

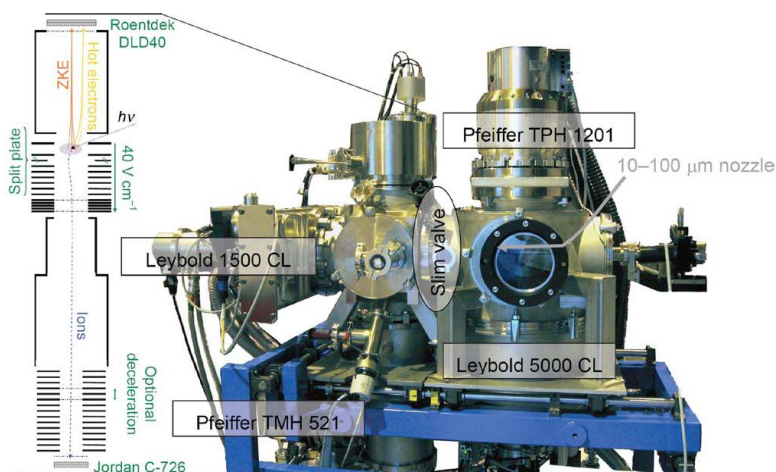
Az OTKA NN-71644 számú “International Collaborative Photoionization Study of Heats of Formation and Bond Energies of Organometallic Complexes” című pályázat zárójelentése

Témavezetők: Sztáray Bálint (2008–2009), Szepes László (2009-2011)

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

A Swiss Light Source szinkrotron új fotoelektron fotoion koincidenciaspektrométere¹⁻³

A Swiss Light Source szinkrotron új VUV sugárforrásához három kutatócsoport együttműködése keretében egy új, a világon a legjobban használható PEPICO berendezés került megépítésre. 2008 tavaszán először az elektron analizátor és detektor került beüzemelésre, majd 2008 májusában először fotoelektron-fotoion koincidenciát sikerült detektálnunk. A berendezés leképező (imaging) elektron detektort alkalmaz, amellyel az energetikus elektronok kivonása igen egyszerűen elvégezhető. A berendezés energiafelbontása jobb mint a VUV beamline fotonenergia-felbontása. Az iPEPICO berendezés egy teljesen új adatgyűjtő technikát alkalmaz, melyet még a berendezés építése előtt publikáltunk, a kísérleti adatok teljesen igazolták az előzetes modellezések eredményeit. Maga az iPEPICO berendezés, és az első kísérleti adatok 2009-ben kerültek publikálásra a Review of Scientific Instruments folyóiratban.



