



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Bajor Gábor

**TELÍTETLEN CSOPORTOT TARTALMAZÓ SZELÉN- ÉS
TELLÚRVEGYÜLETEK MOLEKULA- ÉS
ELEKTRONSZERKEZETE**

Ph. D. értekezés tézisei

Témavezető:

Dr. Veszprémi Tamás
egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2008.

Bevezetés

A Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén az elméleti kémiai kutatásoknak nagy hagyománya van. A fő kutatási témák a reakciómechanizmusok, rövid élettartamú vegyületek stabilizációjának vizsgálata, molekulák tér- és elektronszerkezetének valamint spektroszkópiai tulajdonságainak számítása. Az egyes problémákat egyrészt elméleti úton kvantumkémiai módszerek alkalmazásával tudjuk tanulmányozni, másrészt a Tanszéken épített HeI ultraibolya fotoelektron spektrométer (UPS) segítségével módunkban áll a molekulaszerkezettel kapcsolatos kérdéseket (konjugáció, aromáság, térszerkezet stb.) kísérleti úton is vizsgálni.

Kutatómunkámat a rennes-i egyetem (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Franciaország) kutatócsoportjával való közös együttműködés keretein belül végeztem. A rennes-i kutatócsoport Dr. Jean-Claude Guillemin irányításával új, érdekes szerkezetű vegyületek előállításával foglalkozik, melyek sok esetben instabilisak. Az együttműködés lényege, hogy a francia kutatócsoport az új vegyületek előállítását tervezi meg és preparatív munkát folytat, mi pedig az előállított molekulákat elméleti és fotoelektron spektroszkópiai úton vizsgáljuk, és tanulmányozzuk a molekulaszerkezeti érdekességeket.

Mivel a dolgozatomban szereplő molekulák (főleg a szelenolok és tellurolok) instabilisak, szállításuk nem lehetséges. Ezért aktívan részt vettem a preparatív munkában is, mely lehetővé tette, hogy az egyes szintéziseket át tudjam dolgozni a fotoelektron spektroszkópiai mérésekhez, melyeknél az esetek többségében nagyon tiszta anyagokra van szükség.

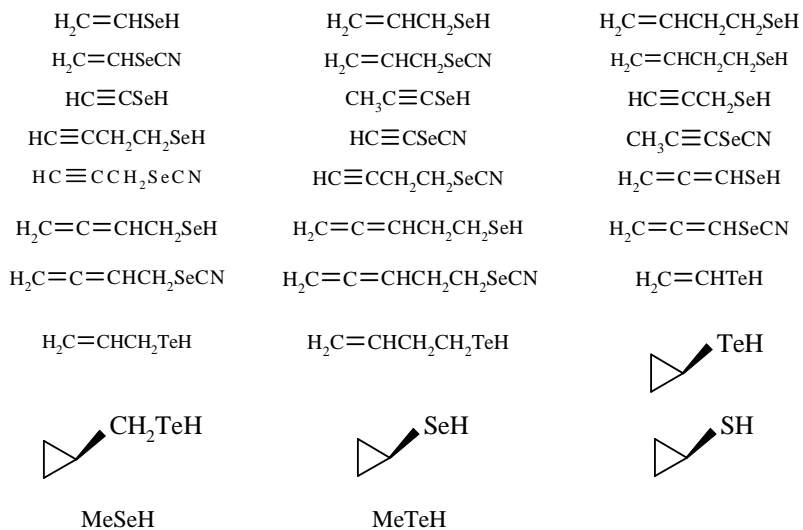
Értekezésemben olyan szelenolokat, szelenocianátokat és tellurolokat vizsgáltam, melyek közös jellemzője, hogy a heteroatomot

tartalmazó csoport mellett telítetlen csoport található. A vegyületek többsége újonnan előállított molekula, melyek szerkezetvizsgálatához a fotoelektron spektroszkópiás mérések nagyban hozzájárultak. Céлом a molekulákon belüli konjugáció feltérképezése volt. Az irodalomban ez idáig tellurolokat, valamint telítetlen alifás szelenolokat fotoelektron spektroszkópiával még nem vizsgáltak.

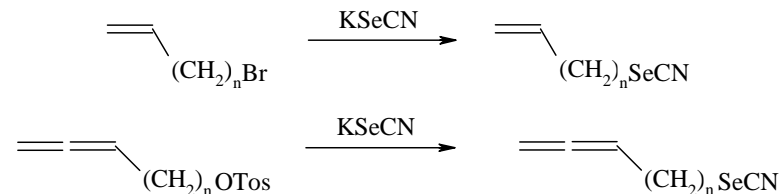
Értekezésemben először az alkenil-csoportot tartalmazó szelénvegyületekkel, majd az alkadienil- és alkinil-csoportot tartalmazó szelénvegyületekkel, végül pedig az alkén- és ciklopropántellurolokkal foglalkoztam.

