

SZAKMAI ZÁRÓJELENTÉS

Fém-ligandum kölcsönhatás vizsgálata gázfázisú molekulaszpektroszkópiai módszerekkel.

OTKA 60679 sz. kutatás

Fémorganikus katalizátorok, illetve a legfontosabb szerkezeti jellegzetességeiket mutató modellvegyületek szisztematikus fotoelektron-spektroszkópiás (UPS) és fotoelektron-fotoion-koincidencia-spektroszkópiás (PEPICO) vizsgálata elősegítheti a katalitikus folyamatokban lényeges szerepet játszó elektronszerkezeti tényezők megértését, valamint konkrét kötési adatok birtokában hatékonyabb katalizátorok előállítását. Adott ligandum és a központi fém között kialakuló donor-akceptor kölcsönhatás jól tanulmányozható a fotoelektron-spektroszkópia módszerével, ugyanis a színek értelmezésével a fém-ligandum kötés természetéről nyerhetünk energetikai információt. Ha a kiszemelt ligandum-típust szisztematikusan változtatjuk ugyanabban a koordinációs környezetben, akkor olyan vegyületsorokhoz juthatunk, amelyekben nyomon követhető a vizsgált ligandum elektronikus és szterikus hatása és ez hasznos ismeretekkel járulhat hozzá katalitikusan aktív, átmenetifém-komplexek „finomhangolásához”. Az alábbiakban ezekről a kutatásokról számolunk be.

1. Átmenetifém-ligandum kölcsönhatás

1.1 Kvantumkémiai számítások

A fotoelektron-spektrumok értelmezésében nélkülözhetetlen segítséget nyújtanak a kvantumkémiai számítások. Munkánk során egy új eljárást dolgoztunk ki, amely a gyakorló spektroszkópus kezébe egy gyors, megbízható eszközt ad az átmenetifém-származékok színekéneke értelmezéséhez. A módszer lényege az, hogy valamely, a sűrűségfunkcionál-elméletben használatos funkcionállal és bázison a legkisebb vertikális ionizációs energiát az alapállapotú semleges molekula egyensúlyi térszerkezeténél számított alapállapotú ion és alapállapotú semleges molekula energiájának különbségeként számítjuk. Az azonos funkcionállal és bázison számított Kohn-Sham pályák energiájának ellentettjét egy konstanssal úgy módosítjuk, hogy a legkisebb ionizációs energia a fenti módon számított ionizációs energiával egyezzen meg. Átmenetifémek karbonil-, hidrid-, halogenid-, nitrozil-, félszendvics- és alkilszármazékain, több funkcionált és bázist kipróbálva B3LYP/TZVP szinten nyertük a legjobb eredményt. A pályasorrend minden esetben megegyezett az elektronkorrelációt magas szinten figyelembe vevő ab initio módszerek által javasolt sorrenddel, és az egyes kísérleti ionizációs energiákat átlagosan 220 meV pontossággal sikerült reprodukálnunk.

1.2 Fotoionizációs módszerek

1.2.1 Szénmonoxid-analóg, nem stabilis molekulák mint ligandumok: kalkokarbonil komplexek

A szén-monoxiddal ellentétben, amely rendkívül stabilis molekula, a CS és a CSe önmagában nem stabilis. Stabilizálható azonban fémorganikus komplexekben, ahol a karbonilhoz hasonlóan viselkedik, a pontos elektronszerkezeti és különösen az energetikai adatok azonban hiányosak. Valójában arra sincs egyértelmű válasz, hogy a fém-kalkokarbonil kötési energia hogy viszonyul a fém-karbonil kötési energiához; erre vonatkozóan csak közvetett adatok vannak az irodalomban. Elsőként az önmagában már vizsgált $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ egyszeresen szubsztituált tio- és szelenokarbonil származékát állítottuk elő, majd elektronszerkezetüket fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk.

Az így nyert eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kalkokarbonil ligandumok π -akceptor szempontból a CO-ot jól helyettesítik, a szubsztitúció hatására a $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\pi^*}$ pályák nem destabilizálódnak és nem is stabilizálódnak. Bebizonyosodott, hogy a karbonil ligandummal szemben a tiokarbonil és szelenokarbonil π -donor ligandumnak is tekinthető, ugyanis míg a CO π -pályája a komplexben is a ligandumon lokalizálva található, addig a CS és CSe π -pályájának átfedése a központi fématom pályáival nem hanyagolható el. A CO, CS, CSe sorban a σ -donor jelleg némileg erősödik mivel szubsztitúció hatására a $\text{Mn}_d\text{-CX}_{\sigma^*}$ pályák destabilizálódnak.

