



Nehézfém-komplexek katalitikus szerepének mechanizmus-vizsgálata DFT módszerekkel

Doktori (PhD) értekezés

Fehér Péter Pál

Témavezető: Dr. Purgel Mihály, egyetemi adjunktus

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2019

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Tudományok Doktori Iskola K/I programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 20.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Fehér Péter Pál doktorjelölt 2014-2017. között a fent megnevezett Doktori Iskola Reakciókinetika és katalízis programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 20.

a témavezető aláírása

Nehézfém-komplexek katalitikus szerepének mechanizmus- vizsgálata DFT módszerekkel

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: **Fehér Péter Pál**, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok doktori iskolája
(Reakciókinetika és katalízis programja) keretében

Témavezető: **Dr. Purgel Mihály**, egyetemi adjunktus

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Farkas Etelka, professor emerita
tagok: Dr. Kégl Tamás, tudományos főmunkatárs
Dr. Várnagy Katalin, egyetemi tanár

A doktori szigorlat időpontja: 2017. november 13.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20....

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Purgel Mihály egyetemi adjunktusnak azt a rengeteg időt, melyet a munkám támogatására fordított. A közös évek jó hangulatban teltek és bármikor fordulhattam hozzá kérdéseimmel. Az ő segítségével nélkül nem készülhetett volna el az értekezésem. További köszönet illeti a publikációkban közreműködő szerzőtársakat a Fizikai Kémiai és Alkalmazott Kémiai Tanszékekről. Nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek, hogy mellettem álltak és támogattak az egyetemi évek alatt.

Köszönet illeti az NIIF által biztosított hozzáférést a magyarországi szuperszámítógép hálózathoz, illetve TÁMOP-4.2.2.C-11/1/KONV-2012-0010 és a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 azonosítójú pályázatokat kutatásaink anyagi támogatásáért.

Tartalom

1	Bevezetés	1
2	Irodalmi áttekintés	3
2.1	Az általam vizsgált komplexek ligandumai	3
2.1.1	Alizarinvörös S (ARS)	4
2.1.2	Foszfínok	5
2.1.3	N-heterociklusos karbének	6
2.2	Kismolekulák aktiválásának szerepe a hidrogéntárolásban	8
2.3	A katalitikus ciklusok modellezése	11
2.3.1	Az <i>Energetic Span</i> Modell	11
2.3.2	Kvantumkémia a gyakorlatban	16
2.3.3	A diszperzió leírása	20
2.3.4	Az oldószer modellezése.....	23
3	Alkalmazott módszer	27
3.1	Általános	27
3.2	A szimulált spektrumok kiértékelése.....	27
4	Eredmények	29
4.1	Az ARS vizsgálata	29
4.1.1	A Pd(ARS) ₂ formái	38
4.2	A karbén komplex.....	44
4.2.1	A formiát-bikarbonát egyensúly	45
4.2.2	A hidridképződés	46
4.2.1	A hidrogéntermelés	56
4.2.2	A bikarbonát hidrogénezése	63
4.2.3	Az oldószermodell pontosságának javítása	67
4.2.4	Részösszefoglalás.....	71
4.3	A foszfin komplex	73
4.3.1	Az aktív forma	74
4.3.2	Az asszociatív mechanizmus	76

4.3.3	A disszociatív mechanizmus.....	80
4.3.4	Részösszefoglalás.....	84
5	Konklúzió.....	85
6	Summary.....	89
7	Irodalomjegyzék.....	93
8	Tudományos publikációk.....	107
	Függelék.....	110

1 Bevezetés

Az átmenetifém katalizált homogén katalízis mind kísérleti mind elméleti kémiai szempontból igen érdekes és fontos kutatási terület. A H–H, illetve C–H kötések aktiválására képes komplexeket ma már nem csak hidrogénezési vagy kapcsolási reakciókban alkalmazzák, hanem a hidrogéntárolásra irányuló kutatások előtérbe kerülésével újra „felfedezik” és továbbfejlesztik ezeket mint katalizátorokat. Ennek is köszönhetően az évek során az alkalmazott komplexek, illetve az irodalomban megjelenő reakciókörülmények sokasága már-már átláthatatlan mennyiségű információt jelent. Az elméleti modellezés nem csak e folyamatok megértéséhez jelent segítséget, hanem új katalizátorok kidolgozásának racionalizálásában is elengedhetetlennek tűnik. Különböző rendszerek összehasonlítására, illetve még elő nem állított komplexek tulajdonságainak becslésére a sűrűségfüggvény-elmélet (DFT – *Density Functional Theory*) a legáltalánosabban használt eszköz, melynek alkalmazása napjainkban különálló kutatási területet jelent a kémiában.

Nemesfém-foszfín komplexek kutatása a Fizikai Kémiai Tanszéken, illetve az ott működő Homogén Katalízis kutatócsoportban már komoly múltra tekint vissza. Általános célkitűzés vízzeloldható katalizátorok fejlesztése, melyek széles körű szelektivitással és kinetikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Például, ha egy α,β -telítetlen karbonil vegyületet szeretnénk hatékonyan és szelektíven hidrogéneztetni, a megfelelő katalizátor rendszer kiválasztása nem triviális. Továbbá, az oldószer is fontos szerepet játszik, mivel a víz nemcsak „zölddé” teszi a reakciót, hanem explicit módon részt vehet annak mechanizmusában új reakcióutak megnyitásával. A munkám során tehát már nagy mennyiségű kísérleti eredmény állt rendelkezésre, melyek elméleti értelmezése mechanizmusok kidolgozásának segítségével, illetve azokból való

következtetések levonása volt az elsődleges célom. Az értekezésben bemutatok az általam végzett DFT számításokon túl új mérési eredményeket is, azonban a kísérleteket nem én végeztem így tárgyalásuk során többes szám első személyt használok, és nem térek ki részletesen az alkalmazott módszer, illetve a készülékek ismertetésére. Fontos még megjegyezni, hogy az új kísérletek mindegyikét a számolások által felvetett kérdések hatására, illetve magyarázatára végeztük, így szerves részét képezik a munkámnak.

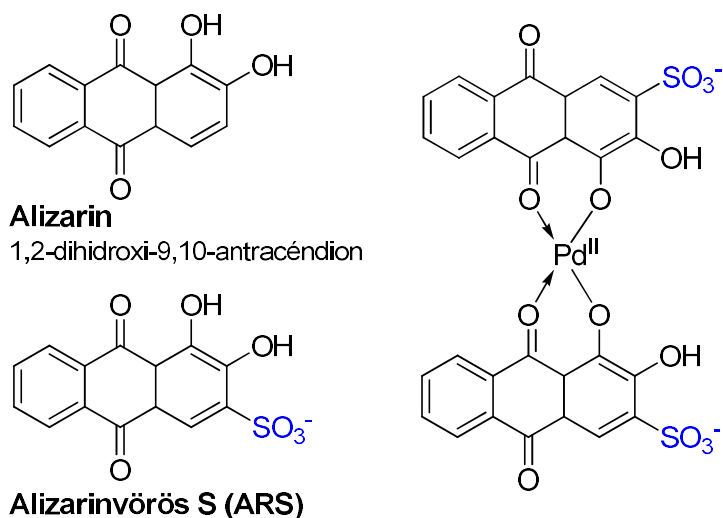
2 Irodalmi áttekintés

2.1 Az általam vizsgált komplexek ligandumai

Komplekxkémiaiában a ligandumokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy azok közvetlenül részt vesznek-e a komplex reakcióiban vagy nem. A legtöbb ligandum az utóbbi csoportba tartozik, és nevezhetjük őket megfigyelő (*spectator*) ligandumnak. Elsődleges céljuk, hogy stabilizálják például hidrolízissel vagy fémmé történő redukcióval szemben a központi iont. A mai felfogás szerint viszont igenis célszerű olyan ligandumokat tervezni, melyek képesek segíteni az egyébként a fémes centrumon megvalósuló kötésiaktivációt. Sok esetben extra kötőhelyet biztosítanak a szubsztrát számára, vagy átmenetileg képesek kis molekulák (pl. CO₂), illetve proton megkötésére. Ezeket általánosan hívhatjuk aktív (*actor*) ligandumoknak.^{1,2} A két kategóriába azonban sok esetben nem egyszerű a besorolás, hiszen ugyanaz a ligandum mindkét viselkedést mutathatja a reakciókörülményektől függően, mint ahogy azt az eredmények szekciójában bemutatásra kerülő NHC-komplex esetén tapasztaltam. Léteznek továbbá redox-aktív (*non-innocent*) ligandumok, ahol maga a reaktivitás a fémes centrum helyett a ligandumra is tevődhet.³⁻⁵ Kevésbé drasztikus esetben a fém megmarad aktív helyként, viszont a ligandum a fém oxidációjával/redukációjával megváltoztatja annak Lewis savasságát, és viselkedhet átmeneti elektron tárolóként (rezervoár). Ezek a folyamatok tiptikusan túlmutatnak az induktív effektuson, és járhatnak egy vagy két elektron átadásával, azaz lehetnek gyökös vagy ionos jellegűek.

2.1.1 Alizarinvörös S (ARS)

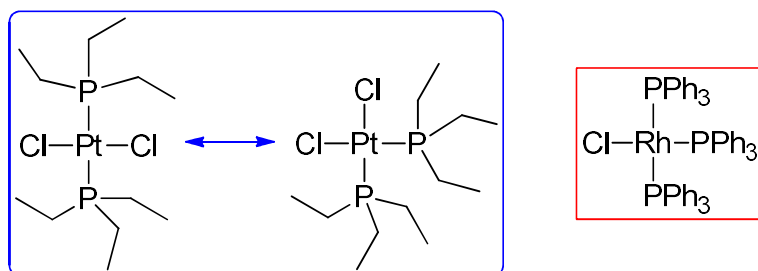
Az 1. ábrán látható ARS az alizarin alapvegyület vízoldható analógja, amely szulfonálással származtatható. Mindkettő sokféle alkalmazással rendelkezik önmagában is, többek között használják élő és élettelen szövetek festésére, optikai eszközökben, illetve pH indikátorként.⁶⁻⁹ Az ARS használható szulfát csapadékos titrálásnál adszorpciós indikátorként, s mivel fémek megkötésére is alkalmas, így nyomelemek kimutatására, de különösen kalcium meghatározásra használják.¹⁰⁻¹² A tanszéken egy hosszú múltra visszatekintő munkába folytam bele, ahol a palládium(II) ARS-sel (Alizarin Red S) képzett komplexét $(Pd(ARS))_2$, korábban mint $Pd(QS)_2$ volt ismert, ahol QS = „kinon szulfonát”) vizsgáltam.¹³ Ebben az ARS kinon jellege miatt feltehetően redox aktív, így a rendszer tanulmányozása bonyolulttá válik, ahogy azt az eredmények részben ismertetem.



1. ábra. Redox aktív alizarin ligandumok és az ARS palládium bisz-komplexének egy lehetséges szerkezete.

2.1.2 Foszfínok

Az átmenetifémek foszfín komplexeit már az 1870-es évek óta ismerjük.^{14,15} Az első ilyen vegyület, a $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ felfedezése után rájöttek, hogy a foszfín ligandumok szubsztituenseinek változtatásával mind a szabad, mind a kötött ligandumok tulajdonságai befolyásolhatók. Leghíresebb képviselőjük a Wilkinson-katalizátor, mely olefinek hidrogénezésének kutatásában és ipari megvalósításában is fordulópontot hozott.^{16,17}



2. ábra. A történelmi jelentőségű foszfín komplexek. Balról jobbra haladva a *trans*- és *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, illetve a Wilkinson-katalizátor, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ látható.

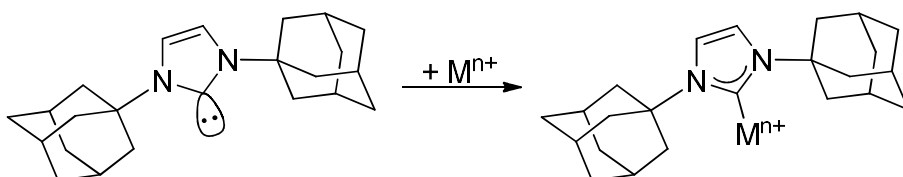
Ezen eredmények a fémorganikus kémia alapjainak lefektetéséhez kiemelt jelentőségűnek bizonyultak 1973-ban Nobel-díjat eredményezve a katalizátor névadójának. Innentől természetesen a foszfín komplexek kutatása még felkapottabbá vált. Az 1970-es évek előtt például minden fém-foszfín kölcsönhatást elektronikus effektusokkal magyaráztak, de azóta rájöttek, hogy a szterikus hatások legalább olyan fontosak.¹⁸ Az előbbit a Tolman-féle elektronikus paraméterrel jellemzik, és elsősorban $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ (L = foszfín) típusú komplexek karbonil $\nu(\text{CO})$ vegyértékrezgéseinek vizsgálatából származtatható. A $\nu(\text{CO})$ eltolódása a π viszontkoordinációval magyarázható, ami során a fém d pályái átfednek az üres karbonil π^* lazító pályákkal, ami a fém-szén kötés erősödésében, és ezzel együtt a szén-oxigén kötés

gyengülésében nyilvánul meg. A lazább kötés pedig alacsonyabb frekvencián rezeg. Az egyéb elektronküldő ligandumok a fém π donációs képességét erősítik, ami a $\nu(\text{CO})$ további csökkenését eredményezi. Ugyanez elektronszívó ligandumokkal visszafelé is érvényes, vagyis ekkor a $\nu(\text{CO})$ nőni fog. A PMe_3 , P(Ph)_3 , PPh_3 , PCy_3 és $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ligandumok ilyen sorrendben csökkenő kötési képességére viszont az elmélet nem ad magyarázatot. Erre alkalmas a szterikus effektusok leírására alkalmazható, ugyancsak Tolman nevéhez köthető kúpszög (*Tolman cone angle*). Ezek a foszfin ligandumok méretét jellemzik, amit eredetileg kalottamodellek (CPK modell) segítségével határoztak meg. A paraméter értéke egy olyan kúp nyílásszöge, melynek csúcsa a foszfortól 2.28 Å-re helyezkedik el úgy, hogy a kúppalást éppen érinti a modell legkülső atomjainak van der Waals sugarát. Ha létezik belső rotáció pl. egy P–C kötés mentén, akkor a CPK modellt úgy kell hajlítani, hogy az a lehető legkisebb Tolman-szöveget adja.¹⁹ A ilyen és ehhez hasonló szterikus hatások leírása az elméleti számítások során az elektronkorreláció figyelembevételét jelenti, melynek egy részét tartalmazza minden DFT funkcionál. Korrekcióra szorul viszont a diszperziós tag, melyet rutinszerűen a funkcinálok mellett, vagy implicit módon beépítve a funkcionálba csak az utóbbi évtizedben kezdték el használni, de mára legalább annyira alapvető fontosságú, mint az oldószer modellezése. A módszer rövid ismertetésére a 2.3.3 fejezetben térek ki.

2.1.3 N-heterociklusos karbének

Az N-heterociklusos karbének (NHC) definíció szerint olyan vegyületek, melyek ugyanazon gyűrűben tartalmazznak nitrogén-, illetve karbén-típusú szénatomot. Ez utóbbi egy divalens, hat vegyértékelektronnal rendelkező részecske, ami már a 19. század közepe felé felkeltette a kémikusok

érdeklődését. Az elektron oktett hiánya miatt azonban a karbénnek annyira reaktívnak bizonyultak, hogy egészen az 1980-as évek végéig kellett várni az első, ilyen típusú izolált vegyületre. Innentől kezdve viszont robbanászerűen fejlődött a terület.^{20,21} Már pár éven belül, Wanzlick és Öfele kutatásai nyomán rájöttek, hogy nitrogén atomok beépítésével viszonylag egyszerűen előállíthatók a rendkívüli stabilitással bíró NHC-k, melyek első képviselője a 3. ábrán látható 1,3-bisz(adamantil)imidazol-2-ilidén.^{22,23}



3. ábra. Az 1,3-bisz(adamantil)imidazol-2-ilidén és fémkomplexének szerkezete.

Azóta az NHC-k széles körben elterjedtek. Önmagukban alkalmazhatók organokatalízisre, illetve igen sokoldalúak az átmenetifémekkel és p-mezőbeli elemekkel alkotott komplexeik.²⁴⁻²⁶ Az utóbbiak nem tartoznak a jelen értekezés témájához, így csak annyit jegyeznek meg, hogy az átmenetifém-komplexekhez hasonló jellegű datív kötés alakul ki, ahol is a karbén σ -donor szerepet játszik. A legelterjedtebb NHC vegyületek átmenetifém-komplexek, melyeket a homogén katalízisen túl alkalmaznak a koordinációs polimerek, fotoaktív anyagok és gyógyszerek fejlesztésében.²⁷ Általános esetben a karbén-fém kötés fő összetevője a már említett σ -donáció, de fontos a π (visszont-)koordináció is a karbén szén p pályáival.²⁸ Az NHC-k esetében viszont legtöbbször nem alakul ki kettős kötés, amit a kötés mentén megfigyelhető rotációval bizonyítanak. Ennek megfelelően a molekulaszerkezeti ábrákon egyszeres kötés jelenik meg a fém és a szénatom között. A karbén szén üres p_z pályájával ekkor a szomszédos nitrogén atomok nemkötő elektronjai fednek át egy delokalizált π rendszert eredményezve,

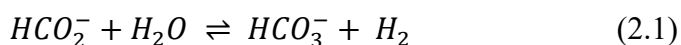
ahogy azt a 3. ábra mutatja. A fémmel kialakított kötés az NHC és a foszfin komplexek között tehát alapvetően hasonló, de köszönhetően a valamivel erősebb σ donációnak, az NHC analógokkal nagyobb stabilitású komplexek állíthatók elő. Mindkét esetben lehet a szubsztituensek segítségével a sztérikus faktorok megváltoztatásán keresztül „hangolni” a ligandumokat a megfelelő katalitikus hatás elérése érdekében. Egy erős σ -donor ligandum például elősegíti egy elektronban gazdag fémcentrum kialakulását, ami oxidatív addíciós reakciólépések felé még reaktívabb lesz. A nagyobb sztérikus zsúfoltság pedig kedvez a redukív eliminációnak. Az ideális ligandum kifejlesztéséhez az NHC-k esetén a heterociklusok kémiájából számos szintézis út már ismert és alkalmazható.²⁹ *N*-szubsztituensekkel vagy a szénváz módosításával külön lehet a sztérikus és elektronikus tulajdonságokat befolyásolni ellentétben a foszfinokkal, ahol ez a kettő sok esetben nem választható szét (pl. PMe_3 , PEt_3 , PPr_3 , ...). További különbség a ligandumok geometriája, vagyis az, hogy a legtöbb NHC alapváza lapos. A sztérikus hatásaik így anizotrópák, tehát nem mindegy, hogy a többi ligandumhoz képest milyen irányban áll, illetve ez visszafelé is igaz, tehát a nagy térkitöltésű ligandumok hatására elforduló NHC másféleképpen tud hatni a központi fémmionra. Az eredetileg foszfinokra kitalált Tolman-féle kúpszög helyett ennek megfelelően egy általánosabb modellt dolgoztak ki, ami a ligandum által kizárt térfogatot használja.³¹

2.2 Kismolekulák aktiválásának szerepe a hidrogéntárolásban

A szén-dioxid kémiai átalakításán alapuló hidrogéntárolás potenciális szerepet játszhat az olaj és földgáz alapú üzemanyagok leváltásában.³¹⁻³⁴ Mivel a hidrogén és szén-dioxid közötti reakciók nagy aktiválási energiát igényelnek,

az ilyen típusú folyamatok katalízise stratégiai jelentőségű kutatási területnek számít. Ennek megfelelően a DE Fizikai Kémia Tanszékén folyó homogén közegű katalízis kutatások egyik fő irányát is ez jelenti.

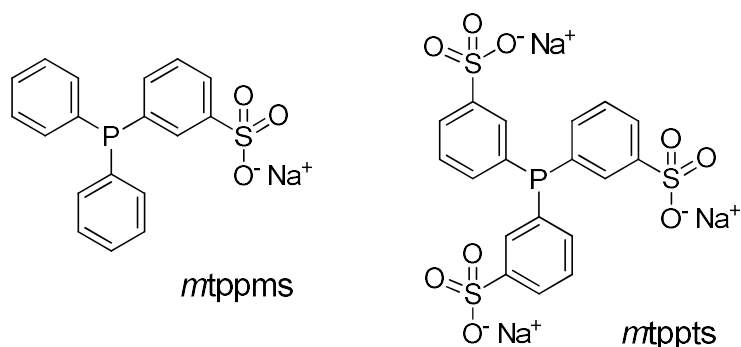
Ismert, hogy a tipikusan heterogén, szilárd hordozón kötött katalizátorral megvalósított gázfázisú $H_2 + CO_2$ reakció egyszerűen vizes oldatba vihető a formiát-bikarbonát oldategyensúly (2.1) használatával.³⁵



Ennek előnye a vizes közeg alkalmazásán túl, hogy szabadentalpia változása közel nulla, vagyis az egyensúly eltolható akár kisebb hőmérséklet változtatással is.³⁶⁻³⁸ A megkötött hidrogénsűrűség szempontjából előnyösebb, hidrogénből és széndioxidból történő metanol képződés esetén ezzel szemben maga a folyamat termodinamikailag kedvezőtlen, ami megnehezíti a metanol alapú hidrogéntárolás ipari mértékű kivitelezését.

Alapvetően viszont mindkét említett reakció közös pontja, hogy két hidrogénatom, vagy egy szén- és egy hidrogénatom közötti kötés aktiválására képes komplexekre van szükség. Erre számos egyéb célra kifejlesztett átmenetifém alapú hidrogénező katalizátor is alkalmasnak bizonyult, melyek fémcentrumai igen változatosak: lehetnek negyedik főcsoportbeli fémek (mangán, kobalt, nikkel, vas) vagy nemesfémek (ruténium, ródium, irídium).³⁹⁻⁵⁰ Az igazi nehézség, hogy az ideális katalizátor minden paraméterének megfeleljen az adott komplex, vagyis egyszerre legyen olcsó, gyors, robusztus és szelektív. Emellett fontos szempont, hogy ne legyen szükség szerves oldószerre. Ez utóbbi nemcsak anyagi, de környezetvédelmi szempontból is jelentős, aminek köszönhetően a kutatások igen fontos területe a vízdoldható katalizátorok fejlesztése. A DE Fizikai Kémia Tanszékén az egyik leginkább alkalmazott eljárás a foszfin ligandumok szulfonálása.^{51,52} Jelen munkám során trifenilfoszfin származékokat (*mtpfms* = monoszulfonált

trifenilfoszfin, *mtppts* = triszulfonált trifenilfoszfin) tartalmazó komplexeket vizsgálók, melyekben egyik, illetve mindhárom benzol gyűrű meta helyzetben tartalmaz egy szulfonát csoportot, ahogy azt a 4. ábra mutatja.



4. ábra. Az általam vizsgált komplexekben előforduló vízdoldható foszfin ligandumok.

Egyéb ligandumokat tekintve az utóbbi időkben egyre elterjedtebb az *N*-heterociklusos karbén (NHC) alkalmazása a foszfinok helyett.^{53,54} Mielőtt a figyelem középpontjába kerültek volna, az NHC ligandumokat rendkívül stabil, megfigyelő ligandumokként tartották számon az erős σ -donációs affinitásuk miatt. Ma már viszont tudjuk, hogy hajlamosak redukív eliminációra, ami különösen valószínű abban az esetben, ha jelen van egy hidrid ligandum *cisz* helyzetben.^{55,56} Ez egy jelentős probléma, mivel az itt tárgyalt katalizátorok mindegyike nagy valószínűséggel rendelkezik egy hidrid ligandummal a katalitikus ciklus során. További reakcióutak lehetnek az NHC *N*-oldalláncaiban megvalósuló C–H, vagy C–C aktiválások.⁵⁷⁻⁵⁹ Ezek azonban nem minden esetben vezetnek a katalizátor deaktiválásához, ugyanis az *N*-oldalláncok lehasadása helyett kialakulhatnak akár a kiindulási komplexhez hasonlóképpen aktív és stabil metallaciklusok.⁵⁹⁻⁶⁴ A legtöbb ilyen témával foglalkozó munkában azonban ruténium komplexeket vizsgálnak. Egyéb fémek esetén kevésbé ismert ilyen jellegű viselkedés, szinte kizárólag a $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NHC})$ vegyületcsalád ($\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -pentametil-ciklopentadién)

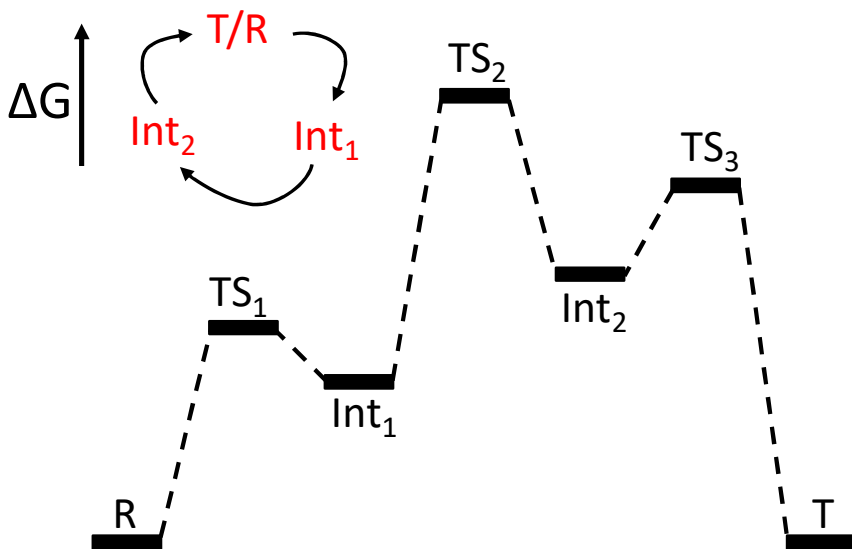
említhető.^{59,65,66} Ezek alapján egyik fő célkitűzésünk volt az NHC *N*-oldalláncában megvalósuló C–H aktivációs utak lehetőségének felderítése egy, a kutatócsoportban kifejlesztett katalizátor, a $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{emim})(\eta^4\text{-COD})(\text{mtppts})]$ (COD = 1,5-cikloooktadién, emim = 1-etil-3-metilimidazol-2-ilidén) esetére.^{67,68} Ugyan a munkámat megelőzően nem sikerült megfigyelni ilyesfajta viselkedést, ez betudható lehet ugyanúgy az alkalmazott kísérleti körülményeknek, mint a rendszer kémiai tulajdonságainak. Maga a komplex egyébként kiválóan képes katalizálni a formiát-bikarbonát alapú hidrogéntárolási folyamatot. Mivel aktív intermediereket eddig kísérletes úton nem sikerült azonosítani, további cél volt kvantumkémiai módszerek segítségével a lehetséges aktív speciestek azonosítása, illetve egy racionális katalitikus ciklus kidolgozása.

2.3 A katalitikus ciklusok modellezése

2.3.1 Az *Energetic Span* Modell

Egy katalitikus folyamat általában több lépésből tevődik össze: a reaktánsok (R) és a termékek (T) mellett intermedierek (Int) is jelen vannak, s ezeket átmeneti állapotok (TS) kötik össze. A kémiai reakciók, illetve katalitikus ciklusok leírhatóak egy úgynevezett energiaprofíllal (5. ábra), ami megmutatja a különböző formák relatív energiáit valamilyen referenciához képest, mely legtöbbször a reaktáns állapot. A reakció minden lépéséhez tartozik egy-egy aktiválási gát (ΔG^\ddagger) és reakció-szabadentalpia (ΔG_r), azonban nem minden esetben triviális probléma meghatározni a reakció egészére vett paramétereiket. Az 5. ábra ilyen szempontból egy egyszerű rendszer, ahol a reakció-szabadentalpia értéke közel nulla, és ΔG^\ddagger megadható R és TS₂ energiakülönbségeként. Az energiaprofílok értelmezéséhez, tehát a

kvantumkémiai számítások által nyert energiaértékek és a kísérletes úton meghatározható TOF (*Turnover Frequency*) paraméter összevetésére használhatjuk az ESM (*Energetic Span Model*) módszert.^{69,70}



5. ábra. Séma egy katalitikus folamatra a hozzá tartozó energiaprofillal. Ebben az esetben $\Delta G_r = 0$, tehát a reaktáns (R) és a termék (T) azonos energiaszinten helyezkedik el. Ha az első reakció terméke megegyezik a reaktánszal, abból ugyanúgy termék képződhet egy ciklust eredményezve.

Először definiáljuk a TOF mennyiséget (2.2), mely megadja, hogy egységnyi idő (t) alatt és katalizátor koncentráció $[C_t]$ mellett hány darab hasznos (termékhez vezető) katalitikus ciklus (N) megy végbe.

$$TOF = \frac{1}{[C_t]} \frac{dN}{dt} \quad (2.2)$$

Ezután használhatjuk az Arrhenius- vagy Eyring-egyenlet (az utóbbi ΔE helyett ΔG -t veszi figyelembe, de a következő gondolatmenet ugyanaz marad) a katalitikus ciklus maximális sebességére (r_{max}):

$$r_{max} = [C_X]Ae^{-\Delta E_X^\ddagger/RT} \quad (2.3)$$

Itt $[C_X]$ a sebességmeghatározó TS-t megelőző intermedier koncentrációja és ΔE_X^\ddagger a hozzá tartozó aktiválási gát. C_X koncentrációját felírhatjuk a teljes katalizátor koncentráció függvényében a Boltzmann-eloszlás segítségével, ahol a kitevőben az intermedier és a katalizátor nyugalmi (legalacsonyabb energiájú) állapotának energiakülönbsége szerepel.

$$[C_X] \approx [C_t]Ae^{-\Delta E_X/RT} \quad (2.4)$$

Ha az előző két egyenletet kombináljuk:

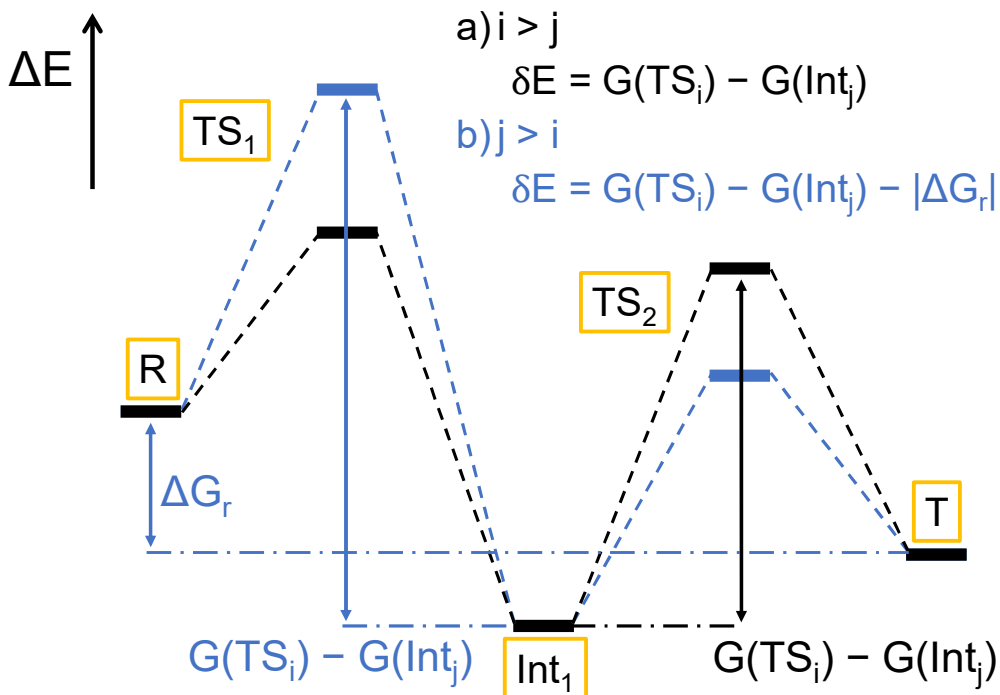
$$r_{max} \approx [C_t]Ae^{-(\Delta E_X^\ddagger + \Delta E_X)/RT} \quad (2.5)$$

Ezt felhasználva a TOF képlet átírható olyan formára, ahol már nem szerepelnek kísérletes úton meghatározható koncentrációk:

$$TOF = \frac{r_{max}}{[C_t]} \approx Ae^{-\frac{\Delta E_X^\ddagger + \Delta E_X}{RT}} = Ae^{-\delta E/RT} \quad (2.6)$$

Az egyenletben szereplő δE a ciklus energiataromány (energy span), és látható, hogy minél kisebb ez az érték, annál gyorsabb a reakció. Az 5. ábrán szereplő modellben például δE egyenlő az energiaprofil legalacsonyabb és legmagasabb pontjai közötti energiakülönbséggel. Fő probléma, hogy olyan esetekben, ahol a $\Delta G_r = 0$ nem teljesül, azaz a reakció lezajlódása után a következő ciklus egy alacsonyabb vagy magasabb energiaértékről indul, nem tudunk Boltzmann-populációt definiálni mivel a kezdeti és az utána következő ciklusok pontjai között nem áll fenn egyensúly. A TOF számítása ekkor bonyolultabbá válik, de a következőkben leírtak segítségével egy jó közelítést

kaphatunk rá. Ezt mutatja be a 6. ábrán szereplő két energiaprofil, ahol jelen van a reaktáns állapotnál alacsonyabb energiájú intermedier vagy termék. Ilyenkor a legmagasabb és legalacsonyabb energiájú pontok különbsége nem az energiatartománnyal lesz egyenlő, melynek meghatározásához figyelembe kell venni az összes elemi reakciólépés aktiválási energiáját.



6. ábra. A δE számításának két alapvető eljárása: (a) esetben a TS követi, (b) esetben a TS megelőzi a legalacsonyabb energiájú intermediert.

Az eljárás erre az, hogy kiszámoljuk az összes lehetséges TS_i-Int_j párra δE_{ij} értékét. Ha az intermedier a TS után áll, akkor kivonjuk az energiakülönbségükből a reakció-szabadentalpia abszolút értékét. A legnagyobb δE_{ij} lesz a teljes ciklus energiatartománya (δE), a hozzá tartozó i és j definíció szerint a TOF-meghatározó intermedier (TDI – *TOF Determining Intermediate*) és átmeneti állapot (TDTS – *TOF Determining TS*).