Preparatív munka

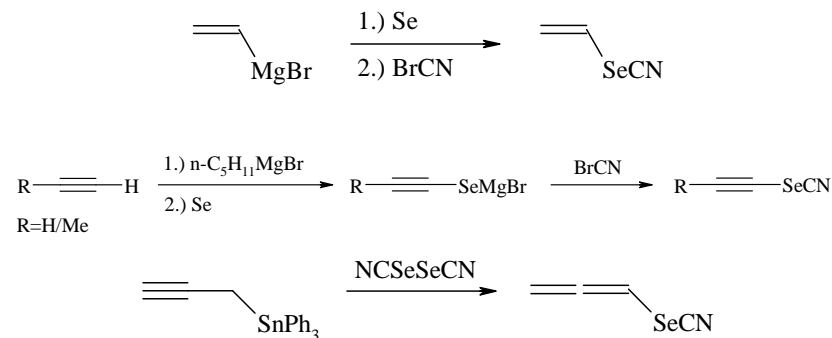
Dolgozatomban az alábbi vegyületeket vizsgáltam, melyek közül tíz szelenolt, egy szelenocianátot és hat tellurolt én állítottam elő.



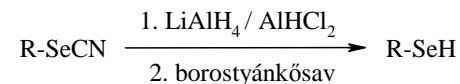
Az alkenil- és alkadienil-szelenocianátokat az alábbi általános séma szerint állítottunk elő:



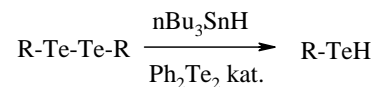
Az SeCN csoport mellett közvetlenül elhelyezkedő telítetlen csoportot tartalmazó vegyületek előállításához az alábbi módszereket használtunk:



A szelenolokat szelenocianátokból LiAlH_4 vagy AlHCl_2 reagensek segítségével állítottuk elő:



A tellurolokat ditelluridokból állítottuk elő:



Az előállított vegyületek közül tizenegy az irodalomban elsőként leírt új vegyület.

Fotoelektron spektroszkópia

A fotoelektron spektroszkópiai méréseket a Tanszéken épített UPS készülékkel végeztem, melynek felbontása: $\Delta E / E = 7 \cdot 10^{-3}$. A belső kalibrációhoz nitrogént és metil-jodidot használtam. A spektrumok értelmezését kétféle módon végeztem. Összehasonlítottam az egyes molekulák spektrumait olyan vegyületek spektrumaival, melyeket már aszignáltak, illetve egybevettem a kvantumkémiailag számításokból kapott értékekkel az egyes vertikális ionizációs energiákat.

A vegyületeket – főleg a szelenolokat és a tellurolokat – bomlékonyságuk miatt közvetlenül a mérés előtt állítottam elő úgy, hogy egy, a kifejezetten nagyvákuumban való munkára tervezett, cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdába desztilláltam őket. Spektrumfelvétel előtt a csapdát az UPS készülékhez csatlakoztattam, majd kiemelttem a cseppfolyós nitrogénből és kb. -110°C -ra melegítettem fel. Ezen a hőmérsékleten kezdtem el desztillálni a terméket a szennyezőktől való elválasztás érdekében. A desztilláció alatt a hőmérsékletet fokozatosan növelve figyeltem a desztillátum spektrumát. Az egyes vegyületek spektrumát azon a hőmérsékleten vettem fel, ahol már nem látszottak a szennyezőkre utaló sávok, és a vizsgált anyag tenziója elegendően nagy volt.

Számítási módszerek

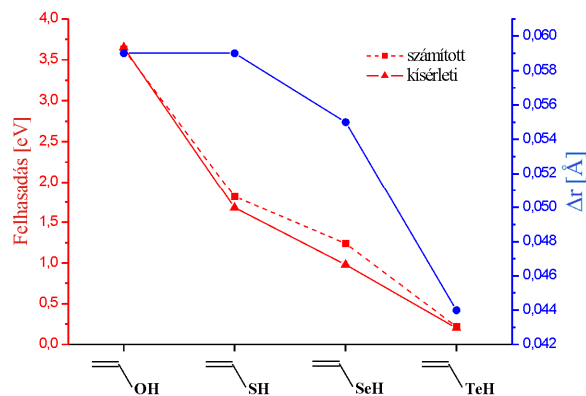
Kvantumkémiailag számításokat végeztem Gaussian 98 és Gaussian 03 programcsomagok használatával. A vizsgált molekulák geometriáját MP2/cc-pVTZ és B3LYP/cc-pVTZ szinten optimaláltam. Ugyanezen a szinten második derivált számításokkal bizonyítottam a PES stacionárius pontjainak jellegét. A relatív energiákat minden esetben a zéruspont rezgési energiákkal korrigáltam. Az ionizációs energiák számítását az optimalált geometriákon ROVGF/cc-pVTZ szinten, valamint HF/cc-pVTZ single point szinten számítottam.

