolata

6. Foglalkoztam szililének stabilitásának és dimerizációra való hajlamának kapcsolatával. Szililének dimerizációja vezethet diszilénhez. (Si=Si kettőskötéses vegyület) vagy négyes gyűrűs dimerhez. (2. séma).



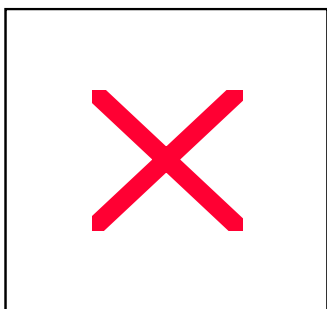
2. séma

Lineáris korrelációt találtunk az izodezmikus reakcióhő és a diszilénné alakulás dimerizációs energiája között a $4 < \Delta E_{\text{izo}} < 35$ kcal/mol tartományban. Szililének szinglett-triplett felhasadása is jól korrelál a diszilénné alakulás dimerizációs energiájával. Mindkét mennyiség esetében azonban eltérés figyelhető meg a linearitástól a nagyon stabilis szililének esetén ($\Delta E_{\text{s-t}} < 60$ kcal/mol). Ebből következik, hogy mind az izodezmikus reakcióhő, mind a szinglett-triplett felhasadás felhasználható szililének

dimerizációra való hajlamának megbecslésére. Ezzel szemben viszont, nem találtunk összefüggést a gyűrűs dimerré alakulás reakcióhője és a termodinamikai stabilitás között.

IV. Új szerkezetű szililén tervezése

7. Új szililént terveztem, amelyben az N=S=N-S fragmentumot egy kétvegyértékű szilíciummal zártam gyűrűbe. (3. séma).



3. séma

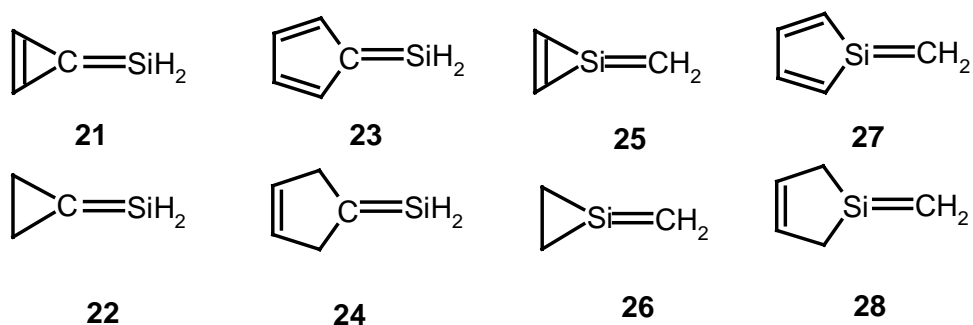
Az izodezmikus reakcióhő alapján a molekula stabilis, amit a vegyület nukleofil jellege is megerősít. A molekula stabilitására utal annak jelentős aromás jellege. A molekula NICS(1) indexe meghaladja a benzol NICS(1) értékét.

8. Az SiN_2S_2 vegyület konstitúciós izomerjeinek vizsgálata azt mutatja, hogy szililének triplett állapota stabilizálható olyan szubsztitutensek segítségével, amelyek lehetővé teszik a spin delokalizációját. Ez a hatás csökkenti a szililének szinglett-triplett felhasadását. Számításain az N=S-S=N láncrészletet tartalmazó szililéneken azt mutatják, hogy a vegyület mind

szinglett, mind triplett állapota stabilizált és ezért viszonylag kicsi a szinglett-triplett felhasadása, mégsem dimerizál. Ez jelentős kivételt jelent korábbi eredményeinkhez képest.