Látható, hogy a katalitikus ciklus sebességének jellemzéséhez szükségünk van a komplett energiaprofil ismeretére. Például, ha szeretnénk egy katalizátort továbbfejleszteni úgy, hogy csökkentjük a TDTS energiáját, de ezzel együtt a TDI-t is stabilizáljuk, vagy új, még alacsonyabb energiájú TDI-t találunk, akkor nem leszünk sikeresek. Ezentúl a mellékreakciók sem elhanyagolhatók, hiszen sok esetben azok adják a TDI szerkezeteket. Ha ez előfordul és a hozzájuk vezető út irreverzibilis, akkor a katalizátor aktivitásának elvesztését tapasztaljuk. Ennek jellemzésére jó paraméter a katalitikus ciklusszám (TON), ami megadja, hogy egy darab katalizátor molekula átlagosan hány darab ciklust képes végrehajtani (2.7). Ez tulajdonképpen a katalizátor élettartama, és sok esetben fontosabb, mint a TOF, hiszen egy gyors, de rövid életű katalizátor nem hatékony.

$$TON = \frac{N}{[C_t]} = \int_0^{\infty} TOF(t) dt \quad (2.7)$$

TOF(0) a reakciósebesség nulla időpillanatban, ami megfelel az ideális esetben (amikor még egyáltalán nincs deaktiválás) vett TOF értékkel. A deaktiválási folyamat pedig elsőrendű kinetikával írható le:

$$TOF(t) = TOF(0) \cdot e^{-k_d t} \quad (2.8)$$

A két egyenletet egybeillesztve és integrálva a következőt kapjuk:

$$TON = TOF(0) \int_0^{\infty} e^{-k_d t} dt = \frac{TOF(0)}{k_d} \quad (2.9)$$

A számlálóra használhatjuk az ESM által kapott összefüggést, a sebességi állandóra pedig az Eyring (vagy Arrhenius) egyenletet, hogy megkapjuk a TON ESM alakját:

$$k_d = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{T_d - I_x}{RT}} \quad (2.10)$$

$$TON = e^{(-\delta E + T_d - I_x)/RT} \quad (2.11)$$

Itt I_x a deaktiválódási lépés kiindulási állapotának energiája, míg T_d az ehhez tartozó aktiválási szabadentalpia, tehát a kettő különbsége a deaktiválás gátja.

2.3.2 Kvantumkémia a gyakorlatban

Egy részecske minden tulajdonságát leíró hullámfüggvényét a Schrödinger egyenlet megoldásával kapjuk, azonban egzakt analitikus megoldását még az egyszerű hidrogén molekulára sem ismerjük.⁷¹ A gyakorlatban használt, számítógépes szoftverekbe implementált racionális közelítésekkel viszont elérhető akár, hogy úgynevezett „kémiai pontosságon” belül fizikai-kémiai paramétereket becsüljünk.⁷² Fémkomplexek vizsgálatára leggyakrabban alkalmazott módszer a DFT (*Density Functional Theory*) és azon belül a Kohn-Sham (KS) közelítés. A KS-DFT alapvetően egy átlagterű (MF, *Mean Field*) módszer, melyekben közös, hogy a hullámfüggvényt egy darab Slater determinánssal (Ψ) ír le, melynek elemei az egyelektronos pályafüggvények (φ_i).⁷³ Ezeket a pályafüggvényeket a következő egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + V_{XC}[\rho] \right] \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \hat{h}_{KS} \varphi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.12)$$

ahol balról jobbra haladva látható a kinetikus energia operátor, a mag-elektron, Coulomb és kicserélődési-korrelációs (XC) potenciálok. A KS-DFT esetében

a pályafüggvények csupán egy nem kölcsönható rendszert írnak le, így szükség van az utolsó tagra, amit formálisan a kicserélődési-korrelációs energia funkcionál elektronsűrűség szerinti deriváltjaként adhatunk meg:

$$V_{xc}[\rho] = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho \quad (2.13)$$

Mivel E_{xc} pontosan nem ismert, közelítő funkcionálokra van szükség, melyek ma már igen nagy mennyiségben hozzáférhetők. A HF (Hartree-Fock) módszer esetén a korrelációs tag hiányzik, viszont a kicserélődést a formálisan egzakt kicserélődési operátor írja le:

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \frac{\varphi_j(\mathbf{r}_2)\varphi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_1) \quad (2.14)$$

KS-DFT esetén (2.14) figyelembevétele kézenfekvő, hiszen rendelkezésre állnak a szükséges atompályák. Az ilyen, úgynevezett hibrid funkcionálok hátránya viszont, hogy a kételektronos integrál számítása jelentősen lassabb, mintha az elektronsűrűséget használnánk. Gyakorlatban a pályafüggvényeket ismert formájú bázisfüggvények lineáris kombinációjaként állítjuk elő és kapjuk az úgynevezett Roothaan-Hall egyenleteket.⁷⁴ Ezeket pedig felírhatjuk kompakt, mátrix formában:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.15)$$

Mivel a Fock-mátrix (\mathbf{F} , 2.12 egyenlet bal oldalán szereplő tag) elemei függenek a bázisfüggvények együtthatóitól (\mathbf{C}), a sajátértékek (ε) megkeresése nemlineáris problémává válik. Megoldására az úgynevezett SCF (*Self Consistent Field*) eljárást alkalmazzuk. Ehhez első lépésben egy adott geometriára ki kell számítani a bázisfüggvények átfedési mátrixát (\mathbf{S}), illetve

az egy- (T_e , V_{ne}) és kételektronos (V_{ee}) integrálokat. A V_{nn} tag, a mag-mag taszítás csak egy additív konstans lesz a számítás során.

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.16)$$

Az egyelektronos integrálokat összeadva megalkothatjuk a belső Hamilton operátort (*core-Hamiltonian*), ami a számolás során végig ugyanaz marad. Ekkor a Fock-mátrix elemeit a következő módon számíthatjuk:

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N_{occ}} \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{C}_{\lambda a} \mathbf{C}_{\sigma a} [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (2.17)$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (2.18)$$

$$\mathbf{F}_{\mu\nu} = \mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \mathbf{G}_{\mu\nu} \quad (2.19)$$

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma^*(2) \phi_\lambda(2)$$

A (2.19) egyenletben megjelenő \mathbf{G} mátrix tartalmazza a kételektronos integrálokat. Az iteráció során a bázisfüggvények együtthatóiból képzett sűrűségmátrix (\mathbf{P}), illetve az ettől függő Fock mátrix (\mathbf{F}) fog változni. Ebben a formában viszont a (2.15) egyenletet egyelőre nem lehet használni, mivel a sajátérték-probléma megoldásához ortonormált báziskészletre van szükségünk, vagyis arra, hogy \mathbf{S} egységmátrix legyen. Ha ez teljesülne, az egyenletrendszer számítógepen ma már nagy hatékonysággal alkalmazható diagonalizálással, adott \mathbf{F} mellett meg tudnánk oldani \mathbf{C} -re. \mathbf{S} „eltüntetésére” első lépésben használjuk a szimmetrikus ortogonalizációt:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{U}^T \quad (2.20)$$

Az $\mathbf{S}^{-1/2}$ mátrixot megkapjuk, ha diagonalizáljuk az átfedési mátrixot, a kapott normalizált sajátvektorokból (\mathbf{s}) a sajátértékek inverz négyzetgyökeit felhasználva megalkotjuk $\mathbf{s}^{-1/2}$ -et, majd „visszadiagonalizáljuk”. Az \mathbf{X} mátrix segítségével átranzformáljuk a kiindulási Fock mátrixot (\mathbf{F}_0) az ortonormált bázisba. Mivel nem ismerjük a kezdeti \mathbf{P} mátrixot, a kiindulási Fock mátrixból ezt a tagot el is hagyhatjuk (marad \mathbf{H}^{core}).

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^T \mathbf{F}_0 \mathbf{X} = \mathbf{X}^T \mathbf{H}^{core} \mathbf{X} \quad (2.21)$$

Az \mathbf{F}' mátrixot diagonalizálva kapunk egy új koeficiens mátrixot (\mathbf{C}'), melyet \mathbf{X} segítségével visszatranzformálunk az eredeti (nem ortogonális) bázisba.

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \varepsilon \quad (2.22)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' \quad (2.23)$$

A betöltött pályákból képezzük a sűrűségmátrixot, majd ezt felhasználva kiszámíthatjuk a kezdeti energiát:

$$\varepsilon_{0,elec} = \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}'_{\mu\nu} (\mathbf{H}_{\mu\nu}^{core} + \mathbf{F}_{\mu\nu}) \quad (2.24)$$

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{0,elec} + V_{nn} \quad (2.25)$$

Ezután elkezdhetjük az iteratív eljárást, melynek elve, hogy építünk egy új Fock mátrixot az előző lépésből származó sűrűségmátrix felhasználásával, majd abból egy új elektronenergiát számolunk. Ezt addig folytatjuk, míg két egymást követő energiaérték eltérése egy bizonyos határérték alá esik. A számolások során a processzoridó nagy része egy SCF cikluson belül a

diagonalizálásokra fordítódik, azonban a gyakorlatban vizsgált sokatomos rendszerek optimalálása során nem ez lesz a fő tényező. A kételektronos, vagy másképpen fogalmazva négy indexes integrálok számítását minden egyes új geometria esetén el kell végezni, ami alapesetben az elektronok számának negyedik hatványa szerint skálázódik. Ugyan a mai szoftverek igen hatékonyak, köszönhetően a ritka mátrixok alkalmazásának (sok eleme a fent szereplő mátrixoknak közel nulla, vagy egyforma), de látványos sebességnövekedés elsősorban az elmélet fejlesztéséből várható. Egyik, manapság egyre nagyobb népszerűségnek örvendő közelítés (*RI – Resolution of Identity*) éppen a kételektronos integrálok számításában jelent előrelépést.⁷⁵

2.3.3 A diszperzió leírása

A mai alkalmazott kvantumkémiai számítások túlnyomó részét DFT segítségével végezzük, azonban az elmélet számára több probléma is komoly kihívást jelent. Az egyik ilyen, mely kezelésére az utóbbi évtized során jelentős előrelépés történt, a diszperzió leírása. A diszperziós kölcsönhatások úgy definiálhatóak, mint a van der Waals (vdW) féle potenciál azon vonzó része, amely olyan atomok vagy molekulák között lép fel, melyek nincsenek közvetlen (ionos, vagy kovalens) kötésben.⁷⁶ Sokszor használják viszont a diszperzió és vdW kifejezéseket szinonimaként. Másik definíció szerint a diszperziós kölcsönhatások távoli elektronkorrelációs hatások, melyek létrejöttéhez nem szükséges „polaritás”, vagy a hullámfüggvények átfedése. Eishenitz és London formulája A és B atomok között nagy R távolságban a következőképpen néz ki,

$$E_{disp}^{AB} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \alpha_A^0 \alpha_B^0 R^{-6} = -C_{6,approx}^{AB} R^{-6} \quad (2.26)$$

ahol α^0 a statikus polarizálhatóság, I pedig az atomok ionizációs potenciálja. Ezek a konstansok beleolvaszthatóak az atompárra jellemző C_6 diszperziós együtthatóba, ami a kölcsönhatásuk erősségét jellemzi. E_{disp} egyébként bármilyen távolságban vonzó jellegű (negatív), tehát stabilizálja az adott rendszert.

A klasszikus (molekulamechanikai) módszerek már a kezdetektől figyelembe veszik ezeket a kölcsönhatásokat, például Lennard-Jones féle potenciálok segítségével nagy rendszerek esetére. Legfontosabb alkalmazásuk szilárd fázis, vagy biomolekulák és intermolekuláris kölcsönhatások leírásában van, de ami számunkra fontosabb, hogy DFT számolásokkal egy molekulán belüli fragmensek kötési energiája ezzel a módszerrel igen pontosan számolható. Ennek fontosságát már a kétezres évek előtt felismerték, ám akkoriban a diszperzió figyelembevételének módja nem volt egységes, általában csak egy-egy specifikus rendszerre dolgoztak ki módszert. Mindezek ellenére ezekből a törekvésekből alakultak ki a mai diszperziós módszerek, melyek elve, hogy a teljes energiát MF módszerrel számolt kvantummechanikai energia és egy diszperziós korrekció összegeként közelítik:

$$E_{tot} = E_{MF} + E_{disp} \quad (2.27)$$

A diszperziós tagot pedig egyszerűen atompáronként lehet számolni.

$$E_{disp} = \sum_{AB} E_{disp}(R_{AB}) \quad (2.28)$$

$$E_{disp}(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (2.29)$$

A D2 módszer esetén csak az első $E(R)$ tagot számoljuk a következőképpen,

$$E_{disp}^{D2} = -s_6 \sum_{AB} \frac{C_6^{AB}}{R^6} f_{damp}^{Fermi}(R) \quad (2.30)$$

ahol s_6 egy, az alkalmazott funkcionálra jellemző skálázási paraméter. Az $f(R)$ tag egy Fermi-féle csillapító függvény, melynek szerepe, hogy a diszperziós energiát nullára csökkentse kis elektron-elektron távolságok esetén.

$$f_{damp}^{Fermi}(R) = \frac{1}{1 + e^{20 \left[\frac{R}{(s_R R_{vdW})} - 1 \right]}} \quad (2.31)$$

R_{vdW} a két atom vdW sugarának összege, s_R pedig egy skálázási paraméter. Ezeket empirikus módon becslik, hasonlóan a homoatomos C^{AA} és C^{BB} diszperziós együtthatókhoz, melyek mértani közepe lesz az adott atompár diszperziós együtthatója:

$$C_6^{AB} = \sqrt{C_6^{AA} C_6^{BB}} \quad (2.32)$$

A D2 módszer hátránya, hogy a molekuláris környezetet nem veszi figyelembe, a diszperziós együtthatók átlagolva vannak az atom lehetséges hibridállapotaira (pl. etán és etén esetén ugyanazzal az értékkel számolunk). Ez az erőter-jelleg viszont számítási időt tekintve igen hatékonyá teszi a

módszert. A D2 először a B97 funkcionálra lett kidogozva (B97-D), de azóta számos egyéb módszerrel is kombinálták.

A módszer előbb említett hiányosságát hivatott javítani a D3 eljárás.⁷⁷ A kémiai környezet modellezésére bevezettek egy ún. részleges koordinációs számot, amit a következőképp definiáltak,

$$CN^A = \sum_{B \neq A}^{N_{atom}} \frac{1}{1 + e^{-16 \left(\frac{4(R_{A,cov} + R_{B,cov})}{3R_{AB}} - 1 \right)}} \quad (2.33)$$

ahol a kovalens távolságok $R_{A,cov}/R_{B,cov}$ minden elemre rendelkezésre állnak.⁷⁸ Az atomok különböző kötési és hibridizációs eseteire különböző koordinációs számot kapunk. Érdeemes megjegyezni, hogy ehhez csupán az adott molekula geometriájának ismeretére van szükség. Ezen túlmenően rendszer-specifikus diszperziós együtthatókat is származtattak TD-DFT segítségével, ami itt főleg dinamikus polarizálhatóságok számítását jelentette. A polarizálhatóság ismeretében adott koordinációs számra referencia rendszerben (a periódusos rendszer bármely elempárjának hidridjei, mivel ezek a valóságban is létező molekulák) a diszperziós együtthatókat kiszámították, majd eltárolták. A tényleges D3 számítások során ezekből a referencia értékekből előállíthatók az adott rendszerre jellemző értékek. További fejlesztést jelent még a D2 módszerhez képest, hogy itt az R^{-8} tagot is figyelembe veszik, melynek együtthatóját rekurzív módon az előző, R^{-6} tag együtthatójából (2.32) származtatják.

2.3.4 Az oldószer modellezése

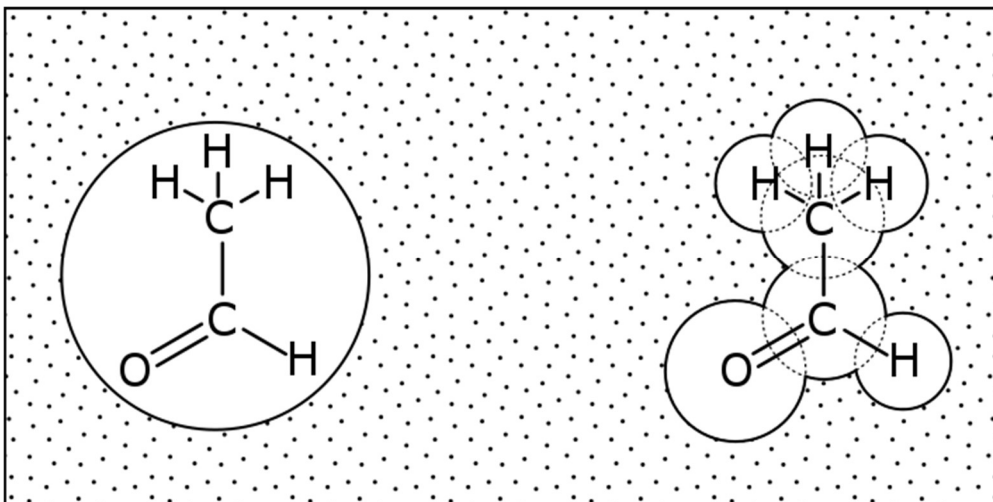
A számítógépes modellezés során az oldószer, különösképpen a víz hatásának figyelembevétele mindig is nagy jelentőséggel bír.⁷⁹ A probléma alapvetően

két oldalról közelíthető meg: vegyük figyelembe explicit módon az oldószer molekulákat, vagy tekintsük azt egyfajta folytonos közegként. Az előbbi esetben lehetőség van a polarizáción és a dipól orientáción túl többek között olyan specifikus solvatációs hatásokat is leírni, mint a hidrogén kötés, a van der Waals kölcsönhatás és az oldószer alakjából (sík, vagy gömbszerű) adódó dinamikus vagy entrópikus effektusok. Léteznek azonban a kettő kombinációjával kapott modellek is, ahol az első koordinációs szférát explicit módon, míg a több fázist kontinuumként kezelik.

Az általam használt, nagy számítási kapacitást igénylő QM számítások során csak limitált mennyiségű, általában egy-két explicit vízmolekula figyelembevételére van lehetőség. Ezek az oldószer molekulák a legtöbb esetben részt is vesznek a reakciók katalízisében. Viselkedhetnek proton csatornaként, enyhítve az átmeneti állapotban fellépő szterikus feszültségeket, vagy szerepelhetnek protonforrásként. Pár darab oldószer molekula viszont nem írja le megfelelően a közeg tömbfázisát, így erre a polarizálható kontinuum modellt (PCM – *Polarizable Continuum Model*) használtam.⁸⁰ Az ilyen modellek az oldószert egy homogén, polarizálható közegként tekintik, mely legfőbb paramétere a dielektromos konstans (ϵ). Ebbe a 7. ábrán látható módon egy üreget helyezünk el, ami tartalmazza az oldott anyagot.

Az üreg létrehozásához energiát (ΔG_{kav}) kell befektetni, de ezt ellensúlyozza az oldószer és az oldott anyag közti diszperziós (ΔG_{disp} , ami főleg van der Waals, de csekély részben taszító) kölcsönhatás. Az oldott anyag töltéeloszlása ezen túl polarizálja az oldószert, ami visszafele is hat, eredményezve egy plusz stabilizáló tagot (ΔG_{elec}).

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{kav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{elec} \quad (2.34)$$



7. ábra. A kontinuum oldószermodell. Baloldalon a legegyszerűbb gömb, míg jobb oldalon a gyakorlatban (PCM) használt molekula formájú van der Waals üreg, amit az atomok van der Waals gömbjeinek átfedése határoz meg.

Ha a molekulánkat egy gömszerű üregben elhelyezett dipólusnak tekintjük, akkor alkalmazhatjuk az Onsanger modellt. Ebben az esetben a molekula dipólmomentuma (μ) az (2.35) egyenlet szerint adja az elektronikus stabilizációs energiát, ahol a jelöli a gömb sugarát.

$$\Delta G_{elec}(\mu) = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2}{a^3} \quad (2.35)$$

Az oldott molekulát viszont gyakorlatban kvantummechanikával írjuk le. A számolt dipólmomentum töltéseket képes indukálni a dielektromos közegben (a felületen), ami visszahat a molekulára, és megváltoztatja a hullámfüggvényt, ezáltal pedig megváltozik a dipólmomentum, és így tovább. Látható, hogy egy, a már tárgyalt Fock-egyenletek megoldásához hasonló, iteratív eljárást kapunk, amit el is neveztek SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*) modellnek. Mivel (2.35) adott μ esetén érvényes, a dipólmomentumot és a stabilizációs

energiát nem önkonzisztens (önmagához következetes) módon számolja. Itt most nem térek ki a levezetésre, de a (2.35) összefüggést ki kell bővíteni egy molekuláris polarizálhatóságot tartalmazó taggal, ami a dipólmomentum elektromos tér szerinti első deriváltja. Ez ahhoz vezet, hogy a Fock mátrix elemeihez egy extra tagot kell hozzátennünk a (2.36) egyenlet szerint. A plusz integrálok minimális számítási igényűek, mivel azok csak az x, y, z koordináták szerinti várható értékeket (átlagokat) jelentik.

$$F_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \mathbf{F} | \phi_\beta \rangle - g\boldsymbol{\mu} \langle \phi_\alpha | \mathbf{r} | \phi_\beta \rangle$$

$$g = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \quad (2.36)$$

A modellben fontos szerepet játszik az oldott molekula alakja, így a legtöbb esetben az egyszerű ellipszoidformához képest az úgynevezett van der Waals üreget alkalmazzuk, ahogy azt a 7. ábra mutatja. Az üreg alakjára tehát hatással van az, ahogy az atomsugarakat definiáljuk. A munkám során használtam a PCM modell egy másik változatát, az SMD módszert, ami az általános UFF (*Universal Force Field*) helyett speciálisan finomított atomrádiust használ, illetve emellett figyelembe veszi a nem elektrosztatikus hozzájárulásokat is a ΔG_{solv} számításához.⁸¹ Érdekes viszont megjegyezni, hogy legyen bármilyen fejlett, egy kontinuum modell definíció szerint mindig alkalmatlan a specifikus szolvatációs effektusok leírására.

3 Alkalmazott módszer

3.1 Általános

Munkám során DFT számolásokat végeztem a Gaussian 09 programcsomag felhasználásával.⁸² A szoftver elérhető a magyarországi szuperszámítógép hálózaton, amin belül a legtöbb processzoridőt a Debrecen 2 (Leo) gépen vettem igénybe. A választott funkcionál a diszperzió korrigált B3LYP-D3 volt.^{83,84} A nemfém atomokra a TZVP báziskészletet,⁸⁵ míg a komplexek esetén a központi fématomra a CRENBL effektív magpotenciált és a hozzá tartozó, vegyértékelektronokat leíró báziskészletet alkalmaztam.⁸⁶ Az oldószer figyelembevételére a PCM-et használtam, melynek hiányosságaira és lehetséges korrekciós lehetőségekre majd a 4.2.5 alfejezetben térek ki. Az intermedierek és átmeneti állapotok azonosítására frekvencia számolásokat végeztem a geometriaoptimalás elméleti szintjén. Az értekezésben bemutatott energia értékek relatív szabadentalpiák 298,15 Kelvin hőmérsékletre és 1 atm nyomásra vonatkoztatva. Munkám első részében a funkcionálok változtatásán kívül ugyanilyen módon jártam el. Egyéb esetekben külön említem az eltéréseket.

3.2 A szimulált spektrumok kiértékelése

A Gaussian 09 szoftver a TDDFT számítások során az alapállapotú elektronenergiákon túl kiszámítja a gerjesztett állapotokhoz tartozó gerjesztési energiákat és az oszcillátor erősségeket. Az elektronikus gerjesztéseket úgy kapjuk, hogy a kezdetben alapállapotban lévő rendszert egy időfüggő perturbációnak tesszük ki.^{87,88} A KS sűrűségmátrix perturbációjára adott

válaszegyenletéből olyan optikai paraméterek származtathatók, mint az oszcillátor erősség és a gerjesztési energia, melyekből gauss típusú függvények illesztésével megkapjuk az adott geometriához tartozó UV-látható spektrumot.⁸⁹ Az elnyelési sávok szélesedése a kísérleti körülményektől függ, így empirikus paraméterként szükség van a gauss görbék félérték-szélességére. Mivel nagy mennyiségű számítási eredményt kellett kiértékelnem, nem volt opció minden egyes spektrum esetén finomhangolni ezt a paramétert, így ezt 0,2 eV értéken rögzítettem. Az ettől eltérő értékeket külön említem az eredmények részben. A feldolgozást, vagyis a függvények illesztését, majd a kapott csúcsmaximumok azonosítását egy általam írt Python script segítségével végeztem. Az elnyelési maximum helye általában nem esik egybe a számított gerjesztési hullámhosszal, mivel például két, egymáshoz közeli gerjesztésre illesztett gauss függvény összegét véve a kapott csúcsmaximum valahol a két gerjesztés közé esik. A legelső (HOMO → LUMO) átmenet viszont sok esetben távol van a többitől, így minimális az átfedés a sávok között. Az eredmények részben bemutatott relatív hibákat (ME, MAE esetén a számláló abszolút értékét vettem) az alábbi képlettel számoltam:

$$ME = \frac{\lambda_{\max, \text{számolt}} - \lambda_{\max, \text{mért}}}{\lambda_{\max, \text{mért}}} \quad (3.1)$$

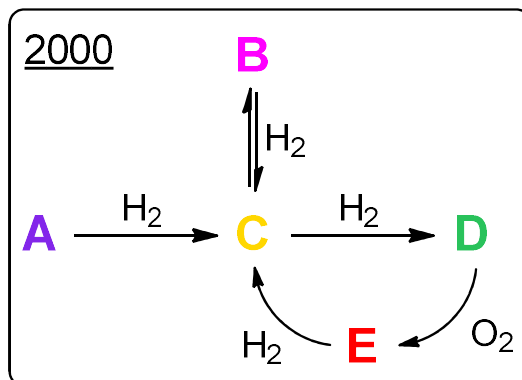
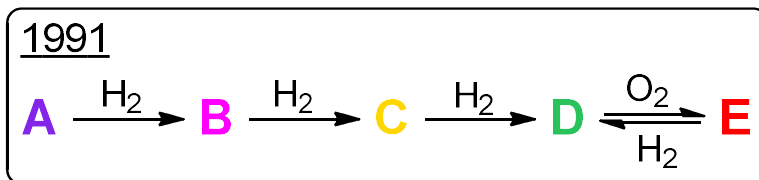
A munka során a 300-700 nm hullámhossz tartományban vizsgáltam gerjesztéseket, ami az esetek nagy részében képes lefedni az első 30 számított gerjesztett állapotot. Érdeemes továbbá megjegyezni, hogy a PCM oldószermodell figyelembe veszi azt az effektust, hogy vertikális gerjesztéskor az oldószer molekulák nem képesek azonnal átrendeződni és alkalmazkodni az oldott anyag (ARS) megváltozott elektronsűrűségéhez. Ezt nevezzük nem egyensúlyi szolvatációnak.

4 Eredmények

4.1 Az ARS vizsgálata

A Pd(ARS)₂ (korábbi munkákban Pd(QS)₂) rendszer vizsgálata komoly múltra tekint vissza a Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén. A komplexet elsőként 1981-ben még Bulatov és mtsai. állították elő,⁹⁰ melyet néhány évvel később a tanszéken homogén katalitikus vizsgálatokra alkalmaztak. A Pd(ARS)₂ szerkezetére már az orosz kutatók is javaslatot tettek IR mérések alapján, azonban a tanszékünkön végzett munka során tapasztalták, hogy hidrogénezési reakciók során többféle részecske van jelen. Az 1991-ben publikált munkában UV-látható spektroszkópia segítségével további négy formát azonosítottak, melyek hidrogén hatására alakulnak ki és közöttük a 8. ábrán látható kapcsolatot feltételezték.⁹¹ Az új részecskék között gyökös, vélhetően szemikinont tartalmazó formák (C, E) is jelen vannak, melyeket ESR segítségével vizsgáltak. Később Orosz László diplomamunkájában NMR mérések alapján is javaslatot tett a kialakuló formákra, de ezeket más módszerrel nem támasztották alá azóta. A formák átalakulására tett javaslata azonban eltért a korábban spektroszkópiás mérések alapján felállítottól.

Célom volt kvantumkémiai számításokkal megvizsgálni a lehetséges formákat, és az alapján alátámasztani valamely mechanizmust, netán felállítani egy újat. Mindehhez TDDFT számításokkal szimulált UV-látható spektrumokkal kívántam azonosítani a formákat.



8. ábra. Az előhidrogénezés során kialakuló öt forma kapcsolata az első és a legutóbbi eredmények szerint. A betűk színe az oldatok színére utal.

Ahhoz, hogy képesek legyünk a mért és a számított spektrumok összehasonlítására, szükség van egy megbízható elméleti módszerre. A TDDFT módszer pontosságát az alapállapotú számításokhoz hasonlóan legfőképpen az alkalmazott kicserélődési-korrelációs funkcionál határozza meg. Ennek megfelelően az itt bemutatott eredmények fő része a legmegbízhatóbb funkcionál felderítéséről szól.

A spektrumhoz történő szerkezetpárosítást az alábbi kétféle megközelítésben végezhetjük. Mindkettő abból indul ki, hogy rendelkezésre állnak kémiaiailag releváns szerkezetek, figyelembe véve konformereket és tautomereket (ezeket innentől csak izomerként említem) is, illetve ezek mindekére a számolt spektrumok.

- 1) Megkeressük a kísérletihez legjobban hasonlító spektrumot, és vesszük az ehhez tartozó szerkezetet.

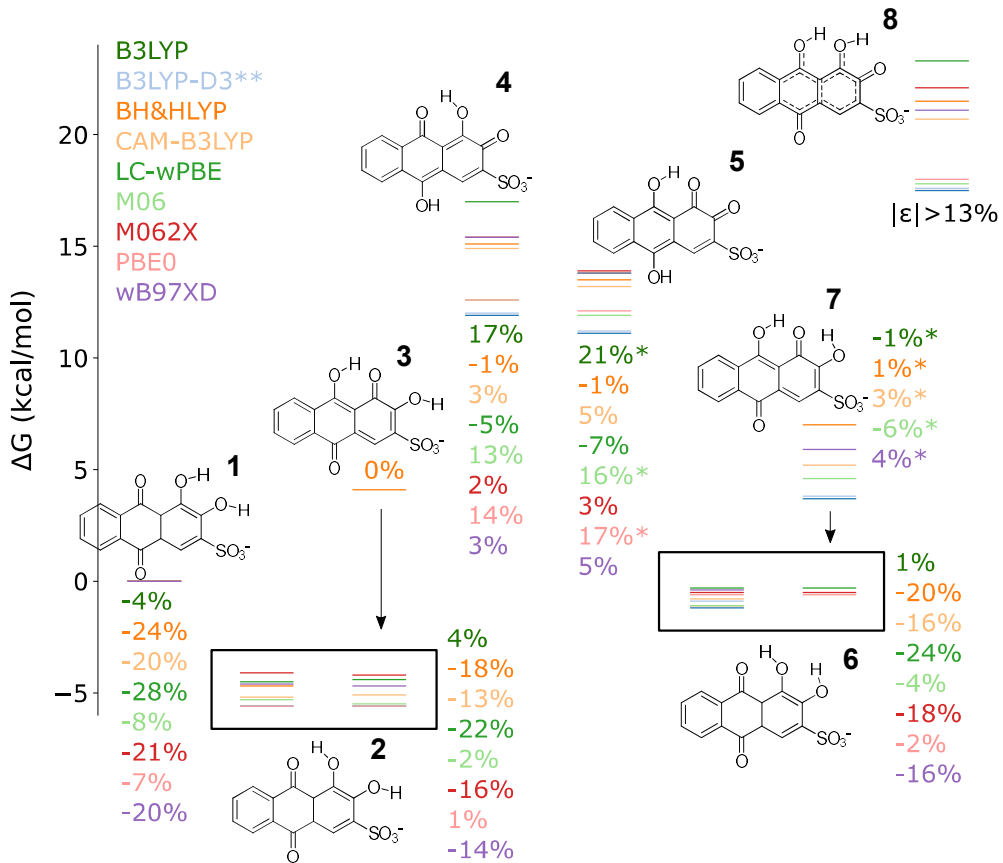
2) Kiválasztjuk a legalacsonyabb energiájú szerkezetet, majd az ehhez tartozó spektrumot összevetjük a mért spektrummal.

Általános megfigyelés, hogy a gerjesztési energiák bizonytalansága nagyobb, mint az alapállapotú energiáké. Ez azt jelenti, hogy 5-10 százalékos hiba várható az elnyelési hullámhosszban, és könnyen megvalósulhat olyan eset, hogy egy energetikailag kedvezőtlen izomer spektruma közel megegyezik a mért spektrummal. Ennek persze létezhet kémiai magyarázható oka is, de az 1-es módszer alkalmazásával óvatosan kell eljárni. A második módszer pedig nyilván az energiában hasonló szerkezetekre (izomerekre) működik, például protonált és deprotonált vagy oxidált és redukált formák összevetésére nem.

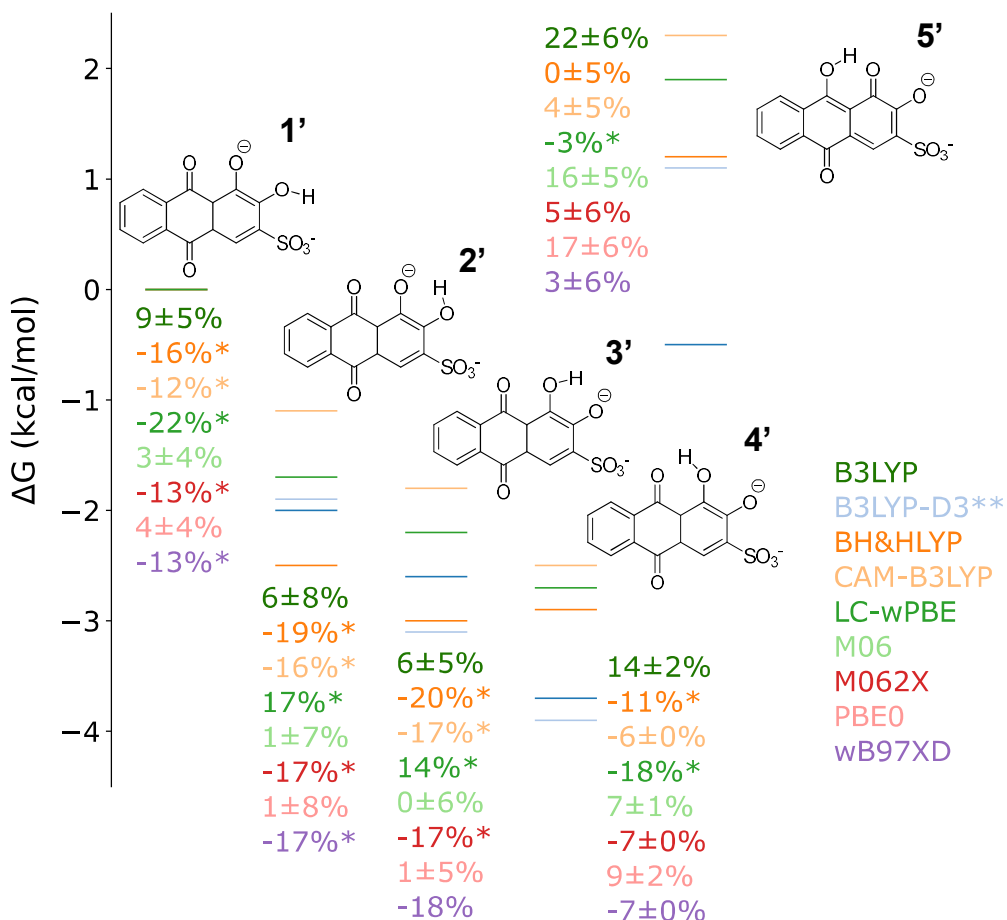
Mivel a fémkomplexre nincs egyértelmű spektrum-szerkezet megfeleltetés, a tesztelést a szabad ARS különböző pH mellett kialakuló formáira végeztem. Az irodalom alapján három ilyen létezik,⁹³ melyeket az értekezésben mono-, di-, illetve trianonos formákként említek. Az izomerek (tautomerek és konformerek) számának csökkentése érdekében feltételként szabtam meg, hogy a szulfo csoport minden esetben deprotonált legyen, illetve hogy feltehetően az intramolekuláris H-hidakkal rendelkező szerkezetek a legkedvezőbbek.