1. ábra: A Swiss Light Source új iPEPICO berendezése

A nitrogéncsoport trimetil-származékai⁴

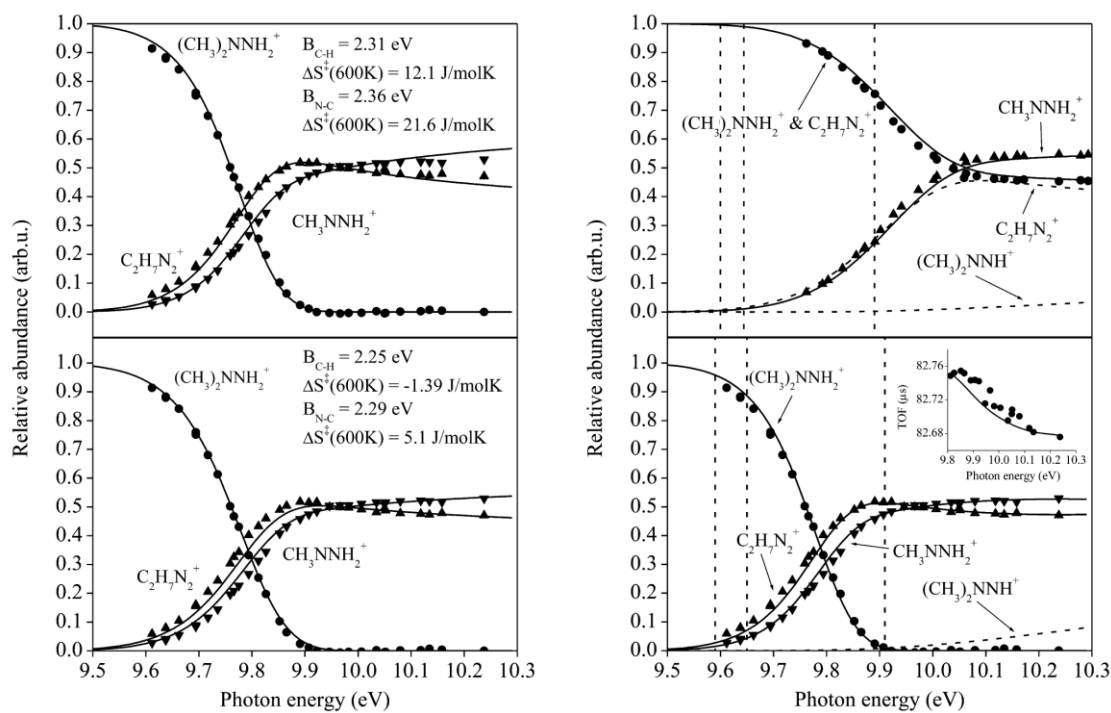
Az elektronszerkezeti kutatások keretében elvégeztük a nitrogéncsoport trimetil-származékainak PEPICO kísérleteit, melyből meghatároztuk az X-Me kötési energiákat (X=P, As, Sb, Bi), valamint megállapításokat tettünk a disszociációs utakra vonatkozóan. Megállapítottuk, hogy a trimetilamin kizárólag hidrogént veszít, míg a trimetilfoszfin metilgyököt, hidrogénatomot, valamint kisebb mértékben metánt veszít. Kinetikai, valamint termodinamikai magyarázatot adtunk a tapasztalt disszociációs utakra: a metilvesztés kétféle úton is történhet: először hidrogéntranszfer a központi atomra, majd metilvesztés, vagy pedig direkt homolitikus metilvesztés is történhet. Az aminban a direkt hidrogénvesztés kisebb energiánál történik, mint a hidrogéntranszfer, így izomerációs metilvesztés nem történik. A csoportban lefelé haladva pedig megállapítható a C=X kötés gyengülése, ez vezet ahhoz, hogy az arzén, antimon, és bizmut esetén kizárólag metilvesztés figyelhető meg. A PEPICO vizsgálatok eredményei 2009-ben a Journal of Physical Chemistry címlapján jelentek meg.



2. ábra: A vizsgált pniktogén-vegyületek disszociációs folyamatainak potenciálisenergia-felülete a JPCA címlapján

1,1-Dimetil-hidrazin⁵

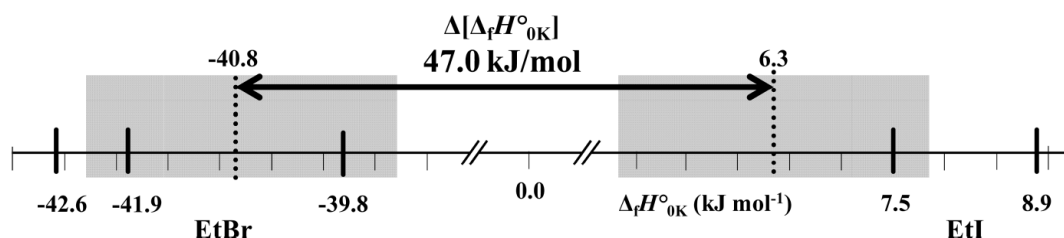
TPEPICO technikával vizsgáltuk az 1,1-dimetilhidrazin ion unimolekulás disszociációját. A repülési idő-tömegspektrumokat, valamint a letörési görbéket a 9.5 és 10.4 eV közötti tartományban vettük fel. Az RRKM-elméletre alapozott modellezések alapján a kísérleti adatokból meghatároztuk a 0-K megjelenési energiákat. Megállapítottuk, hogy a korábbi irodalommal ellentétben a teljes energiatartományban jól modellezhetők a kísérleti adatok, amennyiben figyelembe vesszük nem csak a C-H, hanem az N-H disszociációt is. A meghatározott megjelenési energiák alapján kiszámítottuk a fragmensonok képződéshőjét, ezeket magasszintű ab initio kvantumkémiai számításokkal vetettük össze. A munkát 2010-ben közzeltük a Journal of Physical Chemistry (A) folyóiratban.



