



**Vízoldható foszfint tartalmazó ródium- és
ruténium-katalizátorok működési
mechanizmusának vizsgálata**

Doktori (PhD) értekezés

Kovács Gábor

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2005

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Vizes közegű fémorganikus katalízis.....	3
2.1.1. Vízoldható hidrogénező katalizátorok általános jellemzése.....	3
2.1.2. Foszfintartalmú hidrogénező katalizátorok bemutatása.....	6
2.1.3. Vízoldható foszfin komplexek katalitikus viselkedése.....	8
2.2. A vizsgált reakciók elméleti háttere.....	13
2.2.1. A H/D izotópcseré irodalmi háttere.....	13
2.2.1.1. Izotópbeépülés hidrogénezési reakciók során.....	13
2.2.1.2. H/D csere az oldószer és a gázfázis között más rendszerekben.....	16
2.2.2. A CO ₂ redukció irodalmi előzményei.....	18
2.2.2.1. A szén-dioxid hidrogénezés alapjai, nemvizes közegű reakciók.....	18
2.2.2.2. Szén-dioxid hidrogénezése vizes közegben.....	20
2.2.2.3. Szén-dioxid hidrogénezése [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] katalizátorral.....	23
2.2.2.4. Szén-dioxid hidrogénezésének elméleti vizsgálata.....	24
3. Kísérleti és elméleti módszerek.....	26
3.1. Kísérleti anyagok és módszerek.....	26
3.2. Az alkalmazott elméleti kémiai módszerek.....	28
3.2.1. Kvantumkémiai számítások általános jellemzői.....	28
3.2.2. Kvantumkémia – a közelítések művészete.....	29

3.2.3.	A sűrűségfüggvény-elmélet.....	34
3.2.4.	A kvantumkémiai számítások gyakorlati megvalósítása....	38
4.	Eredmények és értékelésük.....	41
4.1.	Ródiom- és ruténiumtartalmú vízdoldható foszfinkomplexek által katalizált H/D izotópcseré.....	41
4.1.1.	Kísérleti vizsgálatok.....	41
4.1.1.1.	Az NMR-vizsgálatok primer kísérleti eredménye.....	42
4.1.1.2.	A vizsgált katalizátorok aktivitása a H/D cserében.....	44
4.1.1.3.	A katalitikus aktivitás pH-függése.....	45
4.1.1.4.	A kísérleti eredmények összefoglalása.....	52
4.1.2.	Kvantumkémiai számítások.....	52
4.1.2.1.	Protontranszfer folyamatok elméleti háttere.....	52
4.1.2.2.	A modellrendszer bemutatása és a számítások jellemzői.....	54
4.1.2.3.	A modell komplex és protonált formájának gázfázisú szerkezete.....	56
4.1.2.4.	[RhH ₂ Cl(PMe ₃) ₃] és egy hidroxónium ion kölcsönhatása.....	59
4.1.2.5.	[RhH ₂ Cl(PMe ₃) ₃] és [(H ₃ O)(H ₂ O) ₂] ⁺ ion kölcsönhatása.....	61
4.1.2.6.	[RhH ₂ Cl(PMe ₃) ₃] és [(H ₃ O)(H ₂ O) ₄] ⁺ ion kölcsönhatása.....	64
4.1.2.7.	[RhH ₂ Cl(PMe ₃) ₃] és vízmolekulák közötti protoncsere.....	67
4.1.2.8.	A hidrogén-deutérium csere feltételezett mechanizmusa.....	68

4.1.2.9. Az elméleti eredmények összefoglalása.....	71
4.2. CO ₂ vizes oldatban történő redukciójának elméleti kémiai vizsgálata.....	72
4.2.1. A vizsgált rendszer bemutatása.....	72
4.2.2. Az alkalmazott számítási módszer.....	73
4.2.3. A bruttó reakció energetikája.....	75
4.2.4. A reakció javasolt mechanizmusa.....	76
4.2.4.1. A katalitikusan aktív RuH ₂ P ₃ részecske képződése.....	76
4.2.4.2. A koordinált HCO ₃ ⁻ protonálása.....	79
4.2.4.3. A CO ₂ beékelődése a Ru-H kötésbe.....	81
4.2.4.4. A katalizátor regenerálása.....	84
4.2.4.5. A HCO ₃ ⁻ redukciójának lehetséges mechanizmusa.....	88
4.2.5. A vizes közegű CO ₂ -redukció elméleti kémiai vizsgálatának összefoglalása.....	91
5. Összefoglalás.....	93
6. Summary.....	97
7. Irodalmi hivatkozások.....	101
8. Publikációs lista.....	110
9. Köszönetnyilvánítás.....	114

1. Bevezetés

A vizes közegű fémorganikus katalízis, ezen belül is a hidrogénezési reakciók vizsgálata jelentős érdeklődést váltott ki az elmúlt évtizedekben. Ennek talán a legfontosabb oka, hogy a víz egyrészt olcsó és könnyen hozzáférhető oldószer, másrészt alkalmazása jóval kisebb környezeti kockázatot jelent, mint a szerves oldószereké [1-2].

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén hosszú évtizedek óta jelentős vizsgálatok folynak a vízoldható ródiom- és ruténiumtartalmú foszfinkomplexek hidrogénezési reakcióival kapcsolatban [3-4], amelyekhez szorosan illeszkednek a doktori értekezésem alapjául szolgáló kutatások is. Doktori munkám fő célkitűzése ezen fémkomplexek működési mechanizmusának mélyebb megértése volt, ennek érdekében konkrét reakciók mechanizmusát vizsgáltam.

Kutatásaim során modern kísérleti technikát (nagy nyomású NMR-spektroszkópiát) valamint elméleti kémiai (kvantumkémiai) módszereket alkalmaztam. Utóbbi módszerek vizes közegű fémorganikus reakciók vizsgálatára történő alkalmazása kifejezetten új kutatási területet jelent, amelyhez viszonylag kevés irodalmi előzményre támaszkodhattunk.

Az értekezésem témája egyrészt az említett ródiom- és ruténiumtartalmú komplexek által katalizált hidrogén-deutérium csere spektroszkópiás és kvantumkémiai módszerekkel történő jellemzése, másrészt a vízoldható ruténium-komplexek által katalizált széndioxid-redukció mechanizmusának kvantumkémiai vizsgálata volt.

A korábbi kutatások során számos esetben észlelték, hogy hidrogénezés közben a redukálendő szubsztrátumba különböző

izotóparánnyal épült be hidrogén illetve deutérium [5-7]. Az izotópbeépülés mértéke függ a katalizátortól, a szubsztrátumtól, az alkalmazott gáz/oldószer pártól (pl. $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2$ vagy $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2$) illetve az oldat pH-jától. Célkitűzésem az volt, hogy megvizsgáljam, az egyes katalizátorok milyen mértékben katalizálják az izotópcserét az oldat és a gázfázis között, valamint milyen elképzelhető mechanizmusa lehet ennek az izotópcserének. A mechanizmus részletes vizsgálatára spektroszkópiás és kvantumkémiai módszereket alkalmaztam.

A másik vizsgált reakció a CO_2 vizes közegű redukciója volt. Az elméleti vizsgálataim során a tanszékünkön ebben a témában korábban elvégzett kísérleti munkára támaszkodhattam [8-9]. Ezen kísérletek eredményeképpen, vizes oldatban a HCO_3^- aniont valószínűsítették a redukció szubsztrátumaként. E munkám célkitűzése a vizes közegben történő hidrogénkarbonát-redukció mechanizmusának felderítése volt, amelyhez szintén kvantumkémiai módszereket alkalmaztam.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Vizes közegű fémorganikus katalízis

2.1.1. Vízoldható hidrogénező katalizátorok általános jellemzése

Az átmenetifémek különböző komplexeivel katalizált hidrogénezés története nagyon hosszú időre nyúlik vissza, gondoljunk csak a klasszikus Wilkinson-komplexre $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, amelyet 1965-ben fedeztek fel, majd alkalmaztak sikeresen különböző, telítetlen szén-szén kötést tartalmazó vegyületek homogén katalitikus redukciójára [10]. A vizes fázisú hidrogénező katalizátorok vizsgálata kezdetben azonban igencsak háttérbe szorult, hiszen a víz rendkívül poláris oldószer, míg a hidrogénezendő szubsztrátumok általában apolárisak, és így nem oldódnak jól benne, továbbá a molekuláris hidrogén oldhatósága sem túl kedvező ebben a közegben [11].

Ennek ellenére a vizes fázisú katalízis jelentősége igen sokat nőtt az elmúlt időben, hiszen bizonyos szubsztrátumok, mint például a szénhidrátok nem oldódnak jól szerves oldószerekben, arról nem is beszélve, hogy egyes olyan speciális objektumok, mint például az élő sejtek hidrogénezése során a vizes közeg elengedhetetlen a sejt integritásának megőrzéséhez. Bár viszonylag kevés ipari eljárás épül vizes közegű katalitikus folyamatra, a vizes-szerves kétfázisú rendszerek alkalmazása kifizetődő lehet, hiszen az ilyen rendszerek gyakran lehetővé teszik a termékek hatékony elválasztását és az aktív katalizátor gazdaságos visszanyerését [12-13].

Az általunk alkalmazott katalizátorok részletes bemutatása előtt célszerű röviden általánosságban ismertetni az átmenetifém komplexek által történő hidrogénaktiválás legfontosabb lehetőségeit, amelyeket az 1-4. egyenletek mutatnak.



Az 1. egyenlet szerint képződő dihidrogén-komplexek fontosak [14-15], számos hidrogénezési folyamat köztitermékei között szerepelnek [16]. Ennek ellenére vizes közegben viszonylag kis számú stabilis képviselőjük ismert, és reakcióik mechanizmusa is kevésbé jellemzett [17-18]. Mivel az 1. reakcióban a fémion oxidációs állapota nem változik, az ilyen típusú hidrogénaktiválásnak ott van kifejezetten nagy jelentősége, ahol az oxidatív addíció vízben kis redoxi-stabilitást mutató fémiont eredményezne. Minderre jó példát mutat a Ni(II)-t tartalmazó hidrogenáz enzim [19].

A 2. reakcióban oxidatív addícióval dihidrido-komplex képződik, amely főleg a kis oxidációs állapotú fémet [Rh(I), Ir(I)] tartalmazó komplexekre jellemző [17-18].

A 3. egyenlet mutatja a monohidrido-komplexek képződésének folyamatát. Ez az egyenlet valójában a bruttó reakciót jellemzi, hiszen a monohidridek a dihidrogén-komplexek illetve dihidrido-komplexek deprotonálásával képződhetnek. Nyilvánvaló, hogy a deprotonáláshoz bázis

jelenléte szükséges, amely szerepet a víz is betöltheti, így nem meglepő, hogy számos vízdoldható monohidrido-komplex létezése ismert.

A 4. egyenlet szerint képződő gyökös karakterű hidridek megjelenése kevésbé jellemző vizes közegben [20]; a legismertebb gyökös mechanizmus szerint működő vízdoldható katalizátor a $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ komplex. Érdekes bemutatni a hidrogénaktiválás különböző módjainak termodinamikai jellemzőit.



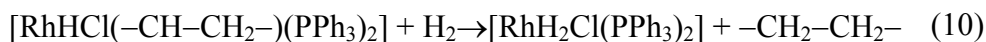
Gázfázisban a hidrogén homolitikus (5. egyenlet) disszociációs energiája (104 kcal/mol) jóval kisebb, mint a protonra és hidrid ionra hasadáshoz (6. egyenlet) szükséges disszociációs energia (399 kcal/mol) [21]. Vizes oldatokban azonban az energetikai viszony megfordul (100 kcal/mol ill. 37 kcal/mol). Ennek magyarázata természetesen a H^+ ill. a H^- igen nagy hidratációs hője (-260 kcal/mol illetve -104 kcal/mol), míg az atomos hidrogénhez alig -1 kcal/mol-os hidratációs energia rendelhető. Nyilván a hidrogén molekula fémkomplexekkel való reakcióira nem ültethetők át egy az egyben ezek az energiaértékek, mégis jól mutatják, hogy a solvatációs folyamatok a heterolitikus hidrogénaktiválás egyik hajtóerejét jelentik.

2.1.2. Foszfintartalmú hidrogénező katalizátorok bemutatása

Kutatócsoportunkban hosszú évtizedek óta zajlik vízoldható átmenetifém foszfin komplexek hidrogénezési reakcióinak tanulmányozása. Ezek a komplexek általában a ligandum valamiféle módosításával (pl. szulfonálás) tehetők vízoldhatóvá, azonban vannak olyan foszfinok is, amelyeknek nincs vízben nem oldódó analógja.

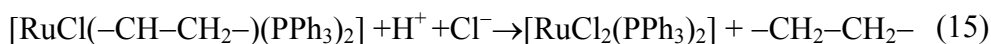
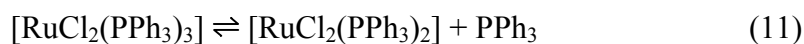
A vízoldható komplexek tulajdonságai között nagyon sok hasonlóságot találhatunk a szerves oldószerben alkalmazott analógokéval. A következőekben röviden összefoglaltam a tanszékünkön leginkább vizsgált, szulfonált trifenil-foszfin ligandumot tartalmazó komplexek vízben nem oldható változatainak legfontosabb jellemzőit, amely majd segít a vizes közegben jelentkező eltérő jelenségek bemutatásában.