A 9. ábrán látható a monoanionos formákra végzett számolások eredménye. A feltüntetett szerkezetek sorrendje, illetve mennyisége önkényesen választott, nincs jelentősége. A színkódolást a funkcionálokra alkalmaztam. Az alapállapotú energiákat a különböző színű vonalak jelentik, minden funkcionál esetén a referencia energia az első szerkezethez tartozik. Az energia értékeket a bal oldalon lévő relatív szabadentalpia skáláról lehet leolvasni. A különböző színekkel feltüntetett számok az adott szerkezetre számolt spektrum karakterisztikus sávjának előjeles eltérése az irodalmi értéktől, nm százalékban, a 3.1 egyenlet szerint. Inkább csak érdekesség képpen jegyezném

meg, hogy a **3** és **7** szerkezetek azonos geometriából kiindulva a geometriaoptimalás során nem minden funkcionál esetén adódnak valódi izomernek, így azok a **2**, illetve **6** formákba alakultak át. A legstabilabb izomer minden funkcionál esetén a **2**-es szerkezet, továbbá az energiasorrend is rendre megegyezik. Ha ellenben összevetjük ezt az eredményt a karakterisztikus elnyelési sáv helyének relatív hibáival, igen nagymértékű eltérések tapasztalhatók a referencia spektrumhoz képest. Az M06 funkcionál esetén például a legjobban egyező csúcs valóban a legalacsonyabb energiájú szerkezethez tartozik. Az ugyanazon funkcionál családba tartozó M062X viszont már a második legkedvezőtlenebb szerkezettel (**4**) mutatja a legjobb egyezést, míg a legstabilabb izomer jelentős, 16%-os eltérést mutat.



9. ábra. A monoanionos forma vizsgált izomerjeinek relatív energiái és a hozzájuk tartozó, számolt UV-látható spektrumok karakterisztikus csúcsmaximumainak relatív hibája. $\lambda_{\max, \text{mért}} = 425 \text{ nm}$.⁹³ *Több csúcs van jelen a 325-525 nm tartományban, a feltüntetett szám a kisebb relatív hibához tartozik. **A B3LYP-D3 módszer esetén nem történtek TDDFT számítások, így az nem szerepel a relatív hibák között. A szerkezetek sorrendjének nincs jelentősége.



10. ábra. A dianionos forma vizsgált izomerjeinek relatív energiái és a hozzájuk tartozó, számolt UV-látható spektrumok karakterisztikus csúcsmaximumainak relatív hibája. $\lambda_{\text{max, mért}} = 510$, illetve 326 nm.^{93} Az egyszerűség kedvéért a két hiba előjeles átlaga van feltüntetve a hozzá tartozó szórással. A szerkezetek sorrendjének nincs jelentősége. *Csak egy csúcs van jelen a 300-525 nm tartományban, a feltüntetett érték a legkisebb hibához tartozik. **A B3LYP-D3 módszer esetén nem történtek TDDFT számítások, így az nem szerepel a relatív hibák között.

A dianionos formákra végzett számítások alapvetően hasonló eredményt mutatnak, ami a 10. ábrán látható. Ebben az esetben referencia spektrumban két karakterisztikus sáv jelenik meg, viszont a legtöbb izomer-funkcionál pár esetén csak egy csúcs fér bele a vizsgált 300-525 nm hullámhossz tartományba. Problémás esetek az LC- ω PBE és BH&HLYP funkcionálok, mivel ezek a legstabilabb izomerre (4') is csak egy sávot adnak a vizsgált intervallumban. A hiba abból származik, hogy a két funkcionál jelentősen alulbecsli a gerjesztési hullámhosszat, így az elvileg 326 nm-nél várt sáv a szimulációs határ (300 nm) alatt jelentkezik.

Az abszorpciós hullámhosszak vizsgálatán túl a 2', 3', 4', 5' formákból származtathatunk fémkomplexeket olyan módon, hogy a hidroxilcsoport protonját fémionra cseréljük. Ekkor kapjuk a katekol (2', 3' analóg), illetve hidroxiketo (4', 5' analóg) koordinált ML komplexeket. A két előbbi szerkezet a 10. ábra szerint energiában igen közel helyezkedik el, így várhatóan a komplexben is a fémmel hasonló erősségű kötést képesek kialakítani a katekol egység oxigénatomjai. Hidroxiketo esetben viszont a kölcsönhatás erősen aszimmetrikus a 4' és 5' között lévő jelentősebb energiakülönbségből adódóan, ami katalitikus szempontól kedvező lehet a gyengébben koordináló kinon csoport felőli beékelődési reakciólépések számára. A két kötésmód erősségének egyfajta kvantitatív becslésére kiszámolható az izomer párok energiaátlaga, ami alapján a B3LYP-D3 kivételével minden funkcionál a katekol kötéstípust adja erősebbnek.

1. táblázat. A különböző funkcionálok elektrongerjesztésekre számolt relatív hibái (százalékban) az adott forma legalacsonyabb energiájú izomere esetén. A kétféle feltüntetett átlag az előjeles (ME), illetve az abszolút (MAE) átlagok.

	H ₂ ARS ⁻	HARS ²⁻	ARS ³⁻	ME	MAE
B3LYP	4	16	12	10	11
BH&HLYP	-18	11	-	-7	12
CAM-B3LYP	-13	-6	-6	-4	7
LC- ω PBE	-22	-18	-	13	18
M06	-2	8	7	6	6
M062X	-16	-7	-7	-3	8
PBE0	-1	11	8	6	7
ω B97XD	-14	-8	-7	-5	9

A spektrumok vizsgálatára visszatérve a legalacsonyabb energiájú mono-, di- és trianionos szerkezetekre számolt gerjesztési hibákat az 1. táblázat foglalja össze. A legpontosabb funkcionálnak az M06 bizonyult, közvetlen közel hozzá pedig a végig hasonló viselkedést mutató PBE0 és a kimondottan gerjesztések szimulációjára létrehozott CAM-B3LYP. Az M062X és ω B97XD módszerek szintén beleesnek a fejezet elején említett 5-10%-os eltérési sávba, viszont megfigyelhető, hogy a pontosság nagyban korrelál a molekula töltésével. A legkevésbé fontos, trianionos forma nélkül például jóval rosszabb eredményt érnének el. Ezek a funkcionálok tehát kevésbé robusztusak, és nem ajánlottak az ARS vizsgálata során. Továbbá, az előjeles és abszolút hibák nagysága közötti eltérés mutatja a funkcionálok tendenciáját arra, hogy a hiba konzisztens módon alul- vagy felülbecslésből származik. A B3LYP funkcionál esetén látható, hogy a két érték megegyezik, azaz minden esetben ugyanabba az irányba téved, ellenben a BH&HLYP funkcionállal, mely a dianionos forma gerjesztését a másik két esettel eltérő irányú hibával becsli. Ezt azért fontos

megjegyezni, mivel az irodalomban sokszor használnak úgynevezett *UV-shift*-et, vagyis a spektrum hullámhossz szerinti eltolását valamilyen empirikus faktorról. A BH&HLYP és hasonló viselkedést mutató funkcionálok esetén egy ilyen eltolás az egyik formára csökkentené, míg másokra növelné a hibát. A teszteléssel kapcsolatban érdemes megjegyezni, hogy a „modernebb” funkcionálok fejlesztése során jóval nagyobb báziskészlettel dolgoznak, melyek alkalmazása már akár közepes méretű rendszerek esetén is problémás lehet.⁹⁴ A CAM-B3LYP funkcionál esetén eredetileg alkalmazott aug-cc-PVQZ báziskészlettel egy hét alatt sem konvergált az alapállapot SCF ciklus a TDDFT számítások során. Ez is mutatja, hogy az irodalomban fellelhető, ún. *benchmark*⁹⁵ és az adott funkcionál fejlesztői által publikált, nagy pontosságú számítások ritkán reprodukálhatók egy alizarinhoz hasonló rendszeren.

Egy másik, az alkalmazott bázishoz köthető probléma abban nyilvánul meg, hogy úgynevezett diffúz bázisokat ajánlott használni az alapállapottól távol fekvő Rydberg állapotok, illetve töltéstranszfer (CT, *charge transfer*) átmenetek pontosabb leírására. Ilyen esetekben szükség van arra, hogy az egymástól relatíve nagy távolságra kerülő elektronokat is jól leírja a módszerünk, amire a lassan lecsengő függvények ideálisak. Kipróbáltam a diffúz függvényeket tartalmazó 6-311+g(d,p) báziskészletet is,⁹² azonban az eredményekben minimális különbségeket tapasztaltam. Lehetséges, hogy több diffúz függvény hozzáadása (pl. 6-311++g) javítaná a bázisok spektrumok szimulációját, viszont ezek az alapállapotban alacsony (C mátrixban sok közel nulla elem) betöltöttséggel rendelkeznek, így a számolási idő aránytalanul megnőne.

A bázison túl távolság szeparált funkcionálok, mint a CAM-B3LYP, LC- ω PBE vagy ω B97XD alkalmazása is segít a problémás állapotok leírásában. Ezt azzal érjük el, hogy a Gauss-féle hibafüggvény segítségével a Coulomb ($1/r$) potenciált felbontjuk a távolság (r) alapján rövid és hosszú

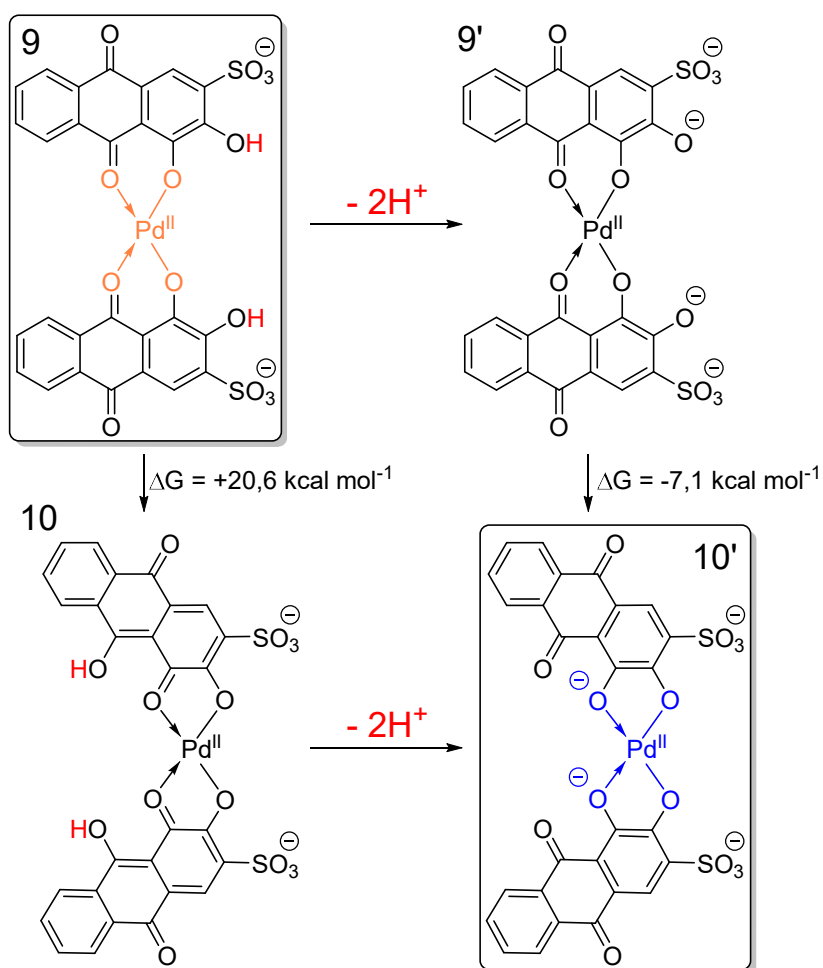
hatótávú tagokra, melyekben eltérő arányban szerepel az egzakt kicserélődés.⁹⁴ Láttuk, hogy a CAM-B3LYP igen jó eredményt ad, viszont az LC- ω PBE messze a legrosszabb. Ez annak fényében pedig meglepő, hogy az ARS HOMO→LUMO átmenete részben töltéstranszfer jellegű, mely során a katekol egység elektronsűrűsége kiterjed a teljes antracén vázra (F1).

4.1.1 A Pd(ARS)₂ formái

Az előző részfejezetben említettem, hogy a Pd(ARS)₂ komplexnek különböző formái alakulnak ki hidrogénezés során, és ezek mind eltérő spektrális tulajdonságokkal rendelkeznek. Ugyan az eredmények nem egységesek, azonban feltehető, hogy a **D** forma az **A** valamilyen módon redukált származéka. Amennyiben **D** az ARS hidrokinon formáját tartalmazza, akkor a mindkét modellben a kettő között elhelyezkedő **C** gyökös formájában egy szemikinton feltételezhetünk. Orosz László munkájában viszont megjelennek az ARS ligandum gyűrűn telített származékai is, mint a **D** vagy **E** formák.

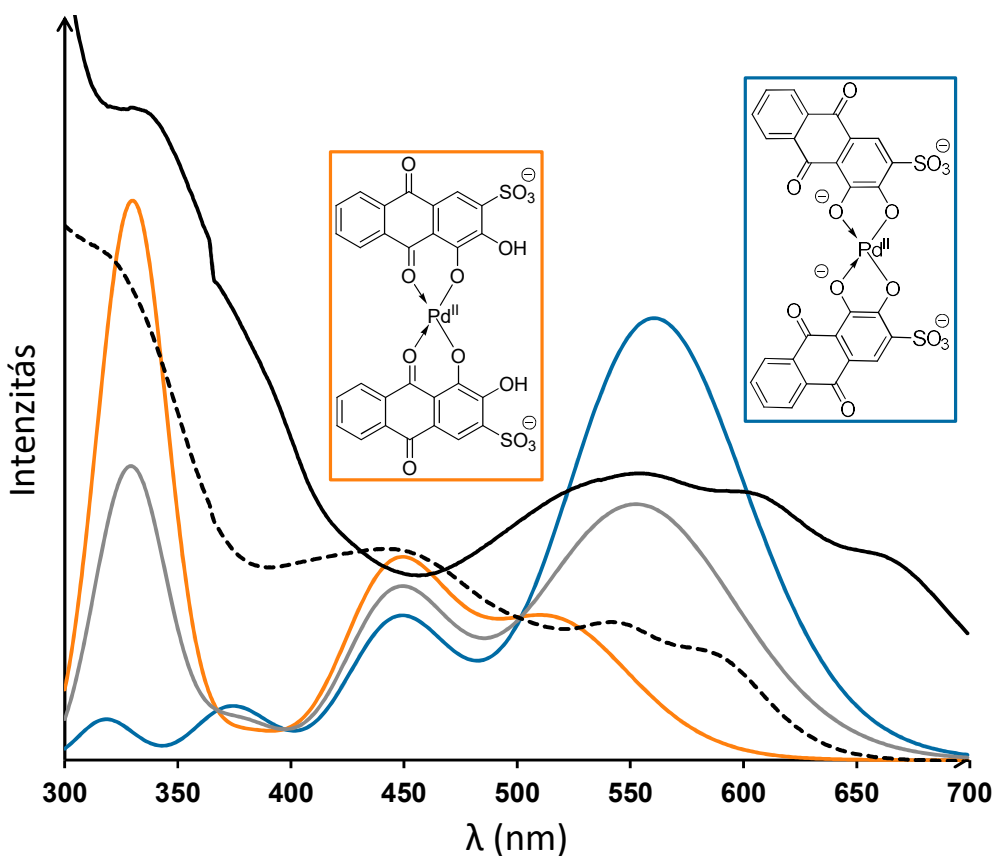
Először az **A** formát tartottam célszerűnek felderíteni. Noha a geometriájára már Bulatov és mtsai. is javaslatot tettek, azonban nem egyértelmű, hogy a katekol vagy a hidroxiketo kötésmód alakul-e ki, illetve milyen mértékben vannak jelen deprotonált formák. Ezen túl felmerülhet a szimmetria szerepe is, mivel a Pd(ARS)₂ nemcsak a 11. ábrán látható C_{2v}, hanem az egyik ARS ligandum 180°-os elforgatásával a C_{2h} pontcsoportba (F2-5) is tartozhat. A módosítás azonban minimális hatással van a számolt spektrumra vagy az energiára ($\Delta G \sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$), így munkámban a C_{2v} izomereket tüntetem fel. A relatív energiák és a pH alapján az **A** forma várhatóan a két kiemelt, **9**, illetve **10'** szerkezet egyike lehet. A deprotonálódás hatására történő átrendeződést el lehet képzelni egy $ML_2 \rightarrow ML + L \rightarrow ML_2$ folyamatnak, viszont a 11. ábra

bármely szerkezetéből kiindulva egy ARS molekula disszociációja $45,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ feletti gátat eredményez. Lehetséges persze olyan út is, ahol csak az egyik Pd–O kötés hasad fel, majd a ligandum átforgásával vagy a víz koordinációjával jutunk el a másik ML_2 állapotba, de ezeket nem vizsgáltam. Az eredmények tehát azt mutatják, hogy a hidroxiketo kötési mód nem gyengül meg a deprotonálás hatására, így az esetleges átrendeződésnek nem ez lesz az elsődleges hajtóereje.



11. ábra. A Pd(ARS)₂ komplex alapformájának hidroxiketo és catekol kötési módjai.

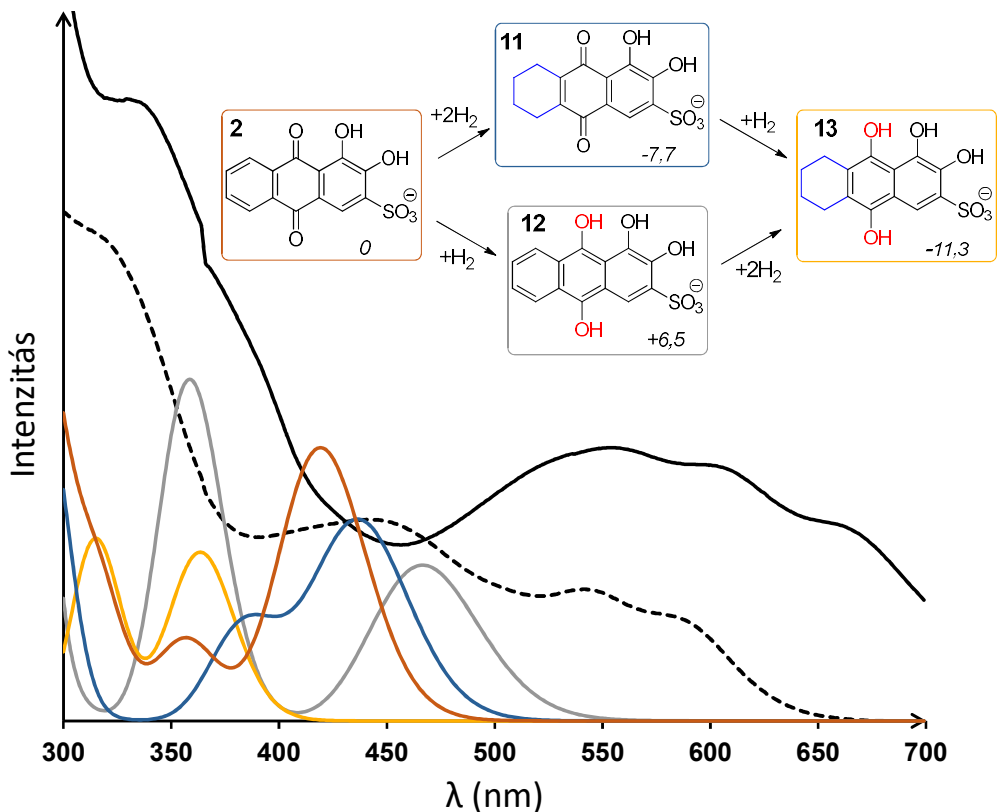
Mivel az eddig tárgyalt fő irodalmi forrásokban ellentmondásokat fedeztem fel, főleg a pH meghatározást illetően, célszerűnek tartottam legalább az alapkomplex UV-látható spektrumát felvenni. Ezt elvégeztük pH 4,0 és 5,6 puffer jelenlétében, melyből két eltérő formát sikerült kimutatni. A mért és számolt spektrumok összevetését a 12. ábra mutatja.



12. ábra. A $\text{Pd}(\text{ARS})_2$ komplex protonált és deprotonált formáinak számolt spektrumai együtt a mért (pH = 4,0 és 5,6; fekete szaggatott és folytonos vonalak) és az 1:1 összetételre számolt (szürke) spektrumokkal.

A mért spektrumok alapvetően három motívumot tartalmaznak; egy vállat az UV tartományban, a fő sávot a látható tartományban, illetve ettől vörös irányban egy kevésbé jól definiált dupla csúcsot. A számítások az utóbbit nem

tudják magyarázni, mert ugyan a szaggatottan jelölt spektrumban a deprotonált forma megjelenése adhat ilyen sávot, ugyanez nem magyarázza a pH 5,6 mellett 600 nm felett jelentkező csúcsokat. Inkább valószínű, hogy ez a régió az ARS szennyezőiből származik. A középső tartományt a két forma jól leírja, a relatív intenzitások is helyesnek tűnnek. Ez utóbbi viszont nem mondható el az UV tartományban jelentkező vállról. A két forma közötti tendenciát tehát nem adják vissza a számolt spektrumok, de ha pusztán a protonált formát tekintjük, egész jó egyezést kapunk a pH 4,0 méréssel. Az eltérésre egy magyarázat lehet a már említett nem triviális átrendeződés a hidroxiketo, illetve katekol formák között. Lehetséges tehát, hogy az **A** és **B** formák az alapvegyület protonált és deprotonált állapotai, noha az előző munkákban **B**-t mint redukciós terméket tüntetik fel. Összehasonlításképpen említeném, hogy az 1991-es közleményben **A** és **B** spektrumai közel azonosak, és a pH 5,6 puffer mellett mért spektrumra hasonlítanak. **B** azonosítása tehát nem teljesen egyértelmű, noha a protonált-deprotonált szerkezetjavaslat az Orosz László által javasolt modellel nincs ellentmondásban. A **C-D-E** formák viszont minden bizonnyal redukciós termékek. Először azt vizsgáltam, hogy megvalósulhat-e a ligandum redukciója. A 13. ábrán szereplő reakció szabadentalpiák alapján látható, hogy a **11** és **13** gyűrűn telített származékok képződése kedvező, szemben a hidrokinon (**12**) formával. Egyéb szubsztrátum hiányában tehát lehetséges, hogy a komplex magát az ARS-t hidrogénezi, viszont ennek esetleges kinetikai gátoltságát nem vizsgáltam.



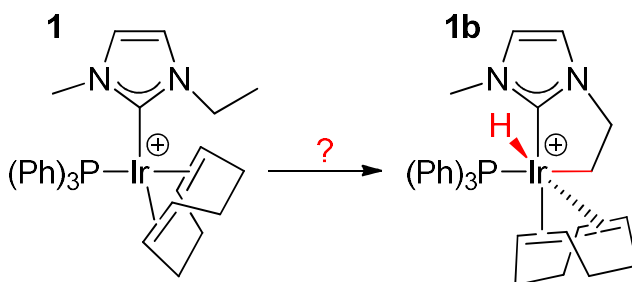
13. ábra. Az ARS redukált formáinak számolt spektrumai és a Pd(ARS)₂ komplex mért spektrumai. Dőlttel a relatív szabadentalpiák vannak feltüntetve.

Mivel a redukció során minden esetben csökken a konjugáció, vagyis a molekulákat nehezebb gerjeszteni, az ARS redukált származékai nem lehetnek felelősek a pH 4,0 spektrumhoz képest magasabb hullámhosszak felé történő eltolódásért. Ilyenek a pH 5,6, illetve az **E** formához tartozó spektrumok. Bonyolítja még a helyzetet az, hogy a **11**, **12** és **13** formák ML és ML₂ típusú komplexeinek spektrumait is szimuláltam, viszont ezek rendre megegyeznek a ligandumaik spektrumával. A munkám komplexekre irányuló része tehát még nem zárult le, így az eredmények bemutatásakor elsősorban a ligandumra fókuszáltam.

Az eddig leírtak ismeretében fontos megjegyezni, hogy mindvégig abból a feltételezésből indultam ki, hogy a hidrokinonok nem redukálják a Pd^{2+} iont $\text{Pd}(0)$ részecskékké. Ugyan voltak biztató egyezések, sem $\text{Pd}(0)$ komplexeket, sem Pd-nanorészecskéket nem vizsgáltam. Tapasztaltunk a mérések során szilárd részecskék kiválását, amikor a $\text{Pd}(\text{ARS})_2$ oldatához nátrium-borohidridet (redukáló szert) adtunk, de ez származhat az ARS szennyezőiből is. A munka folytatásaként érdemes lenne ezzel tovább foglalkozni, hiszen az utóbbi években a szilárd vagy nanorészecske és komplexben kötött palládium alapú katalizátorok megkülönböztetésére irányuló vizsgálatok egyre inkább előtérbe kerültek.⁹⁶ Sok esetben például megfigyelhető, hogy a homogén és heterogén katalizátorok azonos kinetikai paraméterekkel rendelkeznek, amit azzal magyaráznak, hogy mindkét esetben 3-4 atomos aktív nanoklaszterek képződnek.⁹⁷ Ez azért is kapcsolódik a jelen témához, mivel az ilyen részecskék ESR aktívak, illetve adhatnak 400 nm-en UV-látható elnyelést, amit a **D** formához rendelhetünk.^{98,99}

4.2 A karbén komplex

Ebben a részfejezetben a kutatócsoport által előállított $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{emim})(\eta^4\text{-COD})(\text{mtppts})]$ ($\text{mtppts} \rightarrow \text{PPh}_3 = \mathbf{1}$) komplex elméleti vizsgálatáról lesz szó. A komplex hatékonyan katalizálja a formiát-bikarbonát egyensúlyt, ami alapját képezi egy lehetséges hidrogéntároló folyamatnak.^{67,68} Mivel a reakció a komplex jelenlétében rendkívül gyors, csupán limitált mennyiségű, kísérletből származó információ áll rendelkezésünkre a katalitikus ciklus intermediereiről. Célunk volt tehát lehetséges mechanizmusokat felállítani, és megvizsgálni az NHC ligandum szerepét, ami a bevezetőben említett módon nem zárható ki, hogy aktívan részt vesz a katalízisben. Ilyen folyamat lehet például a 14. ábrán felvázolt intramolekuláris C–H addíció, mely során kialakul egy Ir(III) alapú iridaciklus.

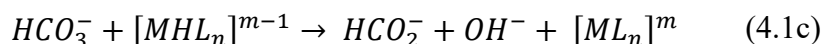
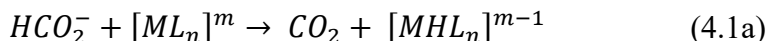


14. ábra. Az $[\text{Ir}(\text{emim})(\eta^4\text{-COD})(\text{PPh}_3)]$ (**1**) modell komplex szerkezete és a vizsgálni kívánt intramolekuláris oxidatív addíció terméke (**1b**).

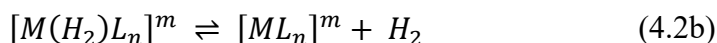
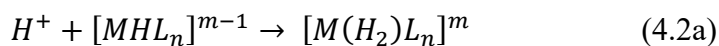
A kísérletes úton meghatározott TOF érték a formiát dehidrogénezésére 80°C -on, két ekvivalens foszfin felesleg mellett 15110 h^{-1} , illetve hidrogén felvételre 1M foszfin felesleg mellett 310 h^{-1} . Ezek $\Delta G^\ddagger = 19,8$ és $22,5\text{ kcal mol}^{-1}$ -nek felelnek meg.^{67,68} A mérési eredmények mellé továbbá származtatható egy „irodalmi” érték is az aktiválási gátra, melyet a következő alfejezet taglal.

4.2.1 A formiát-bikarbonát egyensúly

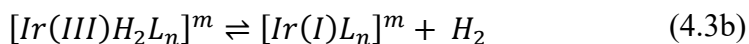
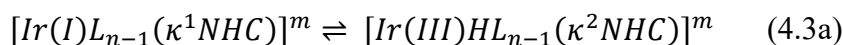
Egy átmenetifém katalizálta folyamatban az egyszerű formiát-bikarbonát egyensúly felbontható három részlépésre (4.1a-c) szerint.



A felbontás lényege, hogy a kiindulási anyagokat a 4.1a reakció megfordítása helyett 4.1c szerint kapjuk vissza, ahol a 4.1a lépésben képződő hidrid komplex a széndioxid hidratációjával (4.1b) keletkező bikarbonáttal találkozik. Ez azért is valószínű, mert az oldat pH-ja a nátrium-formiát felesleg miatt 8,3, ami mellett a 4.1b reakció viszonylag gyorsan, 11,5 kcal mol⁻¹ szabadentalpia gáton keresztül megy végbe.^{100,101} Továbbá az egyensúly a bikarbonát képződés felé van eltolva (vissza irányba a gát 21,5 kcal mol⁻¹).^{100,101} Ez a két érték ad egy alsó és felső becslést a ciklus δE értékére. Esetünkben mindkét mérésből származó energia jó közelítéssel benne van a 11,5-21,5 intervallumban, tehát feltételezhető, hogy valóban a (4.1a-c) folyamat játszódik le. Ismertek persze olyan esetek is, ahol az aktiválási gát bőven 21,5 kcal mol⁻¹ felett van. Ilyenkor maga a CO₂ hidrogéneződik, tehát 4.1a reverzibilisen játszódik le, viszont ez inkább savas közegben valósul meg.¹⁰²⁻¹⁰⁶



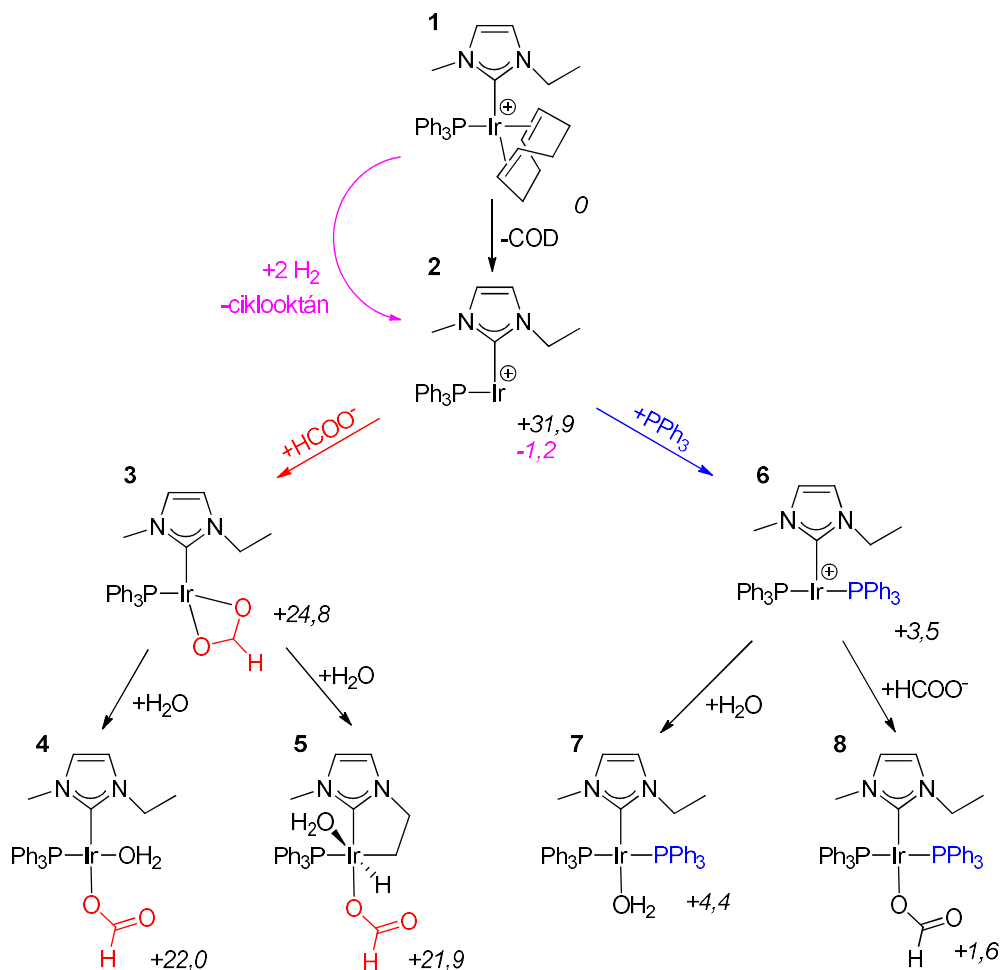
Hidrogénfejlődés a formiát hatására kialakuló hidrid komplexből történhet savkatalízis mellett (4.2a-b), illetve irídium esetén redox folyamat során is bekövetkezhet (4.3a-b).



Az általam vizsgált folyamatnak tehát várhatóan két fő lépése lesz, a hidridkomplex kialakulása és az ebből történő hidrogénfejlődés. A következő két alfejezet ezeket taglalja.

4.2.2 A hidridképződés

Mivel nem ismerjük a katalizátor aktív formáját, feltételezésekkel kell élnünk **1** átalakulását illetően. Egyik lehetőség a COD ligandum disszociációja, mellyel koordinációs helyek szabadulnak fel. A kötési energiák alapján viszont a formiát szubsztrát nem képes lecserélni a nála jóval erősebben kötődő diént, ahogy azt a 15. ábra mutatja.



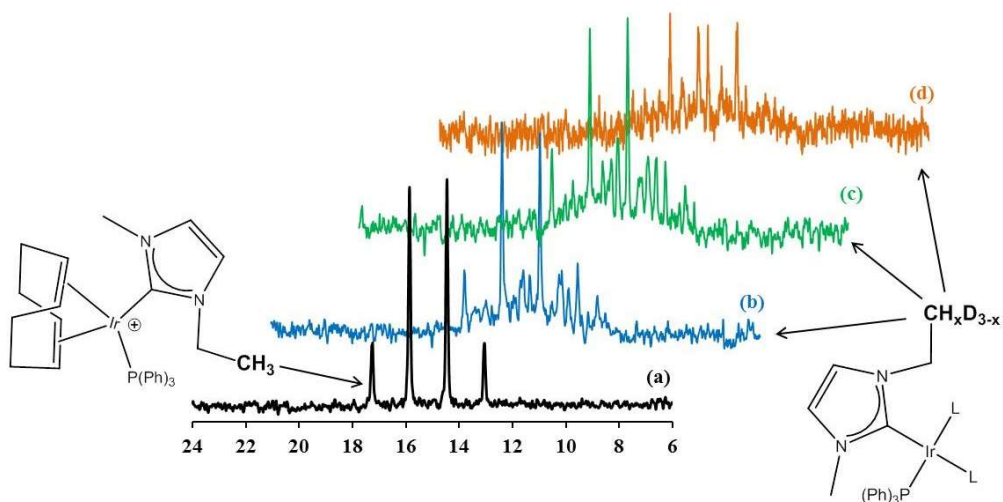
15. ábra. A prekatalizátor (1) ligandumcsere folyamatai. Dőlt számok jelzik a relatív szabadentalpiát, míg lila színnel látható a COD hidrogéneződése, mellyel 33,1 kcal mol⁻¹ energianyereséghez jut a rendszer. Ez utóbbi energiák viszont az ábra jobb átláthatósága érdekében nincsenek végig jelölve.