3. ábra: Az 1,1-dimetil-hidrazin letörési görbéi

Etil-bromid és etil-jodid⁶

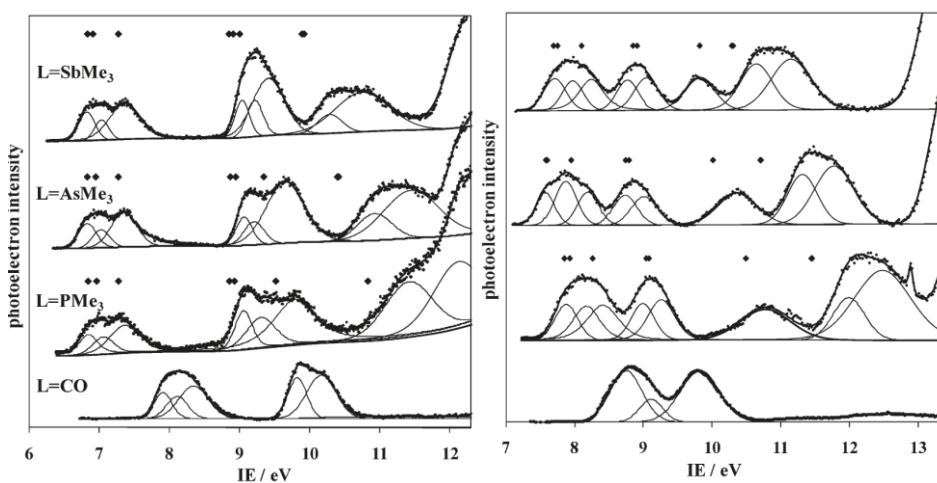
Az etil-kation képződéshője az egyik legfontosabb termokémiai adat, hiszen az égési folyamatok modellezésén túl ez az egyik fix pont a gázfázisú bázicitási skálán. PEPICO kísérleteinkben meghatároztuk a Br-, illetve I-vesztés energetikáját az EtBr+ és EtI+ ionokban. Hőmérsékletfüggő kísérletekkel a következő 0-K megjelenési energiákat kaptuk: 1074.2 ± 0.8 kJ/mol (EtBr) és 1016.4 ± 0.8 kJ/mol (EtI). Mivel a két etil-halogenid képződéshője az etil-kationon keresztül kapcsolódik, az etil-kation képződéshőjét is meghatároztuk korábbi méréseink, illetve magas szintű kvantumkémiai számítások segítségével. Ennek alapján a következő adatokat kaptuk: $\Delta H_f [\text{EtBr}] = -40.8 \pm 1.5$ kJ/mol és $\Delta H_f [\text{EtI}] = 6.3 \pm 1.5$ kJ/mol. Ezek az értékek az irodalmi adatok közül az etil-bromid esetén a magasabb értékekkel mutatnak egyezést, míg az etil-jodid esetén megállapítható, hogy a legújabb kalorimetriás kísérleti adatok messze a feltételezett hibahatáron kívül esnek. A munkát 2010-ben közzeltük a Journal of Physical Chemistry (A) folyóiratban.



4. ábra: Az etil-bromid és etil-jodid képződéshőjének illusztrációja

A $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ és $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ komplexek pniktogénszármazékainak elektronszerkezete⁷