A foszfintartalmú hidrogénező katalizátorok egyik legrégebbi képviselője a Wilkinson-katalizátor $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, amely vízben természetesen nem oldódik. A részletes kinetikai vizsgálatok alapján a komplex vízmentes közegben a következő egyszerűsített mechanizmus alapján katalizálja az olefinek hidrogénezését [10]:



A katalitikus ciklusban a $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ az aktív részecske, amely a Wilkinson-komplexből oxidatív addícióval képződik, miközben a ródium oxidációs száma +1-ről +3-ra nő (7. egyenlet). Ehhez a dihidrido-komplexhez koordinálódik a $\text{C}=\text{C}$ kettős kötést tartalmazó szubsztrátum (8. egyenlet), majd ebből a 9. egyenlet szerint hidrid-vándorlással egy alkil-komplex jön létre. Erről a komplexről a 10. egyenlet szerint irreverzibilisen távozik a termék, miközben ismét kialakul a katalitikusan aktív komplex. Mivel a 8. illetve a 9. egyenletben felírt folyamatok reverzibilisek, mindez izomerizáció lejátszódását is lehetővé teszi.

Amíg a Wilkinson-komplex működési mechanizmusának a kulcsa egy dihidrido-komplex, addig a ruténiumtartalmú, trifenil-foszfín ligandumot tartalmazó komplex ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$) esetében a $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2]$ képletű monohidrido-komplex játszik fontos szerepet. A hidrogénezés mechanizmusa a következő [10]:

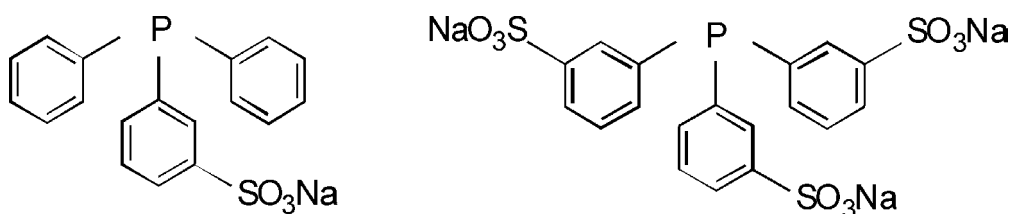


Miután egy trifenil-foszfín disszociál (11. egyenlet), a komplex és hidrogén reakciójában (természetesen nem egy lépésben) monohidrido ruténium komplex képződik, amelyben a ruténium oxidációs állapota változatlanul +2. Ahogy a Wilkinson-komplex hidrogénezési mechanizmusa esetében, úgy itt is reverzibilis az olefin- illetve az alkil-komplex képződése,

így itt is lehetőség van izomerizációra. A termék a ruténium-alkil-komplex 15. egyenlet szerinti protonálódása során képződik, és ez a proton nem feltétlenül azonos a heterolitikus disszociáció során (12. egyenlet) keletkező protonnal, hanem származhat az oldószerből is. Az ilyen típusú reakcióutak jelentősége vizes oldatban nyilván nagyobb lehet, mint szerves fázisban, hiszen a víz a legtöbb szerves oldószernél könnyebben szóba jöhet, mint protonforrás.

2.1.3. Vízoldható foszfin komplexek katalitikus sajátosságai

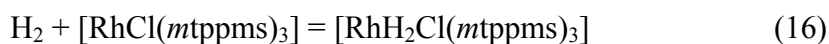
A platinacsoport fémeinek nagy számú vízoldható foszfínnal előállított komplexe ismert. Ezek közül is az egyik leginkább tanulmányozott csoport a szulfonált aromás foszfinok családja, amelyek könnyen előállíthatóak, általában rendkívül stabilak és igen széles pH-tartományban jól oldódnak vízben [22-23]. Ezek közül a legrészletesebben a *mtpms* = *meta*-szulfonátofenil-difenilfoszfin és a *mtppts* = *tris*-(*meta*-szulfonátofenil)-foszfin ligandumok komplexeit vizsgáltuk, melyek szerkezete az 1. ábrán látható.



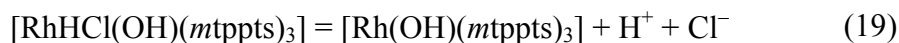
1.ábra A *mtpms* és *mtppts* ligandumok szerkezeti képlete

Általánosságban elmondható, hogy a szulfonált trifenil-foszfint tartalmazó komplexek szerkezete és a hidrogénezés során mutatott viselkedése nagyban hasonlít a vízben nem oldható analógokéhoz. A szulfonált tercier-foszfintot tartalmazó komplex esetében a hidrogén aktiválásának legegyszerűbb módja itt is az oxidatív addíció. A Wilkinson-komplex vízoldható analógja $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ összetételű, míg a $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ vízoldható változata $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ képlettel jellemezhető dimer komplex.

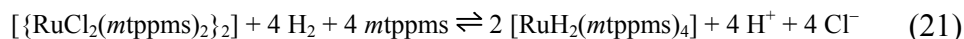
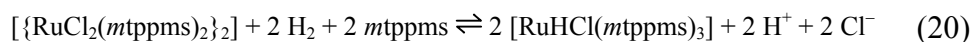
A vízoldható $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ komplex az eredeti Wilkinson-komplexhez hasonlóan oxidatív addíció révén reagál a hidrogénnel (16. egyenlet). Az így képződő dihidrido-komplexből csak igen lúgos közegben képződhet deprotonálással monohidrid-komplex (17. egyenlet) [24-25].



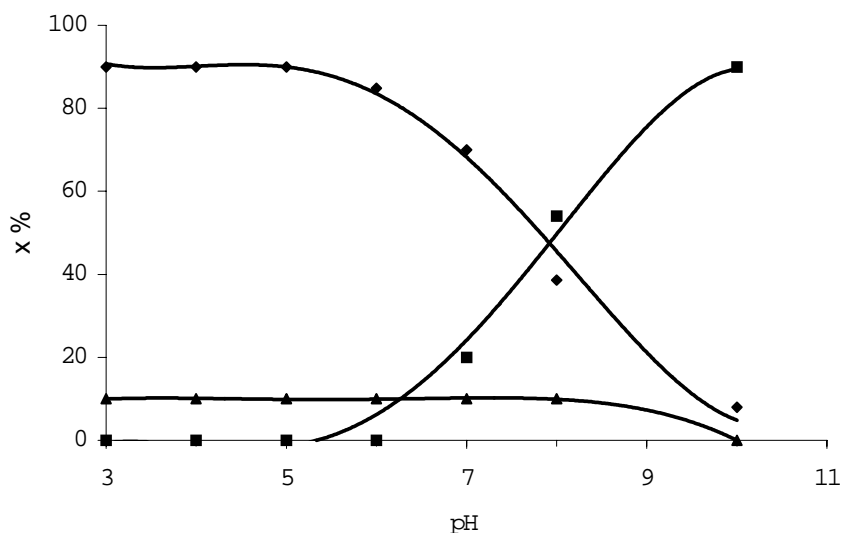
Meg kell azonban említeni, hogy vizes fázisban olyan hatások is fellépnek, amelyeket apoláris, szerves oldószerekben nem tapasztalhatunk. Alacsony oxidációs állapotú fémion centrumot tartalmazó komplexszel nemcsak hidrogén, hanem víz is oxidatív addícióban vehet részt (18. egyenlet), majd az így kapott komplexből HCl redukzív eliminációjával Rh(I)-hidroxokomplex képződik (19. egyenlet) [26].



Az eddigiekből már jól látható, hogy a különböző hidridek képződése gyakran igényli valamiféle bázis jelenlétét, a monohidridek képződésére pedig ez még kifejezettebben igaz [27]. Az apoláris szerves oldószerek és a víz közötti különbséget sokszor éppen az adja, hogy a víz maga is képes betölteni ezt a szerepet (részben azért, hogy a proton solvatációs energiája vízben nagy érték), míg szerves oldószerekben sokszor bázis hozzáadása szükséges a folyamat végbemeneteléhez. Mindezek alapján nem meglepő, hogy a $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2]$ képződése benzolban csak valamilyen hozzáadott bázis jelenlétében (pl. 1,8-diaminonaftalin vagy trietil-amin) játszódhat le, ezzel szemben a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ reakciói vízben, bázisok nélkül is végbemennek (20-22. egyenlet).



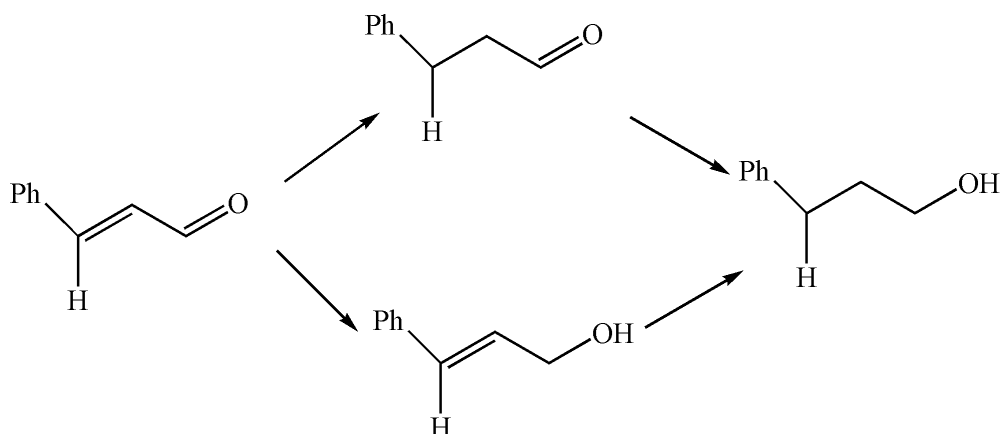
A 20-21. egyenletekkel jellemzett hidrid-képződési egyensúlyokat a hőmérsékleten és a foszfin-feleslegén kívül az oldat pH-ja is jelentősen befolyásolja. Savas közegben $[\text{RuHCl}(\text{mtpms})_3]$ van nagyrészt jelen, bázikus oldatban a $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ részecske jelenléte a meghatározó, míg köztes pH-kon a két hidrid részecske különböző arányú keverékét találjuk (2. ábra) [28-29].



2.ábra A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ -ből képződő hidridek eloszlása a pH függvényében

◆ $[\text{RuHCl}(\text{mtpms})_3]$, ■ $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$, ▲ $[\{\text{RuHCl}(\text{mtpms})_2\}_2]$.
 $[\text{Ru}] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{mtpms}] = 7,2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $T = 50^\circ\text{C}$, H_2 , $p_{\text{össz.}} = 1 \text{ bar}$

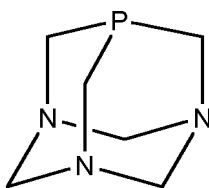
A pH által meghatározott hidrideloszlás nemcsak azt eredményezi, hogy a katalizátorok (illetve a belőle képződő részecskék) különböző pH-kon eltérő aktivitással reagálnak a szubsztrátumokkal, hanem befolyásolja az egyes pH tartományokban a katalizátor kemoszelektivitását is. A 3. ábrán látható *transz*-fahéjaldehid C=C és C=O kettős kötést is tartalmaz. Amennyiben a *transz*-fahéjaldehid redukcióját víz/klór-benzol kétfázisú rendszerben $[\{\text{RuCl}_2(\text{tppms})_2\}_2]$ katalizátor alkalmazásával végezték, 80°C -on, 1 bar teljes nyomáson, a reakcióban a pH-tól függően 3-fenil-propanal (dihidro-fahéjaldehid) vagy 3-fenil-propén-1-ol (fahéjalkohol) illetve kis mennyiségben a teljesen telített 3-fenil-propán-1-ol képződött [28-29].



3. ábra Fahéjaldehid különböző redukciós lehetőségei

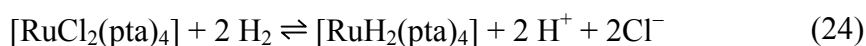
Míg pH=5 alatt igen lassan, de szelektíven a C=C kötés hidrogéneződött, addig lúgos oldatban a reakciósebesség kb. 8-szor nagyobb volt, és a reakcióban szinte kizárólag fahéjalkohol keletkezett. Ezek alapján megállapították, hogy a savas tartományban képződő $[\text{RuHCl}(\text{mtpms})_3]$ a C=C kötést, míg a magasabb pH-kon képződő a $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ a C=O kötést redukálja szelektíven [28-29].

A szulfonált aromás foszfinok mellett az alifás vízoldható foszfinok komplexeinek katalitikus viselkedését is hosszú ideje tanulmányozzák tanszékünkön. Ezek egyik érdekes képviselője a pta = 1,3,5-triaza-7-foszfadamantán (4. ábra).