Ebből kifolyólag tehát valamilyen egyéb folyamatnak kell bekövetkeznie, ami csökkenti a rendszer energiáját. Az irodalomban ismert, hogy az irídium komplexek katalizálják alkének hidrogénezési reakcióit,^{107,108} amit megerősít a COD + 2 H₂ = ciklooktán reakcióra számolt ΔG_r érték (-33,1 kcal mol⁻¹). Noha az irodalom nem egységes a tekintetben, hogy ez tényleg megvalósul-e,

viszont a foszfin analóg $[\text{IrH}(\eta^4\text{-COD})(\text{PPh}_3)_2]$ komplex esetén sikerült kísérletes úton is kimutatni a COD hidrogéneződését transzfer hidrogénezési (*i*PrOH) körülmények mellett.¹⁰⁹ A munka során nem kívántunk elmélyedni a COD hidrogénezési folyamatának mechanizmusában, de az előbbieket alapján célszerűnek tartottuk az általam vizsgált komplexben is kimutatni a lejátszódását. Mivel a koordinált COD ligandumra jellemző karakterisztikus ¹³C NMR jelek (29,87; 30,28; 30,73; 31,37; t, CH_{2,cod}; 79,46; 81,17; d, CH_{cod}; 88,62; 90,39; d, CH_{cod}) formiát jelenlétében, DMSO/D₂O oldószerkeletben eltűntek, így feltevésünk beigazolódott.

A két felszabadult koordinációs hely feltöltésére két lehetőséget mutat a 15. ábra. A kék nyíllal jelölt út legalább 1 ekvivalens foszfin felesleg jelenlétét feltételezi és akár a COD hidrogéneződése nélkül is bekövetkezhet. Ekkor viszont az NHC *N*-etil olddallancának C–H aktiválása szterikusan gátolt ($\Delta G^\ddagger = 46,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). A két foszfint tartalmazó komplexben tehát az NHC ligandum a foszfinokhoz hasonlóan megfigyelő ligandumként viselkedik. A 15. ábra bal oldalán látható szerkezetek viszont felvetik, hogy monofoszfin komplexekben megvalósulhat az *N*-etil kar C–H aktiválása. Ugyan a COD disszociációját kimutattuk, ez önmagában nem támasztja alá egyértelműen a **3-5** szerkezetek létjogosultságát. Bár néhány monofoszfin komplex, mint pl. az oxaláttal stabilizált *trans*- $[\text{Ir(III)H}_2(\eta^2\text{-ox})(\text{bmim})(\text{mtppts})]$ létezését már kimutatták a kutatócsoporton belül is,⁶⁷ célszerűnek tartottuk a munkám során tárgyalt komplexet is megvizsgálni ilyen szempontból. A mérések során nemcsak azt igazoltuk, hogy a monofoszfin komplex létezik, hanem ¹³C NMR segítségével sikerült kimutatnunk a C–H aktiválást alátámasztó deutérium cserét is az NHC két metil végcsoportján. A legfontosabb eredményeket (etil csoport jelei) és kísérleti körülményeket a 16. ábra mutatja. Itt a metil csoport jele kezdetben a három közvetlenül kötődő hidrogén miatt szabályos kvartet jelet ad, ami a nagyobb spinű deutérium atomok megjelenésével összetettebbé

váltak. Érdeemes megjegyezni, hogy a kutatócsoportnak eddig formiát komplexeket érhető módon nem sikerült kimutatnia, mivel a formiátot maga a komplex igen hatékonyan képes bontani.

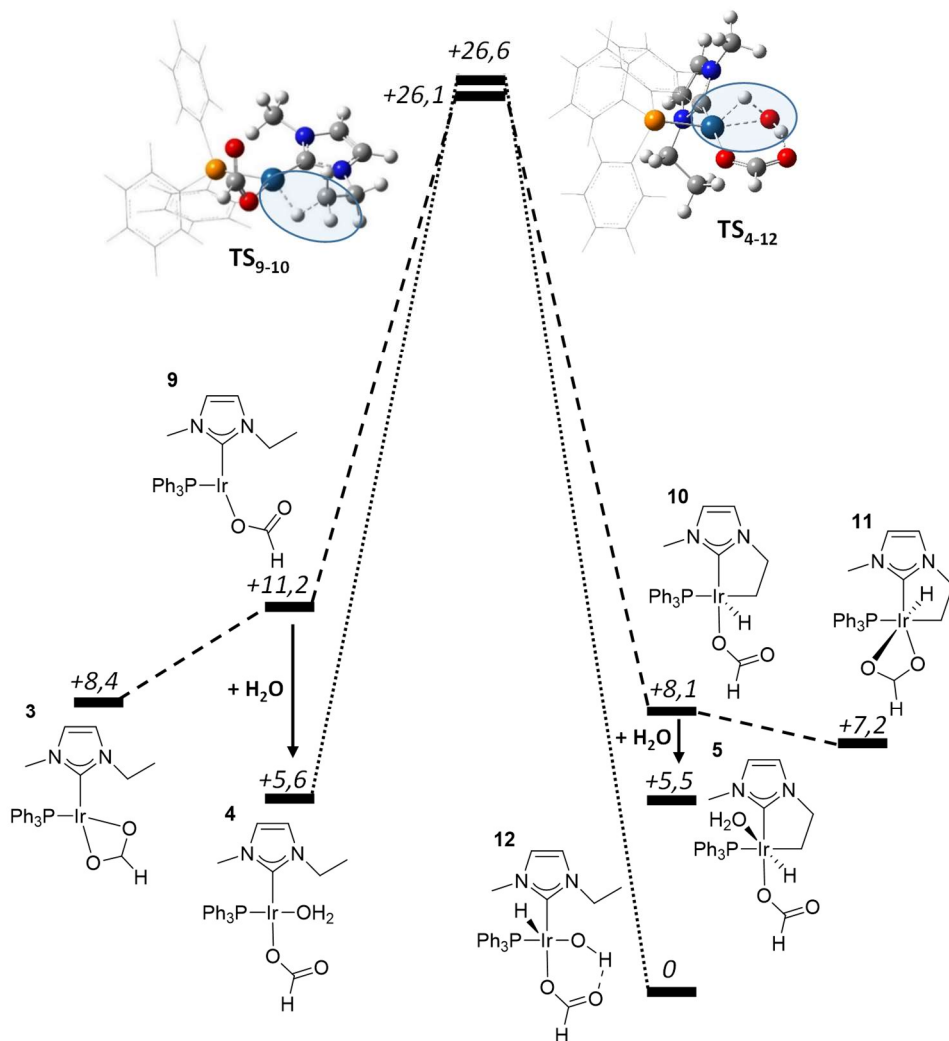


16. ábra. A $\text{Na}_2[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppts})]$ komplex $\text{DMSO}:\text{D}_2\text{O} = 1:5$ elegyben felvett ^{13}C NMR spektrumai. (a) formiát nélkül, (b, c, d) 5 ekvivalens $\text{H}^{13}\text{COONa}$ mellett. (b): $t = 24$ h; (c): $t = 48$ h; (d): $t = 168$ h.

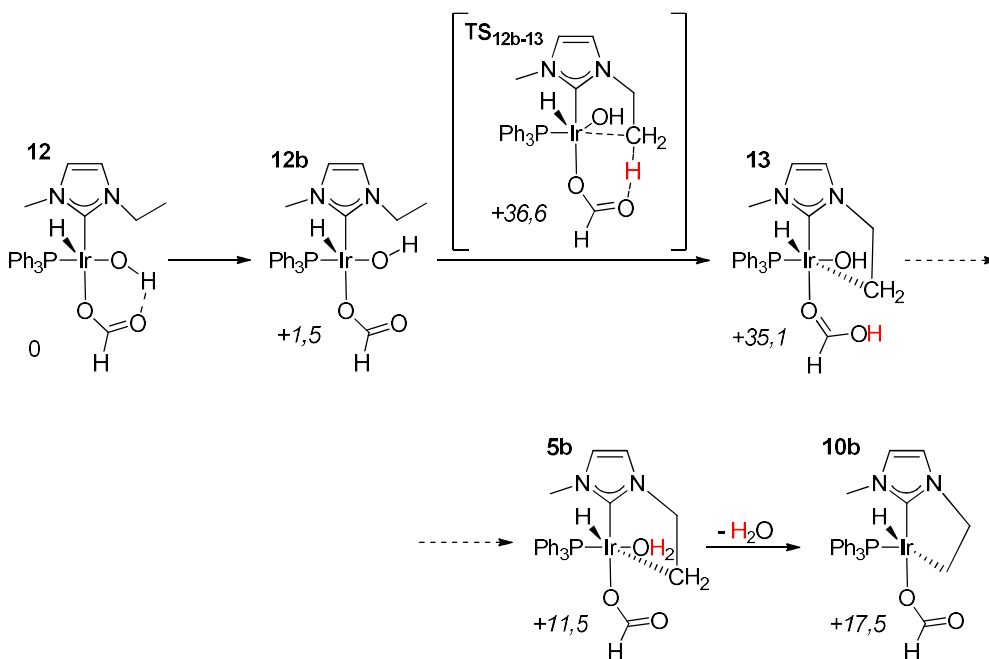
Mivel aktív NHC viselkedést mutattunk ki a vizsgált rendszerben, érdeklődésem a monofoszfín komplexre irányult, vagyis arra, hogy az intramolekuláris C–H aktiválási folyamat eredményezhet-e katalitikusan aktív intermediereket, ahogy azt már kimutatták más katalizátorok (2.2 fejezet) esetén. A formiát koordinációja többféle modell szerint is megvalósulhat, ahogy azt számos korábbi munkában vizsgálták.¹¹⁰⁻¹¹² Kétféle nyugalmi állapot fordulhat elő, ezek a $\kappa^1\text{-O}$ és $\kappa^2\text{-O,O}$ típusú komplexek, illetve létezik a kedvezőtlen, reaktív $\kappa^1\text{-H}$ állapot. Az átrendeződés lejátszódhat egy vagy két koordinációs hely részvételével.¹¹³⁻¹¹⁵ Az utóbbi lehet például egy **3**-hoz ($\kappa^2\text{-O,O}$) hasonló $\kappa^2\text{-O,H}$ szerkezet, amiből az igen hasonló $[\text{Ru}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})(\kappa^2\text{HCO}_2)(\text{mtppts})_3]$ komplex esetén kísérleti bizonyítékok

alapján egy β -hidrid eliminációs utat feltételeztek.¹¹⁶ Mivel a Ru(II) elektronszerkezetét tekintve az Ir(III) analógja, feltételeztük, hogy az intramolekuláris oxidatív addícióval keletkező C–H aktivált komplex szerepet játszik a mechanizmusban. Egyéb, feltehetően kompetitív oxidációs folyamatokat, mint a H₂ vagy H₂O addícióját viszont szintén érdemes megemlíteni. A kettő közül az első nem túl valószínű, mivel a formiát bontásakor nincs szükség molekuláris hidrogénre, azonban a 17. ábra alapján a víz addíciója egy különösen stabil intermediert (**12**) eredményez. Mivel a formiát bontása előtt ez a legstabilabb állapot, **12**-t választottam a relatív energiák referenciájának.

A 17. ábra szerint a **4** és **5** között megvalósuló C–H aktiválás egyensúlyi folyamat, mivel a szerkezetek közel azonos energiaszinten helyezkednek el. A **12**→**4** átalakulás aktiválási gátja viszont 26,6 kcal mol⁻¹, ami már jelentősen kívül esik az előző alfejezetben meghatározott energiaintervallumon. Tehát, ha az iridaciklusok kialakulása **12**-ből, **4**-en át történik, a hidrogéntárolás nem (4.1a-c) szerint megy végbe, így kerestem egyéb, kedvezőbb utakat. **12**-ből például elképzelhető az NHC C–H aktiválása koncertikus metallálás-deprotonálás (CMD) útján is. Egy ilyen folyamatban, mivel csak egy üres koordinációs hely áll rendelkezésre, a C–H aktiválás nem formálisan az irídium kötésbe történő beékelődésével történik, hanem egy közelben lévő bázis, **12** esetén a koordinált formiát vagy hidroxidion deprotonálja a metil végcsoportot és ezzel koncertikusan alakul ki az Ir–C kötés (**TS**_{12b-13}). Az ilyen, formiát illetve OH⁻ segítette deprotonálási folyamatok viszont jóval magasabb aktiválási gáttal rendelkeznek. Előbbi a 18. ábrán látható, míg az utóbbi esetén nem találtam átmeneti állapotot, ám a relaxált PES (*potential energy surface*) szkennelések alapján ez még kedvezőtlenebb eset.



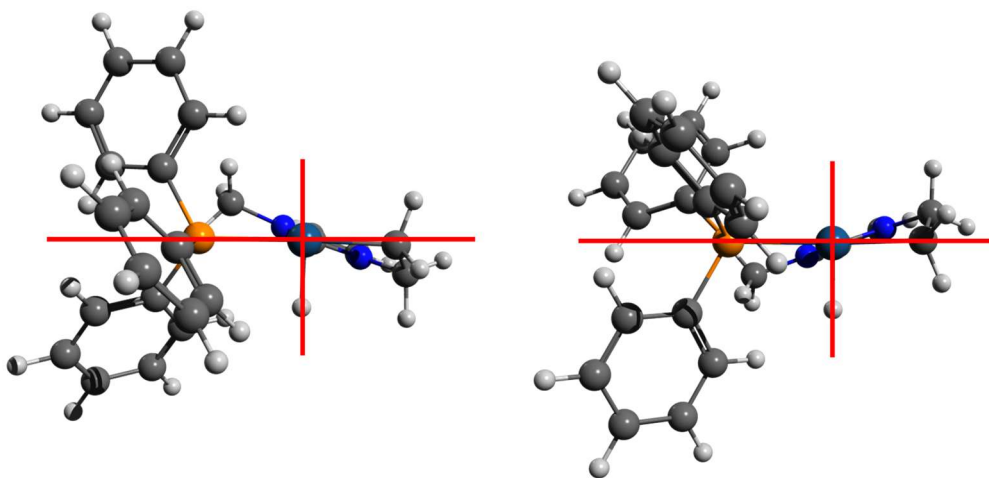
17. ábra. A formiát dehidrogénezés lehetséges kiindulási szerkezetei. A TS modelleken az irídium atom kadmét kék, a foszfor narancssárga, a nitrogén kék, a szén szürke, a hidrogén fehér. A fenil csoportok megjelenését az átláthatóság kedvéért egyszerűsítettem.



18. ábra. A metallaciklus kialakulása a CMD mechanizmus szerint.

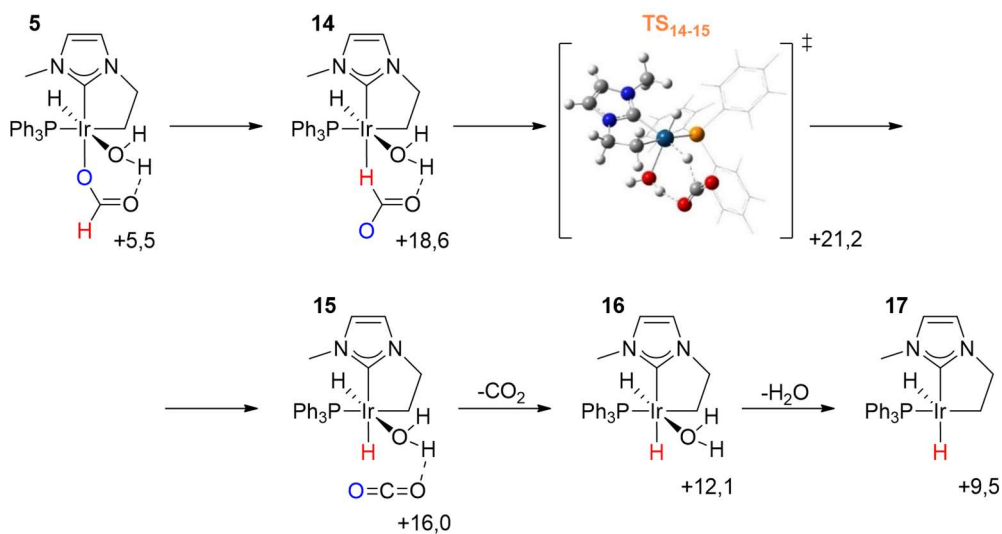
Az előbbiek alapján tehát a reaktív Ir(III) centrum kialakulására két fő utat találtam, melyeket inentől külön tárgyalok; az egyik a víz, a másik az NHC ligandum oxidatív addíciójával kezdődik. A két lépés gyakorlatilag ugyanakkora gáton keresztül megy végbe, de az iridaciklusok kialakulása termodinamikailag kedvezőtlenebb. Az öttagú metallaciklus (**10**, formiát nélkül) két fő konformációval rendelkezik, ahogy az a 19. ábrán látható. Az energiakülönbség (2,0 kcal mol⁻¹) viszonylag kicsi, a két szerkezet pedig az NHC sík rotációjával egymásba vihető, de van a komplexnek egyfajta helicitása. A forgás során a PPh₃ ligandum fenil csoportjai követik az általuk közrezárt *N*-metil csoportot, amitől a foszfin mellett lévő koordinációs helyek szterikus zsúfoltsága jelentősen eltér. Nem meglepő módon az a szerkezet a stabilabb, ahol a fenil csoport hidrogén atomjai „benyúlnak” az üres koordinációs helyekre, így csökkentve a gyűrűk zsúfoltságát. Ezzel

egyidejűleg a további ligandumok belépése kedvezőtlené válik, ezért a jobb oldali izomert használtuk a munka során.



19. ábra. Az öttagú metallaciklus kétféle helicitása.

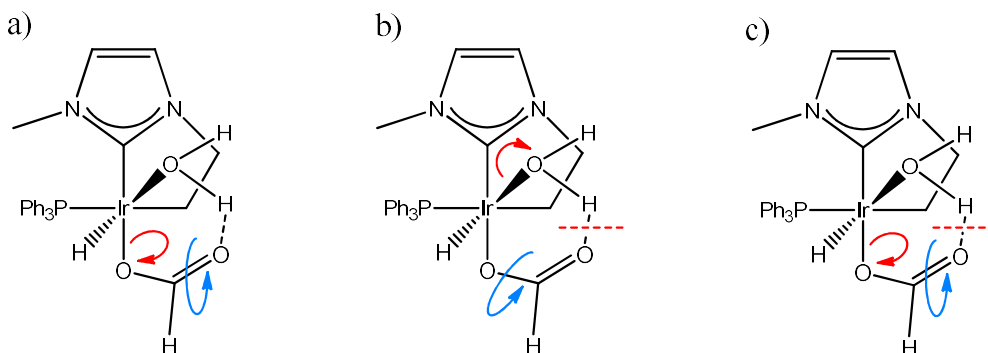
Az egy koordinációs helyen megvalósuló formiátbontás indulhat a **4b** (= **4**, ha a víz és formiát ligandumokat felcseréljük) vagy **5** szerkezetekből (**10** + víz), ami a 20. ábrán látható.



20. ábra. Az egy koordinációs helyen megvalósuló formiát dehidrogénezés, a C–H aktivált komplexből (**5**) kiindulva.

A kapott *cisz*-dihidrid komplexnek (**17**) négy izomerje lehetséges, melyek közül kettő a kétféle axiális hidrid helyzetekből, a másik kettő pedig a kétféle helicitásból származik (F7). Az általuk lefedett energiatartomány 2,2 kcal mol⁻¹. A folyamat visszaadja azt az általános megfigyelést, hogy a formiát C–H hasításához befektetett energia legnagyobb része a κ^1 -H intermedier (**14**) kialakulására fordítódik. Ennek megfelelően megvizsgáltam, hogy ezt miként lehet elérni a metallaciklusos komplexekből (**5**→**14**), és hogy a lépés elemi gátja magasabbnak adódik-e, mint a kötés-hasításhoz tartozó.

Alapvetően két úton juthatunk el a formiát κ^1 -H állapotába (**14**). Ezek közül a κ^1 -O forma részvételével megvalósuló átforgás gyanítható, de a κ^2 -O,O formát is figyelembe kell venni az oldószer (+2,6 kcal mol⁻¹) disszociációja miatt. A lehetőségeket a 21. ábra mutatja, ahol a harmadik eset egy olyan lépést mutat be, melyben a κ^1 -O formiát kilép a komplexből, majd újra koordinál a κ^1 -H állapotába.



21. ábra. Az **5** és **14** között lezajló folyamat lehetséges útjai. a) első lépés (vörös): Ir–O kötés-hasadás, második lépés: a formiát forgása κ^1 -H állapotba. b) első lépés: víz disszociációja, második lépés: a formiát forgása κ^1 -O,H állapotba. c) első lépés: formiát disszociáció, második lépés: forgás az oldószerben, harmadik lépés: κ^1 -H koordináció. A kilépéshez és a belépéshez tartozó gátakat nem számoltam ki, mivel az ilyen típusú átmeneti állapotok tapasztalat szerint közel vannak a szeparált állapothoz.

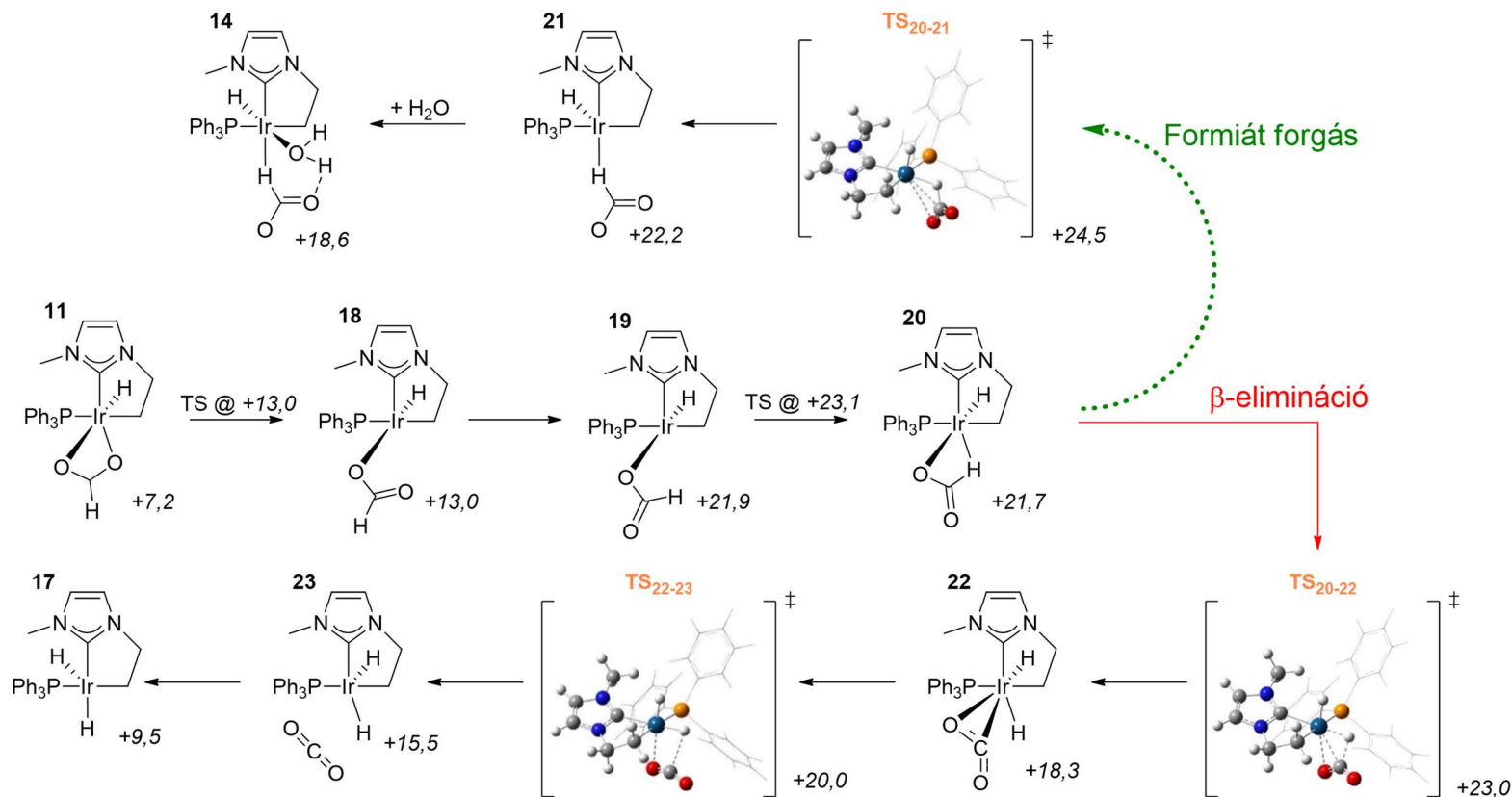
Ez utóbbi energiája $+10,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, ami **5** és **14** között helyezkedik el, tehát nincs gátja az átrendeződésnek. Ez az érdekes energiasorrend, vagyis hogy a „TS” a hozzá köthető két intermedier egyike alatt van energiában, a formiátra alkalmazott szolvatációs szabadentalpia korrekcióval (4.2.3 alfejezet) magyarázható. Eszerint a **13** nem valódi minimum, így a κ^1 -H koordináció és a formiát bontása egy lépésben történik a szeparált állapotból indulva. A korrekció nélkül **5** és a szeparált fragmensek közötti energiakülönbség $+18,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, ami meghaladja az **5** és **TS₁₄₋₁₅** között lévő $+15,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ értéket. Az egy koordinációs helyen végbemenő forgás hasonló ehhez, mivel ugyanúgy felhasad az Ir–O_{formiát} kötés, $+18,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ -es aktiválási gát mellett (F8). Ez esetben az oldószer korrekció nem játszik szerepet, mivel a formiát nem hagyja el a komplexet. Az eredményekből kiderül, hogy a forgás gátja azzal az entrópia veszteséggel van összefüggésben, ami az átmeneti állapotban a lazán kötődő formiát koordinációjához szükséges.

A 21. b) ábra alapján megvalósuló kéthelyes folyamatban egy *transz*-dihidridet kapnánk **5**-ből kiindulva, hiszen a kilépő víz helyére lépne be a formiát hidrogénje. Észszerűbbnek tűnik tehát **11**-et venni kiindulási szerkezetnek, de ugyanerre jutunk azzal a feltételezéssel is, hogy **5**-ből víz kilépése után kialakul egy κ^2 -O,O szerkezet (**11**). A formiátbontás így a 22. ábra szerint két lépésben zajlik le. Az első a κ^2 -O,O formiát átrendeződése κ^2 -O,H (**20**) állapotba, melyet a sebességmeghatározó, κ^1 -H formába (**21**) való átalakulás követ $+24,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ relatív energiával. Ha csak a **11**→**TS₂₀₋₂₁** folyamatot tekintjük, akkor az energiatartomány $+17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ lesz. Összevetve egy hasonló vas-komplexszel azt lehet észrevenni, hogy az egy koordinációs helyen történő formiát forgásra számolt energiák közel azonosak, míg a kéthelyes folyamat esetünkben jóval kedvezőbbnek adódik.¹¹⁴ Mivel ez utóbbi során **14** előtt egy alacsony gáton keresztül kialakulhat egy olyan intermedier (**20**), melyből megvalósulhat a β -elimináció, a 22. ábrán látható módon sikerült

egy alacsonyabb energiájú (+23,0 kcal mol⁻¹) utat találni. Ennek ellenére mégis az egyhelyes úton (20. ábra), a legelőnyösebb **17** képződése +21,2 kcal mol⁻¹ gáton keresztül. Érdekes azonban itt megjegyezni, hogy eddig a formiátbontási utak gátjai **TS₉₋₁₀** energiája (+26,1 kcal mol⁻¹) alatt fekszenek, azaz a dihidrid képződése nem adódik sebességmeghatározó lépésnek.

4.2.1 A hidrogéntermelés

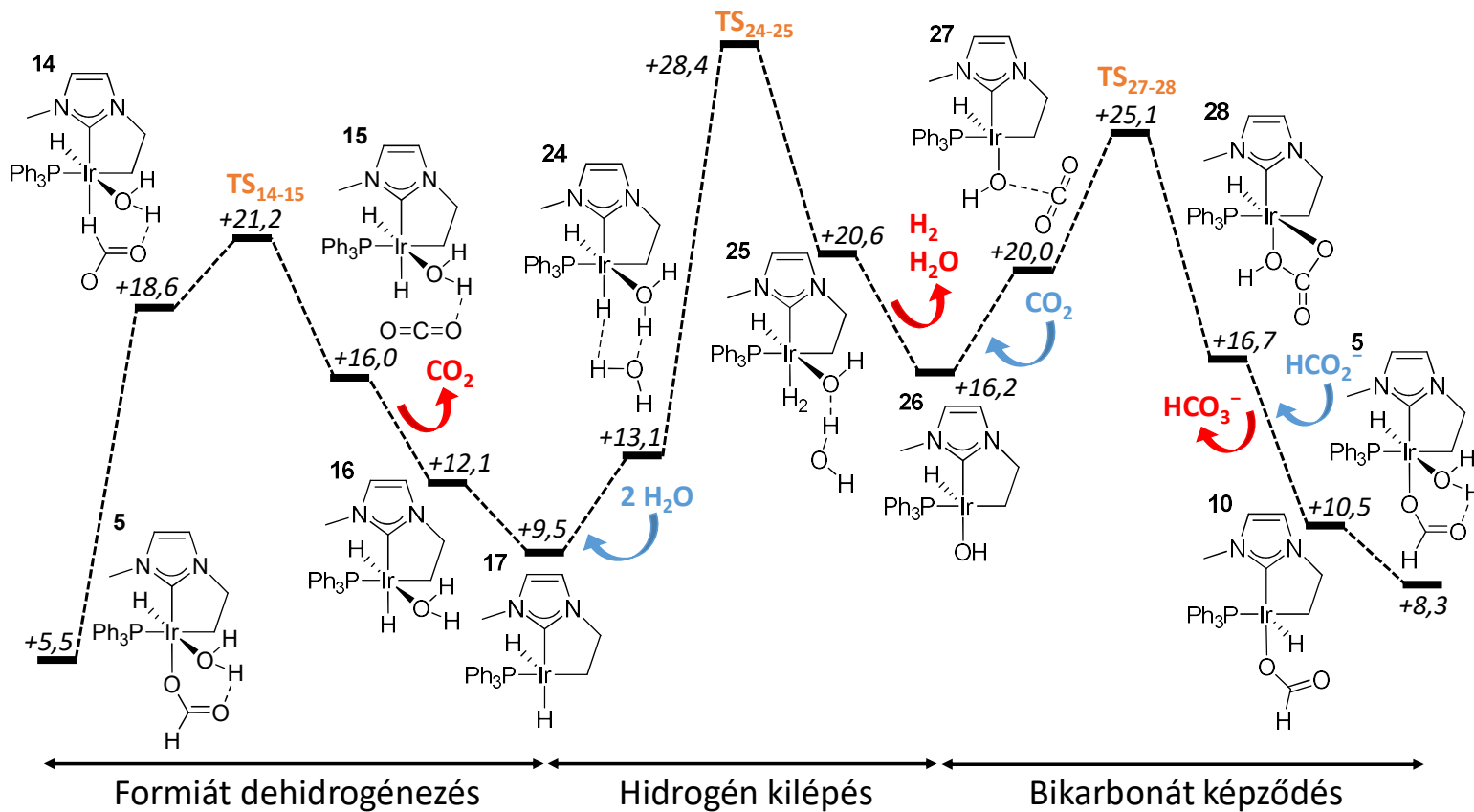
Az iridaciklus út a 17. ábra alapján az NHC ligandum *N*-etil oldalláncának C–H oxidatív addíciójával indul, majd kialakul egy *cisz*-dihidrid komplex (**17**) a formiát bontásával a 20. ábrán látható módon. A formiát-bikarbonát reakció (2.1 egyenlet) sztöichiometriája alapján viszont még szükség van egy vízmolekulára mint reaktánsra, illetve bikarbonát keletkezésére. Kérdés azonban, hogy a vízbelépés a hidrogén molekula képződése előtt, vagy után következik be. **17**-ből lehetséges a H₂ redukív eliminációja, viszont ennek jelentős a gátja (+35,8 kcal mol⁻¹). Egy lehetséges útvonal viszont, ahol **17**-ből az oldószerről történő protonálódással képződik a hidrogén az összefoglaló 23. ábrán látható módon (**24**→**25**). A modellben két explicit vízmolekulát használtam annak érdekében, hogy jobban leírjam a kritikus **TS₂₄₋₂₅** állapotot, ahol e nélkül a H–Ir–O_w kötésszög jócskán eltérne 180 foktól. Noha a második víz hozzáadása csökkenti a rendszer entrópiáját, ez nem múlja felül az energianyereséget, amit a kötésfeszültség eliminálásával kapunk. Az aktiválási gát csökkenése így 5,0 kcal mol⁻¹. Az így kapott +28,4 kcal mol⁻¹ érték viszont magasabbnak adódik, mint a 4.2.1 fejezetben említett 21,5 kcal mol⁻¹ gát, ami a bikarbonát dehidratációjához tartozik. A mechanizmus tehát nem optimális, mivel nem a (4.1a-c) szerint játszódik le.