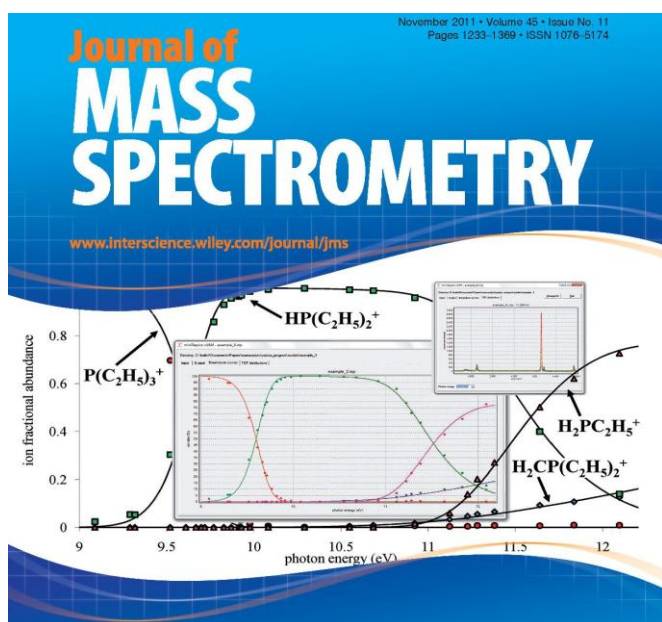
A később ismertett PEPICO mérések értelmezése érdekében fotoelektron-spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk négy új fémorganikus komplexre, ezek: $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{AsMe}_3$, $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SbMe}_3$, $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOAsMe}_3$ és $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOSbMe}_3$. Ezeket a vegyületeket inert-atmoszférás technikával állítottuk elő, majd HeI és HeII fotoelektron-spektrumokat vettünk fel róluk. A meghatározott első ionizációs energiák (melyek fém d-pályáról történő ionizációhoz rendelhetők) rendre 6.83, 6.83, 7.58 és 7.69 eV-nak adódtak. Ezek a fém d-pályák mintegy 1eV-os destabilizációjának felelnek meg. A ligandum magános párok stabilizációja igen szignifikáns: 1.00, 0.94, 1.70 és 1.34 eV. Az ionizációs energiákban megfigyelhető trendeket a ligandumok szigma- és pi-donor, valamint pi-akceptor tulajdonságaival magyaráztuk. A munkát 2010-ben közzeltük az Organometallics folyóiratban.



5. ábra: A $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ és $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOL}$ komplexek He-I fotoelektron-spektruma

PEPICO modellezőprogram⁸

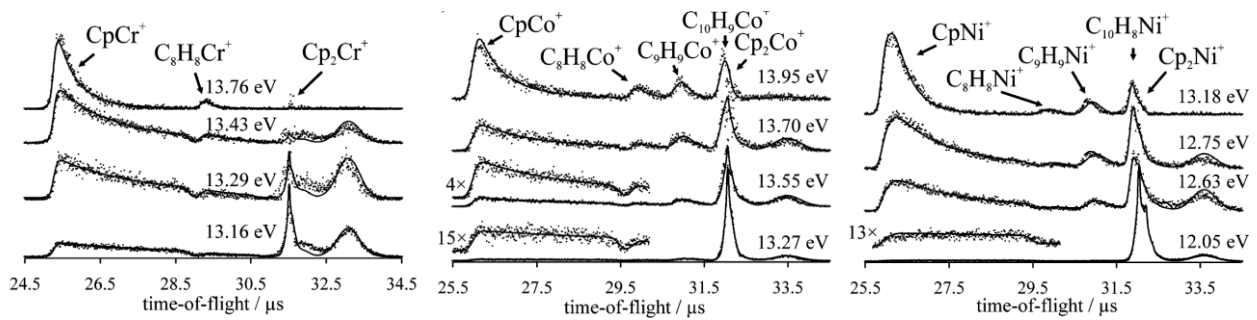
Kifejlesztettünk és publikáltunk egy számítógépes programot fotoelektron fotoion koincidenция-spektroszkópiás kísérleti adatok modellezésére. Ez a kód immáron száz körüli rendszerrel bizonyult igen hasznosnak a termodinamikai és kinetikai adatok meghatározására. A program a disszociatív fotoionizációs mechanizmust modellezi a kezdeti semleges molekula energiaeloszlásának, a molekulaion belsőenergia-eloszlásának függvényeként, figyelembe véve a fotonenergiát, valamint a kísérleti berendezés energiafelbontását. Párhuzamos, valamint konszekutív bomlási folyamatok modellezésével reprodukáljuk a kísérleti letörési görbéket, valamint a repülésiidő-eloszlásokat, mely utóbbiak a kísérleti bomlási sebességi állandók meghatározásához kellene. A fragmensionok belsőenergia-eloszlását a számított állapotsűrűségből határozzuk meg mikrokanonikus ensemble-t feltételezve. A sebességi állandókat az RRKM, SSACM és VTST abszolút sebességi elméletekkel számolhatjuk, valamint alagúteffektus is modellezhető. A disszociáló ionok izomerizációs reakció is bevezethető a modellezésbe. Végeredményképpen a program a különféle bemeneti paramétereket optimalizálja, hogy a modellezett görbék megfeleljenek a kísérleti adatoknak. A programot leíró publikáció a Journal of Mass Spectrometry újság címlapján jelent meg 2010-ben.