1.2.2 *t*-Butil-izocianid-szubsztituált kobalt-trikarbonil-nitrozil

Előállítottuk a $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})(t\text{-BuNC})$ új vegyületet és elvégeztük He(I) UPS és küszöb PEPICO vizsgálatát. Az UPS színeképeket Kohn-Sham molekulapálya energiák segítségével értelmeztük. A PEPICO mérések alapján továbbá meghatároztuk a fokozatos ligandumvesztéssel képződő ionokhoz – $\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})(t\text{-BuNC})^+$, $\text{Co}(\text{NO})(t\text{-BuNC})^+$, $\text{Co}(t\text{-BuNC})^+$ – rendelhető küszöbenergiákat. A $\text{Co}(t\text{-BuNC})^+$ ion képződéshőjéhez *ab initio* DFT számolások segítségével jutottunk, amely lehetőséget adott további termokémiai adatok kiszámítására.

1.2.3 Foszfán-analóg ligandumok és komplexeik

Munkánk során He(I) és He(II) fotoelektron-spektroszkópiás módszerrel megvizsgáltuk a CpMnCO_3 ill CoCO_3NO trimetil-foszfán, trimetil-arzán és trimetil-stibáin származékait. Összesen négy új vegyületet állítottunk elő és vizsgáltunk meg, ezek a következők: $(\text{AsMe}_3)\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $(\text{SbMe}_3)\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ illetve $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{AsMe}_3)$,

$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SbMe}_3)$. A mérésekből információt szereztünk ezen ligandumok π -acceptor és σ -donor képességéről. A vegyületek elektronsűrűségének analízisével, a molekulán belüli töltésviszonyok tanulmányozásával és további modell vegyületeken végzett kvantumkémiai számítások segítségével a kötések jellegének finomabb részleteit sikerült feltárni, amelyek a következőkben összegezhetők:

- a) az első ionizációs energiák, amelyek főleg az átmenetifém d -pályákhoz rendelhetők, egységesen ~ 1 eV destabilizációt mutatnak a kiindulási karbonilhoz képest;
- b) a ligandum magános-pár ionizációs energiák jelentősen (rendre 1,00, 0,94, 1,70, 1,34 eV) stabilizálódnak a szabad ligandumhoz képest. Ezt a kísérleti tapasztalatot a heteroatom magános-elektronpárjának hibridizációs állapotában bekövetkező változással tudtuk értelmezni.

1.2.4 Izonitril ligandummal helyettesített átmenetifém-komplexek

A kobalt-trikarbonil-nitrozil izonitril-helyettesített új vegyületeit ($\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CNR}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , ^nPr , ^iPr , ^nBu , ^nPe , CH_2SiMe_3) állítottuk elő. A He(I) spektrumok kis energiájú részét az 1.1 részben ismertetett DFT számítások segítségével értelmeztük. A kísérleti adatok alapján az izonitril ligandumok elektronos és térszerkezeti viszonyának relatív hatására következtettünk. Ennek alapján elmondható, hogy a ligandumhatás sztérikus komponense az alkilcsoport normál térigényét tükrözi, míg az elektronos komponens közelítőleg konstans és nem mutatja az R- csoportok $+I$ effektusában mutatkozó különbséget.

1.2.5 Fém-gyűrűs π -donor ligandum (Cp) kötés tanulmányozása

Metallocéneket (Cp_2M , $\text{M} = \text{Cr}$, Fe , Co , Ni) vizsgáltunk fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiával (PEPICO) a metallocén ionokban lejátszódó disszociációs és izomerizációs folyamatok feltérképezése céljából. A kapott repülésiidő spektrumok és letörési görbék statisztikus elméleten alapuló modellezésével meghatároztuk a $[\text{CpM-Cp}]^+$ kötési energiákat, amelyekre a következő értékek adódtak: 5,05; 3,77; 5,81 és 3,96 eV, $\text{M} = \text{Cr}$, Fe , Co , Ni . A kötési energia trend a metallocén ionok elektronszerkezetével magyarázható.