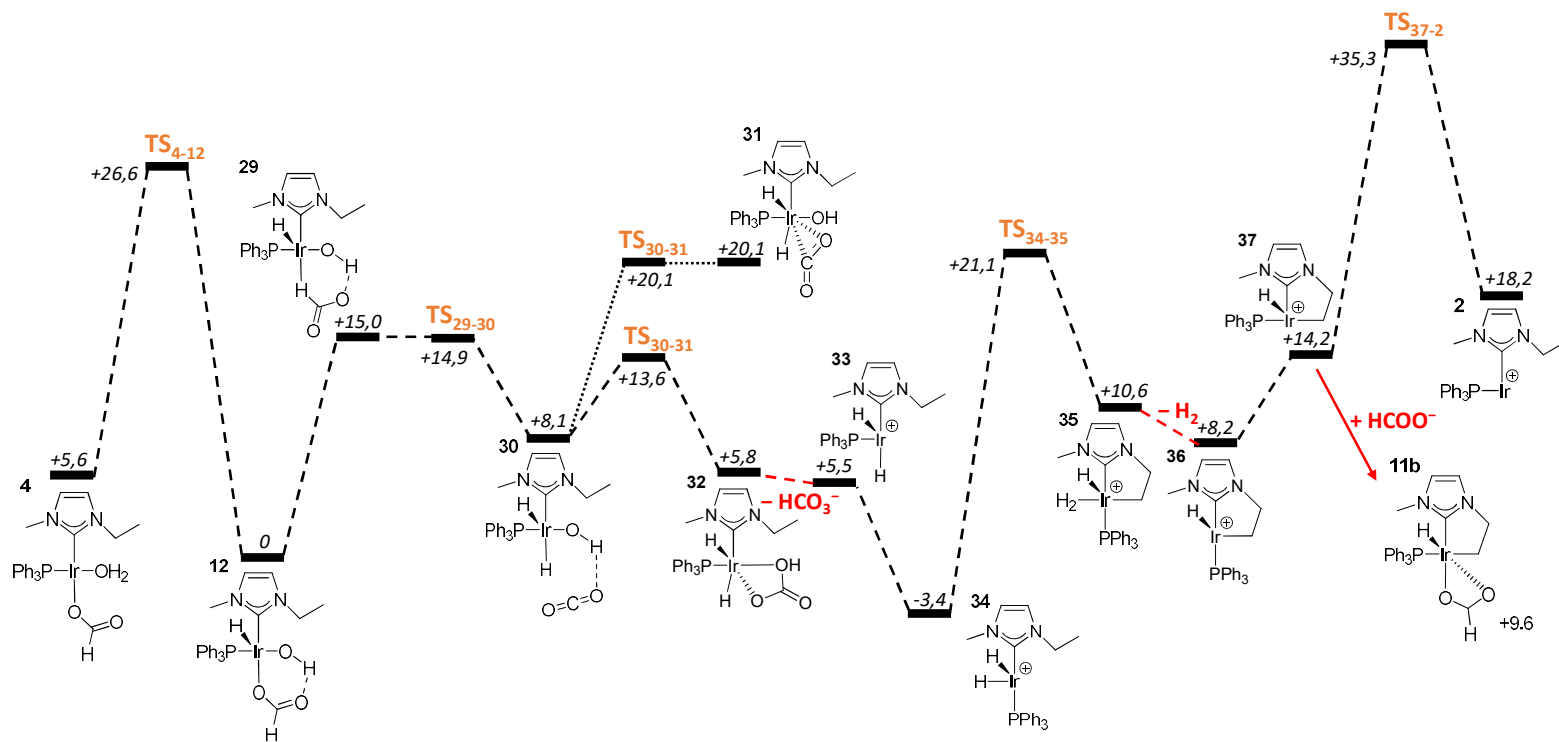
22. ábra. A κ^1 -H formiát komplex képződése és a β -eliminációs út 11-ből indulva.

Saját energiatarományja viszont csupán $+22,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, ami akkor érvényesülhet, ha a rendszer valami okból kifolyólag nem lenne képes **12**-be relaxálni. Erre azonban a munka során modellezett körülményeket figyelembe véve nem találtam lehetőséget.

A 24. ábrán látható másik fő mechanizmus a víz oxidatív addíciójával kezdődik. Az előző alfejezetben tárgyalt formiátforgás feltehetően hasonló módon zajlik le, azaz nem valószínű, hogy a **4**→**12** átmenet gátját meghaladja, így a részletes tárgyalására nem térek ki. Különbség, hogy a κ^1 -H állapot (**29**) már tartalmaz OH^- és CO_2 egységeket, vagyis kézenfekvő a bikarbonát képződését figyelembe venni a formiát bontás után, de még a hidrogénfejlődés előtt. Ennek eredménye az eddigi legalacsonyabb energiájú szerkezet, egy *cis*-dihidrid komplex (**34**), ahol a foszfin és NHC ligandumok egymással szemben helyezkednek el. Indulhat belőle egy iridaciklusokat tartalmazó út intramolekuláris C–H aktiválással, ami fűrésnek tűnhet abból a szempontból, hogy **34** Ir(III) centrumot tartalmaz. A **34**→**35** lépés tehát vagy egy eddig rendre kedvezőtlennek talált CMD folyamat, ahol a hidrid ligandum deprotonálja az etil kart, vagy egy olyan oxidatív addíciós lépés, ahol a TS szerkezetben átmenetileg megjelenik az Ir(V) állapot, ami azonnal átalakul az Ir(III) iont tartalmazó **35**-be. A TS_{34-35} imaginárius rezgése ($\nu = 516i \text{ cm}^{-1}$) az utóbbit sugallja. Hidrogénkilépés után izomerizációval és formiát belépéssel megkapjuk **11** tükörképi párját (**11b**), amiből a 17. ábra alapján visszajutunk a kiindulási (**12**) szerkezetbe. A 24. ábra legkedvezőbb esetében tehát a sebességmeghatározó lépés a kezdeti vízaddíció. Alternatív útvonal lehet még a kereszteződés az iridaciklus útvonallal (23. ábra), mivel **11b**-ből kiindulva egyszerű vízbelépéssel eljuthatunk **5** tükörképébe a 17. ábra szerint. Harmadik eset pedig a **37**→**2** gyűrűfelnyílás, mely során visszkapjuk a két ligandummal rendelkező **2** formát. Ez nem csak termodinamikai, hanem kinetikai szempontból is a legkedvezőtlenebb út, így további tárgyalásától eltekintek.

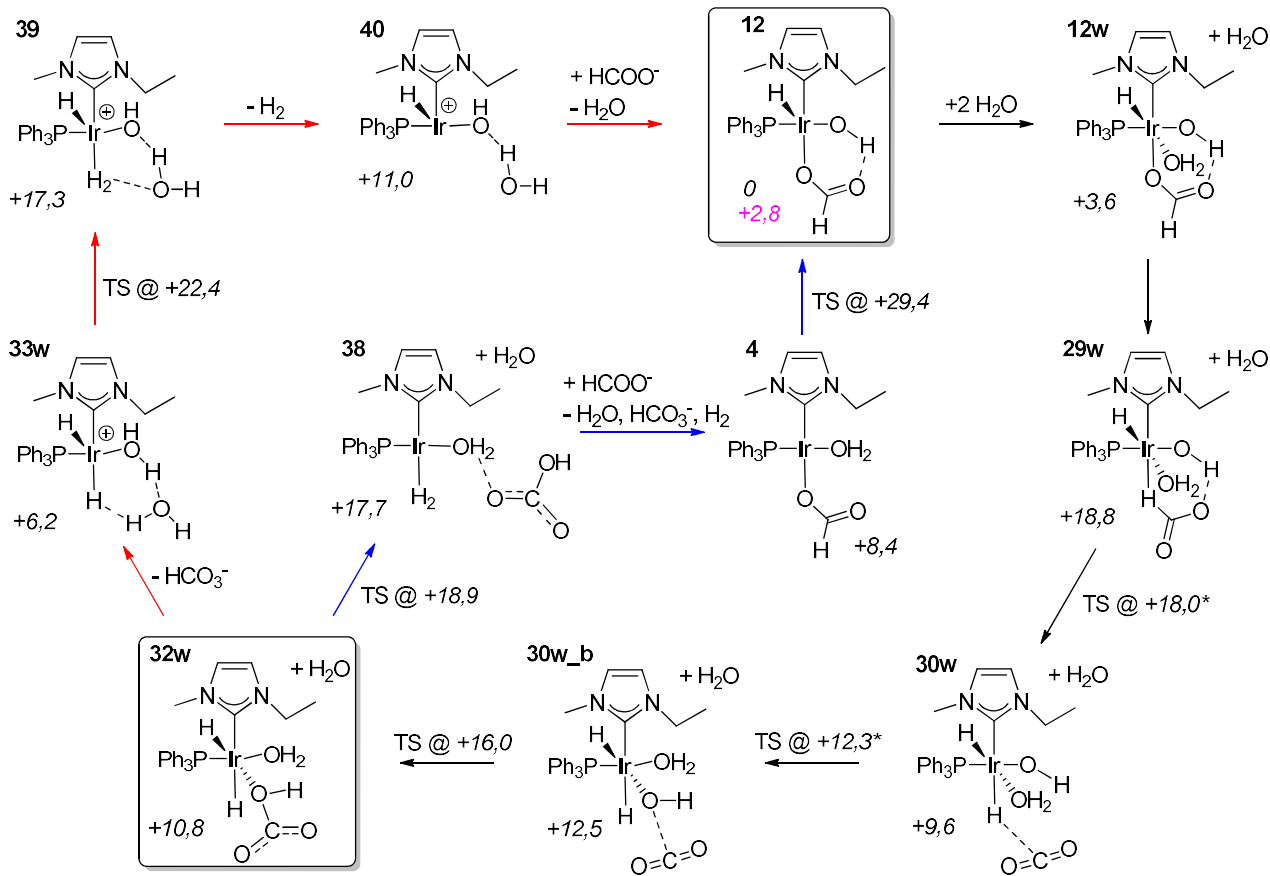


23. ábra. A teljes iridaciklusos mechanizmus szabadentalpia-profilja.



24. ábra. A víz oxidatív addíciójával kezdődő mechanizmus. 11b és 11 tükörképi viszonyban állnak.

Egy másik, **12**-ből induló mechanizmust mutat a 25. ábra. Az alapelgondolás ebben az esetben, hogy **34** az előző mechanizmusban egy energiakút, mivel a H₂ **32**-ből alacsonyabb gáton keresztül tud képződni, azaz nincs hasznos szerepe a reakciót tekintve, csak δE értékét növeli 3,4 kcal mol⁻¹-el (ezt a tagot eddig és a további tárgyalás során elhagyom a jobb átláthatóság érdekében, de utólag érdemes figyelembe venni). A bikarbonát komplex (**32**) tehát lehetőséget ad arra, hogy hidrogén molekula lépjen ki belőle, de az is elképzelhető, hogy a bikarbonát távozzon először. Ennek modellezésére explicit vízmolekulákat használtam (**32w**), hogy az OH⁻ + CO₂ egységekre történő szétesést – azaz a visszatérést **30**-ba – megakadályozzam, mivel innen a hidrogéntermelés kedvezőtlenebb. **32w** előtt, valamivel magasabb energia értékek mellett, ugyanazokat a formiát bontási részlépéseket láthatjuk, mint az előző mechanizmusban. Azt követően viszont a molekuláris hidrogén képződhet protonálódással (**33w**→**39** útvonal) vagy redukzív H₂ elimináción keresztül (**32w**→**38**→**4**). Közös pont, hogy mindkét folyamat alacsonyabb TS-ekkel rendelkezik, mint a kezdeti vízáddíció, de **12**-be eltérő módon jutunk vissza. Az egyszerűbb oxidatív addíciós, redukzív eliminációs ciklus a 25. ábrán kék nyilakkal jelölve látható, ahol a TDTS TS₄₋₁₂ (+29,4 kcal mol⁻¹). A vörös nyilakkal jelölt protonálódási ciklus során viszont nem zajlódik le redox folyamat, így TS₄₋₁₂ nem szerepel benne. Az általunk vizsgált formiátbontási utakhoz viszonyítva ez egy jóval kedvezőbb ciklus +22,4 kcal mol⁻¹ aktiválási gáttal. Érdemes megjegyezni, hogy ez az érték nagyon hasonlít az iridaciklusos energiaprofil (23. ábra) +22,9 kcal mol⁻¹ energiatartományához. Ez utóbbi viszont azáltal válik kedvezőtlenebbé, hogy **12** jóval **5** alatt van energiában, vagyis a két út egymáshoz képest el van tolódva 5,5 kcal mol⁻¹ értékkel. Az eredmények alapján tehát elmondható, hogy a kezdetben kialakuló Ir(III) centrum végzi a hidrogéntermelést anélkül, hogy visszaredukálódna Ir(I) állapotba.



25. ábra. Három explicit vízmolekula által asszisztált katalitikus ciklus. *Szabadenergia korrekció után néhány TS a gyenge kölcsönhatások miatt kialakuló közeli sík potenciálfelület miatt a közeli minimumok energiaszintje alá esik. Az elektronenergiák és az IRC számítások valódi TS szerkezeteket mutatnak.

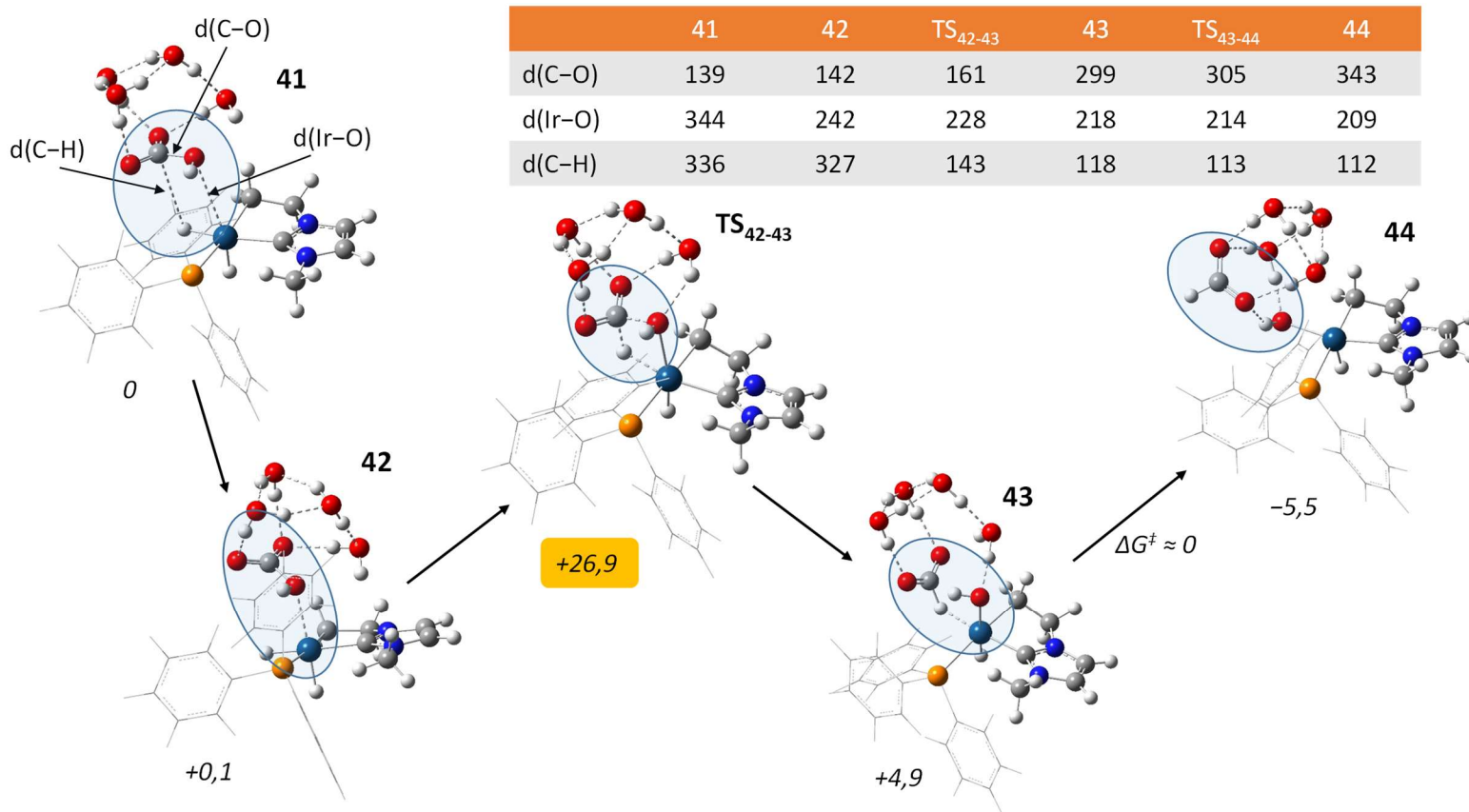
4.2.2 A bikarbonát hidrogénezése

Az eddig bemutatott eredményekben a számolt aktiválási energiák meghaladták a kísérletes értékeket. Mivel monofoszfín komplexekkel foglalkozunk, várható volt, hogy a foszfín felesleg mellett mért TOF értékeket az általam használt modell nem fogja reprodukálni. Ezzel összhangban van a 23. ábrán szereplő iridaciklusos mechanizmus, ahol **15**→**17** folyamat során képződő CO₂ csak a TDTS után, a **26**→**27** lépésben tér vissza. Ez alatt lehetősége van bikarbonáttá alakulni, viszont a dehidratációjához tartozó aktiválási gát a jelen lévő intermedier komplexek miatt szükségszerűen magasabb, mint a (4.1b) egyenletből adódó +21,5 kcal mol⁻¹, így tulajdonképpen csak a (4.1a) folyamat játszódik le. A (4.1c) egyenlet és a 25. ábrán látható mechanizmus alapján viszont a dihidrid forma és a bikarbonátion reakciója alacsonyabb aktiválási gátat eredményezhet, mivel átugranánk a hidrogén fejlődésből adódó TS₂₄₋₂₅ állapotot, ami a TDTS. Itt megjegyezném, hogy a feltöltési és a kisülési ciklusokat kísérletesen is külön folyamatnak tekintik; a bevezetőben tárgyalt két TOF érték is ennek megfelelően lett meghatározva.

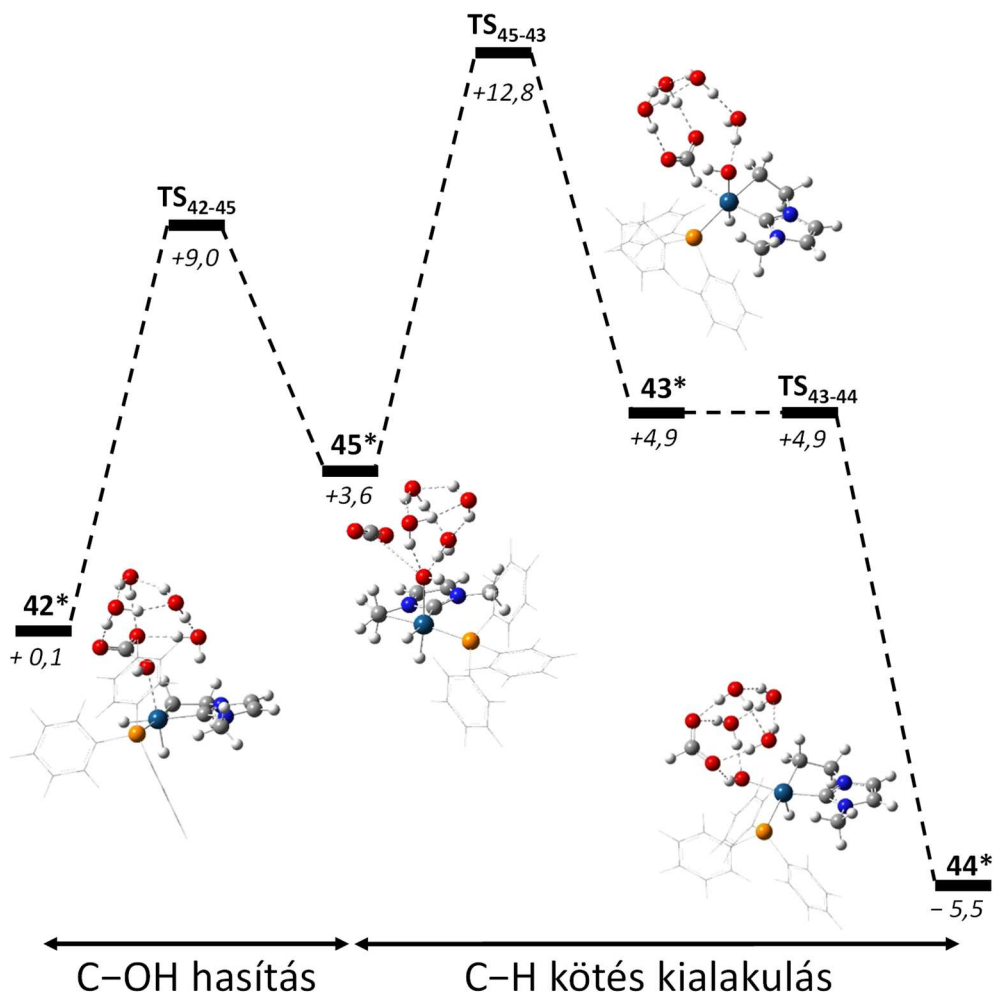
A bikarbonát hidrogénezése két lépésből tevődik össze. Egyik a C–O_{OH} kötés hasítása, a másik a C–H kötés kialakulása; különbség csupán a lépések sorrendjében lehet. A legkedvezőtlenebb esetnek az találtam, ahol először a C–H kötés alakul ki. A fémről történő direkt hidridtranszfer a bikarbonát szénatomjára egy nagyon meredek energiaprofílt adott, amiből átmeneti állapotot nem, viszont egy magas energiájú (+25,0 kcal mol⁻¹), tetrakoordinált szénatommal rendelkező intermediert sikerült azonosítani. A koncertikus eset (26. ábra) hasonlóan magas aktiválási gáttal rendelkezik (+26,9 kcal mol⁻¹), viszont az ehhez tartozó TS-t sikerült megtalálni. A harmadik lehetőség felfogható a formiát dehidrogénezés fordítottjának (27. ábra), ami egy C–O_{OH}

kötéshasítással indul, és jóval alacsonyabb az aktiválási gátat (+12,8 kcal mol⁻¹) eredményez. A bikarbonát hidrogénezésekor tehát a hidridet felvevő részecske nem a bikarbonát, hanem a CO₂, ahogy azt az előző két alfejezetben is láttuk. A **17** és bikarbonát reakciója (**41**→**44**) sokkal inkább arra alkalmas, hogy a dehidratációt katalizálja.

Meg kell említenem, hogy a jelen alfejezetben alkalmazott kémiai modell kissé eltér az eddig alkalmazottaktól. Explicit vízmolekulák segítségével egyfajta szolvatációs burkot alakítottam ki a bikarbonát köré, ami stabilizálja a bikarbonát (**41**) és a κ^1 -H formiát (**43**) koordinációját. Ilyen módon a bikarbonátra történő hidridtranszfert külső szférás folyamatként jobban lehet modellezni, mivel a vízmolekulák képesek a bikarbonácion jelentős töltéssűrűségét árnyékolni. A módszer hibája viszont, hogy nem vesszük figyelembe az újonnan hozzáadott vízmolekulák miatt fellépő entrópia csökkenést. Így nem lehetséges az energiákat **12**-re vonatkoztatni, de a modellel vizsgált három folyamatot össze tudjuk hasonlítani. Az energiák alsó becslésére továbbá felhasználhatjuk azt, hogy az e részfejezetben használt referenciaszerkezet (**41**) a dihidrid komplexet (**17**) tartalmazza, mely relatív energiája +9,5 kcal mol⁻¹.



26. ábra. A koncertikus bikarbonát redukció.



27. ábra. A bikarbonát hidrogénezésének energiaprofilja. *Az ábrán az intermedierek szerkezetei vannak feltüntetve.

4.2.3 Az oldószermodell pontosságának javítása

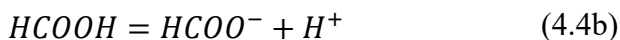
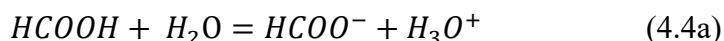
Az olyan kisméretű ionok, mint a formiát vagy a bikarbonát az oldószerként jelen lévő vízzel igen erős kölcsönhatást alakítanak ki. Ez a semleges részecskékhez vagy a szerves oldószerekhez képest egy nagyságrenddel nagyobb solvatációs szabadentalpiát jelent, pl. formiát esetén ez az érték $-74,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A PCM modell tipikus 10-15%-os hibája a ΔG_{solv} értékre tehát jelentősen ronthatja a számításaink pontosságát. Érdeemes viszont megjegyezni, hogy ez az effektus nem játszik szerepet abban az esetben, amikor egy adott reakciólépés során nem lép ki vagy be kismolekula (nincs változás a molekularitásban), mivel ekkor a két szerkezetre számolt relatív energiában kioltják egymást a hibatagok. Előfordulhat viszont olyan reakciólépés, amely során formiát távozik, majd CO_2 ($\Delta G_{\text{solv}} \approx 0 \text{ kcal mol}^{-1}$) lép be, és az egyik oldalon 10, a másikon azonban mindössze 1 kcal mol^{-1} -al becsüljük alá az adott komplex energiáját.

A 2. táblázatban feltüntettem a három, ilyen szempontból legfontosabb részecske irodalmi és általam különböző módszerekkel számolt solvatációs szabadentalpia értékeit. Az irodalmi értékek valójában termodinamikai ciklusokból származnak, ahol mérési eredményeken túl rendszerint szükség van a gázfázisú reakció szabadentalpia (ΔG^0) elméleti úton történő számítására.¹¹⁷⁻¹²⁴ Ennek hibája viszont a ma rendelkezésre álló legfejlettebb módszerek igénybevétele mellett jelentősen redukálható.

2. táblázat. A solvatációs szabadentalpia szempontból legjelentősebb oldott részecskék. A feltüntetett ΔG_{solv} értékek 1 atm standard állapotról vonatkoznak.

	HCOO^-	HCO_3^-	H_2O
irodalmi érték ¹¹⁷⁻¹²⁴	-74,3	-	-4,4
termodinamikai ciklus	-76,2	-74,1	-
B3LYP-D3/TZVP/PCM	-66,4	-65,6	-5,0
B3LYP-D3/TZVP/SMD	-72,4	-72,4	-8,7
B3LYP-D3/TZVP/SMD(SP)	-71,3	-	-
B2PLYP-D3/def2-TZVP/PCM	-66,0	-65,5	-4,8
B2PLYP-D3/def2-TZVP/SMD	-72,1	-72,1	-8,4
M06/TZVP/SMD	-71,4	-	-

Az általam alkalmazott egyik ciklus alapja a formiát víz által történő deprotonálása (4.4a) volt, ami hasonlít az irodalmihoz (4.4b) azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben nincs mólszám változás.

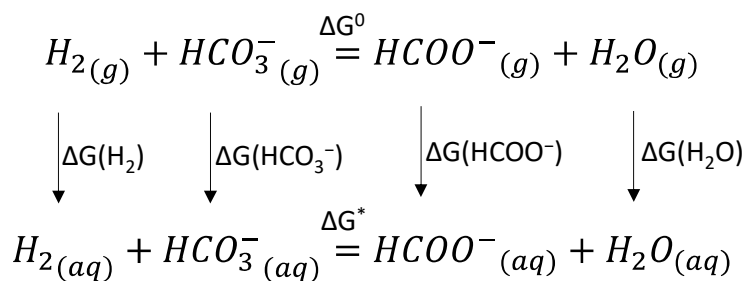


A gázfázisú reakció szabadentalpiát B2PLYP-D3/def2-TZVP módszerrel számoltam, a további szükséges ΔG értékre irodalmi, méréssel⁸⁰ kapott értékeket használtam. Látható, hogy maga a ΔG_{solv} csak minimálisan függ az alkalmazott funkcionál-bázis pártól, illetve attól, hogy az oldószer üregben optimalizáljuk a geometriát, vagy utólag a „gázfázisú” szerkezetre számolunk oldószer korrekciót. Sokkal inkább meghatározó viszont az oldószermodell; az SMD módszer minden esetben negatívabb számokat ad, így ionok esetén képes

reprodukálni az irodalmi értéket, viszont a víz solvatációját túlbecsli. A formiát ion esetén egyébként nem meglepő a jó egyezés, hiszen az SMD modell kidolgozásakor ez az ion szerepelt a tanítókészletben.⁸⁰

Érdeemes megjegyezni, hogy a Gaussian 09 szoftverrel számolt szabadentalpia tartalmazza a $\Delta pV = \Delta nRT$ korrekciót, vagyis a ΔG figyelembe veszi a gázok mólszám változását.¹²⁵ Ezen túl az irodalmi táblázatokban szereplő, 1 M folyadék standard állapotában szereplő értékeket átváltottam az elméleti számítások során használt 1 atm gáz standard állapotra. Ehhez össze kell nyomni a rendszert, ami $RT\ln(24,5) = 1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ energia befektetést jelent minden esetben.

Bikarbonát esetére nem sikerült irodalmi értéket találni, így az alábbi termodinamikai körfolyamatot használtam, ahol a feltüntetett értékek az irodalomból származnak, kivéve a ΔG^0 -t:



$$\begin{aligned}
 \Delta G(HCO_3^-) &= \Delta G^0 + \Delta G(HCOO^-) + \Delta G(H_2O) - \Delta G^* - \Delta G(H_2) \\
 &= +3,9 + (-74,3) + (-2,05+1,9) - (-0,73) - (+4,23) \text{ kcal mol}^{-1} \\
 &= \underline{-74,05 \text{ kcal mol}^{-1}}
 \end{aligned}$$

A kisméretű ionokon túl a komplex szolvatációs szabadentalpiája is fontos lehet. Mivel ebben az esetben nem állnak rendelkezésre mért értékek, ezért kétféleképpen közelítettem meg a problémát:

1. Megvizsgáltam, hogy a gyakorlatban használt *mtpms* ligandumból a szulfonát csoport elhagyása befolyásolja-e a számolt ΔG_{solv} értéket. Erre elvégeztem **2**, és az analóg *mtpms* (egyik benzol gyűrűre tettem egy szulfonát csoportot és a komplex töltését ennek megfelelően +1-ről 0-ra változtattam). Mind a két szerkezetet optimalám az oldószer üregben és annak hiányában, majd vettem a két kapott energia különbségét. Az így számolt ΔG_{solv} meglepő módon közel egyforma lett, rendre $-54,0$ és $-54,8$ kcal mol⁻¹. A legfőbb különbség, hogy a *mtpms* komplex *in vacuo* geometriája **2**-höz képest megváltozott. Kialakult egy fedő π -kölcsönhatás a szulfonált fenil csoport és az NHC ligandum között. Ennek ellenére látható, hogy a szulfonát csoport elhagyása helyes döntésnek bizonyult, legalábbis abból a szempontból, hogy nem változtatja meg a komplex szolvatációs viselkedését.
2. Kiszámítottam **2**-re a szolvatációs szabadentalpiát olyan módon, hogy vettem az *in vacuo* geometriát, majd erre végeztem egy *single point* (SP) SMD számolást. A ΔG_{solv} értéke így $-67,8$ kcal mol⁻¹ lett. Emellett elvégeztem az optimalást az SMD üreg jelenlétében is, így az *in vacuo* geometriához képest $-72,2$ kcal mol⁻¹ volt a szabadentalpia változása. Látható, hogy nem csupán a PCM és az SMD módszerek között van eltérés, hanem a kétféle módon, SMD modellel meghatározott ΔG_{solv} érték is jelentősen eltér.

További nehézséget okozott az SMD közegben történő geometriaoptimalás kivitelezése, mert legtöbbször még a PCM geometriákból indítva is igen rossz konvergenciát tapasztaltam. Sok esetben a lefutott optimalás után is maradtak

apróbb imaginárius rezgések a komplexben. A sikeresnek tekinthető számításokból látszik, hogy a fém centrum és a formiát ligandum közötti kölcsönhatás igen gyenge, ami nem meglepő, hiszen jelen van egy erősebb szolvatációs húzó hatás. Utóbbi olyan erős, hogy κ^2 -formiát komplexek rendre felnyíltak, viszont ilyen jelenséget az irodalomban szereplő eredményeket tekintve nem sikerült találnom.

Az eredmények fényében szükségesnek tartottam az eddig PCM optimaláláson alapuló elméleti modellbe bevezetni irodalmi vagy termodinamikai körfolyamattal számolt szolvatációs szabadentalpiákat a formiát és karbonát ionokra. Mivel a PCM modell jól adja vissza a H₂O, H₂ és CO₂ kismolekulák szolvatációját (az SMD hibája vízmolekulára jóval nagyobb), így ezekre nem alkalmaztam korrekciót. A fémkomplex esetén nem triviális a módszer javítása, viszont fontos szerepet játszik a hibakioltás, és feltehetően az egy-két explicit vízmolekula képes az egyszerű kontinuum oldószermodell hiányosságait valamelyest kompenzálni.

4.2.4 Részösszefoglalás

Ebben a fejezetben egy, a formiát-bikarbonát rendszer katalízisére alkalmas irídium komplex mechanizmus vizsgálatát mutattam be. A munka fókuszában az NHC ligandum *N*-etil oldalláncában megvalósuló C–H aktiválás volt. Azt találtam, hogy erre a folyamatra hatással van az alkalmazott foszfin felesleg. A már rendelkezésre álló mérésekkel összhangban a számítások is azt mutatják, hogy egy második PPh₃ ligandum beépülése a komplexbe ezt az intramolekuláris C–H aktiválást visszaszorítja. A monofoszfin komplex esetén viszont lehetségesnek találtam a folyamatot, amit az elvégzett NMR mérések segítségével sikerült igazolnunk.

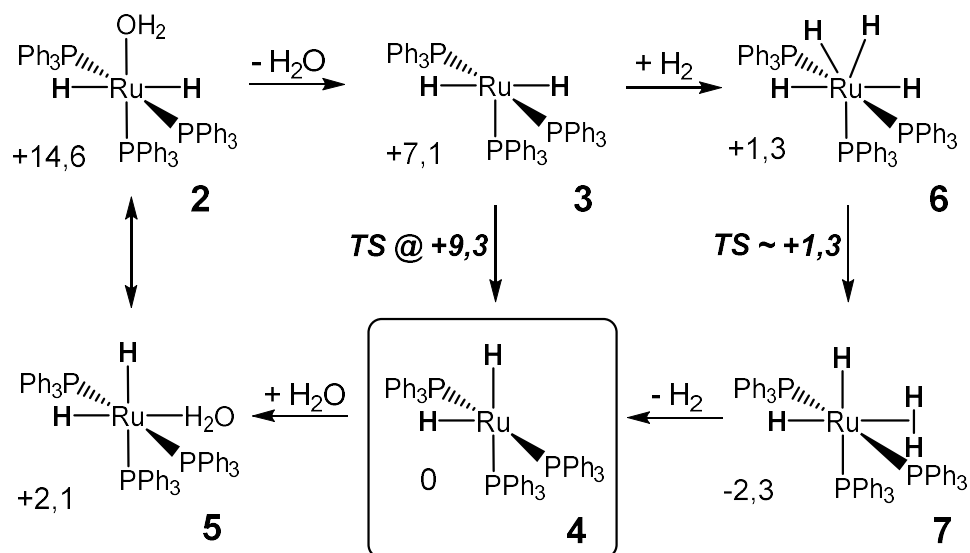
A részletes mechanizmus felderítést ez utóbbi komplexre végeztem, ahol az intramolekuláris C–H aktiválással keletkező iridaciklusos intermedierek, mint potenciális katalitikusan aktív részecskék szerepét is vizsgáltam. A legkedvezőbb út a formiát bontására, majd bikarbonát és hidrogén képződésére az oldószer (víz) oxidatív addíciójával indul, mely során kialakul az aktív Ir(III) forma, és további redox folyamat nélkül valósul meg a katalitikus ciklus. A sebességmeghatározó lépés egy hidrid ligandum oldószerről való protonálódásához köthető és $+25,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ aktiválási gátat eredményez. Ez a ciklus ugyan nem tartalmaz iridaciklusokat, viszont kialakulásuk a sebességmeghatározó lépésnél alacsonyabb gáton keresztül történik, ami igazolja az NMR mérések során tapasztalható deutériumcserét az *N*-oldalláncban. Alternatív magyarázat lehet még a kezdeti vízaddíció blokkolása, azonban ennek igazolására vagy cáfolására további mérések szükségesek.