6. ábra: A PEPICO modellezőprogram illusztrációja a Journal of Mass Spectrometry címlapján

Metallocén ionok kötési energiái⁹

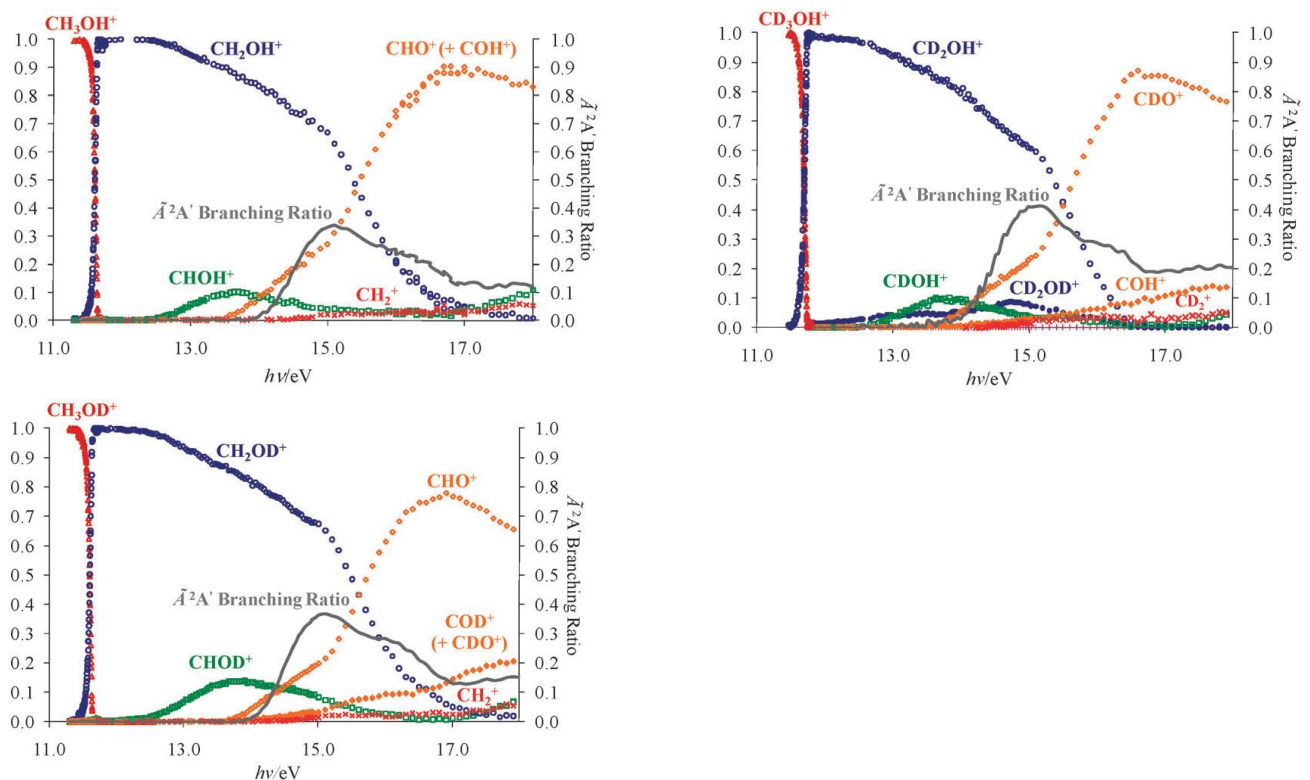
Kísérleteinkben metallocén ionok (Cp₂M⁺, M = Cr, Co, Ni) bomlását vizsgáltuk fotoelektron-fotoion koincidenцияspektroszkópiával. Az energia-szelektált molekulaionok elsősorban ciklopentadienil-vesztéssel bomlanak, kisebb mértékben CH, illetve C₂H₂-vesztés is előfordul, mely valószínűleg allil ligandumra vezet. A nikkelocén esetében pedig H₂-vesztést is láttunk, ami a pentafulvalén (C₁₀H₈) ligandumhoz vezető izomerizációra utal. A ligandumvesztések pontos termokémiai adatainak meghatározásához RRKM és SSACM modellezést alkalmaztunk, mellyel a következő 0-K kötési energiákat kaptuk: 5.04 ± 0.16 eV, 5.77 ± 0.15 eV and 3.96 ± 0.15 eV. a kromocénre, kobaltocénre, valamint a nikkelocénre. Sűrűségfüggvény-elméleti számításokkal vizsgáltuk a vegyületek elektronszerkezetét, és megállapításokat tettünk a kötési energiában mutatkozó trendekre. A kötésienergia-trendek jól megfelelnek a molekulapálya-elmélettel kapott szemléletes leírásnak. E munka a Journal of American Chemical Society újságban jelent meg 2010-ben.



