

**A DELOKALIZÁCIÓ SZEREPE
FOSZFORVEGYÜLEK STABILITÁSÁBAN ÉS
REAKTIVITÁSÁBAN**

PhD dolgozat tézisei

Készítette: **Benkő Zoltán**

Témavezető: **Dr. Nyulászi László**
egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
2008

1. Bevezetés

A főcsoportbeli elemek kémiája és ezen belül a foszforkémia az utóbbi évtizedekben igen intenzíven kutatott területté vált. Ennek eredményeképp számtalan szokatlan szerkezetű és meglepő kémiai tulajdonságokkal rendelkező vegyületet sikerült szintetizálni illetve kísérleti módszerekkel vizsgálni. A kísérleti vizsgálatokkal párhuzamosan haladt ezen vegyületek elméleti tanulmányozása is, mely segíti az elektronszerkezet és ezen keresztül a fizikai és kémiai tulajdonságok mélyebb megértését.

Doktori munkám során több foszfortartalmú vegyülettel foglalkoztam, melyek közös jellemzője a delokalizált elektronszerkezet. Munkám első felében az igen instabil foszfinidének stabilizálásával foglalkoztam, majd az elméleti számítások alapján új módszert javasoltam foszfinidének előállítására, melynek kiindulási anyagai anellált 1,3,2-diazafoszfolének. A továbbiakban foglalkoztam a nemrég előállított 1,3,2-diazafoszfolének illetve anellált származékainak szerkezetével és aromásságával. Munkám utolsó nagyobb egységét képezik a heteropentadiénnel kapcsolatos elméleti vizsgálatok.

- E7 **Benkő Z.**, R. Streubel, Nyulászi L.: Foszfínidének stabilitása, *KeMoMo-QSAR miniszimpózium*, 2006. április 27-28. Szeged.
- E8 **Benkő Z.**, R. Streubel, Nyulászi L.: Foszfínidének stabilitása, *XII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 2006. október 3-8. Csíkszereda.
- E9 **Benkő Z.**, D. Gudat, Nyulászi L.: A foszfínidének „komplexei”: új lehetőség foszfínidének előállítására, *BME Oláh György Doktori Iskola 4. Doktoránkonferenciája*, 2007. február 7. Budapest.
- E10 **Benkő Z.**, Nyulászi L.: Tiirán és szelenirán gyűrűk szerkezete és stabilitása, *MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottsági ülés*, 2007. május 10. Budapest.
- E11 **Benkő Z.**, Nyulászi L.: Foszfínidének „komplexei”: új lehetőség foszfínidén előállítására, *XXX. Kémiai Előadói Napok*, 2007. október 29-31. Szeged.
- E12 **Benkő Z.**, Nyulászi L.: Különleges vegyületek és reakció-mechanizmusok a foszforkémiában, *BME Oláh György Doktori Iskola 5. Doktoránkonferenciája*, 2008. február 2. Budapest.
- E13 **Benkő Z.**, Új vegyületek, érdekes reakciómechanizmusok a foszforkémiában, *KeMoMo-QSAR tudományos ülés*, 2008. május 8-9. Szeged.

Poszter prezentációk

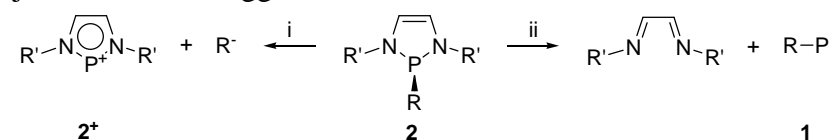
- P1 **Z. Benkő**, R. Streubel, L. Nyulászi: Stability of Phosphinidenes – Is Any of Them Synthetically Accessible? *3rd Humboldt Conference on Computational Chemistry*, 2006. június 24-28. Várna.
- P2 **Z. Benkő**, R. Streubel, L. Nyulászi, Stability of phosphinidenes – Are they synthetically accessible? *1st European Chemistry Congress*, 2006. augusztus 27-31. Budapest.
- P3 **Z. Benkő**, L. Nyulászi, Structure and stability of thiirane and selenirane rings, *5th European Charge Density Meeting*, 2008. június 6-11. Gravedona.