V. Szilének vízáddíciós reakciói

9. Az alábbi szilének vízáddíciós reakcióit vizsgáltam: (4. séma)

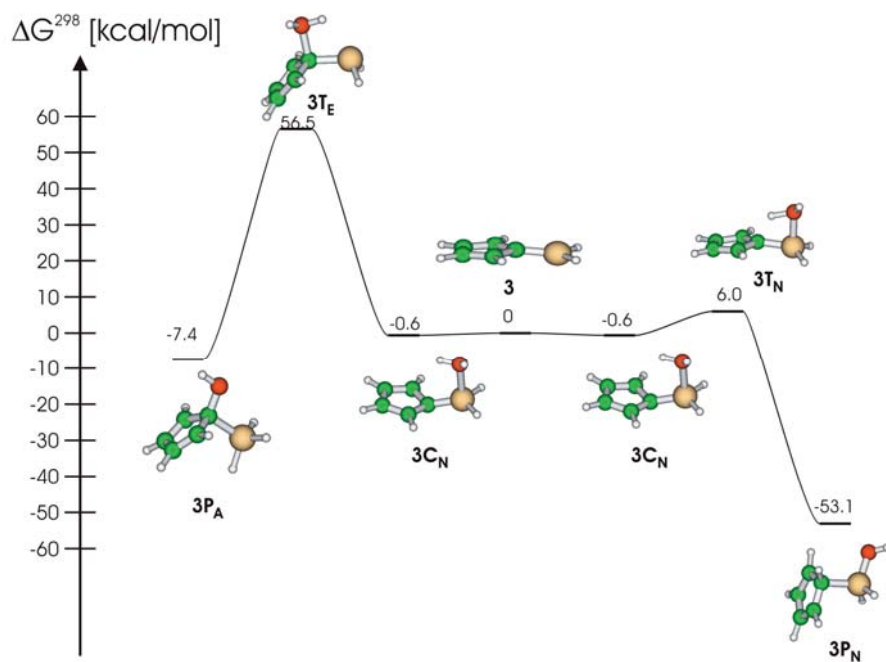
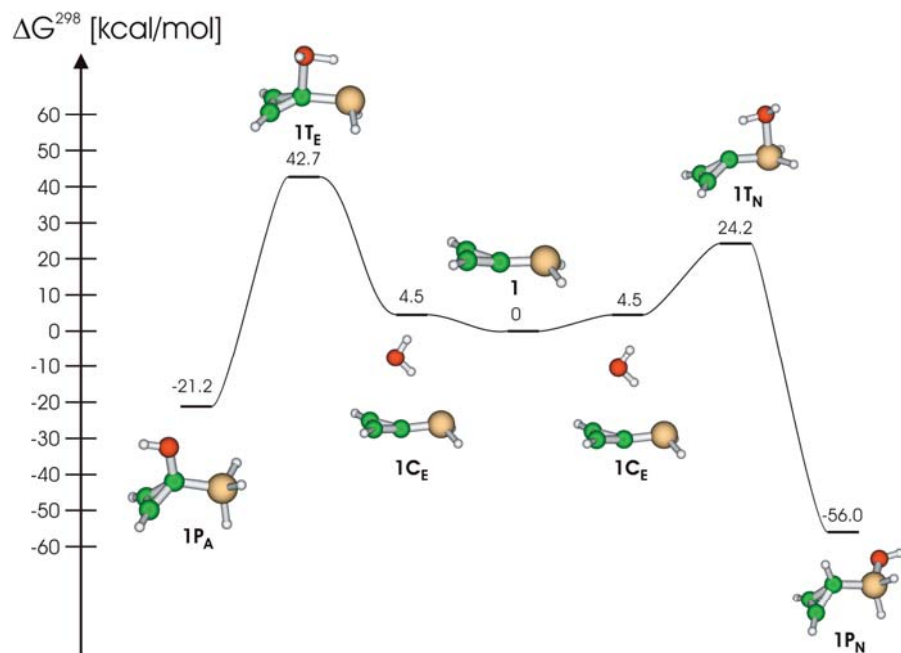