4.3 A foszfin komplex

A homogén katalitikus hidrogénezési reakciókban az NHC ligandumok népszerűsége ellenére a legtöbb katalizátorban jelen van foszfin ligandum. Ez látható volt az előző fejezetben is, kiemelve azt, hogy nemcsak a komplexben kötött, de a feleslegben lévő foszfin is hatással van a katalizátor teljesítményére. Ebben a fejezetben egy szelektív hidrogénezési folyamatot tárgyalok, ahol modell szubsztrátként a fahéjaldehidet (CA), vagyis egy α,β -telítetlen karbonil vegyületet használtam. Az ilyen típusú reakciók során elsődleges cél az alkohol vagy a C=C telített aldehid szintézise elkerülve a teljesen redukált terméket. Általános megfigyelés, hogy Rh alapú katalizátorok a C=C kötés, míg a Ru alapúak a C=O kötés telítését segítik.^{52,126} Ezt persze befolyásolhatja az oldószer is. Vízoldható katalizátorok esetén ráadásul a pH szerepe is kiemelendő, mivel az általam vizsgált Ru-*mtpms* rendszer savas tartományban a C=C telítést, míg magasabb pH-n a karbonil csoport redukcióját katalizálja.¹²⁷ Az itt bemutatásra kerülő eredményekben az utóbbi esetet tárgyalom, ahol a kísérletes eredmények szerint egy lúgos közegben kialakuló *transz*-dihidrid típusú komplex a katalizátor. Ez abból a szempontból rendkívül érdekes, hogy az irodalomban nem találtam olyan monodentát ligandumokkal rendelkező nemesfém komplexet, ahol ne a jóval stabilabb *cisz* forma lenne a katalizátor. Esetünkben viszont kétféle *transz*-dihidrid is – viszonylag egyszerűen – előállítható a $[\{\text{RuHCl}(\text{mtpms})_3\}_2]$ (**A**) komplexből. A *transz*- $[\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2(\text{mtpms})_4]$ (**1***) formát hidrogénezéssel kapjuk két lépésben (H^+ és 1 bar H_2 , majd >5 bar H_2), a *transz*- $[\text{Ru}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2(\text{mtpms})_3]$ (**2***) pedig HCOONa hozzáadására képződik.¹²⁸ Céлом volt a fahéjaldehid hidrogénezésén keresztül megvizsgálni, hogy ezek a komplexek miként képesek megvalósítani a szelektív C=O telítést.

4.3.1 Az aktív forma

A számítások során használt katalizátor az előző részben említett módon két komplexből képződhet, ezek a *transz*-[Ru(II)H₂(PPh₃)₄] (**1**) és a *transz*-[Ru(II)(H₂O)H₂(PPh₃)₃] (**2**) (*mtppps*→PPh₃). Az **1**-es formából a szubsztrát kötődéséhez első lépésben egy PPh₃ ligandumnak távoznia kell, amit megerősít, hogy a negyedik foszfin kötési energiája csupán -0,7 kcal mol⁻¹. Ez összhangban van azzal, hogy korábbi elméleti munkákban egyenesen megkérdőjelezték **1** létezését,^{129,130} s bár azóta jelentősen fejlődtek az elméleti módszerek, számomra is komoly gondot okozott a szerkezet geometriájának meghatározása. Kísérletes úton viszont a [Ru(II)H₂(PPh₃)₄] komplex és megannyi, belőle vizes közegben képződő forma ismert, melyek közül a számomra legfontosabbak a 28. ábrán láthatóak.



28. ábra. A *transz*-[Ru(II)(H₂O)H₂(PPh₃)₃] komplex átrendeződéséből és egy további H₂ belépésével kapott szerkezetek.

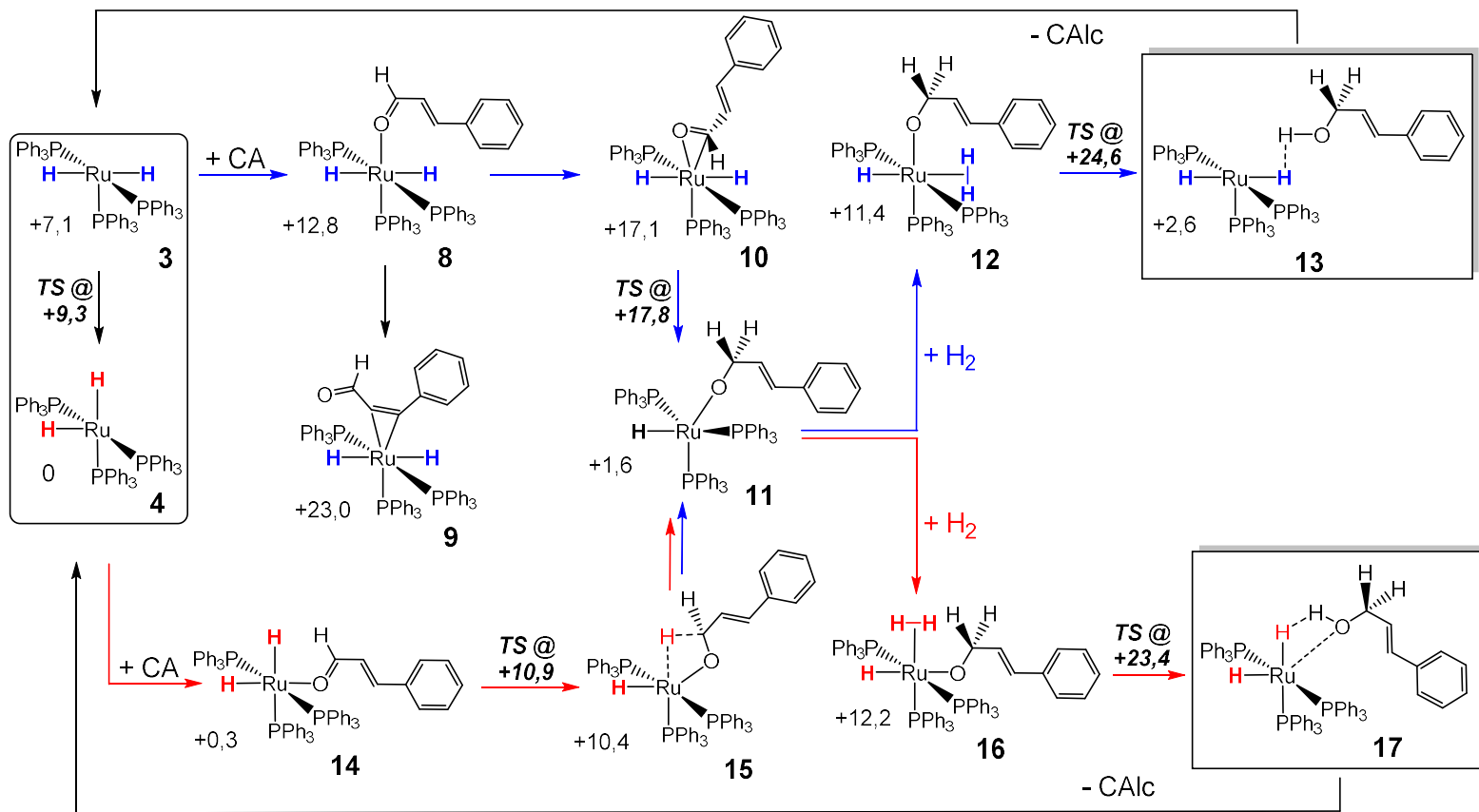
Egyértelműen látszik, hogy a *cisz* izomerek jóval stabilabbak a *transz* analógoknál, ahogy az általánosan várható. Fontos megemlíteni még, hogy a négyzetes piramisos **3** spontán vízkilépéssel tud képződni **2**-ből, ami azzal magyarázható, hogy a víz kötési energiája nem képes kompenzálni a telített komplexben lévő foszfinok sztérikus taszítását. A pentakoordinált komplexben ráadásul könnyedén megvalósul a *transz*→*cisz* átrendeződés, ami tovább csökkenti a PPh₃ ligandumok zsúfoltságát. Megvizsgáltam annak a lehetőségét, hogy ez az átmenet gátolható-e azzal, hogy telítjük a koordinációs szférát. Mivel a 28. ábra alapján a vízmolekula kilépése spontán végbemehet, megvizsgáltam a 2-propanol, a 2-propanolát és a formiát kötődését **4**-hez. A választás azért esett ezekre a részecskékre, mivel jelen lehetnek **2** előállításánál, ahol alkohol-víz kétfázisú közeget és Na-formiátot alkalmaznak. Az eredmények azt mutatják, hogy a vízhez hasonlóan minden esetben endergonikus a kötődés, így kizárható az egyszerű telítés általi blokkolás. Lehetséges még egy további H₂ belépése, ami a 28. ábra jobb oldalán szereplő [RuH₄(PPh₃)₃] (**6**) tetrahidridet eredményezi. Ez a tetrafoszfinhoz hasonlóan, szintén vitára okot adó szerkezet volt. Linn és Harper azt találta, hogy **A** *cisz* analógja THF oldószerben reagál hidrogénnel és **6** keletkezik.¹³¹ Később azonban megállapították, hogy egy olyan komplexről van szó, melyben két hidrid egymáshoz képes *cisz* helyzetben van, a másik két hidrogén atom pedig kötött H₂ formájában van jelen úgy, ahogy az ábrán szereplő **7** esetén látszik.¹³² Ez utóbbi szerkezet adódik a legalacsonyabb energiájúnak és **4**-ből viszonylag enyhe reakciókörülmények mellett képződik, viszont a munka során nem volt céltudó a tetrahidridek vizsgálata. A *transz*-tetrahidrid állapot eléréséhez ráadásul drasztikus reakciókörülmények szükségesek (100 bar H₂), így nem feltételeztem, hogy az szerepet játszik a mechanizmusban.¹²⁸ Annak ellenére, hogy a *cisz* izomerek jobb termodinamikai stabilitással rendelkeznek, előre nem zárható ki a *transz* dihidridek szerepe, hiszen azok könnyebben képesek

leadni valamelyik kölcsönös transz effektussal destabilizált hidridet. Így tehát a *cisz* útvonal mellett a *transz* utat is kidolgoztam. A relatív energiák referenciájaként **4**-et választottam, mivel a dihidrideket tekintve ez a katalizátor nyugalmi állapota.

4.3.2 Az asszociatív mechanizmus

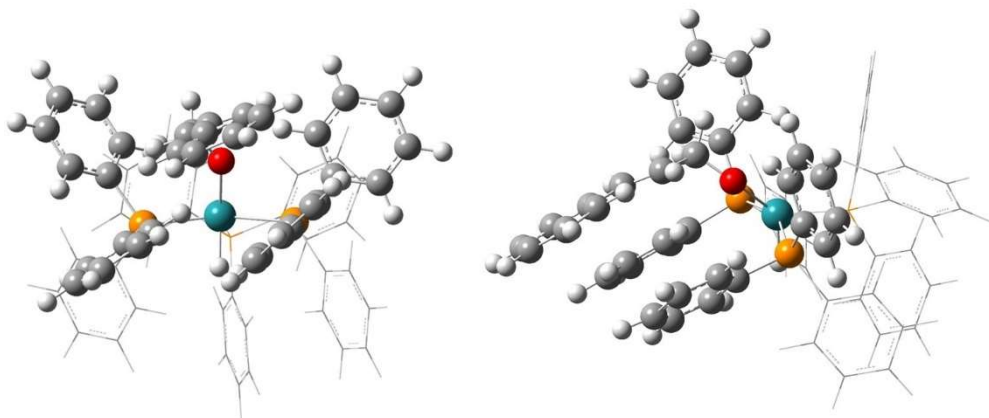
A fahéjaldehid kötődése történhet a **3**-vagy a **4** komplexek valamelyikéhez a *transz* és *cisz* utak kiinduló lépését adva, ahogy azt a 29. ábra mutatja. A koordináció megvalósulhat a C=C (**9**), vagy a C=O (**10**) kötésekkel, melyek újabb két elágazási pontot kínálnak. Mivel a *transz* úton látható η^2 -CC állapot 5,9 kcal mol⁻¹-el kedvezőtlenebb, először azt érdemes megvizsgálni, hogy **10**-ből kiindulva a karbonil telítés gátja hogyan viszonyul ehhez. **10** kialakulása két lépésben történik, először a CA az oxidén atomjával köt be (**8**), majd átfordul a kedvezőtlenebb η^2 -CO (**10**) állapotba. Innen könnyedén megvalósuló hidridtranszferrel megkapjuk az alkoholát intermediert (**11**). Ugyanebbe a szerkezetbe a *cisz* úton is eljutunk egy összességében alacsonyabb aktiválási gáton keresztül. Érdemes megjegyezni, hogy a hidridtranszfer elemi gátja magasabb, mint a *transz* izomer esetén, viszont ez nem kompenzálja a **3** és **4** között fennálló energiakülönbséget.

További fontos pont, hogy látszólag kétféle alkoholát komplex, **11** és **15** létezik, azonban a *transz* izomer (**15**) rendkívül instabil, pl. más báziskészlettel optimálva a szerkezetet spontán **11**-be alakul. **11** azonban nem **3**-hoz hasonló tetragonális piramisos, hanem torzult trigonális bipiramisos geometriával rendelkezik. Ezt az O, H, P és Ru atomok által meghatározott ekvatoriális síkban lévő H–Ru–P (83,4°), H–Ru–O (134,4°), és P–Ru–O (141,5°) szögek mutatják.



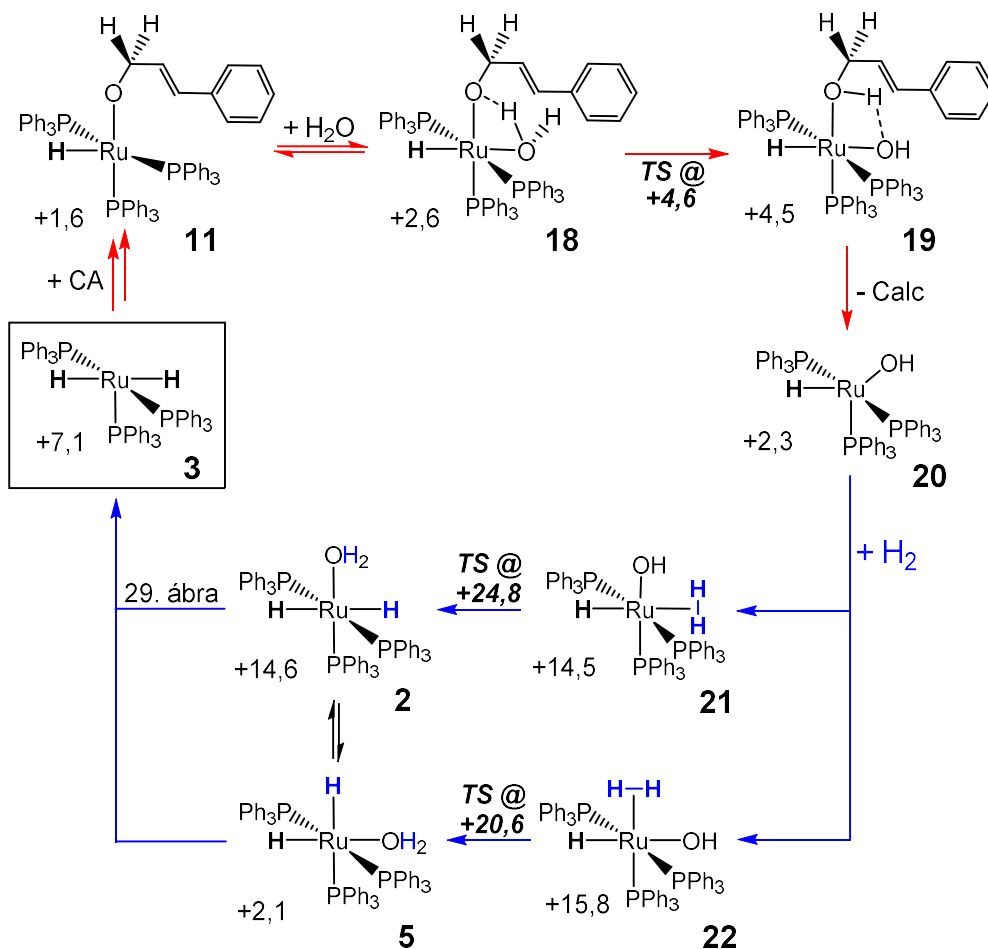
29. ábra. Az asszociatív C=O telítési mechanizmus. CA = fahéjaldehid, CAlc = fahéjalkohol.

A két axiális foszfor szintén torzult, lineáris elrendeződés helyett 154,7 fokot zárnak be. A nem várt geometria oka valószínűleg a PPh₃ ligandumok benzolgyűrűinek merőleges és párhuzamos π -stacking kölcsönhatása (30. ábra).



30. ábra. A **11** szerkezetben megvalósuló π -stacking kölcsönhatás két irányból nézve.

A következő lépésben a hidrogénmolekula belépése a H, Ru és O atomok által meghatározott síkon, a hidriddel *cisz* vagy *transz* helyzetben történhet **12** és **16** intermediereket eredményezve. Innen az alkoholát protonálása a H₂ heterolitikus hasításán keresztül közel hasonló gátakkal (+24,6 és +23,4 kcal mol⁻¹) valósul meg, majd a termék kilépése után a ciklus visszatér **3** és **4** kiindulási szerkezetekbe. A modell hiányossága viszont, hogy nem veszi figyelembe az oldószer, vagyis a víz explicit hatását a mechanizmusra. Kidolgoztam tehát egy hasonló, de oldószer segített folyamatot is, ami a 31. ábrán látható.



31. ábra. Az oldószer asszisztált mechanizmus.

A kulcsszerkezet ugyancsak a 29. ábra szerint kialakuló alkoholát komplex (**11**), viszont H_2 helyett H_2O támadása a következő lépés. A vizet tartalmazó komplexből (**18**) megvalósuló intramolekuláris protontranszfer jóval kedvezőbb, mint a H_2 hasítása. Itt a támadás irányát nem vettem figyelembe, mivel várhatóan az előzőekkel azonos lenne az eredmény. Továbbá a kialakuló hidroxó intermedier (**19**) **11**-hez hasonlóan valahol a *cisz* és *transz* állapotok között helyezkedik el, de sokkal inkább az ebbe történő H_2 belépés a fontos. A ciklus zárása miatt ugyanis a termék távozása után egy hidrogénmolekulának ki kell alakulnia. Az oldószer segített mechanizmus sebességmeghatározó

lépése pedig éppen ez a regenerációs lépés, ami *cisz* és *transz* dihidrideket eredményez ($\Delta G = +20,6$ és $+24,8$ kcal mol⁻¹).

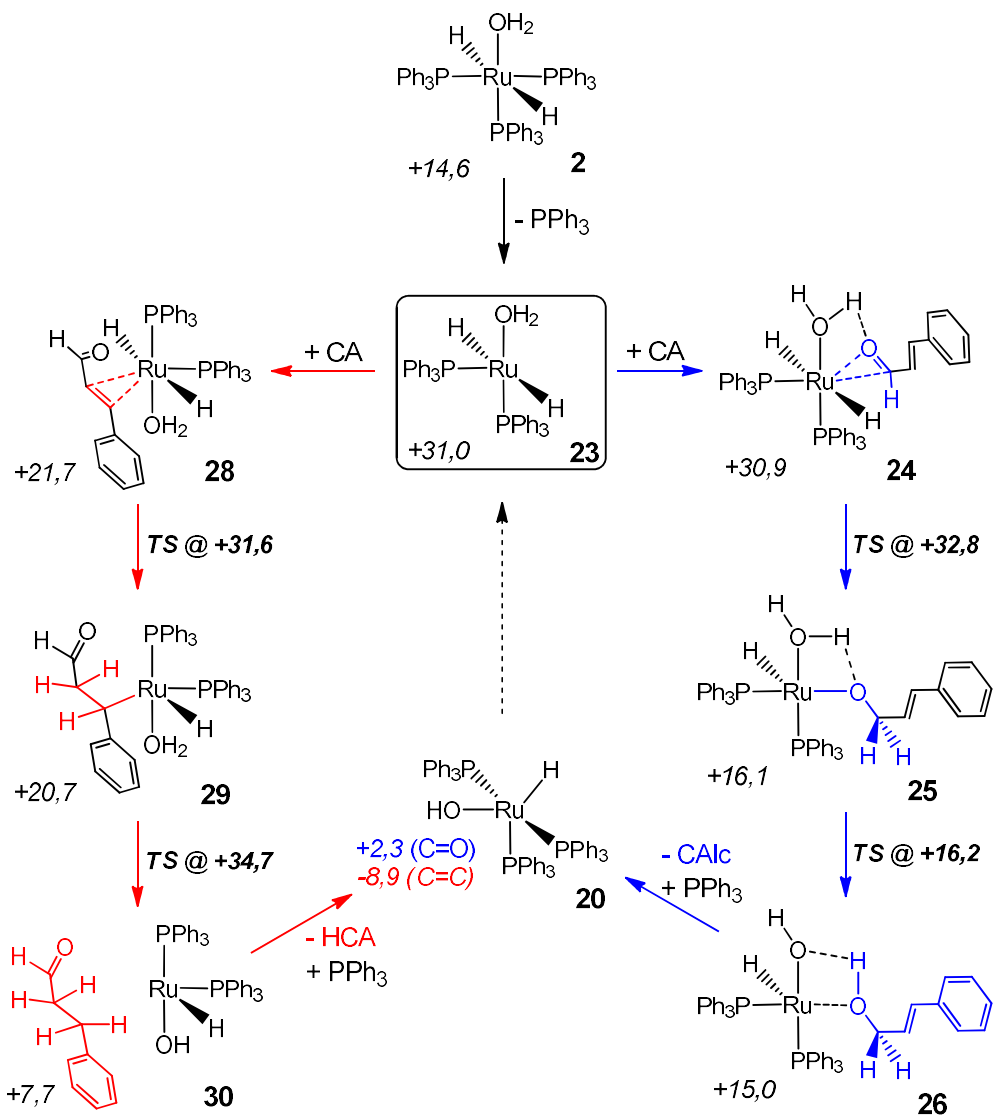
A víz szerepét egy igen hasonló rendszerben már ugyan vizsgálták egy, a kutatócsoporthoz köthető publikációban,¹²⁹ azonban ott egy alapvetően külső szférás mechanizmust javasoltak. A jelen munkában megmutatom, hogy a diszperziós kölcsönhatások (2.3.3) figyelembevétele jóval alacsonyabb kötési energiákat eredményez, így az eliminációs lépések valójában kedvezőbbek, mint azt korábban leírták. Az említett közleményben például a termék fahéjalkohol disszociációja (**19**→**20**) kedvezőtlen és csak a regenerációs lépést követően valósul meg. Így arra a következtetésre jutottak, hogy a ruténium koordinációs szférája mindvégig telített, ami a külső szférás folyamatok szükségességét eredményezi.

4.3.3 A disszociatív mechanizmus

Az előzőekben láthattuk, hogy a három PPh₃ ligandumot tartalmazó komplexek mind igen zsúfoltak, és sok esetben a szabályos tetragonális piramisos vagy trigonális bipiramis geometriák jelentősen torzulnak. Ezen alfejezetben egy olyan mechanizmust mutatok be, melynek kiinduló lépése a **2**-ből történő foszfin kilépés. **2** PPh₃ ligandumai közül kettő a koordinált víz molekula mellett (*cisz*), illetve a harmadik a vízzel szemben (*transz*) helyezkedik el. A két típus kétféle kötési energiával rendelkezik, melyek közül a $-16,4$ kcal mol⁻¹ érték a két *cis*-PPh₃, míg a $-33,8$ kcal mol⁻¹ a *trans*-PPh₃ ligandumhoz rendelhető. Látható azonban, hogy még a *cis*-PPh₃ elvesztése is erősen endergonikus folyamat.

A számítások alapján felállított mechanizmust a 32. ábra mutatja. A foszfinvesztés után a telítetlen **23** kötőhellyel rendelkezik a CA számára. Fő különbség viszont az előző alfejezetben tárgyalt komplexhez képest, hogy a

η^2 -CC (**28**) és η^2 -CO (**24**) kötőmódok energia sorrendje megfordul, és 9,2 kcal mol⁻¹-gyel alacsonyabban helyezkedik el a C=C koordinált intermedier. Ez nyilvánvalóan összefügg azzal, hogy a C=C kötés π felhője erősebb elektron donor, mint a karbonil csoporté, viszont a szénlánc közepén helyezkedik el, így jóval nagyobb térigényű is. Ennek megfelelően a trisz-PPh₃ komplexben a szterikus, míg a bisz-PPh₃ esetben az elektronikus tényezők érvényesülnek.

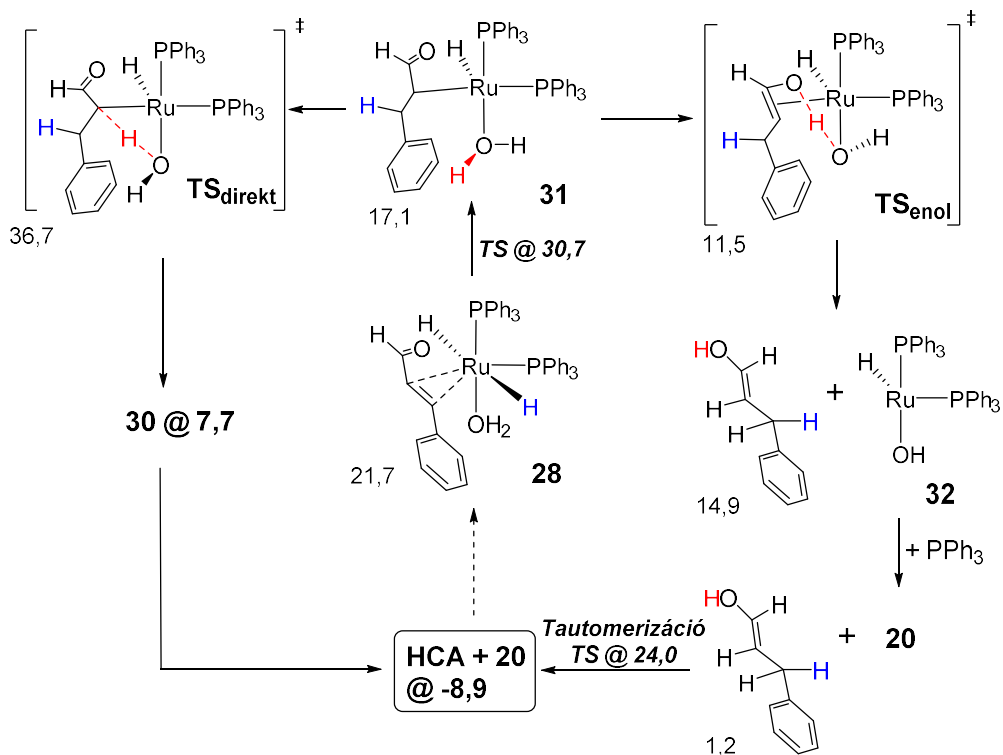


32. ábra. A disszociatív mechanizmus a *transz* izomerből kiindulva.

A C=O útvonalhoz tartozó TDTS (+32,8 kcal mol⁻¹) a hidrid migrációjához tartozik, a protonálódási lépés pedig az előző alfejezetben bemutatott, víz-asszisztált folyamathoz hasonlóan szinte spontán történik. A két fő lépés energiasorrendje a C=C útvonalon ennek a fordítottja, a TDTS energiája +34,7 kcal mol⁻¹. A termékek kilépését követően ugyanabba a hidroxó-komplexbé (**20**) jutunk mindkét úton, amiből a 31. ábra szerint megy végbe a regeneráció, ami ez esetben nem lesz sebességmeghatározó. A kapott két reakció szabadentalpia-különbsége azt mutatja, hogy a termodinamikailag kedvező (katalizátortól függetlenül is) termék a C=C telített HCA (dihidrofahéjaldehid, vagy 3-fenilpropanal), de az aktiválási energiák alapján a kinetikai kontroll érvényesülése mellett a fahéjalkohol termék várható.

Mivel a **28** komplexben nem csak az α , hanem a β szénatomra történő hidrid migráció szintén elképzelhető, így megvizsgáltam, hogy ez eredményezhet-e kedvezőbb utat. A 33. ábrán látható, hogy ugyan a β -hidrid intermedier (**31**) kialakulása kedvezőbb, mint a **28**→**29** lépés, az út egészét a protonálódási lépés (TS_{direkt}) mégis kedvezőtlenebbé teszi.

A 33. ábra alapján viszont a C=O telítésére szintén létezik egy alternatív út. Érdeemes észrevenni, hogy a β -hidrid intermedier tulajdonképpen egy enolát, azaz ha a második lépésben az oxigénje protonálódik, akkor egy szabad enol terméket kapunk. Ez utóbbi lépés gyakorlatilag spontán történik, az ezt követő enol tautomerizációt figyelembe véve pedig a folyamat aktiválási szabadentalpiája +30,7 kcal mol⁻¹, ami alacsonyabb, mint a 32. ábrán szereplő +32,8 kcal mol⁻¹.



33. ábra. A β -hidriden (**31**) keresztül megvalósuló enol és direkt protonálódási útvonal.

A harmadik megközelítés alapja, hogy a CA a **29** intermedierben képes úgy csavarodni, hogy oxigénjén koordinálva egy hattagú κ^2 -C,O metallaciklust eredményezzen, ami csökkenti a rendszer energiáját 2,8 kcal mol⁻¹-gyel (F10). Az ebből történő protonálódás gátja már a hidridtranszfer (+31,6 kcal mol⁻¹) alá kerül, azaz a C=O és C=C utak aktiválási energiája közötti különbség kevesebb, mint 1 kcal mol⁻¹. Ezek az értékek viszont így is jóval magasabbak, mint azt az asszociatív mechanizmus esetén láttuk.

4.3.4 Részösszefoglalás

A munka során kidolgoztam egy mechanizmust a *transz*-[Ru(II)(H₂O)H₂P₃] (P = *mtp*pm_s a gyakorlatban, PPh₃ a modellben) komplex katalizálta a fahéjaldehid hidrogénezésére. A számítások azt mutatják, hogy a kiindulási komplexből vízvesztéssel kialakul egy pentakoordinált forma, amely izomerizációval könnyen átalakulhat a *cisz* izomerbe. Ennek ellenére két mechanizmust dolgoztam ki a két izomerből kiindulva. Mindkét reakcióút a szubsztrát aldehid csoportján keresztüli koordinációval indul, amit egy hidrid migráció követ. Az itt kialakuló alkoholát intermedierben (**11**) található a két útvonal, amit protonálódás és a termék távozása követ. A protonálódási lépést az oldószer képes elősegíteni, így a *cisz* és *transz* utak csak a termék távozása után, a sebességmeghatározó regenerációs lépésben válnak szét. Itt valósul meg a H₂ molekula belépése, majd heterolitikus hasítása, ahol a *cisz* forma kialakulása adja az alacsonyabb aktiválási gátat (+20,6 kcal mol⁻¹). A szubsztrát szempontjából tehát lényegtelen, hogy melyik [Ru(II)H₂P₃] izomerhez koordinál, viszont a regeneráció miatt legalább egy *cis* komplex mindenképpen jelen kell, hogy legyen a katalitikus ciklusban. Megvizsgáltam egy másik lehetőséget is, ahol első lépésben egy foszfin ligandum disszociál, azonban ez a folyamat nem tekinthető kompetitívnek.

Azt találtam, hogy az alkoholképződés irányába való szelektivitás a C=O kötés C=C esethez képest jóval kedvezőbb koordinációjával magyarázható. Ennek egyértelműen szterikus okai vannak, amit a két és három foszfin ligandumot tartalmazó komplexek összevetése jól mutat. Ebből az is következik, hogy ha az előző fejezet monofoszfin komplexéhez analóg módon sikerülne az itt tárgyalt Ru(II) difoszfin komplexét előállítani, várhatóan szintén a fahéjaldehid lenne a fő termék, viszont romlana a szelektivitás.

5 Konklúzió

Doktori munkám során háromféle hidrogén aktiválására képes átmenetifém komplex vizsgálatát végeztem. A komplexek ugyan három különböző (Pd, Ir, Ru) fémcentrumot tartalmaznak, azonban a fő különbséget a ligandumok adják, melyek közül az ARS aktív, a PPh₃ megfigyelő ligandumként viselkedik, míg az NHC mindkét csoportba besorolható.

Az Pd(ARS)₂ esetén maga a katalizátor H₂ hozzáadására történő változása követhető UV-látható spektroszkópiával. Ez elsősorban annak tudható be, hogy az ARS ligandum egy festékmolekula, illetve egy kinon típusú vegyület, és mint ilyen, feltehetően redox aktív viselkedést mutat a komplexben. Ezt már 1991-ben kimutatta Joó és mtsai., azonban a különböző színű oldatokhoz (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**) nem sikerült azóta sem egyértelműen szerkezeteket rendelni. Célom az volt, hogy ezt a társítást elméleti kémiai módszerek segítségével elvégezzem. Először az ARS vizsgálatán keresztül megkerestem a TDDFT számításokhoz leginkább alkalmas funkcionált. Ezt háromféle protonáltsági fokú ARS formára, 8 funkcionált tesztelve végeztem el, és azt találtam, hogy a legmegbízhatóbb eredményt az M06 adja. Az eredményeket felhasználva belekezdtem a Pd(II) komplex vizsgálatába is, ahol az UV-látható mérések egy részét megismételtük. A szilárd Pd(ARS)₂-t vízben feloldottuk, majd felvettük spektrumát puffer jelenlétében savas és semleges pH-n. Az így kapott eredményeket összevettem a számolt spektrumokkal és alapállapotú energiákkal. Megállapítottam, hogy a Pd(ARS)₂ protonált formája a hidroxiketo kötőmódot tartalmazza, a deprotonált esetben pedig a katekol koordináció adja a legjobb egyezést. Ez utóbbi az irodalomból ismert **B** formához rendelhető, ami tulajdonképpen az **A** formához hasonló spektrumot ad élesebb csúcsokkal. A redukált ARS formák képződése H₂ hatására egy

termodinamikailag megengedett folyamat. Ezek mind a szubsztituátlan benzol gyűrű telítésével származtathatók, és spektrumaik nagyban hasonlítanak a **C** és **D** formákéhoz. Mivel a vizsgálat nincs még lezárva, nem tartottam célszerűnek további, nem teljesen tisztázott eredményeket bemutatni. Az értekezésben elsősorban a ligandum oldaláról történt vizsgálatokra fókuszáltam. A palládium lehetséges állapotaival, mint például molekuláris vagy szilárd Pd(0) részecskék jelenlétével nem foglalkoztam. Feltételezhető a fém és „ligandum” között redox reakció, melyre már végeztünk méréseket, azonban nem sikerült egyértelmű következtetéseket levonni.