4. ábra A pta ligandum szerkezete

A pta ligandumnak is ismertek a ródiummal illetve ruténiummal alkotott komplexei, melyek szintén katalizálják jónéhány szubsztrátum hidrogénezését. A komplexek összetétele $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ illetve $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$, és a belőlük képződő hidridek nagyon hasonlóak a szulfonált aromás ligandumok esetében képződőkhöz. A hidrid részecskék képződése a $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ esetében például a 23-24. egyenletekkel írható le, amely hasonló a ruténium *mtpms*-sel alkotott komplexének reakcióihoz [30]. A pta-val alkotott komplexek viselkedése leginkább azért tér el a szulfonált trifenil-foszfint tartalmazó komplexekétől, mert a pta-komplexek protonálódási folyamataiban a ligandum is részt vesz. Ennek a magyarázata az, hogy a pta protonálható nitrogén atomokat tartalmaz, az egyszerűen protonált forma disszociációs állandóját több vizsgálatban is meghatározták, és értéke vízben a $\text{pK} = 5,70 - 6,07$ tartományba esik [31-32].



2.2. A vizsgált reakciók irodalmi háttere

2.2.1. A H/D izotópcseré irodalmi háttere

2.2.1.1. Izotópbeépülés hidrogénezési reakciók során

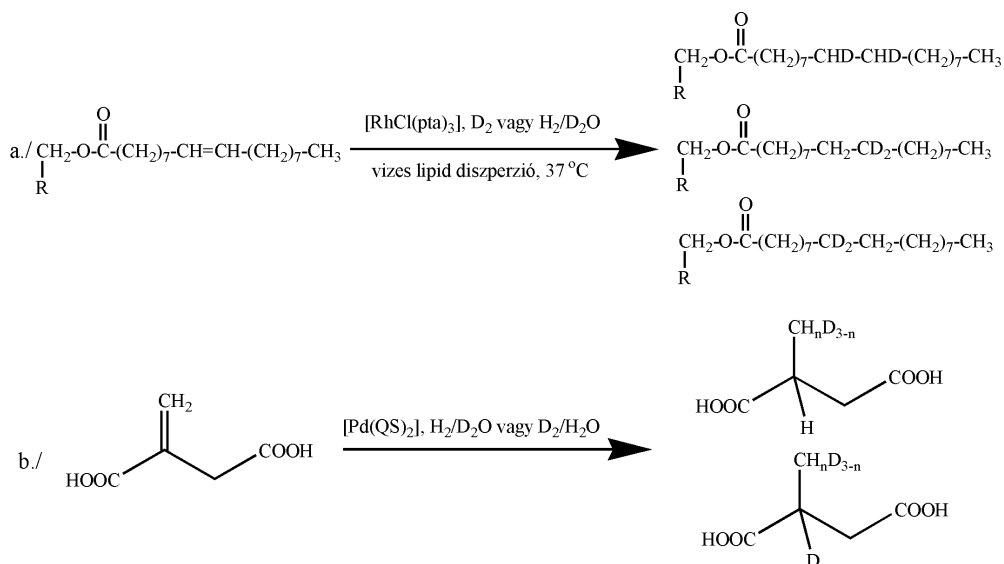
Az izotópjelzéses vizsgálatok nagyon fontosnak bizonyultak a vízoldható hidrogénező katalizátorok mechanisztikus viselkedésének

vizsgálatában, hiszen mind a deutériumgáz (D₂), mind a nehézvíz (D₂O) könnyen hozzáférhető izotópforrások.

Az ilyen jellegű vizsgálatok elsősorban az oldószernek a reakciómechanizmusban betöltött szerepével kapcsolatban nyújtanak fontos információkat. Laghmari és Sinou telítetlen aminosavak metil-észtereinek (például: metil- α -acetamido-cinnamát) D₂O/etil-acetát kétfázisú rendszerben Rh-tartalmú katalizátorral ([RhCl(COD)]₂ + *mono*- vagy *bisz*-foszfinok) végzett hidrogénezése során jelentős mennyiségű (de kevesebb, mint 100%) deutérium beépülését tapasztalták specifikusan a karboxilát illetve az acetamido csoporthoz képest α -helyzetben lévő szénatomon [5]. A mechanisztikus vizsgálatok alapján a deutérium beépülése során az átmenetileg képződő σ -alkil-ródium-hidrid részecskén keresztül a [Rh]-H + D₂O \rightleftharpoons [Rh]-D + HDO cserét tételezték fel.

Hasonló deuterálódást tapasztaltak Joó és munkatársai telítetlen karbonsavak [RhCl(*mtpms*)₃] [24] és [RhCl(*pta*)₃] [7] katalizátorokkal D₂O-ban H₂-vel végzett hidrogénezése során. Az eredmények alapján *mono*- és a *dihidrides* mechanizmus párhuzamos működését, illetve a *monohidrides* úton a Rh-C kötés direkt deuterolízisét tételezték fel.

Ezekkel az eredményekkel szemben metil-itakonát alig volt deuterálható (kevesebb mint 5 %-ban) [RhCl(*mtppts*)₃] komplexszel és alig 3 %-os deuterálás volt tapasztalható α -acetamido-akrilsav hidrogénezése során, puffereelt D₂O-ban [Rh(*dppbts*)(*nbd*)] [O₃SCF₃] [33] katalizátorral (*nbd* = norbornadién, *dppbts* = tetraszulfonáto-1,4-bisz-difenilfoszfinobután). Ha viszont H₂ helyett D₂-vel végezték a metil-itakonát hidrogénezését, a metil csoporton a sztöchiometrikusnál nagyobb mértékű (2,4 deutérium/szén) beépülését tapasztalták.



5. ábra Deutériumbeépülés hidrogénezés során
 a./ szójalecitin redukciója $[\text{RhCl(pta)}_3]$ komplexszel
 b./ itakonsav redukciója $[\text{Pd(QS)}_2]$ katalizátorral

Ehhez hasonló többszörös deuterálást észleltek telítetlen foszfolipid liposzóma (pl. szójalecitin) $[\text{RhCl(pta)}_3]$ [34] és $[\text{Pd(QS)}_2]$ [35] (QS=1,2-dihidroxi-9,10-antrakinon-monoszulfonát) katalizátorral D_2O -ban, valamint itakonsav $\text{H}_2/\text{D}_2\text{O}$ vagy $\text{D}_2/\text{H}_2\text{O}$ rendszerben [36] történő redukálása során (5. ábra). Ilyen többszörös deuterálások csak úgy valósulhatnak meg, ha a telített termék képződését több egyensúlyi hidrid addíciós/ β -hidrogén eliminációs lépés előzi meg. Mindezt az itakonsav esetében elősegíti a szubsztrátum kelátképző sajátsága (többszörös koordinálódás), míg a liposzóma-redukciónál a lipid kettősréteg kalitkaként működhet a reakcióban.

A fentebbi irodalmi előzmények is jól mutatják, hogy számos olyan tanulmány készült a kutatócsoportunkban alkalmazott ródium és ruténiumtartalmú foszfinokomplexekkel kapcsolatban, amely a termék

deuterálódásával foglalkozik, a gázfázis és az oldószer között végbemenő izotópcserét azonban korábban nem vizsgálták.

2.2.1.2. H/D csere az oldószer és a gázfázis között más rendszerekben

A különböző fém-komplexeken történő, víz és hidrogén közötti izotópcserének hosszú évtizedekre visszanyúló irodalma van. Az ebben a témában történt vizsgálatok közül a következőekben összefoglaltam néhány fontosabbat, minden esetben külön megemlítve azt a módszert, amellyel az izotópcserét detektálták.

Halpern és James már 1965-ben közölte vizsgálatainak eredményeit arról, hogy a RuCl_3 katalizálja az izotópcserét a D_2 és a H_2O között [37]. A cserét a gázfázis tömegspektrometriás analízisével követték, és a kinetikai vizsgálatok alapján a RuCl_3 -ből D_2 alatt képződő monohidrido-ruténium komplex protonálódásával magyarázták.

Schrock és Osborn kationos ródium-komplexeket tanulmányoztak. Beszámoltak arról, hogy a komplex vizes-tetrahidrofurános oldatát D_2 gáz atmoszféra alá helyezve a gázfázisban viszonylag rövid idő alatt (24 óra) jelentős mennyiségű H_2 (73 %) és HD (23 %) jelent meg [38]. Ők a kationos komplexből kialakult dihidrid reverzibilis protononálódását tételezték fel a mechanizmusukban.

Kubas munkacsoportja volfrám karbonil-dihidrogén komplexek $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2(\eta^2\text{-D}_2)]$ (PR_3 =trialkil-foszfin) sajátosságait, többek között izotópcsere reakcióit vizsgálta. A komplex hexános oldatához vizet adva a D_2 - H_2O ligandumcsere során olyan komplex is kialakult, ami HD

dihidrogén ligandumot tartalmazott. A cserét a dihidrogén komplexből víz hatására kialakult monohidrid protonálódásával valószínűsítették [18].

Chan és munkatársai 1994-ben számoltak be arról, hogy vizes-benzolos kétfázisú rendszerben a $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$ katalizálja a víz (D_2O) és a gázfázis (H_2) közti izotópcserét. A $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on, mintegy 30 bar H_2 -nyomás alá helyezett csőben a benzolos fázisban mérhető HD/ H_2 arány 20 óra múlva 0,44 volt. A szerzők az izotópcserét a reverzibilisen képződő dihidrid deprotonálódásával majd a monohidrid deuterálódásával magyarázzák [39]. Ez az eredmény azonban kinetikai számolásra alkalmatlan, lévén, hogy a reakcióelegyet nem keverték. Ennek ellenére egyértelműen rávilágít arra a tényre, hogy a komplex képes katalizálni az izotópcserét a vizes és a gázfázis között.

Yoshida és munkatársai különböző aromás vegyületek C-H hidrogénjeinek cseréjét vizsgálták D_2O -ban Rh(I)-foszfinkomplexek hidridjeinek (például $[\text{RhH}\{\text{P}(\text{i-Pr})_3\}_3]$) jelenlétében. Azt feltételezték, hogy a monohidrido-komplexre a D_2O reverzibilisen történő oxidatív addíciója, majd HDO eliminációja történik, így deutériumot tartalmazó monohidrid részecske képződik, ami magyarázza a $\text{C-H} \rightleftharpoons \text{C-D}$ cserét [40].

Egyértelmű, hogy ezekben az esetekben az izotópcsere folyamatok a koordinálódó oldószer és/vagy a szubsztrátum illetve a fém-hidrid részecskék között lejátszódó egyensúlyi lépések eredményei, ahol az oldószerből származó protonok kulcsszerepet játszanak a folyamatban. A teljesség kedvéért szükséges megemlíteni, hogy az izotópcsere lejátszódásához nem feltétlenül szükséges hidrid részecske. Clement és csoportja Pt(II)-1-metil-imidazol (MeIm) komplexekben az imidazol ligandum aromás gyűrűjének C-H hidrogénjei és az oldószer (D_2O)

deutériumjának az izotópcseréjét vizsgálták. Megállapították, hogy pl. a *cisz*-[Pt(II)(MeIm)₂]-ban erősen lúgos közegben közel három nagyságrenddel gyorsabb a csere, mint tiszta MeIm esetében [41]. Az izotópcseré kulcsintermediere a folyamat során létrejövő karbén-komplex.

Az irodalmi összefoglalás alapján látható, hogy az izotópcseré részletes (kísérleti és elméleti módszerekkel történő) vizsgálata az oldószer és a gázfázis között, ródiium és ruténiumtartalmú foszfin komplexek jelenlétében fontos célkitűzés volt, hiszen vizes közegre vonatkozóan korábban viszonylag kevés ilyen jellegű tanulmány született.

2.2.2. A CO₂ redukció irodalmi előzményei

2.2.2.1. A szén-dioxid hidrogénezés alapjai, nemvizes közegű reakciók

A szén-dioxid homogén katalitikus hidrogénezése napjainkban az egyik középpontban álló reakció [42-44], hiszen ez a folyamat kiindulópont lehet a CO₂ C1-építőelemként való felhasználásához, amely új alapokon nyugvó szerves szintézisek megvalósítását tenné lehetővé. Az ilyen átalakítások több szempontból is előnyösek lennének, hiszen egyrészt a CO₂ illetve a karbonátok jóval nagyobb mennyiségben állnak rendelkezésre szénforrásként, mint az ásványi kőszén, kőolaj vagy földgáz, másrészt a CO₂ átalakítása fontos környezetvédelmi szempontokat is szolgálna, hiszen a túlzott emberi CO₂-kibocsátás felelős az üvegházhatás felerősödéséért, amely napjaink egyik jelentős környezeti problémája.

A CO₂ hidrogénezési reakciójának eredményeként hangyasavat kapunk (25. egyenlet), de meg kell jegyeznünk, hogy léteznek más típusú

CO₂-redukciós eljárások is, amelyek termékeként szén-monoxidot, metánt vagy más alkánokat kaphatunk.



Mivel a kutatásaink során alkalmazott vizes közeg, mint alternatív oldószer a benne rejlő lehetőségek ellenére egyelőre még háttérbe szorul a más típusú (szerves illetve szuperkritikus CO₂) oldószerekben végzett hidrogénezési eljárásokkal szemben, ezért ezek bemutatását is fontosnak tartom.