2. Irodalmi háttér

A foszfínidének (R–P, **1**) a karbénekkel (RR'C:), a nitrénekkal (R–N) valamint a szililénekkal (RR'Si:) rokon hipovalens, σ^1, λ^1 -foszfort tartalmazó vegyületek. Nagy reaktivitásuk következtében még nem sikerült izolálni szabad foszfínidént.¹ A foszfínidének alapállapota általában triplet, stabilizálásuk azonban nyilvánvalóan szinglet állapotban lehetséges. Munkám céljai közt szerepelt megkeresni a foszfínidének stabilizálására legalkalmasabb csoportokat, illetve megismerni ezen vegyületek reaktivitását.

Foszfínidének *in situ* generálására, illetve átmenetifém-komplexeinek előállítására ismert néhány módszer az irodalomban, ám az alapanyagok többségét igen körülményesen lehet előállítani.

Az 1,3,2-diazafoszfólnénekk (2) a nemaromás σ^3, λ^3 -P-vegyületek egy különleges csoportját alkotják, belőlük heterolitikus disszociációval (i) – az Arduengo karbénnel analóg – diazafoszfólnium kationokhoz (2⁺) jutunk, melyek jelentős aromassággal rendelkeznek.

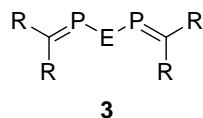


Az 1,3,2-diazafoszfólnénekk felfoghatók a foszfínidének 1,4-diazabutandiénnel alkotott koordinációs vegyületeiként is. Mivel a komplexképződés általában megfordítható reakció, megfelelő szubsztituensek és gyűrűanellációk esetén elképzelhető, hogy a diazafoszfólnénekk disszociációjával (ii) *in situ*

¹ (a) K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. (b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578. A preparatív munkában azonban – a karbénekhez hasonlóan – átmenetifém-komplexeik formájában alkalmaznak foszfínidéneket, elsősorban foszfortartalmú heterociklusok szelektív szintézisére.

foszfinidén (1) keletkezzen. Munkám egy másik nagyobb egységét képezi ezen vegyületek disszociációs tulajdonságainak vizsgálata, és ezek alapján újabb foszfinidén-prekursorok előállítására.

A konjugált elektronrendszerrel rendelkező telítetlen foszforvegyületek számos érdekes felhasználási lehetőséget hordoznak magukban (pl. OLED, OFET, napelem stb.)² Mivel ezen telítetlen foszforvegyületek igen reaktívak (pl. hajlamosak a polimerizációra), az irodalomban kevés képviselőjük ismert. Az utóbbi időben sikerült a C=P–E–P=C egységet (E: S, Se) tartalmazó vegyületek (3, R: SiMe₃) előállítására és kísérleti vizsgálatukkal is foglalkoztak.



Mivel a kalkogén heteroatom magános elektronpárjai révén lehetőséget ad elektronikus kommunikációra a két C=P egység között, ezen vegyületek érdekes elektronszerkezettel rendelkeznek. Ezen heteropentadién vegyületek jellemzője továbbá különleges reaktivitásuk, munkám célja volt a fenti vegyületek kén-addíciós reakcióinak vizsgálata is, mely során heteronorborán vegyületek keletkeztek.

3. Számítási módszerek

Doktori munkában kvantumkémiai modellezést alkalmaztam. A számításokhoz a GAUSSIAN 98, GAUSSIAN 03 és ACES II programokat használtam. A geometria-optimalásokat általában DFT módszerekkel végeztem (gyakran a B3LYP funkcióállal), minden esetben analitikus második derivált számításokkal ellenőriztem a stacionárius pont jellegét. A módszerek alkalmazhatóságát minden esetben ellenőriztem

² T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.

A szerző egyéb közleményei

- ^{S6} **Z. Benkő**, L. Nyulászi: Three-membered Rings with Two Heteroatoms including Selenium or Tellurium; Three-membered Rings with Three Heteroatoms, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Eds), Elsevier: Oxford, **2008**, *Vol. 1*, p 679–694 (könyvfejezet).
- ^{S7} L. Nyulászi, **Z. Benkő**: Aromatic Phosphorus Heterocycles, in *Top. Heterocycl. Chem.* (könyvfejezet) – nyomdában.