7. ábra: A vizsgált metallocének TPEPICO repülésiidő-spektrumai

Metanol izotopológok iPEPICO vizsgálata; a CH_2OH gyök képződéshője¹⁰

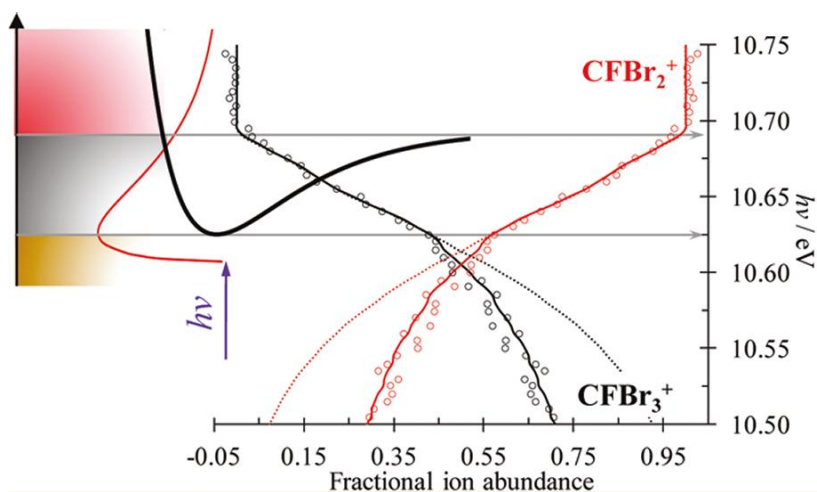
Energiaszelektált metanol izotopológ molekulaionok unimolekulás bomlását vizsgáltuk fotoelektron fotoion koincidenciaspektroszkópia segítségével. Az első bomlási folyamat hidrogénvesztés (vagy deutériumvesztés), mely H/D atom a metilcsoportról távozik. 14 és 15 eV között CHO^+ / CDO^+ ion keletkezik, mely kisebb energiájú mint a COH^+ vagy COD^+ izomer. Megfigyeltünk még egy igen érdekes bomlási folyamatot, mely hidroxilvesztéssel a metil-kationra vezet és mely bomlás direktben az első gerjesztett állapotról történik. Ez utóbbi feltevést a letörési görbék alakjával, statisztikus megfontolásokkal, valamint magas szintű kvantumkémiai számításokkal igazoltuk. A CH_2OH^+ , CD_2OH^+ , CH_2OD^+ and CD_2OD^+ ionok 0 K megjelenési energiájára 11.6454 ± 0.0017 eV, 11.739 ± 0.003 eV, 11.642 ± 0.003 eV és 11.737 ± 0.003 eV adódott. Ebből meghatároztuk a protonált formaldehid, CH_2OH^+ , 0 K képződéshőjét, mely 717.7 ± 0.7 kJ mol⁻¹-nak adódott. Ebből az adatból a CH_2OH gyök képződéshőjére -11.1 ± 0.9 kJ mol⁻¹-t kaptunk. A nagyobb energiájú bomlások statisztikus modellezésével közelítő adatokat határoztunk meg a a homo- és heteronukleáris H₂-vesztés gátmagasságára. A munka 2011-ben jelent meg a Phys Chem Chem Phys folyóiratban.