Az értekezésem második részében egy, a formiát-bikarbonát rendszer katalízisére alkalmas $[\text{Ir}(\text{NHC})(\text{COD})(\text{PPh}_3)]^+$ ($m\text{tppms} \rightarrow \text{PPh}_3$) komplex vizsgálatát mutattam be. Célom volt, hogy elméleti számítások segítségével javasoljak egy mechanizmust, illetve megállapítsam az eddig általunk nem észlelt, de egyébként közismert NHC *N*-etil oldalláncában megvalósuló C–H aktiválás lehetőségét és a mechanizmusban betöltött lehetséges szerepét. Az eredmények alapján az alkalmazott foszfin felesleg – vagyis egy második PPh₃ ligandum beépülése – ezt az intramolekuláris C–H aktiválást visszaszorítja, így az érdeklődés a kevésbé vizsgált monofoszfin komplexre tevődött át. Az ilyen komplexek jelenlétét és a COD ligandum távozását sikerült NMR segítségével kimutatnunk, illetve egyértelműen igazoltuk a számítások alapján várt C–H aktiválási folyamat meglétét.

Ebből kiindulva találtam négy lehetséges katalitikus útvonalat, három közülük az oldószer (víz) oxidatív addíciójával kialakult komplexből indul, a köztük lévő különbség a hidrogén képződésében található. A 25. ábrán látható legkedvezőbb esetben a sebességhatározó lépés egy hidrid ligandum oldószerről való protonálódása $+25,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($22,4+3,4$ figyelembe véve a TDI, **34** energiáját) aktiválási gáton keresztül. A H₂ kilépése a másik két lehetőség egyike esetén redukzív eliminációval egy *cis*-dihidrid komplexből,

míg a másikonál egy iridaciklus kialakulásán keresztül valósul meg. Ezen mechanizmusok TOF-meghatározó lépése viszont a kezdeti forma regenerációja, vagyis az oxidatív vízaddíció (+32,8 kcal mol⁻¹). A negyedik út első lépésében az NHC *N*-etil oldallánc C–H aktiválása történik, majd ezt követően kizárólag iridaciklusokat tartalmaz. Itt a legkedvezőbb esethez hasonlóan a hidrid ligandum protonálódása oldószerrel a sebességmeghatározó lépés, viszont ennek gátja magasabb, +31,8 kcal mol⁻¹. Az intramolekuláris C–H aktiválás tehát feltehetően nem ad katalitikus szempontból hasznos intermediereket, azaz léteznek melléciklusok, melyek felelősek a megfigyelt deutérium kicserélődési folyamatért. Egy további lehetőség, hogy az oldószer oxidatív addíciója kinetikailag gátolva van. Ha ez teljesülne, akkor az iridaciklusos mechanizmus energiatartománya (+22,9 kcal mol⁻¹) határozná meg az aktiválási energiát. Ennek igazolására vagy cáfolására azonban további mérések szükségesek.

A munkám harmadik részében bemutattam a fahéjaldehid hidrogénezésére egy mechanizmust a *transz*-[Ru(II)(H₂O)H₂(PPh₃)₃] (*mtpms*→PPh₃) komplexre. A téma alapjául a *transz*-dihidrid komplexek kísérletes megfigyelése szolgált, mivel ezen izomerek általában kevésbé stabilak, és ritkán vesznek részt a tényleges katalízisben. A vizsgálat középpontjában tehát az állt, hogy a *transz*-dihidrid formák miként játszhatnak szerepet a hidrogénezés mechanizmusában. A számítások azt mutatják, hogy a *transz*-[Ru(II)(H₂O)H₂(PPh₃)₃] komplexből vízvesztéssel kialakul egy pentakoordinált forma, amelyből izomerizációval könnyedén képződik a *cisz* izomer. Ennek ellenére kidolgoztam a *transz* izomerhez is az analóg utakat, mivel az előbbieken alapján nem zárható ki egyértelműen, hogy a *transz* útvonal kinetikailag preferált lenne. Az eredmények alapján a [Ru(II)H₂(PPh₃)₃] komplex egy olyan asszociatív mechanizmust katalizál, ahol a *cisz* és *transz* dihidrid izomereket tartalmazó útvonalak keresztezik egymást. Mindkét

reakcióút a CA aldehid csoportján keresztüli koordinációval indul, amit egy hidrid migráció, majd protonálódás követ. Ez utóbbi lépést az oldószer képes elősegíteni, és a *cisz* és *transz* utak csak a termék távozása után, a belépő H₂ molekula heterolitikus hasításakor, vagyis a sebességhatározó regenerációs lépésben válnak szét. A szubsztrát szempontjából tehát lényegtelen, hogy melyik [Ru(II)H₂(PPh₃)₃] izomerhez koordinál, viszont azt találtuk, hogy a *cisz* formába történő regeneráció adja az alacsonyabb aktiválási gátat (+20,6 kcal mol⁻¹). Megvizsgáltam egy másik lehetőséget is, ahol első lépésben egy foszfin ligandum disszociál. Az előző esetben a C=O kötés mentén megvalósuló koordináció jóval kedvezőbb a C=C esetnél, amiből következik az alkoholképződés irányába való szelektivitás. A két foszfin tartalmazó komplexnél viszont a C=C koordináció nem gátolt sztérikusan, így az egyébként termodinamikailag kedvezőbb dihidro-fahéjaldehid termék képződése a C=O hidrogénezéshez hasonló gáton (+31,6 és +30,7 kcal mol⁻¹) keresztül valósul meg. A disszociatív mechanizmus viszont láthatóan mindaddig nem kompetitív, amíg foszfinfelesleg van jelen.

6 Summary

During my PhD studies I have investigated three different water-soluble transition metal complexes that are able to catalyze hydrogenation processes. The thesis focuses mainly on the ligands as I observed a wide range of behaviors among them. ARS, the first one discussed is actor, the PPh_3 is spectator type, while the NHC can be classified into both groups.

The palladium complex of ARS has been studied multiple times over the last three decades, however it is still an open question what happens with the catalyst itself during hydrogenation. As the ligand is a dye molecule, the structural changes of the complex are accompanied by color changes which can be followed with the naked eye or UV-Vis spectroscopy. This was already observed in 1991 by Joó et al. where they report five different (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**) species, however matching structures to UV-Vis spectra has been a challenge ever since. My goal was to use computational chemistry to gain further insight. Using TDDFT, it is possible to calculate the absorption spectra of a given molecule, however its accuracy is mainly determined by the employed density functional. Choosing the “best” functional, however, is no trivial task. Therefore, at first, I have performed calculations on the free ARS as it has three different degrees of protonation with well-defined experimental UV-Vis spectra that I used as reference to compare the TDDFT results with. Among the eight functionals tested, I determined that M06 yields the most accurate and consistent results. Then, using this result I have begun investigating the Pd(II) complex. We repeated some of the measurements, because of the inconsistencies between the works of Bulatov (who first reported the complex) and Joó et al., which we attribute to the inaccurate description of the pH. We simply dissolved the solid $\text{Pd}(\text{ARS})_2$ in water, buffered to acidic and neutral pH, then recorded its UV-Vis spectra. I have determined that the acidic form

has catechol, while the species formed at neutral pH contains hydroxy-keto binding between the ligand and the metal. The former one resembles the **B** form as introduced previously, which is essentially identical to the **A** form, but with sharper peaks. I have also determined that the reduction of either the free or bound ARS takes place on the unsubstituted benzene ring first, yielding spectra similar to the **C** and **D** forms. To complete the investigation, however, it is necessary to consider the reduction of the metal center due to the presence of Pd(0) nanoclusters, or in general, the formation of a heterogeneous system. Although the molecular Pd(II) description seems suitable based on matching calculated and measured UV-Vis spectra, there remain questions that should be answered by performing more advanced measurements.

In the second part of my thesis I present a mechanistic study involving the $[\text{Ir}(\text{NHC})(\text{COD})(\text{PPh}_3)]^+$ ($m\text{tppms} \rightarrow \text{PPh}_3$) complex, which is able to catalyze the formate-bicarbonate equilibrium. My goal here was to find a plausible catalytic cycle and determine whether the C–H activation of the *N*-methyl sidechain of the NHC ligand can take place or if it has any role in the mechanism. Such C–H activations have gained an increasing acceptance over the past years; however we did not observe it so far which can be due to many reasons that measurements cannot explain. According to my results, the routinely employed phosphine excess causes the coordination of a second phosphine ligand which blocks the intramolecular C–H activation by filling a *cis* vacancy neighboring the NHC. I also determined that the C–H activation can take place in a complex containing only one phosphine, and that the formation of such a complex requires the irreversible hydrogenation of the COD ligand. To check the validity of these two assumptions, we performed ^{13}C NMR measurements and successfully determined that without introducing phosphine excess into the samples, the COD ligand indeed leaves the complex and NHC methyl end-groups show deuterium exchange. In addition, the

complex remains catalytically active, although less efficient. Based on these results, I investigated the monophosphine complex and developed four catalytic pathways. Three of them are initiated by the oxidative addition of a solvent (water) molecule. Fig. 25 shows the most favorable catalytic cycle where the TOF determining step is the protonation of a hydride ligand by a water molecule through a $+25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($22.4+3.4$ considering the energy of the TDI, **34**) barrier. It should be noted, that following the initial oxidative addition, the catalyst contains only Ir(III) species and the catalytic cycle is redox-neutral. In the two other pathways, the H_2 molecule is produced via reductive elimination from a *cis* dihydride complex or the formation of an iridacycle (also redox process). In these mechanisms, however, the TOF determining step is the regeneration of the initial complex, which is the oxidative addition of water with a $+32.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ barrier. The fourth pathway is initiated by the C–H activation of the *N*-methyl sidechain and contains only iridacycle intermediates. The reaction steps are similar to the most favorable case with a TOF determining protonation from the solvent, however this case it offers a considerably higher barrier ($+31.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Therefore, I have determined that the intramolecular C–H activation does not yield catalytically active intermediates, but there are side cycles present that are responsible for the observed deuterium exchange. Another possible explanation for the latter is that the initial water addition is blocked kinetically, however it has yet to be proven or disproven experimentally.

The third part of my work is also a mechanistic investigation where I studied the hydrogenation of cinnamaldehyde (CA) catalyzed by the *trans*- $[\text{Ru}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (*mtp* $\text{ppms} \rightarrow \text{PPh}_3$) complex developed in our research group. Important to note that it is neither the composition of the complex nor the reaction is peculiar (although I was able to improve the previous results by employing state of the art techniques), but rather the *trans* dihydride nature of

the catalyst. My goal here was to determine whether such a complex can play an active role in catalysis, because it is generally accepted that they are inferior to the *cis* analogues. My calculations also show the same trend, the *trans*-[Ru(II)(H₂O)H₂(PPh₃)₃] loses the coordinated water and transforms into the *cis* isomer very easily. This however does not mean that the kinetics of the hydrogenation reaction cannot favor the *trans* isomer, therefore I have developed both the *cis* and *trans* pathways. The [Ru(II)H₂(PPh₃)₃] complex catalyzes an associative mechanism where the pathways starting from the two isomers have a common alkoxide intermediate formed after hydride migration to the $\eta^2(\text{C}=\text{O})$ coordinated CA. This alkoxide has a highly distorted trigonal bipyramidal geometry that cannot be classified as neither *cis* nor *trans*. It is then protonated by water to yield cinnamyl alcohol. After the dissociation of the product, the TOF determining regeneration of the catalyst takes place, where a coordinated H₂ molecule is cleaved heterolytically. In this step, the process leading to the *cis* isomer leads to the lowest possible energy span (+20,6 kcal mol⁻¹) of the mechanism. Therefore, I have determined that the formation of *trans* dihydride species is not an essential part of the catalytic cycle, but they can be present as intermediates. For example, the same TOF is obtained whether the CA substrate coordinates to the *cis*- or *trans*-[Ru(II)H₂(PPh₃)₃] complex. I have also developed a dissociative pathway which is not competitive due to the highly endergonic PPh₃ loss but offers an important insight about the selectivity of the catalyst. In the associative mechanism I have found that the selectivity towards carbonyl hydrogenation is determined by the steric hindrance of the C=C coordinated state. By removing a phosphine this is eliminated and the C=C and C=O pathways yield similar energetics. This is however cannot be achieved by simply not using phosphine excess during the experiments, since the complex itself contains enough phosphines to block the dissociative pathways.

7 Irodalomjegyzék

- [1] Annibale, V. T.; Song, D. Multidentate Actor Ligands as Versatile Platforms for Small Molecule Activation and Catalysis. *RSC Advances* **2013**, *3*, 11432.
- [2] González Miera, G.; Martínez-Castro, E.; Martín-Matute, B. Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: OH vs NH Effect in Bifunctional NHC–Ir(III) Complexes. *Organometallics* **2017**, *37*, 636–644.
- [3] Lyaskovskyy, V.; de Bruin, B. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 270–279.
- [4] Sanz, C. A.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Patrick, B. O.; Hicks, R. G. Classical and Non-Classical Redox Reactions of Pd(ii) Complexes Containing Redox-Active Ligands. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11676–11678.
- [5] Annibale, V. T.; Dalessandro, D. A.; Song, D. Tuning the Reactivity of an Actor Ligand for Tandem CO₂ and C–H Activations: From Spectator Metals to Metal-Free. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16175–16183.
- [6] Wang, J.; Ding, T.; Wu, K. Electron Transfer into Electron-Accumulated Nanocrystals: Mimicking Intermediate Events in Multielectron Photocatalysis II. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 10117–10120.
- [7] Smith, W. L.; Buck, C. A.; Ornay, G. S.; Davis, M. P.; Martin, R. P.; Gibson, S. Z.; Girard, M. G. Improving Vertebrate Skeleton Images: Fluorescence and the Non-Permanent Mounting of Cleared-and-Stained Specimens. *Copeia* **2018**, *106*, 427–435.
- [8] Schumacher, S.; Nagel, T.; Scheller, F. W.; Gajovic-Eichelmann, N. Alizarin Red S as an Electrochemical Indicator for Saccharide Recognition. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6607–6611.
- [9] Jiang, Y.-Y.; Wang, K.; Xu, C.-Z.; Yang, X.-D.; Li, H.-H. Application of Alizarin/Graphene-Chitosan Modified Electrode on Detection of Human Telomere DNA. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2013**, *41*, 481–487.
- [10] Fritz, J. S.; Freeland, M. O. Direct Titrimetric Determination of Sulfate. *Analytical Chemistry* **1954**, *26*, 1593–1595.

- [11] Eberle, A. R.; Lerner, M. W. Separation and Determination of Scandium Spectrophotometric Method Using Alizarin Red S. *Analytical Chemistry* **1955**, *27*, 1551–1554.
- [12] Natelson, S.; Penniall, R. Colorimetric Estimation of Ultramicro Quantities of Calcium in Human Serum as Complex with Alizarin. *Analytical Chemistry* **1955**, *27*, 434–437.
- [13] Joó, F.; Balogh, N.; Horváth, L.; Filep, G.; Horváth, I.; Vigh, L. Complex Hydrogenation/Oxidation Reactions of the Water-Soluble Hydrogenation Catalyst Palladium Di (Sodium Alizarinmonosulfonate) and Details of Homogeneous Hydrogenation of Lipids in Isolated Biomembranes and Living Cells. *Analytical Biochemistry* **1991**, *194*, 34–40.
- [14] McAuliffe, C. (1973). *Transition metal complexes of phosphorus, arsenic and antimony ligands*. New York: Wiley.
- [15] Leeuwen. (2004). *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [16] Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The Preparation and Properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and Some Reactions Thereof Including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and Their Derivatives. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1966**, 1711.
- [17] Meakin, P.; Jesson, J. P.; Tolman, C. A. Nature of Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium in Solution and Its Reaction with Hydrogen. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 3240–3242.
- [18] Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 313–348.
- [19] Bilbrey, J. A.; Kazez, A. H.; Locklin, J.; Allen, W. D. Exact Ligand Cone Angles. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1189–1197.
- [20] de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 862–892.
- [21] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.

- [22] Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition* **1968**, *7*, 141–142.
- [23] Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliiden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, P42–P43.
- [24] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [25] Wilson, D. J. D.; Couchman, S. A.; Dutton, J. L. Are N-Heterocyclic Carbenes “Better” Ligands than Phosphines in Main Group Chemistry? A Theoretical Case Study of Ligand-Stabilized E2 Molecules, L-E-E-L (L = NHC, Phosphine; E = C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi). *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 7657–7668.
- [26] Nesterov, V.; Reiter, D.; Bag, P.; Frisch, P.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Inoue, S. NHCs in Main Group Chemistry. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 9678–9842.
- [27] Peris, E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis. *Chemical Reviews* **2017**, *118*, 9988–10031.
- [28] Huynh, H. V. Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes and Their Experimental Determination. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [29] Bantreil, X.; Nolan, S. P. Synthesis of N-Heterocyclic Carbene Ligands and Derived Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Nature Protocols* **2010**, *6*, 69–77.
- [30] Clavier, H.; Nolan, S. P. Percent Buried Volume for Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands: Steric Properties in Organometallic Chemistry. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 841.
- [31] Grasemann, M.; Laurency, G. Formic Acid as a Hydrogen Source – Recent Developments and Future Trends. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8171–8181.
- [32] Singh, A. K.; Singh, S.; Kumar, A. Hydrogen Energy Future with Formic Acid: A Renewable Chemical Hydrogen Storage System. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 12–40.
- [33] Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W.-H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. Reversible Hydrogen Storage Using CO₂ and a Proton-

- Switchable Iridium Catalyst in Aqueous Media under Mild Temperatures and Pressures. *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 383–388.
- [34] Boddien, A.; Gärtner, F.; Federsel, C.; Sponholz, P.; Mellmann, D.; Jackstell, R.; Junge, H.; Beller, M. CO₂-“Neutral” Hydrogen Storage Based on Bicarbonates and Formates. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6411–6414.
- [35] Engel, D. C.; Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M. Chemical equilibrium of hydrogen and aqueous solutions of 1:1 bicarbonate and formate salts with a common cation. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *135*, 109–136.
- [36] Levin, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Lemcoff, N. G. Water in N-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 4607–4692.
- [37] Behrens, M. Chemical Hydrogen Storage by Methanol: Challenges for the Catalytic Methanol Synthesis from CO₂. *Recyclable Catalysis* **2015**, *2*, 78–86.
- [38] Müller, K.; Brooks, K.; Autrey, T. Hydrogen Storage in Formic Acid: A Comparison of Process Options. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 12603–12611.
- [39] Burgess, S. A.; Grubel, K.; Appel, A. M.; Wiedner, E. S.; Linehan, J. C. Hydrogenation of CO₂ at Room Temperature and Low Pressure with a Cobalt Tetrphosphine Catalyst. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 8580–8589.
- [40] Bertini, F.; Glatz, M.; Gorgas, N.; Stöger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. Carbon Dioxide Hydrogenation Catalysed by Well-Defined Mn(i) PNP Pincer Hydride Complexes. *Chemical Science* **2017**, *8*, 5024–5029.
- [41] Burgess, S. A.; Appel, A. M.; Linehan, J. C.; Wiedner, E. S. Changing the Mechanism for CO₂ Hydrogenation Using Solvent-Dependent Thermodynamics. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 15002–15005.
- [42] Burgess, S. A.; Kendall, A. J.; Tyler, D. R.; Linehan, J. C.; Appel, A. M. Hydrogenation of CO₂ in Water Using a Bis(diphosphine) Ni–H Complex. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3089–3096.
- [43] Onishi, N.; Laurency, G.; Beller, M.; Himeda, Y. Recent Progress for Reversible Homogeneous Catalytic Hydrogen Storage in Formic Acid and in Methanol. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *373*, 317–332.

- [44] Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurency, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 372–433.
- [45] Jeletic, M. S.; Mock, M. T.; Appel, A. M.; Linehan, J. C. A Cobalt-Based Catalyst for the Hydrogenation of CO₂ under Ambient Conditions. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11533–11536.
- [46] Boddien, A.; Mellmann, D.; Gartner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ludwig, R.; Beller, M. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst. *Science* **2011**, *333*, 1733–1736.
- [47] Mellmann, D.; Barsch, E.; Bauer, M.; Grabow, K.; Boddien, A.; Kammer, A.; Sponholz, P.; Bentrup, U.; Jackstell, R.; Junge, H.; et al. Base-Free Non-Noble-Metal-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid: Scope and Mechanistic Insights. *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 13589–13602.
- [48] Marcos, R.; Bertini, F.; Rinkevicius, Z.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L.; Ahlquist, M. S. G. Mechanistic Studies on NaHCO₃ Hydrogenation and HCOOH Dehydrogenation Reactions Catalysed by a Fe^{II} Linear Tetrakisphosphine Complex. *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 5366.
- [49] Bertini, F.; Gorgas, N.; Stöger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. Efficient and Mild Carbon Dioxide Hydrogenation to Formate Catalyzed by Fe(II) Hydrido Carbonyl Complexes Bearing 2,6-(Diaminopyridyl)diphosphine Pincer Ligands. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 2889–2893.
- [50] Bernskoetter, W. H.; Hazari, N. Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol: Lewis Acid Enhancement of Base Metal Catalysts. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 1049–1058.
- [51] Joó, F.; Tóth, Z. Catalysis by Water-Soluble Phosphine Complexes of Transition Metal Ions in Aqueous and Two-Phase Media. *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *8*, 369–383.
- [52] Joó, F. Aqueous Biphasic Hydrogenations. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 738–745.
- [53] Levin, E.; Ivry, E.; Diesendruck, C. E.; Lemcoff, N. G. Water in N-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 4607–4692.

- [54] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [55] Köhl, O. (2010). *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*. Chichester, U.K: Wiley.
- [56] Crabtree, R. H. Deactivation in Homogeneous Transition Metal Catalysis: Causes, Avoidance, and Cure. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 127–150.
- [57] Diggle, R. A.; Macgregor, S. A.; Whittlesey, M. K. Computational Study of C–C Activation of 1,3-Dimesitylimidazol-2-Ylidene (IMes) at Ruthenium: The Role of Ligand Bulk in Accessing Reactive Intermediates. *Organometallics* **2008**, *27*, 617–625.
- [58] Diggle, R. A.; Macgregor, S. A.; Whittlesey, M. K. Computational Study of C–C Activation of 1,3-Dimesitylimidazol-2-Ylidene (IMes) at Ruthenium: The Role of Ligand Bulk in Accessing Reactive Intermediates. *Organometallics* **2008**, *27*, 617–625.
- [59] Jazzar, R. F. R.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Richards, S. P.; Whittlesey, M. K. C–C and C–H Bond Activation Reactions in N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4944–4945.
- [60] Crudden, C. M.; Allen, D. P. Stability and Reactivity of N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2247–2273.
- [61] Burling, S.; Mas-Marzá, E.; Valpuesta, J. E. V.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. Coordination, Agostic Stabilization, and C–H Bond Activation of N-Alkyl Heterocyclic Carbenes by Coordinatively Unsaturated Ruthenium Hydride Chloride Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 6676–6686.
- [62] Häller, L. J. L.; Page, M. J.; Erhardt, S.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Naser, M. A.; Vélez, A.; Whittlesey, M. K. Experimental and Computational Investigation of C–N Bond Activation in Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 18408–18416.
- [63] Burling, S.; Mahon, M. F.; Paine, B. M.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. Reversible Intramolecular Alkyl C–H Bond Activation, Alcohol Dehydrogenation, and Trans–Cis Dihydride Isomerization in Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Organometallics* **2004**, *23*, 4537–4539.

- [64] Jongbloed, L. S.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H.; Lutz, M.; van der Vlugt, J. I. Reversible Cyclometalation at RhI as a Motif for Metal–ligand Bifunctional Bond Activation and Base-Free Formic Acid Dehydrogenation. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 1320–1327.
- [65] Tanabe, Y.; Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. Scope and Mechanistic Studies of Intramolecular Aliphatic C–H Bond Activation of N-Heterocyclic Carbene Iridium Complexes. *Organometallics* **2007**, *26*, 4618–4626.
- [66] Wheatley, J. E.; Ohlin, C. A.; Chaplin, A. B. Solvent Promoted Reversible Cyclometalation in a Tethered NHC Iridium Complex. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 685–687.
- [67] Horváth, H.; Kathó, Á.; Udvardy, A.; Papp, G.; Szikszai, D.; Joó, F. New Water-Soluble Iridium(I)–N-Heterocyclic Carbene–Tertiary Phosphine Mixed-Ligand Complexes as Catalysts of Hydrogenation and Redox Isomerization. *Organometallics* **2014**, *33*, 6330–6340.
- [68] Horváth, H.; Papp, G.; Szabolcsi, R.; Kathó, Á.; Joó, F. Water-Soluble Iridium–NHC–Phosphine Complexes as Catalysts for Chemical Hydrogen Batteries Based on Formate. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3036–3038.
- [69] Kozuch, S.; Shaik, S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 101–110.
- [70] Kozuch, S.; Martin, J. M. L. What Makes for a Bad Catalytic Cycle? A Theoretical Study on the Suzuki–Miyaura Reaction within the Energetic Span Model. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 246–253.
- [71] Pachucki, K.; Komasa, J. Schrödinger Equation Solved for the Hydrogen Molecule with Unprecedented Accuracy. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 164306.
- [72] Ez az érték például relatív energia számításnál 1 kcal mol^{-1} , melyet valójában ma még csak a legfejlettebb, pár atomos molekulákra alkalmazható módszerek képesek tejesíteni. DFT esetén tipikusan $5\text{--}6 \text{ kcal mol}^{-1}$ hiba várható. Tovább nehezíti az 1 kcal mol^{-1} „álmohatár” elérését nemcsak a mérési eredmények pontossága, hanem az elméleti és kísérletes eredmények összevetésének nehézsége is.

- [73] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [74] Szabo, A. & Ostlund, N. (1996). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, N.Y: Dover Publications.
- [75] Stoychev, G. L.; Auer, A. A.; Neese, F. Automatic Generation of Auxiliary Basis Sets. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 554–562.
- [76] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [77] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- [78] Pykkö, P.; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 186–197.
- [79] Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*. Chichester, England Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [80] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [81] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [82] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N.

Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[83] Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.

[84] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.

[85] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.

[86] Ross, R. B.; Powers, J. M.; Atashroo, T.; Ermler, W. C.; LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A. Abinitiorelativistic Effective Potentials with Spin–orbit Operators. IV. Cs through Rn. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 6654–6670.

[87] Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. Molecular Excitation Energies to High-Lying Bound States from Time-Dependent Density-Functional Response Theory: Characterization and Correction of the Time-Dependent Local Density Approximation Ionization Threshold. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 4439–4449.

[88] Adamo, C.; Jacquemin, D. The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 845–856.

[89] gaussian.com/uvvisplot/ – (2018. 09. 26.)

[90] Bulatov, A. V.; Izakovich, E. N.; Karklin, L. N.; Khidekel, M. L. Complexes of Palladium (II) with Alizarin and Alizarine Red S. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of *Chemical Science* **1981**, *30*, 1667–1669.

[91] Joó, F.; Balogh, N.; Horváth, L.; Filep, G.; Horváth, I.; Vigh, L. Complex Hydrogenation/Oxidation Reactions of the Water-Soluble Hydrogenation Catalyst Palladium Di (Sodium Alizarinmonosulfonate) and Details of Homogeneous

Hydrogenation of Lipids in Isolated Biomembranes and Living Cells. *Analytical Biochemistry* **1991**, *194*, 34–40.

[92] Ciofini, I.; Adamo, C. Accurate Evaluation of Valence and Low-Lying Rydberg States with Standard Time-Dependent Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 5549–5556.

[93] Thomas, O. & Burgess, C. (2017). *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*. Amsterdam, Netherlands Kidlington, Oxford Cambridge, MA: Elsevier.

[94] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51–57.

[95] Laurent, A. D.; Jacquemin, D. TD-DFT Benchmarks: A Review. *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, *113*, 2019–2039.

[96] Biffis, A.; Centomo, P.; Del Zotto, A.; Zecca, M. Pd Metal Catalysts for Cross-Couplings and Related Reactions in the 21st Century: A Critical Review. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 2249–2295.

[97] Leyva-Pérez, A.; Oliver-Meseguer, J.; Rubio-Marqués, P.; Corma, A. Water-Stabilized Three- and Four-Atom Palladium Clusters as Highly Active Catalytic Species in Ligand-Free C–C Cross-Coupling Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 11554–11559.

[98] Gaikwad, A. V.; Rothenberg, G. In-Situ UV-Visible Study of Pd Nanocluster Formation in Solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3669.

[99] Teranishi, T.; Hori, H.; Miyake, M. ESR Study on Palladium Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5774–5776.

[100] Stirling, A. HCO₃[−] Formation from CO₂ at High pH: Ab Initio Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 14683–14687.

[101] Stirling, A.; Pápai, I. H₂CO₃ Forms via HCO₃[−] in Water. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 16854–16859.

[102] Zhang, D.; Chen, X.; Liu, H.; Huang, X. Mechanistic Studies on the pH-Controllable Interconversion between Hydrogen and Formic Acid in Water: DFT Insights. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 8060–8072.

- [103] Jantke, D.; Pardatscher, L.; Drees, M.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Hydrogen Production and Storage on a Formic Acid/Bicarbonate Platform Using Water-Soluble N –Heterocyclic Carbene Complexes of Late Transition Metals. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2849–2854.
- [104] Mazzone, G.; Alberto, M. E.; Sicilia, E. Theoretical Mechanistic Study of the Formic Acid Decomposition Assisted by a Ru(II)-Phosphine Catalyst. *The Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, 2250.
- [105] Li, J.; Li, J.; Zhang, D.; Liu, C. DFT Study on the Mechanism of Formic Acid Decomposition by a Well-Defined Bifunctional Cyclometalated Iridium(III) Catalyst: Self-Assisted Concerted Dehydrogenation via Long-Range Intermolecular Hydrogen Migration. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4746–4754.
- [106] Zhou, J. Theoretical Investigation on the Ruthenium Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid and Ligand Effect. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *515*, 101–107.
- [107] Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Morris, G. E. Activation of Molecular Hydrogen by Cationic Iridium Diene Complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, *18*, 716.
- [108] Deng, J.; Wen, X.; Li, J. Mechanistic Investigation of Rh(I)-Catalyzed Alkyne–isatin Decarbonylative Coupling. *Organic Chemistry Frontiers* **2017**, *4*, 1304–1312.
- [109] Rahaman, S. M. W.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Poli, R. The Cyclooctadiene Ligand in [IrCl(COD)]₂ Is Hydrogenated under Transfer Hydrogenation Conditions: A Study in the Presence of PPh₃ and a Strong Base in Isopropanol. *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *829*, 14–21.
- [110] Marcos, R.; Xue, L.; Sánchez-de-Armas, R.; Ahlquist, M. S. G. Bicarbonate Hydrogenation Catalyzed by Iron: How the Choice of Solvent Can Reverse the Reaction. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 2923–2929.
- [111] Ohnishi, Y.; Matsunaga, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4021–4032.

- [112] Ohnishi, Y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Significant Acceleration by Water Molecules. *Organometallics* **2006**, *25*, 3352–3363.
- [113] Zhou, J. Theoretical Investigation on the Ruthenium Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid and Ligand Effect. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *515*, 101–107.
- [114] Sánchez-de-Armas, R.; Xue, L.; Ahlquist, M. S. G. One Site Is Enough: A Theoretical Investigation of Iron-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 11869–11873.
- [115] Chen, H.-Y. T.; Wang, C.; Wu, X.; Jiang, X.; Catlow, C. R. A.; Xiao, J. Iridicycle-Catalysed Imine Reduction: An Experimental and Computational Study of the Mechanism. *Chemistry - A European Journal* **2015**, *21*, 16564–16577.
- [116] Thevenon, A.; Frost-Pennington, E.; Weijia, G.; Dalebrook, A. F.; Laurency, G. Formic Acid Dehydrogenation Catalysed by Tris(TPPTS) Ruthenium Species: Mechanism of the Initial “Fast” Cycle. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3146–3152.
- [117] Skyner, R. E.; McDonagh, J. L.; Groom, C. R.; van Mourik, T.; Mitchell, J. B. O. A Review of Methods for the Calculation of Solution Free Energies and the Modelling of Systems in Solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 6174–6191.
- [118] Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Aqueous Solvation Free Energies of Ions and Ion–Water Clusters Based on an Accurate Value for the Absolute Aqueous Solvation Free Energy of the Proton. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 16066–16081.
- [119] Jiao, D.; Rempe, S. B. CO₂ Solvation Free Energy Using Quasi-Chemical Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*, 224506.
- [120] da Silva, E. F.; Svendsen, H. F.; Merz, K. M. Explicitly Representing the Solvation Shell in Continuum Solvent Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 6404–6409.
- [121] Hawkins, G. D.; Cramer, C. J.; and Truhlar, D. G. Universal Quantum Mechanical Model for Solvation Free Energies Based on Gas-Phase Geometries *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3257-3271

- [122] Wang, Y.; Cheng, X.; Yang, X.; Yang, X. DFT Study of Solvent Effects for Some Organic Molecules Using a Polarizable Continuum Model. *Journal of Solution Chemistry* **2006**, *35*, 869–878.
- [123] Toth, A. M.; Liptak, M. D.; Phillips, D. L.; Shields, G. C. Accurate Relative pK_a Calculations for Carboxylic Acids Using Complete Basis Set and Gaussian-N Models Combined with Continuum Solvation Methods. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 4595-4606.
- [124] Engel, D.; Versteeg, G.; van Swaij, W. P. Chemical Equilibrium of Hydrogen and Aqueous Solutions of 1:1 Bicarbonate and Formate Salts with a Common Cation. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *135*, 109–136.
- [125] <http://gaussian.com/thermo/> – (2018. 09. 27.)
- [126] Vries, J. & Elsevier, C. (2007). *The handbook of homogeneous hydrogenation*. Weinheim Great Britain: Wiley-VCH.
- [127] Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Kathó, Á. Solution pH: A Selectivity Switch in Aqueous Organometallic Catalysis—Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Sulfonatophenylphosphane-Ru Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 969–970.
- [128] Papp, G.; Horváth, H.; Laurenczy, G.; Szatmári, I.; Kathó, Á.; Joó, F. Classical and Non-Classical Phosphine-Ru(ii)-Hydrides in Aqueous Solutions: Many, Various, and Useful. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 521–529.
- [129] Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. Theoretical Investigation of the Selective CC Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Catalyzed by [RuCl₂(mtppps)₂] in Acidic Media. *Organometallics* **2006**, *25*, 862–872.
- [130] Rossin, A.; Kovács, G.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F. The Active Role of the Water Solvent in the Regioselective CO Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes by [RuH₂(mtppps)_x] in Basic Media. *Organometallics* **2006**, *25*, 5010–5023.
- [131] Linn, D. E.; Halpern, J. Roles of Neutral and Anionic Ruthenium Polyhydrides in the Catalytic Hydrogenation of Ketones and Arenes. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 2969–2974.
- [132] Samouei, H.; Miloserdov, F. M.; Escudero-Adán, E. C.; Grushin, V. V. Solid-State Structure and Solution Reactivity of [(Ph₃P)₄Ru(H)₂] and Related Ru(II)

Complexes Used in Catalysis: A Reinvestigation. *Organometallics* **2014**, *33*, 7279–7283.