Új eredmények

1. Az alkenil-szenocianátok és az alkénszelenolok fotoelektron spektrumai alapján az eténszelenolban és a vinil-szenocianátban erős direkt konjugációt észleltem a C=C kettőskötés és a szelén magános elektronpárja, illetve az SeCN csoport π -rendszere között. Az allilszármazékokban a $\sigma(\text{C-Se})$ és a kettőskötés között hiperkonjugációs kölcsönhatást mutattam ki. A but-3-enil-1-származékokban az induktív effektuson kívül más kölcsönhatást nem találtam [1].
2. Az alkadiénszelenolok és alkadienil-szenocianátok közül öt új vegyületet állítottam elő. Megállapítottam, hogy az α helyzetben szubsztituált allenilszármazékokban a direkt konjugáció és a hiperkonjugáció közül a direkt konjugáció hatása az erősebb. Ráműtöttem, hogy a két kölcsönhatás eredője a propadiénszelenolban gyengébb Se-C kötésrövidülést eredményez, mint az eténszelenolban. A β -szubsztituált allenilszármazékokban gyenge, de jól észlelhető

hiperkonjugációs kölcsönhatást figyeltem meg. A γ -szubsztituált származékokban jelentősebb kölcsönhatást nem észleltem [2].

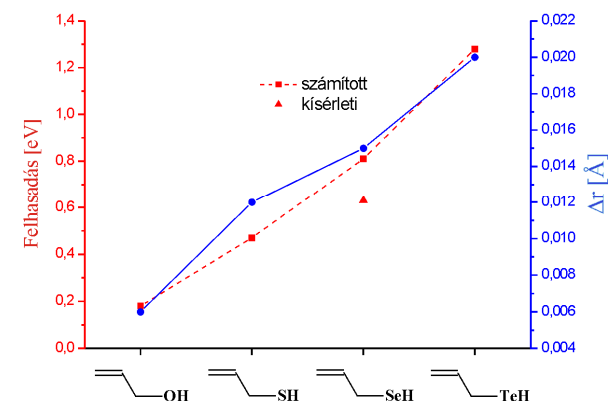
- Az alkinilszármazékok közül két új vegyületet állítottam elő. Az etinilszármazékokban erősebb direkt konjugációt észleltem, mint a vinilszármazékokban. A propargil vegyületekben a hiperkonjugációs kölcsönhatás a meghatározó. A but-3-inil-1-származékokban az induktív effektuson kívül más kölcsönhatást nem találtam [2].
- Három új tellurol vegyületet állítottam elő. A fotoelektron spektrumok alapján az etéltellurolban a C=C kettős kötés és a tellúratom magános elektronpárja között erős konjugációt észleltem. A prop-2-én-1-tellurolban a hiperkonjugációs kölcsönhatás a döntő. A ciklopropántellurolban az egyes konformerek között különböző kölcsönhatásokat észleltem. Megállapítottam, hogy a ciklopropilmetántellurolban erősebb hiperkonjugációs kölcsönhatás alakul ki, mint a prop-2-én-1-tellurolban [3].



1. ábra

A direkt konjugáció mértékének változása vinil-kalkogén-hidridekben a kölcsönható pályák felhasadása és a C-X (X=O, S, Se, Te) kötéshossz változása alapján

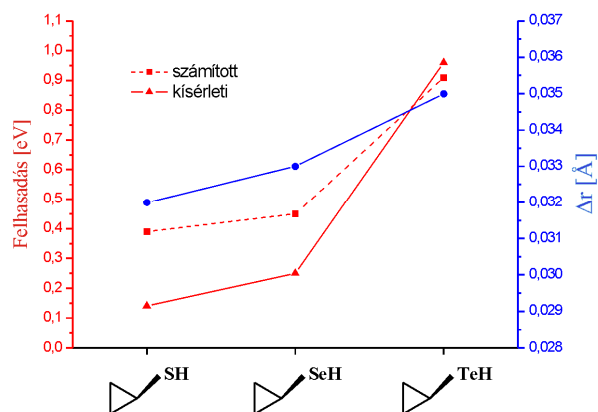
- A fotoelektron spektrumok és a számított kötéstávolságok alapján megállapítottam, hogy a vinil-kalkogén-hidridekben az oxigénatomtól a tellúratom felé a közvetlen kölcsönhatás mértéke a kettős kötés és az X atom (X=O, S, Se, Te) magános elektronpárja között az oxigéntől a tellúr felé csökken (1. ábra).