A szerves oldószerekben végzett CO₂ hidrogénezési reakciókat általában valamiféle adalékanyagok (alkoholok vagy aminok) jelenlétében végzik, hogy a hangyasav képződését elősegítsék. Az egyik első ilyen közlemény Vol'pin nevéhez fűződik 1972-ből, amikor is metanolos oldatban szén-dioxid és hidrogén reakciójában metil-formiát képződését írták le [45]. Hasonló módon Inoue és munkatársai [RuH₂(PPh₃)₄] katalizátorral benzolban, trietil-amin bázis mellett végzett redukció során állítottak elő hangyasavat [46]. Érdekes megemlíteni, hogy igen kis mennyiségű víz jelenléte sokszorosára növelte a katalitikus aktivitást. Ez a „víz-effektus” a víz és a szén-dioxid molekulák, illetve a víz és komplex fémcentruma között kialakuló kölcsönhatás eredménye [3,42].

Az imént említett kezdeti katalizátorok óta a dinamikus fejlődés eredményeként ma már nagyon hatékony katalizátorokat ismerünk. Baiker és munkatársai például [RuCl₂(dppe)₂] katalizátorral 150 ezres óránkénti katalitikus ciklusszámot értek el dimetil-aminban végzett reakció során [47].

Fontos kitérni a szuperkritikus szén-dioxidban (sc. CO₂) kivitelezett reakciókra is. A sc. CO₂ a hagyományos oldószerekhez képest jóval nagyobb koncentrációban képes a hidrogént oldani, így (mivel a másik reaktáns pedig maga az oldószer) igen magas a CO₂ és a H₂ koncentrációja a reakciótérben. Erre jó példa a metil-formiát sc. CO₂-ban történő előállítás [RuH₂(PMe₃)₄] katalizátorral, ahol is Jessop és munkatársai igen magas aktivitást (TOF = 1400 h⁻¹) találtak [42]. [TOF (turn over frequency) = az átalakulás reakciósebessége osztva a katalizátor koncentrációjával].

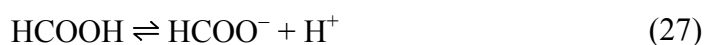
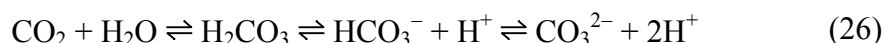
2.2.2.2. Szén-dioxid hidrogénezése vizes közegben

Az előbbieken bemutatott nemvizes rendszerek, a magas katalitikus aktivitás ellenére számos problémát felvetnek. A szerves oldószerekben kivitelezett reakciók komoly környezeti kockázatot jelenthetnek, illetve magas költséget igénylő utófeldolgozást igényelnek, míg a szuperkritikus szén-dioxid költséges technológiát feltételez. Ezek alternatívája lehet a vizes közegű (esetleg vizes-szerves kétfázisú) homogén katalitikus CO₂-redukció [44].

A víz több szempontból is előnyös lehet, hiszen míg a hangyasav képződése (25. egyenlet) gáz fázisban - a jelentős entrópiacsökkenés miatt- termodinamikailag kedvezőtlen ($\Delta G_{298}^{\circ} = 7,9$ kcal/mol), addig a vizes oldatban történő hidratáció exergonikussá ($\Delta G_{298}^{\circ} = -1,0$ kcal/mol) változtatja a folyamatot [44].

Fontos megemlíteni, hogy a vizes közegben kivitelezett reakciók esetén a kiindulási anyagok és termékek disszociációs folyamatait is figyelembe kell venni (26-27. egyenletek). Ezek az egyenletek mutatják,

hogy a szokásos kísérleti paraméterek mellett, amelyek a szerves fázisú folyamatok sebességét befolyásolják (hőmérséklet, a szén-dioxid illetve a hidrogén parciális nyomása), a katalitikus aktivitásra az oldat pH-ja is hatással van.



A vizes oldatokban végzett CO₂-redukció kivitelezésére alkalmazott katalizátorok egyik legjelentősebb családját a ródium- és ruténium-centrummal rendelkező foszfin komplexek alkotják. A vizes közegű redukciós eljárásoknak két nagy csoportja van: az egyikbe azok a katalizátorok tartoznak, melyeknél a hangyasav képződéséhez valamiféle bázisra (elsősorban aminokra) van szükség, míg vannak olyan komplexek is, amelyek bázis jelenléte nélkül is aktívnak bizonyultak.

Leitner és munkatársai [RhCl(*mtppts*)₃] katalizátort alkalmaztak és a reakciókat aminok (trietyl-amin vagy dimetil-amin) illetve aminoalkoholok (HOCH₂CH₂)_xNH_{3-x} vizes oldatában hajtották végre [48-49]. Ezen nitrogéntartalmú bázisok jelenléte nélkül nem is ment végbe reakció, és a termékként kapott hangyasav mennyisége sosem haladta meg az oldatban jelen lévő bázisét. A reakció mechanizmusát kinetikai, valamint spektroszkópiai módszerekkel tanulmányozták, és a reakciómechanizmus legfontosabb lépéseinek a következőket találták: 1. a szén-dioxid beékelődése a katalitikusan aktív [RhHL(*mtppts*)₃] (L=H₂O vagy HNMe₂) komplexben található Rh-H kötésbe, 2. H₂ molekula oxidatív addíciója a fémkomplexre, 3. a termék hangyasav reduktív eliminációja.

Karakhanov és csoportja RhCl_3 és PPh_3 *in situ* reakciójában keletkezett “Rh/ PPh_3 ”-típusú katalizátort alkalmazta, amelynek vízdoldhatóvá tételéhez különböző ágensekre (pl. cetil-piridínium-klorid, nátrium-dodecil-szulfát vagy ciklodextrinek) volt szükség. A reakcióhoz szintén aminokat használtak bázisként, míg a katalizátor pontos szerkezetét nem tudták megállapítani [50].

Kutatócsoportunkban hosszú ideje folynak vizsgálatok CO_2 aminmentes oldatban történő hidrogénezésével kapcsolatban.

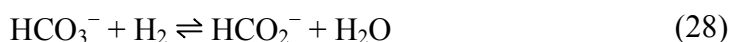
Néhány vizsgált katalizátort és azok aktivitását az 1. táblázatban tüntettem fel.

Katalizátor	p(H_2 , CO_2) (atm)	T ($^\circ\text{C}$)	TOF _{max} (h^{-1})	Ref.
$[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$	60, 60	80	807	[30]
$[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$	60, 35	80	9600	[9]
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{mtppts})_2]$	30, 10	70	400	[51]
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{mtpms})_2]$	30, 10	70	210	[51]
$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimol})(\text{pta})]$	100, 0	70	287	[52]
$[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]/4\text{pta}$	100,0	80	409	[52]
$[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$	37, 3	24	204	[53]
$[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$	50, 50	50	162	[54]

1. táblázat Különböző ródium(I) és ruténium(II)-tartalmú komplexek aktivitása HCO_3^- oldatok hidrogénezésében
 $[\text{Rh}]$ vagy $[\text{Ru}] = 1,0 - 2,6 \text{ mM}$, $[\text{PR}_3]/[\text{M}] = 2-7$, $[\text{NaHCO}_3] = 0,2-1,0 \text{ M}$

Az elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy míg a katalizátorok savas közegben igen kismértékű aktivitást mutattak a CO_2 hidrogénezésében, viszont 8-as pH körül a reakciósebesség jelentősen

megnőtt [8-9]. Mivel ezen a pH-n az oldott CO₂ nagyrészt HCO₃⁻ anion formájában van jelen, az eredmények azt sugallták, hogy ezekben a vizes rendszerekben a HCO₃⁻ aktívabb szubsztrátum lehet a CO₂-nál, és a redukció terméke formiát anion (28. egyenlet).



2.2.2.3. Szén-dioxid hidrogénezése [RuCl₂(mtpms)₂]₂ katalizátorral

A CO₂-redukcióval kapcsolatban tanszékünkön folyó kutatások során a ruténium *mtpms* ligandummal alkotott komplexét vizsgálták legintenzívebben, amelynek oldatbeli szerkezete a címben szereplő [RuCl₂(mtpms)₂]₂. Az 1. táblázat jól mutatja, hogy nagy nyomású reakcióterben figyelemre méltó katalitikus aktivitást értek el, de enyhébb reakciókörülmények között is (50 °C, 10 bar teljes nyomás) viszonylag jó (35-50 h⁻¹) óránkénti katalitikus ciklusszámot produkáltak [8-9]. A reakció mechanizmusát részletesen vizsgálták spektroszkópiás és kinetikai módszerekkel, amelyek legfontosabb eredményeit röviden összefoglalom.

◆ Nátrium-hidrogénkarbonát vizes oldatával elvégzett kísérletek során kimutatták, hogy a formiát képződéséhez nincs szükség aminra, mint bázisadalékra.

◆ Ezzel szemben 10 bar nyomású CO₂-H₂ gázelegy (1:1 arányú) alá helyezett 0,1M foszforsav oldatban rendkívül kicsi (0,03 h⁻¹) katalitikus aktivitást értek el.

◆ Ezek az eredmények azt valószínűsítették, hogy ezen komplex esetében a HCO_3^- reaktívabb szubsztrátum, mint a hidratált szén-dioxid molekula.

◆ A kinetikai vizsgálatok során azt találták, hogy az ideális $[\text{mtpms}]_{\text{teljes}}/[\text{Ru}]$ arány értéke 4, ami nem meglepő, hiszen korábban ismert volt [28], hogy a katalitikus vizsgálatok során alkalmazott 8-as pH-n szubsztrátum jelenléte nélkül elsősorban *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ képződik (2. ábra).

◆ A kiindulási $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ és NaHCO_3 argon- vagy nitrogénatmoszféra alatt elvégzett reakciója során egy $[\{\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ összetételű komplex képződött [9], amely hidrogénnyomás alatt sztöchiometrikus mennyiségű formiátot eredményezett, míg a reakcióelegyben *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ maradt vissza.

Mivel a kísérleti vizsgálatok révén nem sikerült a hidrogénkarbonát-redukció köztitermékeit azonosítani, ezért célom az volt, hogy a reakciómechanizmus felderítését kvantumkémiailag számítások segítségével végezzem el. A HCO_3^- átmenetifém-komplexekkel történő hidrogénezését korábban nem tanulmányozták elméleti kémiai módszerekkel, ellenben a CO_2 hasonló reakciójával széleskörű irodalom foglalkozik, amelyet a következőkben röviden bemutatok.

2.2.2.4. Szén-dioxid hidrogénezésének elméleti vizsgálata

Bár korábban is történtek kísérletek a CO_2 -redukció elméleti kémiai leírására, az utóbbi időben előtérbe került ez a tématerület, és Sakaki illetve

munkatársai több cikket is közöltek az elmúlt években erről a reakcióról [55-57].

A számítások során $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ komplex CO_2 -redukcióban mutatott katalitikus aktivitását modellezték. A korábbi munkák során a számítások nagy időigénye miatt PH_3 modell ligandumot alkalmaztak és az oldószer szerepétől is eltekintettek [55-56]. A legújabb közleményükben azonban már PMe_3 ligandummal írták le a reakciót, illetve az oldószer szerepét is figyelembe vették a számítások során, s ennek révén jóval megbízhatóbb leírását adták a reakciónak [57].

A számításokat DFT (Density Functional Theory = sűrűségfüggvény elmélet – lásd 3.2.3. fejezet) módszerrel végezték el. A javasolt mechanizmus szerint a reakció során egy foszfin molekula disszociál, majd a helyére koordinálódó CO_2 molekula beékelődik a Ru-H kötésbe. Ezek után a képződő, formiátot tartalmazó intermedier kismértékben átrendeződik, és a formiát egy koordinálódó H_2 molekulával metatézis reakcióban hangyasavat eredményez, amelynek révén a katalitikusan aktív részecske újra kialakulhat.

Vizes közeg esetén nemcsak a szubsztrátum lehet más (HCO_3^- és nem CO_2), hanem a víz rendkívül poláris oldószer lévén a szerves oldószerekben keletkezőktől eltérő intermediereket stabilizálhat. Ezen kívül koordinálódhat a fémcentrumhoz és protoncsere reakciókban vehet részt a komplex különböző részeivel. Ezeket a jelenségeket részletesen majd a számítások eredményeinek tárgyalásánál mutatom be.

3. Kísérleti és elméleti módszerek

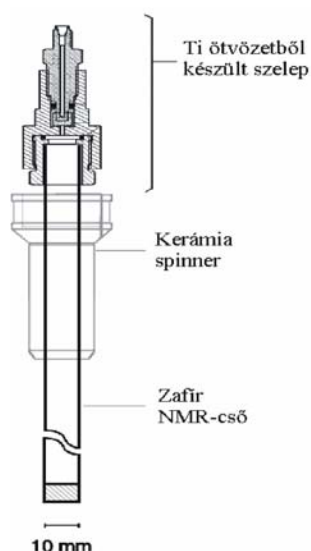
Az elvégzett kutatásaim egyik része kísérletes, a másik része elméleti kémiai módszerekkel történt. A kísérleti módszerek esetében az alkalmazott kísérleti technika rövid bemutatását tartom fontosnak, az elméleti kémiai módszerek esetében azonban fontosnak éreztem a kvantumkémiai módszerek általános bemutatását is.