Előadások

Angol nyelven

- ^{E1} **Z. Benkő**, R. Schmutzler, L. Nyulászi: Quantum chemical investigations on dimerisation of fluorinated phosphorus ylides, *2nd PhD Seminar on Phosphorus Chemistry*, 2005. március 14-15. Bonn.
- ^{E2} **Z. Benkő**, R. Streubel, L. Nyulászi: Stability of phosphinidenes – Is any of them synthetically accessible? *3rd PhD Workshop on Phosphorus Chemistry*, 2006. március 13-14. Lipcse.
- ^{E3} **Z. Benkő**, L. Nyulászi: Structure and stability of thiirane and selenirane rings, *4th PhD Workshop on Phosphorus Chemistry*, 2007. március 19-20. Amszterdam.

Magyar nyelven

- ^{E4} **Benkő Z.**, R. Streubel, Nyulászi L.: Flurozott foszforilidek stabilitása, *XXVIII. Kémiai Előadói Napok*, 2005. október 24-26. Szeged.
- ^{E5} **Benkő Z.**, R. Streubel, Nyulászi L.: Foszforilidek és foszforiminek stabilitása, *XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 2005. november 11-13. Kolozsvár.
- ^{E6} **Benkő Z.**, Nyulászi L.: Vannak stabil foszfinidének? *BME Oláh György Doktori Iskola 3. Doktoránskonferenciája*, 2006. február 7. Budapest.

rendszerrel rendelkeznek, izodezmikus reakciók segítségével vizsgáltam a stabilizáló kölcsönhatásokat.^{S5}

11. Az elérhető kísérleti adatokkal minden szempontból összhangban lévő mechanizmust javasoltam a nem várt heteronorbórán keletkezésére (2,4-difoszfá-3-tia-pentadiénből).^{S5}

Az értekezés tárgyát képező közlemények

- ^{S1} **Z. Benkő**, R. Streubel, L. Nyulászi: Stability of phosphinidenes – Are they synthetically accessible?, *Dalton Trans.* **2006**, 4321 (IF: 3,005; I: 5).
- ^{S2} W.-W. du Mont, T. Gust, J. Mahnke, R. M. Birzoi, L. Barra, D. Bugnariu, F. Ruthe, C. Wismach, P. G. Jones, K. Karaghiosoff, L. Nyulászi, **Z. Benkő**: From 2,4-diphospha-3-thia- and 3-selenapentadienes [(Me₃Si)₂C=P]₂E (E = S, Se) to heteronorborene cage compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8682; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8836 (IF: 10,232; I: 1).
- ^{S3} **Z. Benkő**, D. Gudat, L. Nyulászi: A promising way for phosphinidene generation: Complexes of phosphinidenes with N-donor ligands, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 902 (IF: 5,015; I: 3).
- ^{S4} **Z. Benkő**, S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulászi, N. Shore: Pyrido-annellated diazaphospholenes and phospholenium ions, *Dalton Trans.* **2008**, 4937 (IF: 3,212).
- ^{S5} S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, **Z. Benkő**, L. Nyulászi, D. Szieberth, Spontaneous phosphorus-halogen bond cleavage in N-heterocyclic halogenophosphanes revisited: The case of P-Br and P-I bonds, *Z. anorg. allg. Chem.* – közlésre beküldve.

magasabb szintű [pl. MPn, CCSD(T), CBS-QB3] számításokkal. Az AIM 2000 programmal végeztem az elektronsűrűség topológiai vizsgálatát, a természetes pályák analíziséhez az NBO 5.0 programot használtam. Munkám egy jelentős részében foszfor-heterociklusok aromasságával is foglalkozom. Az aromasság geometriai kritériumai közül vizsgáltam a Bird indexet és a kötésrövidülési indexet, a mágneses mérőszámok közül pedig a NICS (nucleus independent chemical shift) értékeket, emellett különféle izodezmikus reakciókat is alkalmaztam a stabilizációs energia becslésére.

4. Eredmények

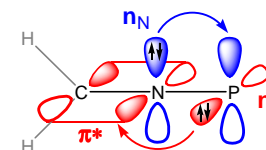
4.1. Foszfínidének stabilitása

A különböző R csoportot tartalmazó foszfínidének relatív stabilitását az alábbi (hipotetikus) izodezmikus reakcióval vizsgáltam (B3LYP/6-311+G** szinten):



A fenti izodezmikus reakció és a korábban foszfínidének stabilitásának becslésére alkalmazott szinglet-triplet felhasadás között lineáris összefüggést állapítottam meg.