1.2.6 Szabad gyökök keltése és elektronszerkezeti vizsgálata gyenge átmenetifém-ligandum kötés termolízisével

A $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ és $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ prekursor molekulák gázfázisú termolízisével Me_3Si és Me_3Ge gyököket állítottunk elő, amelyeknek felvettük és értelmeztük a He(I) fotoelektron-spektrumát. A spektrumok kiértékelése igen fontos energetikai adatot, a gyökök első

ionizációs energiáját szolgáltatta, amelyek rendre: 7,32 és 7,39 eV. Ezen túlmenően a $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ és $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ spektrumának értelmezésével képet kaptunk a prekursorok elektronszerkezetéről. A kísérleti adatokat kvantumkémiai számításokkal támasztottuk alá.

2. Egzotikus, rövid élettartamú molekulák, valamint prekursoraik előállítása és molekulaszpektroszkópiája.

2.1. Furoxánok (nitril-oxidok stabil dimerjei) fontos kiindulási anyagai lehetnek új nitril-oxidok előállításának. Előállítottuk a dijódfuroxánt ($\text{I}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$), és tanulmányoztuk felhasználhatóságát ICNO előállítására. A dijódfuroxán termikusan bontható a gázfázisban, de bomlása nem a várt nitril-oxidot (ICNO) eredményezi, hanem jódot és dician-dioxidot (ONCCNO). Mivel a bomlás során más melléktermék nem keletkezik, a dijódfuroxán termikus bomlása egy fontos új módszer lehet a jövőben a preparatív szempontból is fontos ONCCNO előállítására. Tanulmányoztuk a dijódfuroxán szerkezetét fotoelektron- és rezgési-spektroszkópiai módszerekkel, valamint kvantumkémiai számításokkal.

2.2. Előállítottunk öt 1,2,5-tiadiazol származékot ($\text{X}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}$, ahol $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CN}$) és tanulmányoztuk az alapállapotú molekulák, valamint a belőlük levezethető kationok szerkezetét He I és He II fotoelektron-spektroszkópiai, valamint kvantumkémiai módszerekkel. A semleges molekulák és az alapállapotú kationok szerkezete planáris, és az ionállapotok sorrendje ${}^2\text{B}_1(\text{alapállapot}) < {}^2\text{B}_2 < {}^2\text{A}_2 < {}^2\text{A}_1$.

2.3. Kovalens cianátok és fulminátok

Áttekintettük a kovalens cianátok és fulminátok teljes irodalmát, és egy összefoglaló közleményben ismertettük a tématerület eredményeit. A közleményben részletesen foglalkoztunk a kovalens cianátok és fulminátok előállításával, spektroszkópiájával, szerkezeti sajátosságaival, valamint kémiai szintézisekben történő felhasználásával.

2.4. Nitril-oxidok

Áttekintettük a kisméretű szubsztituenst tartalmazó nitril-oxidok (XCNO, ahol az X-csoport kisebb, mint öt atom) teljes kémiai irodalmát és egy összefoglaló közleményben ismertettük eredményeinket. A közlemény részletesen foglalkozik a kisméretű szubsztituenst tartalmazó nitril-oxidok előállításával, stabilitásával, spektroszkópiájával, szerkezeti sajátosságaival, valamint kémiai szintézisekben történő felhasználásával.

2.5. Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek

Áttekintettük az instabil nitril-szulfidok és nitril-szelenidek teljes irodalmát, és egy összefoglaló közleményben ismertettük eredményeinket. A közleményben részletesen foglalkoztunk ezen vegyületek előállításával, azonosításával, stabilitásával, spektroszkópiájával, szerkezeti sajátosságaival, valamint kémiai szintézisekben történő felhasználásával.

2.6. Szilícium- és germánium-azidok

Áttekintettük a szilícium- és germánium-azidok teljes kémiai irodalmát, és egy összefoglaló közleményben ismertettük eredményeinket. A közlemény részletesen foglalkozik a fenti azidok előállításával, spektroszkópiájával, szerkezeti sajátosságaival, valamint kémiai szintézisekben történő felhasználásával.

3. Tömegspektrometriás kutatások

Elvégeztük az 1. pontban ismertetett fémorganikus modellek tömegspektrometriás azonosítását és részletesen tanulmányoztuk néhány ferrocénszármazék ionos unimolekulás bomlását elektronütközéses berendezésben.

4. Műszeres fejlesztés

A fotoelektron-spektrométerhez közvetlenül illeszthető külső pirolizátort/ reaktort építettünk, amelyben termikus és foton-gerjesztéssel rövid élettartamú tranziensek és gyökök állíthatók elő. Ezt a berendezést alkalmaztuk sikeresen a $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ és $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ prekursor molekulák gázfázisú termolízisének a Me_3Si és Me_3Ge gyökök keltésére.