4. séma

A vízáddíció az alkoholaddíció modellezésének egyik lehetősége. Két reakcióutat vizsgáltam: a normális és az “abnormális” addíciót. Alkoholok szilénre történő normális addicionálása során akoxiszilánok keletkeznek. A normális addíció erősen exoterm (~-60 kcal/mol), s a reakciógát alacsony (~10 kcal/mol). Az “abnormális” csatornában szénen szubsztituált szilánok képződnek. A reakció aktiválási energiája nagyon magas (~50 kcal/mol), s a reakció csak mérsékelten exoterm (~-15 kcal/mol). Ezért, várható, hogy a reakció csak a normális csatornán megy végbe. A reakció egy van der Waals komplex képződésével kezdődik. A szilén és a víz kölcsönhatásától

függően elektrofil és nukleofil komplexeket lehet megkülönböztetni. A van der Waals komplexektől négyes gyűrűs átmeneti állapot vezet a végtermékekhez.

10. A 4-szilatriafulvén esetében csak egy elektrofil, a 6-szilapentafulvén esetében pedig csak egy nukleofil komplexet találtam. Ezek a komplexek megtartják a kiindulási fulvén aromaticitását. A reakció lefolyását, valamint a normális és abnormális csatornák relatív fontosságát nagymértékben befolyásolja a molekulák aromás jellege. (2. ábra).



1. ábra 4-szilatriafulvén + víz és 6-szilapentafulvén + víz reakciók szabadentalpia diagramjainak összehasonlítása a CBS-QB3 szinten

Közlemények

- (1) **Oláh J.**, De Proft F., Veszprémi T., Geerlings P. *J. Phys. Chem. A* **108**, **2004**, 490-499, Spin-Philicity and Spin-Donicity of Substituted Carbenes, Silylenes, Germylenes, and Stannylenes
- (2) **Oláh J.**, Veszprémi T., Nguyen M. T. *Chem. Phys. Lett.* **301**, **2005**, 337-341 Spin-philicity and spin-donicity of simple nitrenes and phosphinidenes
- (3) **Oláh J.**, De Proft F., Veszprémi T., Geerlings P. *J. Phys. Chem. A* **109**, **2005**, 1608-1615 Hard-soft acid-base interactions of silylenes and germylenes
- (4) **Oláh J.**, De Proft F., Veszprémi T., Geerlings P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, *submitted* Relationship between electrophilicity and spin-philicity of divalent and monovalent species of group 14 and 15 elements
- (5) **Oláh J.**, Veszprémi T., *J. Organomet. Chem.* **686**, **2003**, 112-117, Relationship between stability and dimerization ability of silylenes
- (6) Water addition reaction of Si=C double bonds attached to ring substituents, *in preparation*

Dolgozaton kívül megjelent közlemények

- (7) **Oláh J.**, Van Alsenoy C, Sannigrahi A. B. *J. Phys. Chem. A* **106**, **2002**, 3885-3890 Condensed Fukui functions derived from stockholder charges: Assessment of their performance as local reactivity descriptors
- (8) Csonka GI, Ruzsinszky A, **Oláh J.**, Van Alsenoy C, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **589-590**, **2002**, 1-5, Organizing atomic partial charges into a database
- (9) **Oláh J.**, Veszprémi T, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **620**, **2003**, 157-163, Molecular structure and internal rotation potential of perfluoro (2,4-dimethyl-3-oxa-2,4-diazapentane), (CF₃)₂N-O-N(CF₃)₂
- (10) **Oláh J.**, Van Alsenoy, C., Veszprémi T., *J. Phys. Chem. A* **108**, **2004**, 8400-8406, NaSCN: Striking differences between its gas-phase and crystal-phase structure: A theoretical study
- (11) Tersago, K., **Oláh, J.**, Martin, J.M.L., Veszprémi, T., Van Alsenoy, C., Blockhuys F. *Chem. Phys. Lett.* **413**, **2005**, 440-444, Towards a satisfactory description of the molecular structure of Roesky's ketone
- (12) **Oláh, J.**, Blockhuys, F. Veszprémi, T., Van Alsenoy, C. *Eur. J. Inorg. Chem* *accepted*, On the usefulness of overlap populations and bond orders to chalcogen-nitrogen systems