A nagyszámú vizsgált szubsztituens közül a korábban nem vizsgált metilénamino csoport (R: -N=CH₂) okozza a legnagyobb stabilizációt. A szinglet alapállapotú H₂C=N-P (**4**) molekulában a stabilizáló hatásokra magyarázatot ad a molekulapálya-elmélet. A stabilizáló donáló-visszadonáló kölcsönhatásokat az 1. ábra szemlélteti.



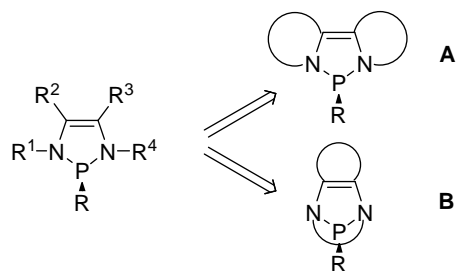
1. ábra

A továbbiakban vizsgáltam a **4** molekula reaktivitását illetve stabilitását valós kémiai reakciókban (pl. dimerizáció, oligomerizáció). Az eredmények alapján a $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{P}$ dimerizációs reakciói termodinamikailag és kinetikailag is lehetségesek, így ezen molekula izolálását megghiúsítanak.

Mivel a metilénamino-foszfinidén (**4**) esetén lehetőség van további stabilizáló csoportok alkalmazására, először a fenti izodezmikus reakció segítségével megkerestem a legmegfelelőbb csoportokat, majd ezen foszfinidéneket is teszteltem a fent bemutatott asszociációs reakciókban. A legnagyobb stabilizációt a $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}-\text{P}$ vegyületek esetén tapasztaltam, és a számított reakció-szabaddentalpiák és aktiválási gátak alapján ezen vegyületek termodinamikusan és kinetikusan is stabilnak tekinthetők. Eredményeim alapján a fenti vegyületek szintetikus szempontból reális célvegyületnek tűnnek.

4.2. Foszfinidének előállítási lehetőségei anellált 1,3,2-diazafoszfolénekből

Az 1,3,2-diazafoszfolénekből (mint foszfinidének *N*-donor ligandumokkal alkotott komplexeiből) disszociációval foszfinidén keletkezhet (lásd fentebb). A diazafoszfolén gyűrű további módosítását érhetjük el benzo- vagy pirido-anellációval. Ezen anellált vegyületek disszociációját aromásan stabilizált rendszerek (pl. 1,1'-bipiridil, pirazin, stb.) létrejötte kíséri.