2. ábra

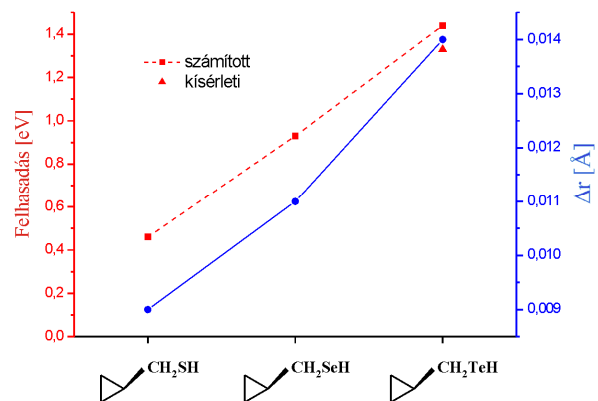
A hiperkonjugáció mértékének változása allyl-kalkogén-hidridekben a kölcsönható pályák felhasadása és a C-X (X=O, S, Se, Te) kötéshossz változása alapján

Ezzel ellentétben az allyl-kalkogén-hidridekben az oxigéntől a tellúr felé növekvő hiperkonjugációs kölcsönhatást észleltem (2. ábra). A ciklopropil-származékoknál nincs közvetlen kölcsönhatás az X (X=S, Se, Te) magános elektronpárja és a háromtagú gyűrű között. Ehelyett a σ (C-Te) és e_2 pályák között jön létre kölcsönhatás. A hiperkonjugáció-szerű hatás az S atomtól a Te atom felé nő (3. ábra). Ugyanígy a ciklopropil-metil-származékokban növekvő hiperkonjugációs kölcsönhatást észleltem S atomtól a Te atom felé (4. ábra) [3].



3. ábra

A konjugációs kölcsönhatás mértékének változása ciklopropil-kalkogén-hidridekben a kölcsönható pályák felhasadása és a C-X (X=S, Se, Te) kötéshossz változása alapján



4. ábra

A hiperkonjugáció mértékének változása ciklopropilmetil-kalkogén-hidridekben a kölcsönható pályák felhasadása és a C-X (X=S, Se, Te) kötéshossz változása alapján

Közlemények

- [1] Gábor Bajor, Tamás Veszprémi, El Hassan Riague, Jean-Claude Guillemin *Alkenyl Selenols and Selenocyanates: Synthesis, Spectroscopic Characterization by Photoelectron Spectroscopy and Quantum Chemical Study* Chemistry – A European Journal **2004**, *10*, 3649-3656. (impakt faktor: 5,015)
- [2] Jean-Claude Guillemin, El Hassan Riague, Gábor Bajor, Brahim Khater, Tamás Veszprémi *Allenyl and Alkynyl Selenols and Selenocyanates. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Quantum Chemical Study* Organometallics **2007**, *26*, 2507-2518. (impakt faktor: 3,632)
- [3] Brahim Khater, Jean-Claude Guillemin, Gábor Bajor, Tamás Veszprémi *Functionalized Telluroles: Synthesis, Spectroscopic Characterization by Photoelectron Spectroscopy, and Quantum Chemical Study* Inorganic Chemistry **2008**, *47*, 1502-1511. (impakt faktor: 3,911)

Dolgozaton kívüli közlemények

- [4] Farman Ullah, Gábor Bajor, Tamás Veszprémi, Peter G. Jones, Joachim Heinicke *Stabilization of Unsymmetrically Annelated Imidazol-2-ylidenes with Respect to Their Higher Group 14 Homologues by n-/π-HOMO Inversion* Angewandte Chemie International Edition **2007**, *46*, 2697-2700. (impakt faktor: 10,232)
- [5] Farman Ullah, Olaf Kühnl, Gábor Bajor, Tamás Veszprémi, Peter G. Jones, Joachim Heinicke *Transition Metal Complexes of N-Heterocyclic Germynes* (elküldve a *Chem. Eur. J.* folyóirathoz)
- [6] Farman Ullah, Anca I. Oprea, Markus K. Kindermann, Gábor Bajor, Tamás Veszprémi, Joachim Heinicke *Pyrido [a]-annelated 1,2,3-Diazasiloles and 1,2,3-Diazagermol-2-ylidenes* (elküldve a *J. Organomet. Chem.* folyóirathoz)