3.1. Kísérleti anyagok és módszerek

A komplexek oxigénérzékenysége miatt, valamennyi kísérletet oxigénmentes körülmények között végeztem el, Schlenk technika alkalmazásával. A felhasznált D₂O (99.9%) és a d₄-metanol a Cambridge Isotope Laboratories, míg a deutérium gáz (98%) a Linde terméke. A *mtpms* [58], a *mtppts* [59] és a *pta* [60], valamint a [RhCl(*mtpms*)₃] [58], a [RuCl₂(*mtpms*)₂]₂ [58], a [RhCl(*pta*)₃] [61], a [RuCl₂(*pta*)₄] [61] és a [RhCl(*mtppts*)₃] [59] előállítása az irodalomban leírtak szerint történt. Az NMR-referenciavegyületként alkalmazott dss-t (dss = 3-(trimetil-szilil)-1-propánszulfonsav nátriumsója) a Sigma-Aldrichtól szereztük be.

Végeztem kísérleteket mind közepes, mind légköri nyomáson. Mindkét kísérlettípus során elkészítettem a katalizátor 2,61 mM-os oldatát, illetve a *mtpms* tartalmú komplexek vizsgálata során 3 ekvivalens ligandumfelesleget is alkalmaztam. Az oldat pH-ját minden esetben DCI-HCl illetve NaOD-NaOH oldatok valamelyike segítségével állítottam be, attól függően, hogy D₂O/H₂ vagy H₂O/D₂ kísérleti rendszert vizsgáltam.

A közepes nyomáson végzett kísérleteket a 6. ábrán látható, 10 mm átmérőjű, 120 barig nyomásálló zafír NMR-csőben [62] végeztem el. Az oldat feletti hidrogénnyomás minden esetben 20 bar volt. Az NMR-csöveket termosztált körülmények között rázattam 300 min^{-1} frekvenciával a hidrogén gáz folyamatos beoldódása érdekében, majd adott időközönként *in situ* ^1H illetve ^2H -NMR méréseket végeztem.



6. ábra Nyomásálló NMR-cső metszetképe

Az atmoszférikus nyomáson végzett kísérletek során a reakciókat egy termosztált Schlenk-edényben végeztem, amelyhez kapcsolódó gáztartály biztosította az állandó hidrogénnyomást az edényben. A reakcióelegyből megfelelő időközönként mintát vettem, majd elvégeztem a minták NMR-spektroszkópiás elemzését. Az *in situ* NMR mérés ebben az esetben azért nem célravezető, mert légköri nyomáson nem zárható a reakció követéséhez (végbemeneteléshez) elegendő hidrogén az NMR-csőbe.

Az NMR-spektrumokat Bruker AC 200-as és AM 360-as NMR-készülékeken vettem fel 10-20 perces időközönként.

A spektrumokat a WINNMR programmal értékeltem ki. Referenciavegyületként a ^1H -NMR méréseknél dss-t ($0,010 \text{ mol/dm}^3$), míg a ^2H -NMR méréseknél d4-metanolt ($0,100 \text{ mol/dm}^3$) használtam. A spektrumbeli HDO jel integrálja alapján számított HDO koncentráció értékeket az Excel program segítségével az idő függvényében ábrázoltam, majd a reakciók kezdeti sebesség értékeit az első néhány pontra illesztett egyenesből határoztam meg. A reakciósebességeket óránkénti katalitikus ciklusszámban, TOF-ben adtam meg. A kapott TOF-pH görbéken szereplő értékek legalább három mérés átlagértékeit mutatják.

3.2. Az alkalmazott elméleti kémiai módszerek

Mivel elméleti kémiai módszerek alkalmazása átmenetifém komplexek reakcióinak tanulmányozására, különösen vizes közegben, koránt sem tekinthető rutin eljárásnak, ráadásul tanszékünkön korábban nem folytak hasonló vizsgálatok, ezért fontosnak tartom a kvantumkémiai módszerek hátterének részletesebb bemutatását.

3.2.1. Kvantumkémiai számítások általános jellemzői [63-65]

A kvantumkémiai módszerek alapvető jellemzője, hogy a kvantummechanika törvényszerűségeit kémiai rendszereken alkalmazzák. Ezen módszerek számítási igénye igen nagy lehet, ezért teljesítőképességük a számítástechnikai kapacitástól jelentősen függ. Ezt jól mutatja, hogy a ma

is alkalmazott kvantumkémiai elvek jelentős részét már az 50-es években ismerték, a gyakorlati alkalmazás azonban csak rendkívül sok elhanyagoláson keresztül és így is csak igen kis méretű rendszerekre volt lehetséges. Az elmúlt években a szuperszámítógépek, nagy teljesítményű munkaállomások, majd később a gyors PC-k és felhasználóbarát kvantumkémiai programcsomagok elterjedése révén ezek a módszerek mindenki számára hozzáférhetővé váltak. A tudományág előretörését és jelentőségét legjobban az mutatja, hogy 1998-ban a kémiai Nobel-díjat két kvantumkémiai foglalkozó tudós -Walter Kohn és John Pople- kapta megosztva.

3.2.2. Kvantumkémia – a közelítések művészete

Az anyagi rendszerek kvantummechanikai leírására az időfüggetlen Schrödinger egyenlet (29-30. egyenlet) szolgál, amelynek analitikus megoldása azonban többelektronos rendszerekre elvileg sem lehetséges. A numerikus megoldás számítástechnikailag kivitelezhetetlen már néhány elektronos rendszer esetében is, ezért ahhoz, hogy többatomos rendszerekre is alkalmazható módszereket kapjunk, néhány közelítést kell tenni.

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (29)$$

(ahol \hat{H} a rendszer Hamilton-operátora, E a rendszer energiája, míg ψ a rendszert leíró hullámfüggvény, amely az alkotó részecskék térbeli- és spinkoordinátájától függ)

A Hamilton-operátor kinetikus- és potenciális-energia tagokból áll:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + e^2 \left[\sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \sum_i^n \sum_{<j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \right] \quad (30)$$

(ahol m és e az elektron tömege illetve töltése, M_α és Z_α az α atommag tömege és töltése, az $R_{\alpha\beta}$ az α és β atommagok közötti távolság, $r_{i\alpha}$ az i elektron és az α atommag távolsága, míg r_{ij} az i és j elektron távolsága, ∇ a Nabla-operátor és az összegzés n elektronig illetve N atommagig tart.)

Az egyenlet első két tagja az elektronok és a magok kinetikus energiáját írja le, míg a szögletes zárójelben a potenciális-energia tagok találhatók, sorrendben a mag-mag taszítás, az elektron-elektron taszítás és a mag-elektron vonzás potenciális energiája.

A Schrödinger-egyenlet már önmagában is tartalmaz elhanyagolást, hiszen nem veszi figyelembe a relativisztikus effektusokat. A mikrorendszerek egzakt leírására a Dirac-egyenlet lenne alkalmas, amely azonban a Schrödinger-egyenletnél is bonyolultabb. A relativisztikus hatások figyelembe vétele például a nem relativisztikus elmülethez illesztett empirikus összefüggésekkel történik. A közelítések során a fő cél, hogy a Hamilton-operátort tagokra bontsuk, hiszen így a rendszert leíró hullámfüggvényt kevesebb változót tartalmazó hullámfüggvények szorzatára bonthatjuk.

Az első lépés a Born-Oppenheimer közelítés. Ennek lényege a mag és elektronmozgás szétválasztása, ami azon alapul, hogy a magok 3-5 nagyságrenddel nagyobb tömegűek az elektronoknál. Következésképpen az elektronok pillanatszerűen tudják követni a nehezebb magok mozgását. A

közelítés révén a magok kinetikus-energia operátora (\hat{T}_N) elkülöníthető a többi tagtól (\hat{H}_e), és így a hullámfüggvény szorzatra bontható, melynek tényezői közül az egyik csak a magok, míg a másik csak az elektronok koordinátáját tartalmazza.

Az eredeti Schrödinger-egyenlet így két egyenletre esik szét: az elektronok Schrödinger egyenletére (31. egyenlet) és a csak magkoordinátákat tartalmazó 32. egyenletre, amelyeket egymástól függetlenül oldhatunk meg.

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (31)$$

$$\hat{H}_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (32)$$

(ahol E_e az elektronenergia, míg E_n a magok kinetikus energiája)

Az E_e a magok potenciális energiájától, azaz azok koordinátájától függ, melynek eredményeként az E_e értékét a magok térbeli elrendeződése határozza meg. Ezt az E_e függvényt nevezzük potenciális-energia hiperfelületnek, amelynek kritikus pontjaiban az energiagradiens zérus. Ezek közül a kémikus számára a stabilis részecskéknek megfelelő minimumhelyek, illetve az elsőrendű nyeregpontokban található átmeneti állapotok a legjelentősebbek.

A Born-Oppenheimer közelítés eredményeként az elektronok hullámfüggvénye csak az elektronok koordinátáját tartalmazza. További egyszerűsítést jelent az ún. függetlenrészecske-modell, melyben az elektronok közötti kölcsönhatást egy átlagos, $V_i^{eff}(i)$ egyelektron-potenciállal közelítjük. Ennek eredményeként a Hamilton operátor a következő módon írható (33. egyenlet):

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^n [\hat{h}_i + V_i^{eff}(i)] = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) \quad (33)$$

(ahol \hat{h}_i jelenti az egyelektron operátort, amely az elektronok kinetikus-energia operátorát és az elektron-mag tasztítás potenciális-energia operátorát foglalja magába, míg $\hat{F}(i)$ az ún. Fock-operátor)

Ebben a modellben minden elektron az összes többi elektron által létrehozott potenciáltérben mozog, aminek eredményeként a hullámfüggvény olyan hullámfüggvényekre bontható, amelyek csak egy-egy elektron koordinátájától függenek.

A szorzat alakú felbontás nem felel meg a Pauli-elvnek, hiszen a hullámfüggvény antiszimmetriája ekkor nem teljesülne. Így a szorzatok lineáris kombinációját alkalmazzák, amely egy determináns hullámfüggvényt, ún. Slater-determinánst eredményez. Ez n elektron esetén a következő alakú (34. egyenlet):

$$\psi(1,2,3,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & & \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (34)$$

(ahol φ_i jelöli az egyelektronos hullámfüggvényeket, amely függvények az egyelektron pályafüggvények (ψ_i) és a spinfüggvények (η_i) szorzatai)

Ezekre a közelítésekre alapul az alkalmazott kvantumkémiai módszerek nagy része. Kezdetben a Hartree-Fock (HF) módszert és annak különböző változatait használták. A HF-módszer során a variációs elv

segítségével határozzák meg a minimális energiát, illetve az ahhoz tartozó egyelektron hullámfüggvényeket. Ez matemaikailag a Hartree-Fock egyenletek (35. egyenlet) megoldásával történik.

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad i = 1, \dots, n \quad (35)$$

Mivel a Fock-operátor maga is tartalmazza az egyelektronos hullámfüggvényeket, ezért iterációs módszert alkalmazhatunk. Ennek lényege, hogy egy kezdeti $\{\psi^0\}$ függvénysorozat segítségével létrehozunk a Fock-operátort, majd a HF-egyenleteket megoldva egy új $\{\psi^1\}$ függvénysorozatot kapunk. Az új függvénysorozatot beírva a Fock-operátorba, a fenti műveletsort addig ismételjük, míg két ciklus között az energia egy adott konvergencia-kritériumnál kevésbé változik. Ezt a módszert SCF (self consistent field) eljárásnak nevezzük.

Az iménti eljárás továbbfejlesztése a Hartree-Fock-Roothan módszer, amelyben az egyelektronos hullámfüggvényeket előre definiált függvények, ún. bázisfüggvények $\{\chi_\mu\}$ lineáris kombinációjával állítják elő (36. egyenlet) és a HF-egyenletek megoldása során a lineáris kombinációhoz használt koefficienseket variálják.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{i\mu} \quad i = 1, \dots, n \quad (36)$$

Újabb fontos egyszerűsítést jelent, hogy a számítás idejének csökkentése érdekében végtelen számú bázisfüggvény helyett, véges méretű báziskészletet alkalmazunk. Manapság e célra Gauss-típusú függvényeket

tartalmazó függvénykészletet alkalmaznak. Az alkalmazott bázisfüggvények száma az alkotó atomok elektronszerkezetétől és a számítási kapacitástól is függ.

Meg kell jegyezni, hogy a HF-módszerrel számított energia azonban még végtelen nagy báziskészlet esetén sem a nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásához, hanem az annál magasabb energiaszintet jelentő HF-limithez tart. Ennek oka, hogy a HF-módszer a függetlenrészeecske-modellből adódóan elhanyagolja az elektronok közötti korrelációt. Az elektronok közötti korreláció figyelembe vétele nélkül kémiai reakciók pontos energetikai viszonyait vagy például az átmeneti fémek elektronszerkezetét sem lehet leírni. Ezért dolgozták ki az elektronkorrelációs módszereket, amelyek részletes tárgyalására nem térek ki, de annyit megemlítek, hogy ezen módszerek számítási igénye jellemzően sokszorososa a HF-módszerének.

Az utóbbi évtizedben került előtérbe egy újabb kvantumkémiai módszer, a sűrűségfunkcionál-elmélet, amely a HF-módszerhez hasonló számítási időigény mellett, képes az elektronkorrelációt figyelembe vevő, az elektronkorrelációs módszerek pontosságát közelítő eredményeket elérni. A számításaimnál én is ezt az elméletet alkalmaztam, ezért ennek részletesebb bemutatását is indokoltnak tartom.