8. ábra: A metanol és két izotopológjának iPEPICO letörési görbéi

Halonvegületek pontos termokémiai adatainak meghatározása¹¹

Energiaszelektált bromofluorometán kationok unimolekulás fragmentációs folyamatait vizsgáltuk iPEPICO technikával. Az első disszociációs lépés brómvesztés, melyet a CF_3Br és a CF_2Br_2 esetében fluorvesztés követ. Az iPEPICO mérésekkel meghatároztuk ezen bomlások pontos energetikáját, mely adatokat magas szintű kvantumkémiai számításokkal egészítettünk ki. A vizsgált vegyületek, valami bomlástermékei képződéshőjének meghatározását egy termokémiai halo felállításával végeztük el. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a CIF irodalmi képződéshőjében mintegy 5.7 kJ mol^{-1} hiba volt található. A CF_3^+ ion megjelenési energiájával kapcsolatban Asher és Ruscic, valamint Garcia eredményeit igazoltuk, Clay későbbi munkájával ellentétben. A CF_3 molekula ionizációs energiájára $9.02\text{--}9.08 \text{ eV}$ adódott. Jelen munkában elsőként azt is megmutattuk, hogy gyengén kötött molekulaionok esetén a PEPICO letörési görbe alkalmas az adiabatikus ionizációs energia pontos meghatározására. A munka fő eredményeképpen új, az eddigieknél jóval pontosabb képződéshőt adtunk a következő, alapvetőfontosságú halonvegületekre: CF_3Br , CF_2Br_2 , CFBr_3 , CBr_4 , melyek 2011-ben jelentek meg a *Journal of Physical Chemistry (A)* folyóiratban.



9. ábra: Adiabatikus ionizációs energia pontos meghatározása a PEPICO letörési görbéből

Irodalomjegyzék

- (1) Bodi, A.; Sztáray, B.; Baer, T.; Johnson, M.; Gerber, T. *Review of Scientific Instruments* **2007**, submitted.
- (2) Kercher, J. P.; Sztáray, B.; Baer, T. On the dissociation of the 2-pentanone ion studied by threshold photoelectron photoion coincidence spectroscopy. *Int.J.Mass Spectrom.* **2006**, *249*, 403-411.
- (3) Bodi, A.; Johnson, M.; Gerber, T.; Gengeliczki, Z.; Sztáray, B.; Baer, T. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80*, 34101.
- (4) Hornung, B.; Bodi, A.; Pongor, C. I.; Gengeliczki, Z.; Baer, T.; Sztáray, B. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 8091-8098.
- (5) Gengeliczki, Z.; Borkar, S. N.; Sztáray, B. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6103-6110.
- (6) Borkar, S.; Sztáray, B. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6117-6123.
- (7) Pongor, C. I.; Gengeliczki, Z.; Szepes, L.; Axe, F.; Sztáray, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 724-731.

- (8) Sztáray, B.; Bodi, A.; Baer, T. Modeling unimolecular reactions in photoelectron photoion coincidence experiments. *Journal of Mass Spectrometry* **2010**, *45*, 1233-1245.
- (9) Revesz, A.; Szepes, L.; Baer, T.; Sztáray, B. Binding Energies and Isomerization in Metallocene Ions from Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* *132*, 17795-17803.
- (10) Borkar, S.; Sztáray, B.; Bodi, A. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2011**, *13*, 13009-13020.
- (11) Bodi, A.; Kvaran, A.; Sztáray, B. *The journal of physical chemistry. A* **2011**, *115*, 13443-51.