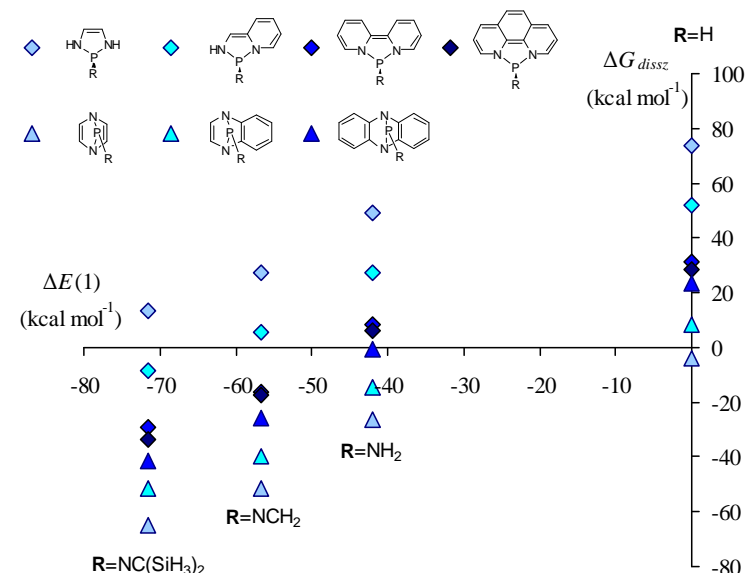


- Anellált 1,3,2-diazafoszfolének stabilitását és disszociációs tulajdonságait vizsgálva megállapítottam, hogy ezen komplexek – a ligandum illetve a foszfinidén tulajdonságaitól függően – különböző disszociációs energiával rendelkeznek.^{S2}
- Megállapítottam, hogy a foszfinidén-komplex disszociációjának termodinamikája szempontjából általában igen fontos szerepe van a létrejövő foszfinidén stabilitása mellett a keletkező ligandum aromasságának.^{S2} A disszociációs reakciók mechanizmusának vizsgálata alapján a termodinamikailag lehetséges disszociációk kinetikailag sem gátoltak, így várhatóan foszfinidén-prekursorok széles spektruma állítható elő.^{S2}
- Az piridoanellált 1,3,2-diazafoszfolének és az analóg kationok esetén geometriai, energetikai és mágneses aromassági kritériumok vizsgálatával megállapítottam, hogy a semleges piridoanellált 1,3,2-diazafoszfolének nem-aromásak, míg a kationokban az öttagú $\text{C}_2\text{N}_2\text{P}$ gyűrű igen aromás, ám a hattagú C_5N fragmens csak enyhén aromás vagy nemaromás jellegű.^{S3}
- Az diszililamino-helyettesített pirido-anellált 1,3,2-diazafoszfolén esetén megállapítottam, hogy a gyűrű aromassága összefüggésben van a diszililamino csoport térállásával.^{S3}
- A 2-jód-1,3,2-diazafoszfolén esetén különböző aromassági kritériumok, parciális töltések és Bader analízis segítségével megállapítottam, hogy gáz fázisban az 1,3,2-diazafoszfolénium kation aromassága nem elegendő a létrejövő ionpár Coulomb-vonzásának ellensúlyozására.^{S4} Megállapítottam továbbá, hogy az egykristály röntgen-diffrakcióval egyértelműen kimutatott ionpár-szerkezet kialakulása (a P–I kötés spontán heterolitikus disszociációja) a kristályban kialakuló erők következménye.^{S4}
- Megállapítottam, hogy a 2,4-difoszfa-3-tia- illetve 2,4-difoszfa-3-szelena-pentadién delokalizált elektron-

5. Tézisek

- Megállapítottam, hogy megfelelő izodezmikus reakciók alkalmazhatóak foszfinidének stabilitásának összehasonlítására. A szintetikus munkát megelőzően ezen reakciók segítségével viszonylag gyorsan és olcsón megkereshetők a leginkább megfelelő stabilizáló csoportok. Megállapítottam, hogy a foszfinidének szinglet-triplet felhasadása és az izodezmikus reakcióhő között lineáris összefüggés van.^{S1}
- Az izodezmikus reakciók alapján megállapítottam, hogy a vizsgált foszfinidének közül az $R_2C=N-P$ a legstabilabb, köszönhetően a delokalizációnak, melyet a Bader analízis, illetve a molekulapályák vizsgálata is alátámasztott. Megállapítottam, hogy a metilénamino-foszfinidénben a két legfontosabb stabilizáló kölcsönhatás: (i) a nitrogén magános pár elektront küld a foszfor p típusú betöltetlen pályájára; (ii) a foszfor p karakterű magános párja viszont koordinál a $\pi^*(CN)$ lazítópályára.^{S1}
- Megállapítottam, hogy az $R_2C=N-P$ foszfinidén R helyettesítői közül a π -elektronküldő csoportok (halogén, ciano, triafulvén) csökkentik a foszfinidén stabilitását az izodezmikus reakció alapján, míg a π -elektroniszívó csoportok (SiH_3 , $SiMe_3$, pentafulvén és ennek különböző, gyűrűben szubsztituált analógjai) stabilizálják a foszfinidént. Megállapítottam, hogy ezen stabilizáló csoportok megerősítik az NP kötést.^{S1}
- Az $R_2C=N-P$ vegyületek reaktivitását dimerizációs, oligomerizációs, átrendeződési reakciókban kinetikai és termodinamikai szempontokból megvizsgálva megállapítottam, hogy $R: H$ szubsztituens esetén a foszfinidén nem elég stabil az izoláláshoz, ám a $(Me_3Si)_2C=N-P$ vegyület előállításra alkalmasnak tűnik.^{S1}

Különbféle helyettesítőket [$R: H, NH_2, NCH_2, NC(SiH_3)_2$] és gyűrűanellációkat alkalmazva meghatároztam a foszfinidén-komplexek disszociációs energiáját és szabadentalpiáját a B3LYP/6-311+G** szinten (2. ábra).



2. ábra: A disszociációs szabadentalpia az (1) izodezmikus reakcióenergia függvényében (B3LYP/6-311+G**)

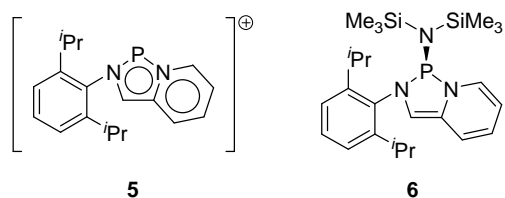
A számított eredmények alapján két tendencia figyelhető meg (2. ábra). Egy adott ligandum esetén minél stabilabb a keletkező foszfinidén, annál negatívabb a disszociációs szabadentalpia. Másrészt az **A** és **B** típusú ligandumok és a belőlük származó komplexek aromássága is befolyásolja a disszociáció termodinamikáját.