3.2.3. A sűrűségfunkcionál-elmélet

Az elmélet legfontosabb ismérve, hogy a hullámfüggvény helyett egy lényegesen egyszerűbb mennyiséget, az elektronsűrűséget [$\rho(r)$] tekinti

alaplmenységnek, mely megadja egy elektron megtalálási valószínűségét egy adott térrészben (37. egyenlet).

$$\rho(r) = N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) dr_2 dr_n \quad (37)$$

Az elektronsűrűség fenti definíciója abból ered, hogy egy molekulában az elektronok egymástól nem megkülönböztethetőek. A sűrűségfüggvény-elmélet alapja az első Hohenberg-Kohn tétel, amely kimondja, hogy a külső $v(r)$ potenciált az elektronsűrűség egyértelműen meghatározza. A külső potenciál egyszerűbb esetekben a magoktól ered, míg az elektronsűrűség $[\rho(r)]$ meghatározza az elektronok számát a 38. egyenlet szerint.

$$\int \rho(r) dr = n \quad (38)$$

A tétel következménye, hogy egy kvantummechanikai rendszer minden megfigyelhető mennyiségét a rendszer alapállapotának elektronsűrűsége egyértelműen meghatározza, más szóval minden mennyiség az elektronsűrűség függvénye.

A második Hohenberg-Kohn tétel pedig lehetővé teszi, hogy meghatározzuk az elektronsűrűséget. Egy tetszőleges elektronsűrűség $[\rho^*(r)]$ esetén, melyre igaz, hogy $\rho^*(r) \geq 0$ és $\int \rho^*(r) = n$, kimondható, hogy $E_v[\rho^*(r)] \geq E_0$ (ahol $E_v[\rho^*]$ az energiafüggvény, E_0 pedig az alapállapot energiája). Így a HF-egyenleteknél alkalmazott variációs

módszer segítségével, keressük azt a $\rho(r)$ elektronsűrűséget, melyre az energia minimális.

$$v(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (39)$$

(ahol F_{HK} a Hohenberg-Kohn funkcionál, μ a Lagrange-multiplikátor, a δ jel pedig funkcionál deriválásra utal)

Az így kapott egyenletet nevezzük Euler-egyenletnek (39. egyenlet), amelynek megoldásánál az jelent nehézséget, hogy az F_{HK} (Hohenberg-Kohn funkcionál) tagjai (az elektron-elektron taszítás funkcionálja és a kinetikus energiefunkcionálok) nem ismertek. Ennek megoldására Kohn és Sham javasoltak eljárást, amelynek során egy fiktív, n független elektrontól álló rendszerből (referenciarendszer) indultak ki, melynek elektronsűrűsége a valódi rendszer elektronsűrűségével egyezik meg. Egy ilyen referenciarendszer Schrödinger egyenlete könnyen egyelektronos egyenletekre bontható, így az elektronsűrűség a következő alakban írható (40. egyenlet).

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_{bet}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (40)$$

Mindezek alapján végeredményként a rendszer alapállapotának energiáját és az elektronszerkezeti jellemzőit a Kohn-Sham egyenletek (41. egyenlet) megoldásával nyerjük.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho[r]} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (41)$$

Az egyenletben szereplő $v(r)$ a magok jelenlétéből származó külső potenciált, $\int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr'$ az elektron-elektron kölcsönhatás klasszikus Coulomb tagját, E_{xc} az ún. kicserélődési-korrelációs funkcionált jelöli, és a rendszer $\rho(r)$ elektronsűrűsége a $\varphi_i(r)$ -rel jelölt Kohn-Sham pályák segítségével állítható elő a 40. egyenlet szerint. (n_{bet} a betöltött pályák számát jelenti).

A Kohn-Sham egyenletek, amelyek a Hartree-Fock módszerrel kapott egyenletekkel teljesen analógok, szintén iteratív módon oldhatóak meg. A megoldás nehézséget az jelenti, hogy az $E_{xc}[\rho]$ -vel jelölt kicserélődési-korrelációs funkcionál nem ismert, helyette valamilyen közelítő funkcionált kell alkalmazni. Az $E_{xc}[\rho]$ funkcionál azonban felbontható egy kicserélődési és egy korrelációs tagra (42. egyenlet), amelyekre különböző közelítő funkcionálokat fejlesztettek ki.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (42)$$

A számításaim során a B3LYP hibridfunkcionált alkalmaztam, amelyben a kicserélődési funkcionál a Hartree-Fock módszerből kapott egzakt kicserélődést is tartalmazza, a korrelációs tagot pedig a Lee-Yang-Parr-féle funkcionállal közelíti (43. egyenlet).

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} + E_x^{LDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} \quad (43)$$

(ahol E_{xc}^{LDA} az ún. lokális sűrűség közelítésen (LDA) alapuló közelítő kicserélődési-korrelációs funkcionál, E_x^{HF} és E_x^{LDA} a HF-elmélet és a LDA-közelítés szerint számított kicserélődési funkcionálok, E_x^{B88} a Becke féle gradienssel korrigált kicserélődési funkcionál, az E_c^{LYP} a Lee-Yang-Parr féle korrelációs tag, míg a_0 , a_c és a_x empirikus konstansok)

A következő fejezetben röviden bemutatom, hogy az előbbieken vázolt elméleti háttér alkalmazása hogyan történik a gyakorlatban.

3.2.4. A kvantumkémiai számítások gyakorlati megvalósítása

A kvantumkémiai számítások során geometriaoptimalással azonosítjuk a potenciális-energia hiperfelületen található stacionárus pontokat, azaz az intermediereket és átmeneti-állapotokat. A geometriaoptimalás gradiens-módszerrel történik, amelynek lényege, hogy egy kezdeti geometriából kiindulva a rendszer energiájának a koordináták szerinti első és második deriváltját kiszámítva megkeressük a hiperfelületen található minimumhelyeket (minden koordináta szerinti első derivált zérus és minden második derivált pozitív) illetve elsőrendű nyeregpontokat (minden első derivált zérus, egy második derivált negatív, a többi pozitív).

Az átmeneti állapot elmélet értelmében, a reakciókban az energiaminimumokat összekötő elsőrendű nyeregpontok relatív energiájából becsülhető meg az elemi lépésekhez tartozó energiagát. A stacionárus pontok jellegéről normálkoordináta analízis segítségével győződhetünk meg: az energiaminimumoknak az összes rezgési frekvenciája pozitív, míg az átmeneti állapotok rendelkeznek egy imaginárius frekvenciával. Az

imaginárius frekvenciához tartozó normálrezgésből következtetni lehet arra, hogy az adott átmeneti állapot milyen minimumokat köt össze. Ennek ellenőrzésére ún. Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) számítást végzünk, amely megmutatja, hogy valóban az általunk feltételezett minimumokat köti-e össze az adott átmeneti állapot. A rezgési frekvenciák és állapotösszegek segítségével a zéruspont-energia (44. egyenlet) és más termodinamikai jellemzők (entrópia, szabadentalpia) is megbecsülhetők.

$$E_{ZPE} = \sum_{i=1}^{3M-6} \frac{h\nu_i}{2} \quad (44)$$

(ahol ν_i az egyes normálrezgések frekvenciája)

A geometria-optimalás során alapesetben egy környezetétől izolált molekulát tanulmányozunk. A munkám során azonban kizárólag olyan reakciókat vizsgáltam, amelyek a valóságban vizes oldatban mennek végbe, ezért minden esetben fontosnak tartottam az oldószer stabilizáló hatásának figyelembevételét. Számításaimban az ún. PCM (Polarizable Continuum Model) módszert alkalmaztam [66], melynek lényege, hogy a molekulát egy dielektromos állandóval jellemezhető homogén, polarizálható közegbe helyezük, és ez alapján becsüljük meg a solvatációs energiát. Ez a hatás különösen töltött vagy erősen polarizált molekulák esetében lehet jelentős, amelyek az általam vizsgált reakciók esetében is előfordultak.

A számításaimhoz a Gaussian 98 [67], Gaussian 03 [68] illetve az ADF [69] kvantumkémiai programcsomagokat használtam, míg a kapott eredmények kiértékeléséhez és megjelenítéséhez a Molden [70], Molekel [71] és ORTEP [72] programokat alkalmaztam. A számításokhoz Intel-Pentium IV típusú PC-ket és az MTA Kémiai Kutatóközpontban elérhető 32

processzoros *SGI Origin 2000* számítógépet használtam. A számítások további részleteire az eredményeket bemutató 4. fejezetben térek majd ki.

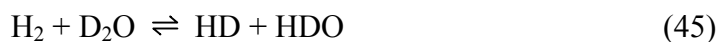
4. Eredmények és értékelésük

Doktori értekezésem két reakció: a H/D izotópcseré (4.1. fejezet) és a CO₂-redukció (4.2. fejezet) mechanizmusának vizsgálatával foglalkozik. Az előbbi reakció esetében a reakció kísérleti vizsgálatát is én végeztem el, így ezeket is részletesen bemutatom ebben a fejezetben [73-74]. Ebből következően az elméleti kémiai vizsgálatok során ezekre a kísérleti eredményekre fogok utalni majd később. Ezzel szemben a CO₂-redukciós vizsgálatok során korábban elvégzett kísérletekre támaszkodnak számításaim [8-9], amely kísérletes vizsgálatok legfontosabb eredményeit az irodalmi áttekintésben (2.2.2.3. fejezet) foglaltam össze.

4.1. Ródiom- és ruténiumtartalmú vízdoldható foszfinkomplexek által katalizált H/D izotópcseré

4.1.1. Kísérleti vizsgálatok

Vizes oldat és hidrogén gáz között lezajló izotópcserét különböző gáz/oldószer kombinációk esetén a 45-46. egyenletekkel írhatjuk le.



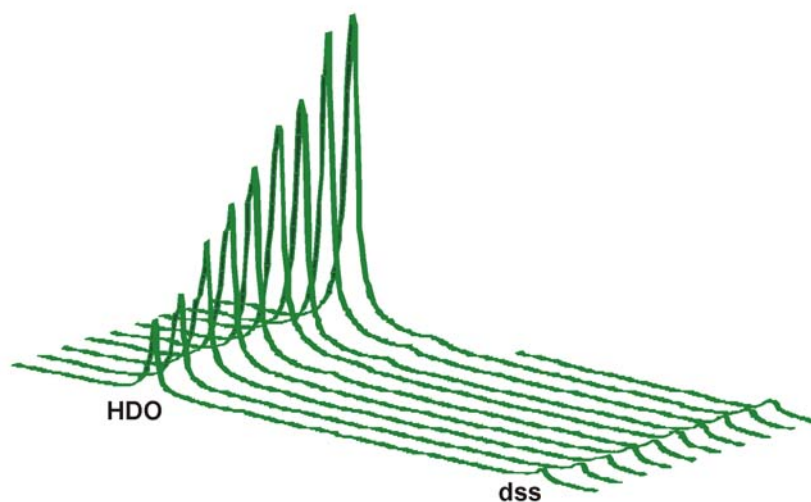
Mivel az általam alkalmazott technika (¹H és ²H NMR) ilyen körülmények között csak arra alkalmas, hogy a rendszer makroszkópos állapotát (azaz a folyadék fázis H vagy D koncentrációját) mutassa meg, így a H₂/H₂O vagy a D₂/D₂O rendszerben bekövetkező H/H vagy D/D csere sebességéről nem tudtam felvilágosítást szerezni.

Munkám során megvizsgáltam, hogy különböző ródium- és ruténiumcentrumot tartalmazó vízdíszíthető foszfinkomplexek milyen sebességgel katalizálják az oldószer (D₂O vagy H₂O) és az oldat feletti atmoszféra (H₂ vagy D₂) közötti H/D cserét. A vizsgált katalizátorok, amelyek legalapvetőbb jellemzőit az irodalmi bevezető 2.1.3. fejezetében foglaltam össze, a következők voltak: [RhCl(*mtp*pm)₃], [{RuCl₂(*mtp*pm)₂}]₂, [RhCl(*pta*)₃], [RuCl₂(*pta*)₄], [RhCl(*mtp*ps)₃].

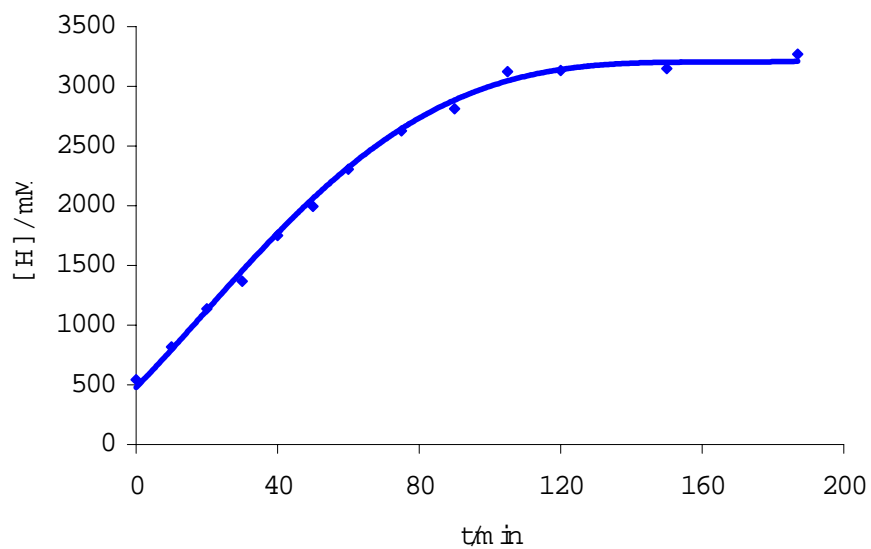
4.1.1.1. Az NMR-vizsgálatok primer kísérleti eredménye

A 7. ábra egy tipikus mérés eredményét mutatja, vagyis azt, hogy a zárt NMR-csőben H₂-nyomás alá helyezett katalizátor D₂O-s oldatában miként növekszik a H-t tartalmazó víz jelének intenzitása, miközben a referenciavegyületként alkalmazott dss (dss = 3-(trimetil-szilil)-1-propánszulfonsav) jelének intenzitása nem változik. (A víz (HDO) jele 4,8 ppm-nél, míg a dss-é 0,0 ppm-nél jelentkezett a spektrumokban.)