8 Tudományos publikációk

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

- [1] **Fehér, P. P.**; Horváth, H.; Joó, F.; Purgel, M. DFT Study on the Mechanism of Hydrogen Storage Based on the Formate-Bicarbonate Equilibrium Catalyzed by an Ir-NHC Complex: An Elusive Intramolecular C–H Activation. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 5903–5914.
- [2] **Fehér, P. P.**; Purgel, M.; Joó, F. Performance of Exchange–correlation Functionals on Describing Ground State Geometries and Excitations of Alizarin Red S: Effect of Complexation and Degree of Deprotonation. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1045*, 113–122.
- [3] **Fehér, Péter**; Purgel, Mihály; Joo, Ferenc; Calhorda, Maria. Phosphine containing noble metal complexes in catalytic hydrogenation reactions: A DFT study on the selectivity and viability of trans-dihydride pathways. *Organometallics*, közlésre benyújtva

Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

- [1] Nagy, M.; Rácz, D.; Nagy, Z. L.; **Fehér, P. P.**; Kalmár, J.; Fábíán, I.; Kiss, A.; Zsuga, M.; Kéki, S. Solvatochromic Isocyanonaphthalene Dyes as Ligands for silver(I) Complexes, Their Applicability in silver(I) Detection and Background Reduction in Biolabelling. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *255*, 2555–2567.
- [2] Nagy, M.; Rácz, D.; Nagy, Z. L.; Nagy, T.; **Fehér, P. P.**; Purgel, M.; Zsuga, M.; Kéki, S. An Acrylated Isocyanonaphthalene Based Solvatochromic Click

Reagent: Optical and Biolabeling Properties and Quantum Chemical Modeling. *Dyes and Pigments* **2016**, *133*, 445–457.

[3] Nagy, M.; Rácz, D.; Kovács, S. L.; Lázár, L.; **Fehér, P. P.**; Purgel, M.; Zsuga, M.; Kéki, S. New Blue Light-Emitting Isocyanobiphenyl Based Fluorophores: Their Solvatochromic and Biolabeling Properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *318*, 124–134.

[4] Józsa, É.; Purgel, M.; Bihari, M.; **Fehér, P. P.**; Sustyák, G.; Várnagy, B.; Kiss, V.; Ladó, E.; Ósz, K. Kinetic Studies of Hydroxyquinone Formation from Water Soluble Benzoquinones. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 588–597.

Előadások

[1] Fehér Péter Pál: Kvantumkémiai módszerek tesztelése a szulfonált alizarinvörös és palládium-komplexének izomereire, *XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2014, november 3-5.

[2] Fehér P.P., Purgel M.: A monoklóramin bomlása vizes közegben, *Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság ülése*, Pécs, 2015. november 6-7.

[3] Purgel M., Fehér P.P.: M(III)EDTA komplexek intramolekuláris átrendeződései, *Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság ülése*, Pécs, 2015. november 6-7.

[4] Péter Pál Fehér: Quantum chemical modeling of an acrylated isocyanonaphthalene based solvatochromic click reagent, *Graduate Conference on Theoretical Chemistry*; 1-3 September 2016, Keszthely, Hungary

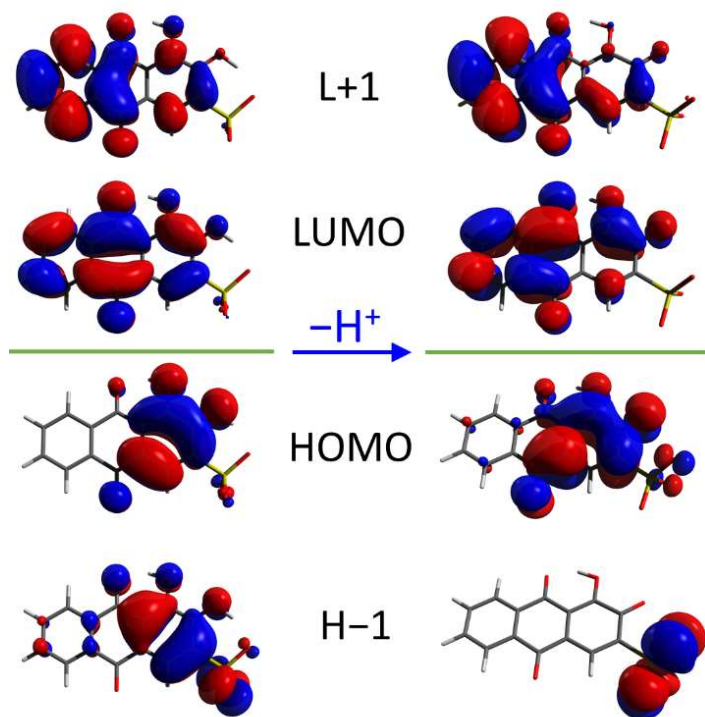
[5] Fehér Péter Pál, Stirling András: A monoklóramin diszproporciójának modellezése, *KeMoMo-QSAR szimpózium*, Szeged, 2018. május 24-25.

Poszterek

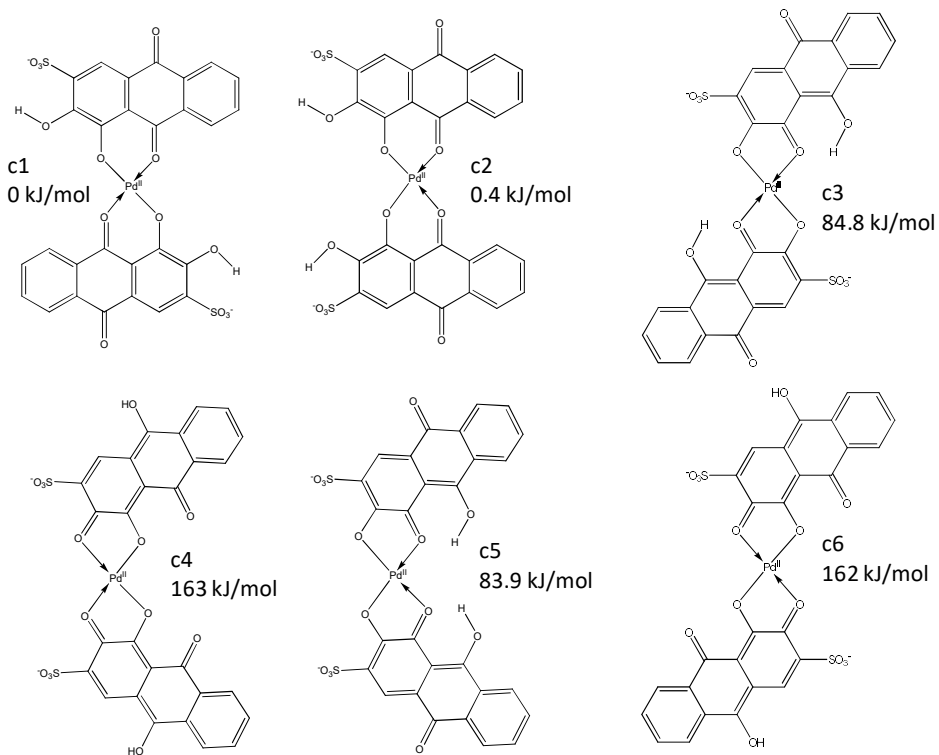
- [1] P. P. Fehér, M. Purgel and F. Joó: Performance of exchange-correlation functionals on describing ground state geometries and excitations of Alizarin Red S and its Palladium(II) complexes, *European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms*, 17-20 June 2014, Debrecen, Hungary
- [2] M. Purgel, P. P. Fehér; Hydro(Dehalo)genation Reactions by Semi- and Hydroquinones, *3rd CARISMA Meeting - Catalytic Routines for Small Molecule Activation*, Tarragona, 18-20 March 2015.
- [3] P. P. Fehér, M. Purgel; A DFT study on the selectivity of phosphine and carbene containing noble metal complexes in hydrogenation reactions, *5th CARISMA Meeting - Catalytic Routines for Small Molecule Activation*, Lisszabon, Portugália, 2017. március 6-8.
- [4] Péter Pál Fehér, Henrietta Horváth, Ferenc Joó and Mihály Purgel; DFT Study on the Mechanism of Hydrogen Storage Based on the Formate-Bicarbonate Equilibrium, *COST CHAOS Working Group Meeting*, Alcalá, Spanyolország, 2018. március 22-23.

Függelék

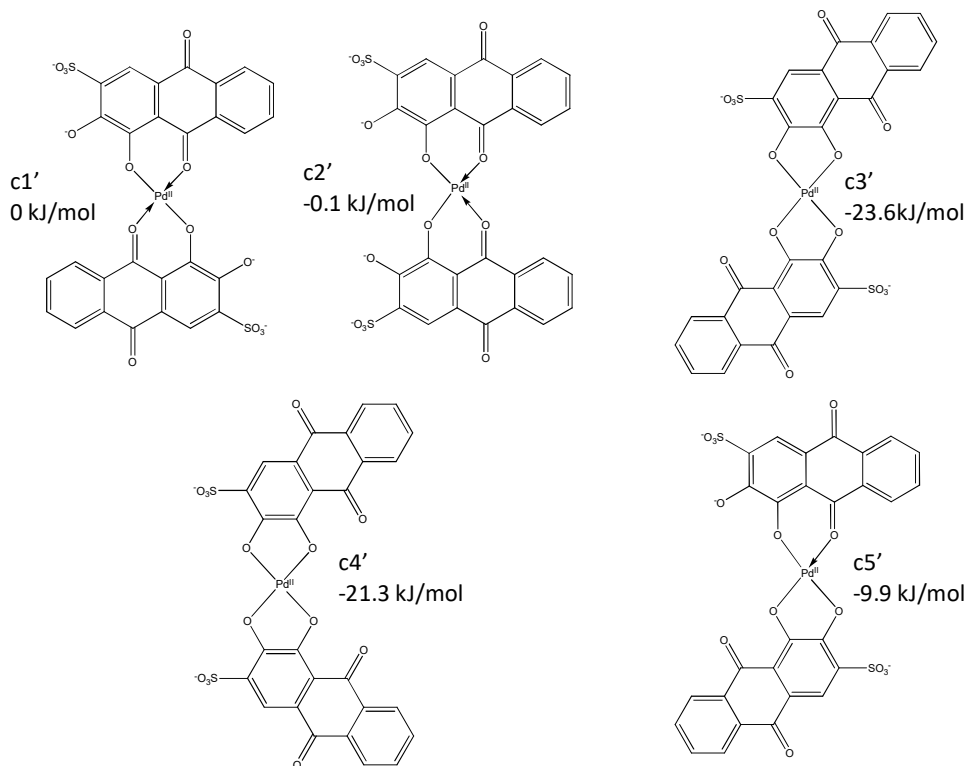
A függelékben a szerkezetek számozása és az energiaértékek referenciája nem minden esetben követi az 5. fejezetet.



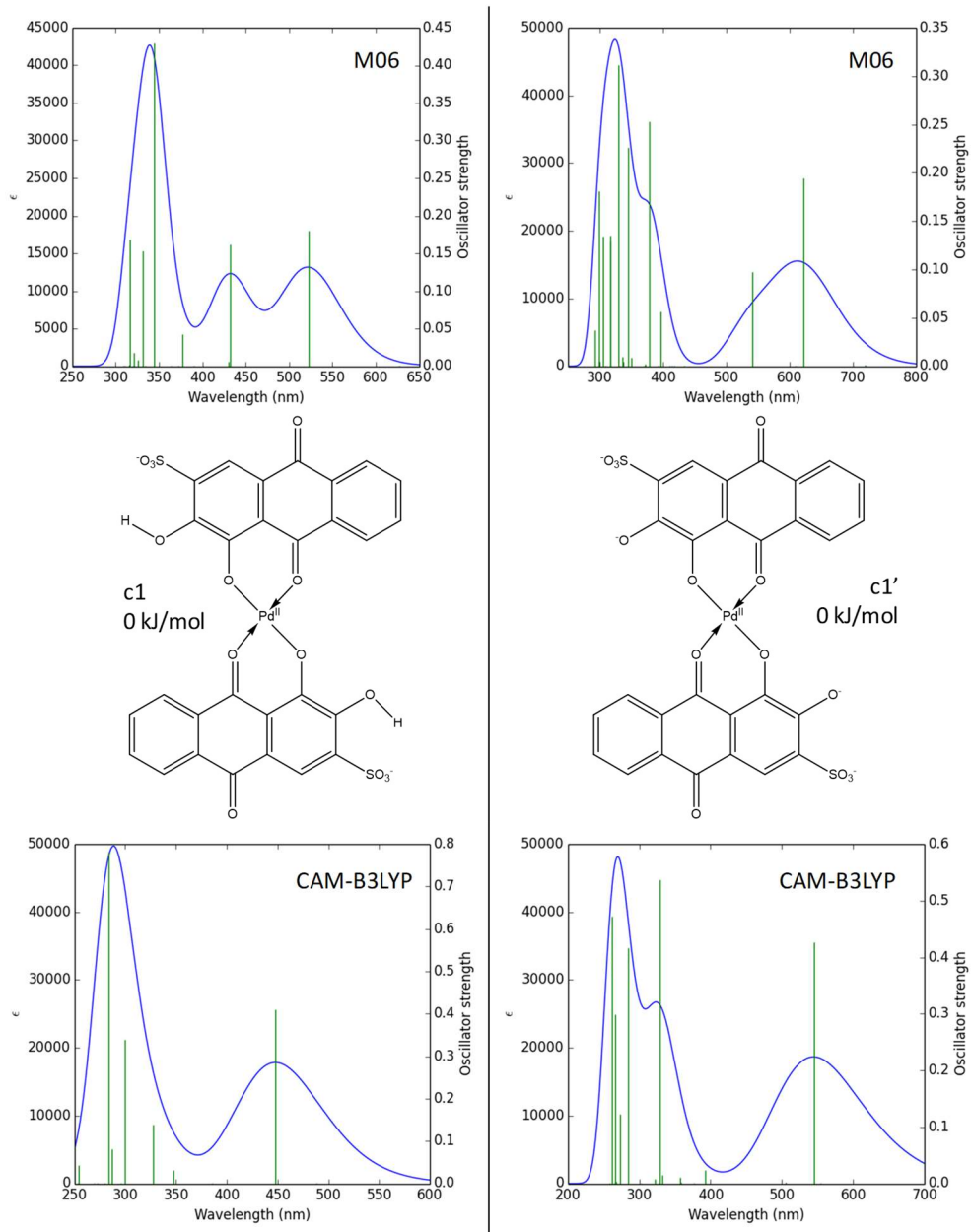
F1. A monoanionos és dianionos ARS legfontosabb molekulapályái.



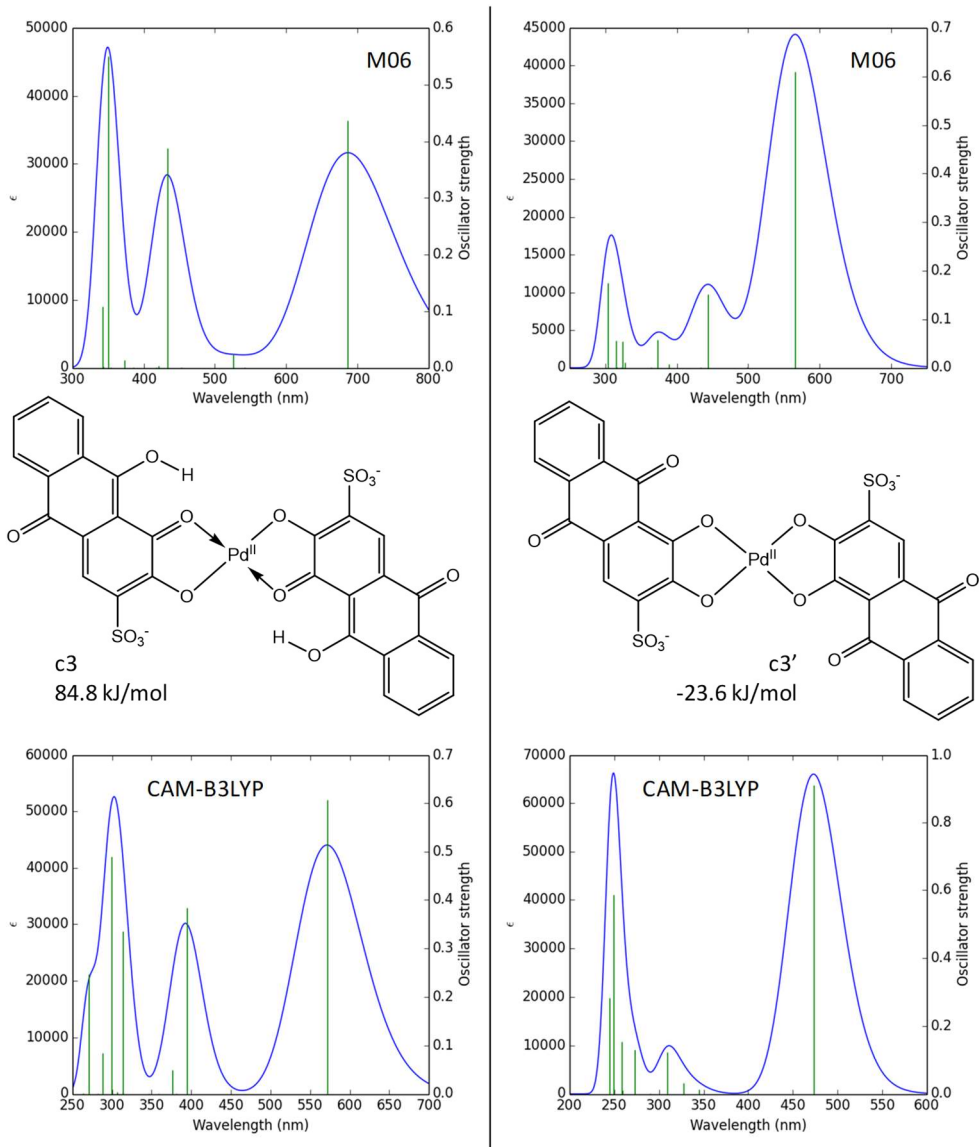
F2. A vizsgált dianionos ligandumokat tartalmazó Pd(II)-komplexek szerkezetei és relatív energiáik.



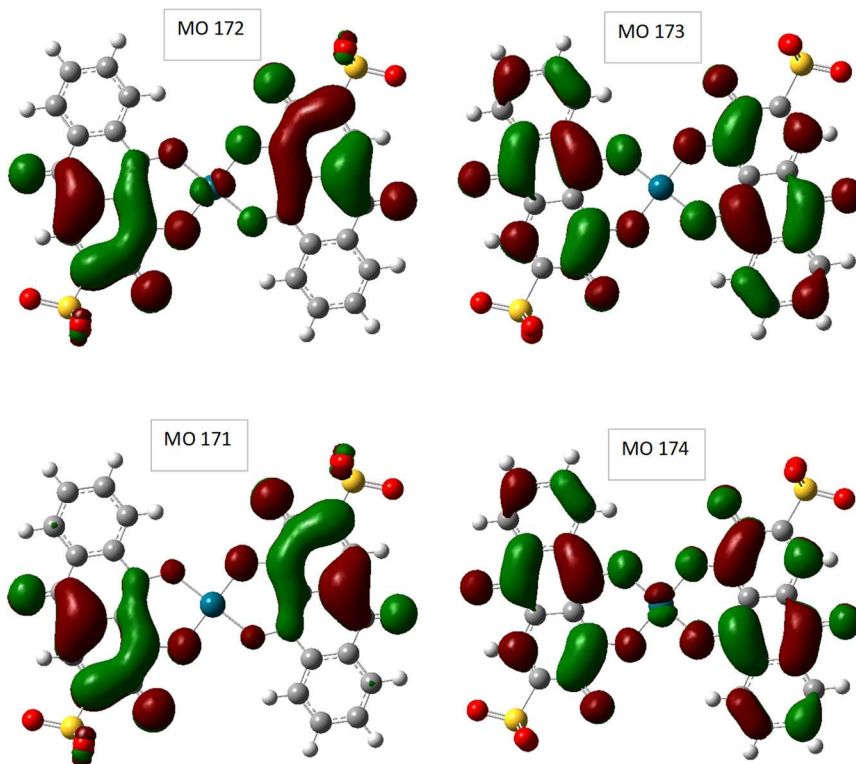
F3. A vizsgált teljesen deprotonált ligandumokat tartalmazó Pd(II)-komplexek szerkezetei és relatív energiáik.



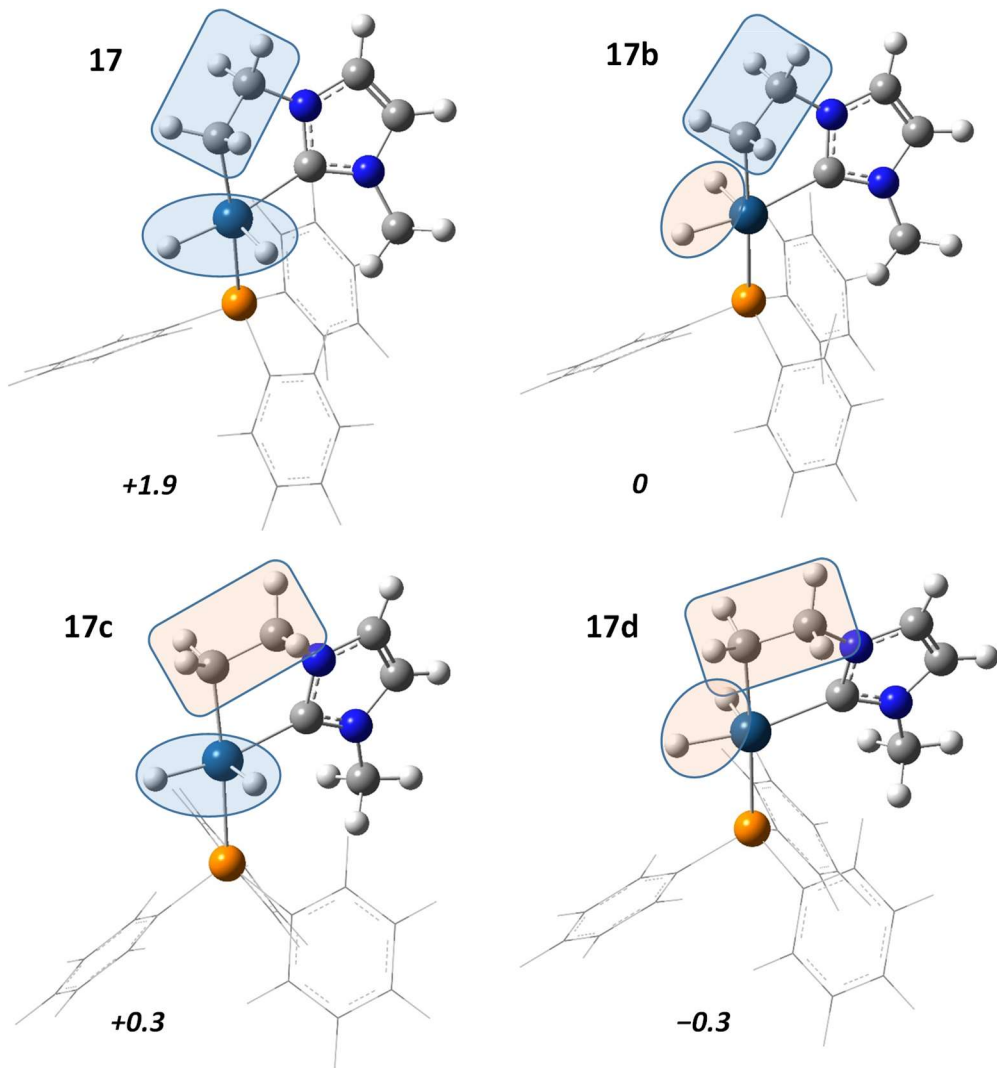
F4. A protonált és deprotonált hidroxi-keto kötésmódú PdQS₂ komplexek (C_{2h} szimmetria) számított UV-látható spektrumai.



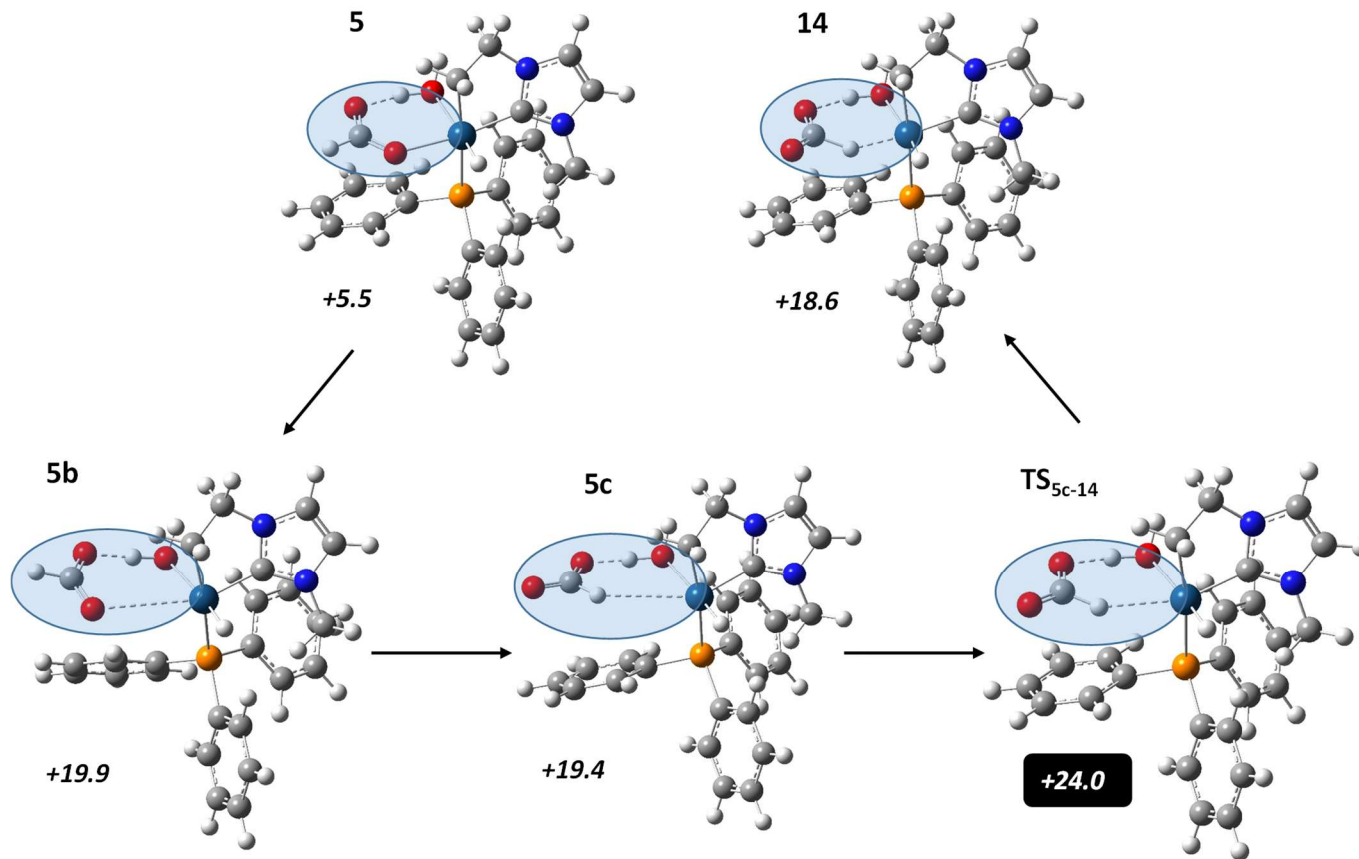
F5. Az energetikailag legkedvezőbb protonált és deprotonált catekol kötés módú PdQS₂ komplexek (C_{2h} szimmetria) számított UV-látható spektrumai.



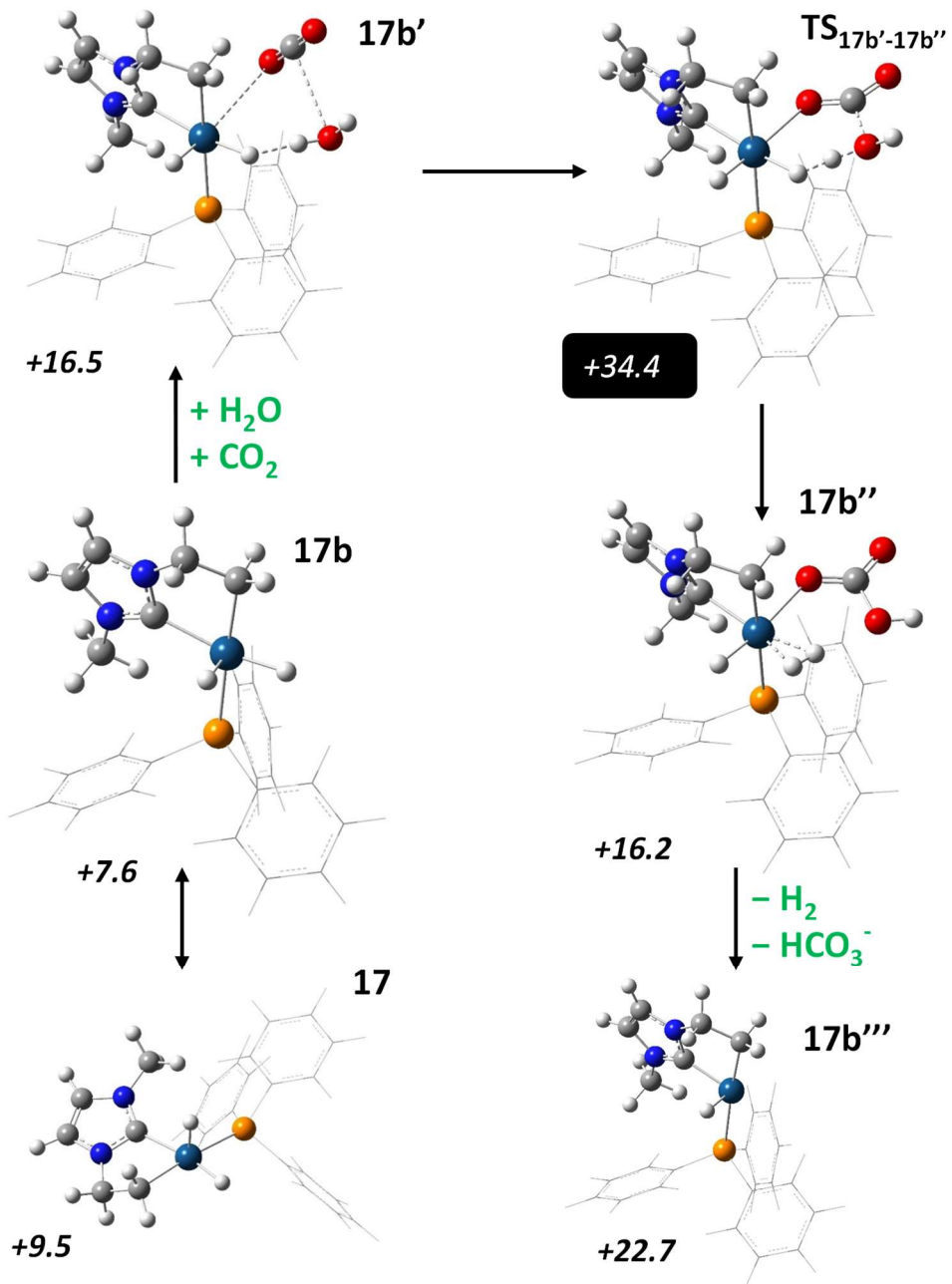
F6. $c1'$ (F2. ábra) molekulapályái (CAM-B3LYP), melyek a legfontosabb gerjesztésekben részt vesznek. MO 172 a HOMO, MO 173 a LUMO pálya. CAM-B3LYP esetén a fő alacsony energiájú átmenet a $172 \rightarrow 173$ és $171 \rightarrow 174$ gerjesztések keveréke.



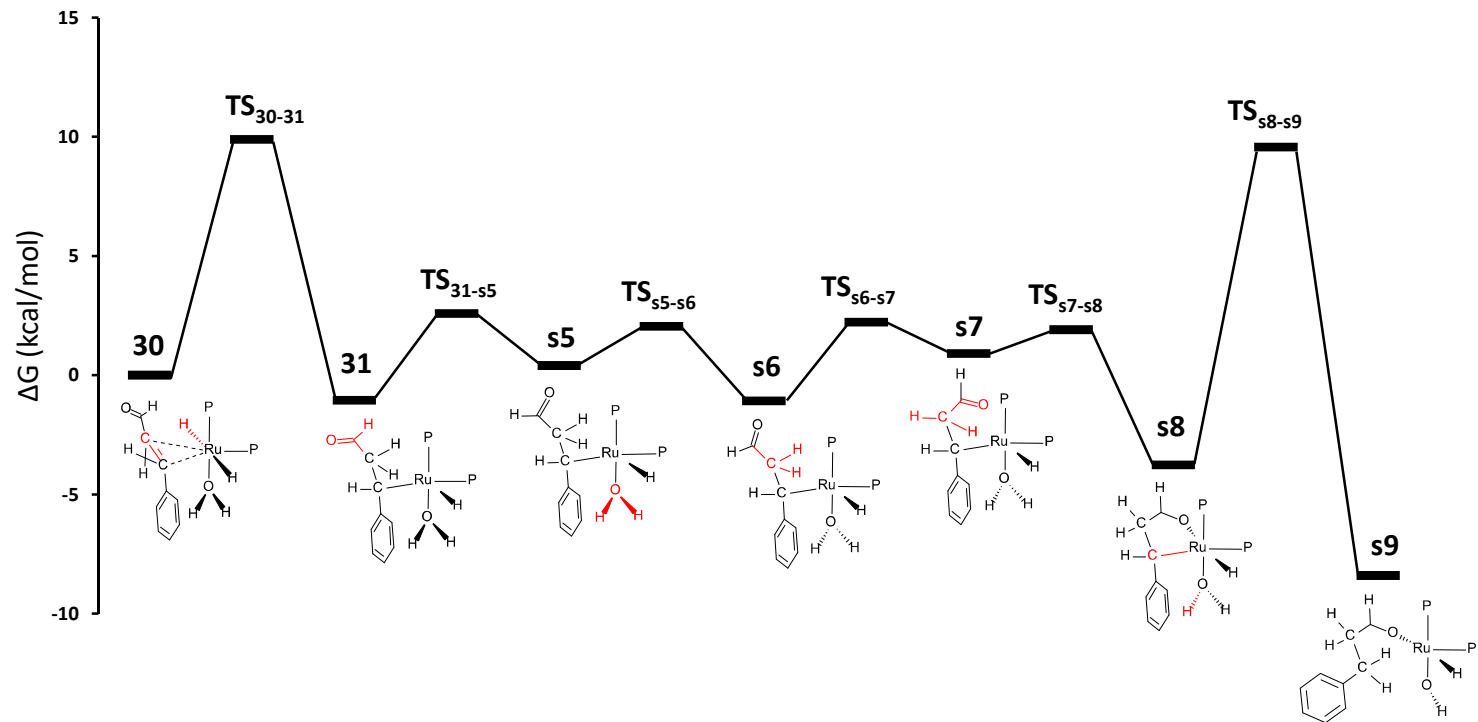
F7. Az NHC komplex cisz-dihidrid formájának négy lehetséges izomere.



F8. Az egy koordinációs helyen történő formiát átrendeződés egyik esete. ΔG referencia = 12.



F9. Alternatív hidrogéntermelési (22. ábra) lépések, ahol a hidrogén és a bikarbonát koncertikusan alakul ki.



F10. A gyűrűsen koordinált α -hidrid intermedier kialakulása, illetve az ezt követő hidrid migráció. Az ábra nem követi a szerkezetek szövegbeli számozását. **30 = 28.**