A disszociációs mechanizmusok vizsgálata alapján a termodinamikailag lehetséges disszociációk kinetikailag sem gátoltak, így foszfinidén-prekursorok széles spektruma állítható elő.

A biztató számítási eredményeket alapul véve Gudat és munkatársai előállították a pirido-anellált származékot [R: N(SiMe₃)₂], mely az előzetes termoanalitikai vizsgálatok alapján szokatlanul instabilnak mutatkozott, ám még további vizsgálatok szükségesek annak megállapítására, hogy a bomlás során valóban foszfinidén keletkezett-e.

4.3. Anellált 1,3,2-diazafoszfolén-származékok aromássága

A nemrég előállított **5** kation, **6** molekula illetve ezek helyettesítő nélküli származékainak aromásságát vizsgáltam a kötésrövidülési index, Bird index, izodezmikus reakciók és NICS számítások segítségével.



Megállapítottam, hogy a semleges pirido-anellált 1,3,2-diazafoszfolének (**6**) nem aromásak, míg a kationokban az öttagú C₂N₂P gyűrű igen aromás, ám a hattagú C₅N fragmens csak enyhén aromás vagy nemaromás jellegű.

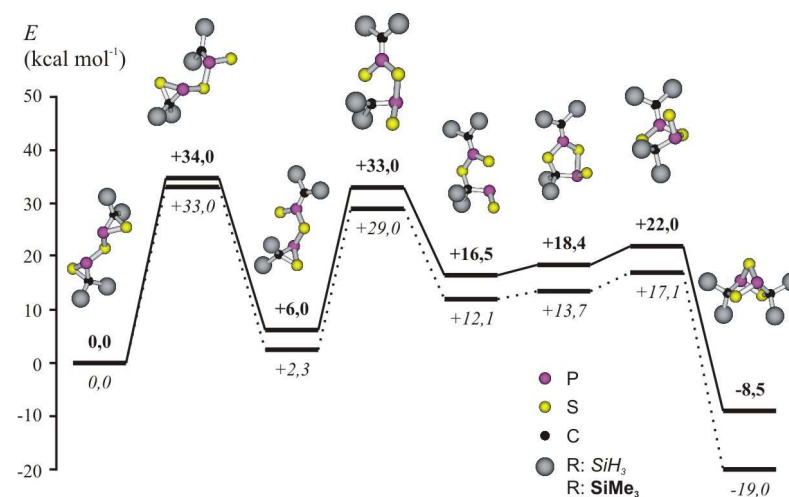
4.4. A 2-jód-1,3,2-diazafoszfolén szerkezete

A 2-jód-1,3,2-diazafoszfolén (**2**, R: I) kristályszerkezetében megfigyelt igen hosszú P–I távolság alapján valószínűsítették a vegyület könnyű heterolitikus disszociációját, melynek vizsgálatára gáz fázisú számításokat végeztem és vizsgáltam a vegyület aromásságát is. Az eredmények alapján a keletkező kation (**2**⁺) aromás stabilizációjának energianyeresége nem elegendő a létrejövő ionpár Coulomb-vonzásának ellensúlyozására, az ionjaira disszociált szilárd fázisú szerkezet a kristályban kialakuló erők következménye.

4.5. Heterodifoszfapentadiének szerkezete és reaktivitása

Vizsgáltam a konjugáció mértékét a nemrég előállított 2,4-difoszfa-3-tio- és 2,4-difoszfa-3-szenapenta-1,4-diénben (**3**, E: S, Se). Izodezmikus reakciók, NBO analízis és a molekulapályák alapján jelentős konjugációt állapítottam meg a C=P–E–P=C egységben belül.

Ezen vegyületek kalkogén-addíciós reakciójára – a kísérleti eredményekkel teljesen összhangban lévő – mechanizmust javasoltam, melynek energiaprofilját a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra: A heteronorborán keletkezésének energiaprofilja a **3** vegyület (E: S) kénaddíciós reakciója esetén