A spektrumsorozatból származtatható koncentráció-idő görbén (8. ábra) jól látható, hogy HDO koncentrációja kezdetben lineárisan változik, így az első néhány pontra jó közelítéssel egyenes illeszthető, melynek meredekségéből a kezdeti sebesség kiszámítható. Meg kell említenem, hogy a katalizátorok jellemzésére a kezdeti sebességek helyett, az irodalomban igen gyakran alkalmazott kezdeti TOF értékét alkalmaztam, melyet korábban a 3.1. fejezetben definiáltam. A HDO koncentráció a kezdeti növekedés után egy telítési értéket ér el, amely abból adódik, hogy a reakció egyensúlyra vezet, amely egyensúly helyzetét a reakcióelegybe bevitt H és D aránya határozza meg.



7.ábra A HDO jel intenzitásának változása a ^1H -NMR spektrumban $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ által katalizált H/D csere során. Két spektrum felvétele közt eltelt idő 10 perc. $[\text{Ru}] = 2,61 \text{ mM}$, $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $\text{pH} = 2,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



8.ábra A H/D csere kinetikai görbéje $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral $[\text{Ru}] = 2,61 \text{ mM}$, $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $\text{pH} = 2,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.1.2. A vizsgált katalizátorok aktivitása a H/D cserében

Méréseim alapján megállapítható, hogy a vizsgált katalizátorok mindegyike aktívnak bizonyult a 40. egyenlettel jellemzett H/D izotópcserében, 25-70 °C-os hőmérséklet tartományban, 20 bar H₂ nyomáson. A 2. táblázatban található kísérleti eredmények mutatják, hogy a legtöbb katalizátor enyhe körülmények között is magas aktivitást mutatott.

Katalizátor	pH	T (°C)	TOF _{max} (h ⁻¹)
[RuCl ₂ (pta) ₄]	5,5	25	8,5
[RuCl ₂ (pta) ₄]	5,5	70	338
[RhCl(pta) ₃]	5,2	70	908
[{RuCl ₂ (mtpms) ₂] ₂]	2,5	25	1250
[RhCl(mtpms) ₃]	2,5	25	800
[RhCl(mtppts) ₃]	6,5	25	989

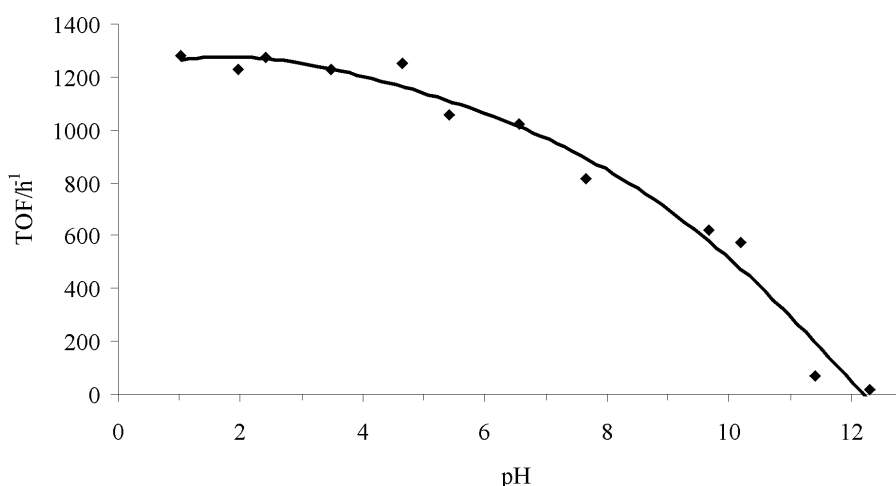
2. táblázat Különböző ródium(I) és ruténium(II)-tartalmú komplexek katalitikus aktivitása D₂O és H₂ között végbemenő H/D csere katalízisében
Körülmények: [Rh] vagy [Ru] = 2,61 mM, p(H₂) = 20 bar

Az eredmények összhangban vannak azzal, hogy ezek a komplexek egyszerű olefinek vizes oldatban történő hidrogénezésében is igen aktívnak bizonyultak. Példaként említhető, hogy hasonló körülmények között [{RuCl₂(mtpms)₂]₂] nagy aktivitással (TOF = 100-700 h⁻¹) hidrogénez krotonsavat, maleinsavat vagy fumársavat vizes oldatban [75]. Az eredmények azt is mutatják, hogy az aromás foszfinokat tartalmazó ródium- és ruténiumkomplexek sokkal aktívabbak a H/D cserében (kb. 100-szor) azonos körülmények között, mint az alifás pta ligandumot tartalmazó

komplexek. Ez szintén összhangban van azzal, hogy a pta-tartalmú ródium- és ruténiumkomplexek kisebb reaktivitást mutattak akár olefinek [7], akár CO₂ [30] hidrogénezésében.

4.1.1.3. A katalitikus aktivitás pH-függése

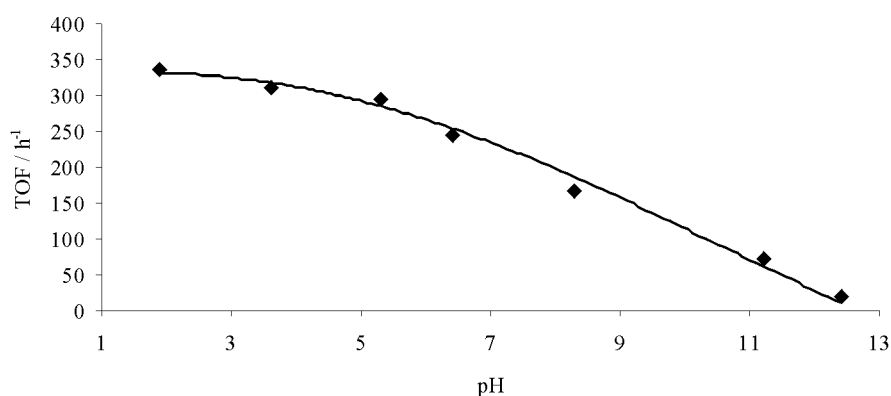
Számos irodalmi példa ismert, mely szerint a vízdoldható foszfinkomplexek reaktivitását és különböző telítetlen kötésű vegyületek redukálásában mutatott szelektivitását a pH jelentős mértékben befolyásolhatja [25,28]. Az irodalmi összefoglaló 2.1.3. fejezetében részletesen bemutattam, hogy a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] katalizátorral történő fahéjaldehid-redukció szelektivitását miként befolyásolja a pH azáltal, hogy a prekatalizátorból különböző aktív hidrid részecskék képződnek az oldat kémhatásától függően [28]. Ezen kísérleti eredmények alapján fontosnak tartottam, hogy megvizsgáljam, az egyes katalizátorok esetében az oldat pH-ja miként befolyásolja a H/D cserében mutatott aktivitást.



9. ábra [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében. $[\text{Ru}] = 2,61 \text{ mM}$ (D₂O-ban), $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

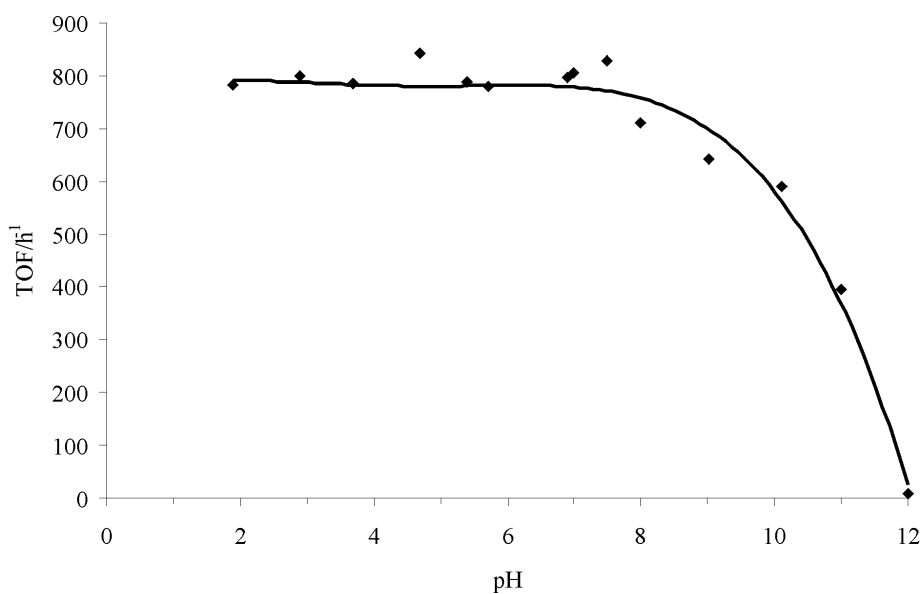
A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátor bizonyult az általam vizsgált komplexek közül a legaktívabbnak a H/D cserében, hiszen 20 bar H_2 -nyomás esetén már 25°C -on is igen magas, 1252 h^{-1} TOF értéket mutatott. A H/D csere sebességének pH-függése a 9. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy savas tartományban a katalizátor aktivitása alig változik, ezzel szemben a bázikus tartományban a reakció sebessége folyamatosan csökken, és $\text{pH} > 12$ esetén a katalizátor már gyakorlatilag nulla aktivitást mutatott.

Összehasonlításként megmértem a H/D csere sebességét légköri nyomáson és ugyanúgy 25°C -on, mint a 20 bar nyomáson végzett kísérletek esetében. A $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ 70 h^{-1} sebességgel katalizálta a folyamatot, ami közel 20-szor alacsonyabb volt, mint 20-baron, azaz a csere sebessége ebben a nyomástartományban közel lineárisan változik a H_2 -nyomással. Ezen a pH-n azonban a reakció előrehaladásának követése elég hosszú időt vett igénybe az alacsony sebesség miatt, ezért a pH-függés (10. ábra) vizsgálata során 50°C -on végeztem a kísérleteket.



10. ábra $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében. $[\text{Ru}] = 2,61 \text{ mM}$ (D_2O -ban), $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$, $T = 50^\circ\text{C}$

A savas közegben mutatott igen nagy katalitikus ciklusszám értékek nem meglepőek, hiszen az ebben a tartományban képződő $[\text{HRuX}(\text{mtppps})_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$ vagy CH_3COO^-) 60°C -on és 1 bar nyomáson $100\text{-}700\text{ h}^{-1}$ óránkénti katalitikus ciklusszámmal redukálta a 2-oxo-karbonsavakat [75]. Bár a H/D csere és a hidrogénezés mechanizmusa nyilván csak részben egyezik meg, azonban feltételezhetően a képződő hidrid részecske mindkét folyamatban kulcsszerepet játszik. Az is látható, hogy a nyomás nem befolyásolja jelentős mértékben a katalitikus aktivitás pH-függését.

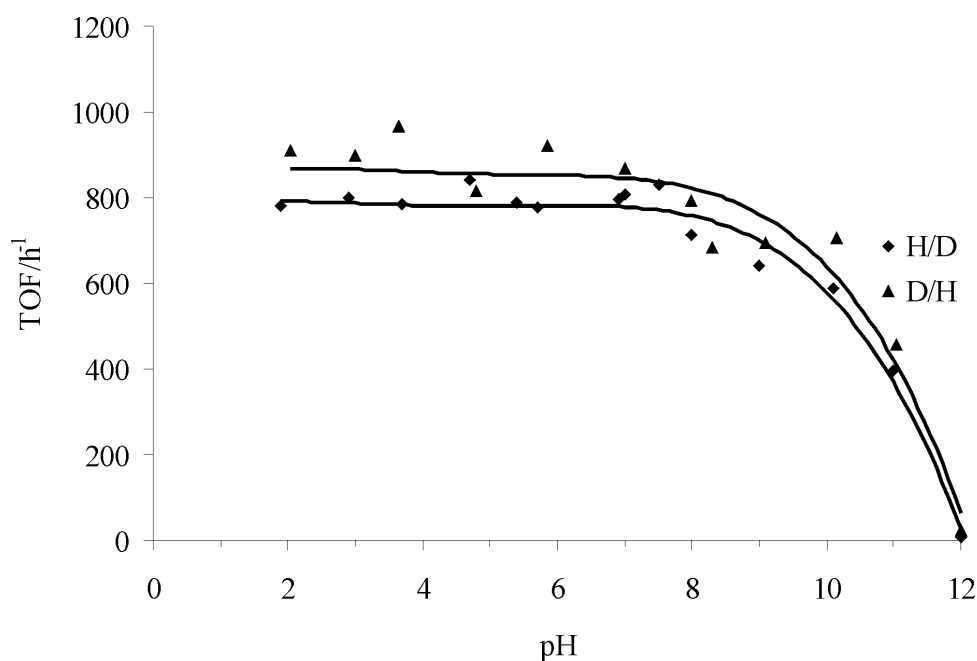


11. ábra $[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében. $[\text{Rh}] = 2,61\text{ mM}$ (D_2O -ban), $p(\text{H}_2) = 20\text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$

$[\text{RhCl}(\text{mtppps})_3]$ hasonló nagyságrendű, bár némileg kisebb aktivitással katalizálta a H/D cserét, mint a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$. A

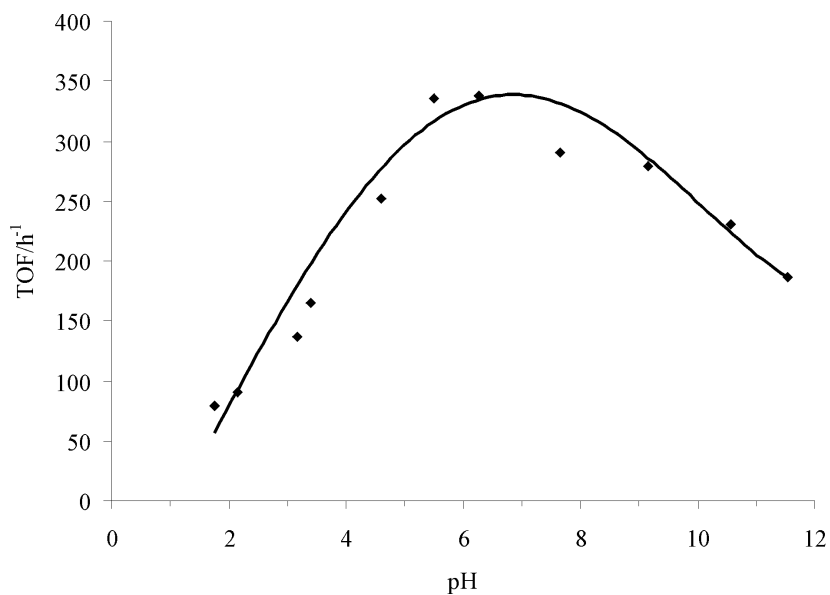
maximális aktivitás $\text{TOF} = 806 \text{ h}^{-1}$ volt. Ez sem teljesen meglepő, hiszen a $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ általában kisebb sebességgel ($\text{TOF} < 200 \text{ h}^{-1}$) redukálta a vízdíszítéssel telítetlen vegyületeket, mint a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ [76]. A reakciósebesség pH-tól való függése a 11. ábrán látható. A reakció sebessége a savas tartományban, egészen $\text{pH} = 8$ -ig állandó, majd 10-es pH felett gyors letörés tapasztalható az aktivitásban.

$[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ katalizátor jelenlétében megvizsgáltam, hogyan viszonyul egymáshoz a D_2O és H_2 (H/D) illetve H_2O és D_2 (D/H) között lezajló izotópcseré sebessége, egyébként azonos körülmények között. A két reakcióra kapott pH-TOF görbék a 12. ábrán láthatók, az izotópeffektus körülbelül 10%.

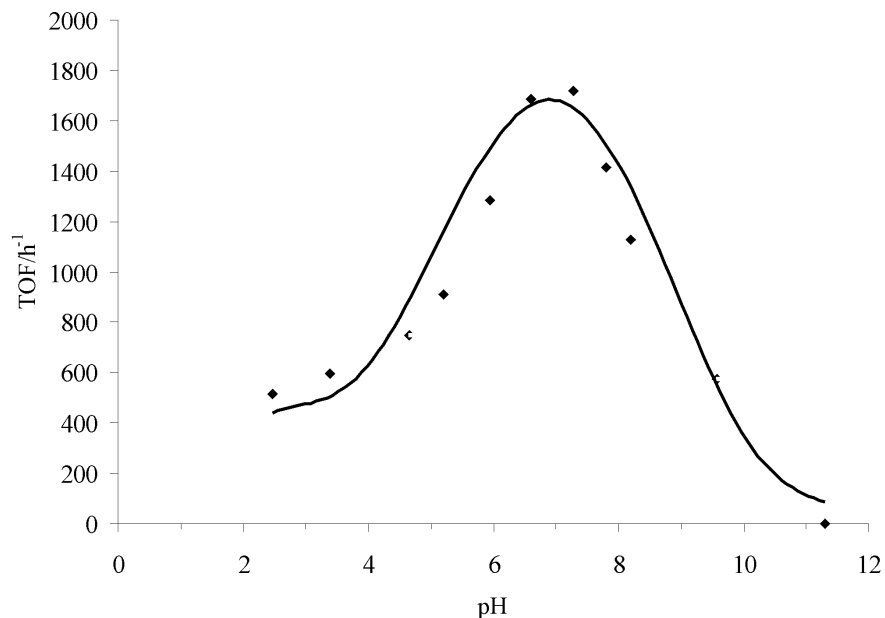


12. ábra $[\text{RhCl}(\text{mtpms})_3]$ által katalizált H/D és D/H csere sebességének összehasonlítása a pH függvényében. $[\text{Rh}] = 2,61 \text{ mM}$ (D_2O -ban), $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $p(\text{D}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

A 2. táblázat adatai alapján már említettem, hogy a pta ligandumot tartalmazó komplexek esetében azonos körülmények között kisebb aktivitást tapasztaltam. Emellett azonban az aktivitás pH-függése is eltérő sajátságokat mutat, mint az a 13-14. ábrán látható. A bázikus közegben történő aktivitás csökkenés mellett a katalizátor reaktivitása savas közegben is kisebb, mint semleges pH körül.



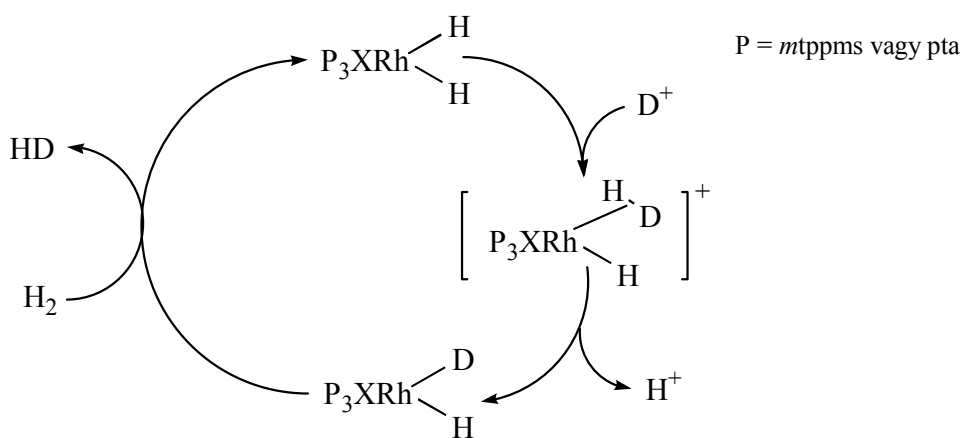
13. ábra $[\text{RuCl}_2(\text{pta})_4]$ által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében. $[\text{Ru}] = 2,61 \text{ mM}$ (D_2O -ban), $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$



14. ábra $[\text{RhCl}(\text{pta})_3]$ által katalizált H/D csere sebessége a pH függvényében. $[\text{Rh}] = 2,61 \text{ mM}$ (D_2O -ban), $p(\text{H}_2) = 20 \text{ bar}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

A bázikus közegben bekövetkező aktivitáscsökkenést azzal magyarázhatjuk, hogy a H/D izotópcseré legvalószínűbben a katalitikusan aktív hidridrészecske protonálásán keresztül történik, amely alacsonyabb pH-kon kedvezőbben végbemehet, mint lúgos közegben. Ezen kívül minden komplex esetében befolyásolhatja az aktivitást a hidrid részecskék pH-tól függő eloszlása, hiszen az egyes pH-kon különböző arányban jelenlévő részecskék eltérő sebességgel katalizálják a folyamatot. A pta-komplexeknél savas közegben tapasztalt aktivitáscsökkenésre jelenleg nincs egyértelmű magyarázat, de valószínűsíthető, hogy a protonálható nitrogén atomokat tartalmazó ligandum protonálása változtatja meg a komplex reaktivitását [32]. A csere sebességének pH-függését ezen tényezők összessége okozza.

A kísérleti eredmények alapján a 15. ábrán szereplő mechanizmust javasoltunk [74], amely szerint a H/D csere egy dihidrogén ligandumot tartalmazó komplexen keresztül történik, az adott példa ($[\text{RhXP}_3]$ típusú komplex, ahol $X = \text{Cl}$ vagy H_2O) esetében egy hidrido-dihidrogén kationos köztitermék képződik.



15. ábra A $[\text{RhXP}_3]$ típusú komplexek (P= *mtpms* vagy *pta*) által katalizált H/D csere javasolt mechanizmusa

Habár ezt a dihidrogént tartalmazó komplexet eddig nem sikerült kimutatni a rendszerben, az irodalomban ismert ilyen részecskék képződése protonálódás révén. Kubas és munkatársai kimutatták, hogy $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-D}_2)]$ és kis mennyiségű H_2O kölcsönhatásakor $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-HD})]$ részecske keletkezett, amelyet a kiindulási komplex deprotonálásával, majd a keletkező monohidrid protonálásával magyaráztak [18].

4.1.1.4. A kísérleti eredmények összefoglalása

A bemutatott kísérleti eredmények alapján látható, hogy az általam vizsgált ródium- és ruténiumtartalmú komplexek mindegyike aktívnak bizonyult a gázfázis (H_2 vagy D_2) és az oldószer (H_2O és D_2) közötti izotópcseré katalízisében. Ez az izotópcseré fontos mellékreakció lehet vizes közegben megvalósított fém-organikus katalizátorokkal történő hidrogénezés során.

Kimutattam, hogy a vizes oldat pH-ja jelentős mértékben befolyásolja a reakciósebességet, amely több effektus együttes eredménye. A pH egyrészt befolyásolja a képződő hidridrészecskék egyensúlyát, bizonyos esetekben a ligandum protonáltsági fokát illetve legfőképpen a H/D cserereakcióban feltételezetten résztvevő oxóniumionok koncentrációját befolyásolja. A kísérleti adatok alapján javasoltunk is egy mechanizmust, amely az izotópcserét leírja. A köztitermékként feltételezett dihidrogén ligandumot tartalmazó intermediert azonban kísérletileg nem sikerült azonosítani, ezért annak megítélésére, hogy a reakció a feltételezett úton mehet-e végbe elméleti kémiai számításokat végeztem el, amelyeket a következő fejezetben részletesen tárgyalom.

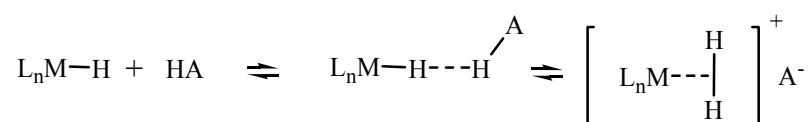
4.1.2. Kvantumkémiai számítások

4.1.2.1. Protontranszfer folyamatok elméleti háttere

Az elméleti kémiai számítások során abból a feltételezésből indultam ki, hogy a H/D csere az alkalmazott foszfinkomplexek esetében a

hidridrészecske protonálódásán keresztül történik. A protonálással keletkező dihidrogént tartalmazó komplexet nem sikerült kimutatni, ami nem meglepő, hiszen vizes közegben igen kevés hasonló komplexet detektáltak [17-18].

Az átmenetifém-hidridek és különböző protondonor részecskék közötti reakciót számos, a közelmúltban megjelent közlemény vizsgálja [77-79]. Ezek szinte mindegyike azt feltételezi, hogy a protondonor részecske és a fémkomplex hidrid liganduma között első lépésben egy dihidrogén-kötést (H···H) tartalmazó adduktum jön létre, majd ezt követően kialakul a kationos dihidrogén-komplex (16. ábra).



16. ábra Átmenetifém-hidridek protonálásának általános mechanizmusa

A kialakuló H···H kötés erőssége a HA részecske savi erősségétől is jelentősen függ [77-79]. Gyenge illetve közepesen erős protondonorok esetében létrejön a dihidrogén-kötést tartalmazó intermedier, míg erős savak esetében energiagát nélkül képződik a η^2 -H₂-típusú dihidrogén-komplex. Azt is kimutatták, hogy az oldószer nagymértékben befolyásolja a protontranszfer-folyamatok energiaviszonyait, hiszen a poláris oldószerek (mint pl. a víz is) stabilizálják a töltéssel rendelkező részecskéket.

A korábbi számítások is azt mutatták, hogy az oldószereffektus figyelembe vétele jelentősen befolyásolhatja a gázfázisú számítások során kapott eredményeket [77]. Ez az effektus vizes közegben vélhetően nagyobb, mint szerves oldószerekben, hiszen a víz nem kizárólag

oldószerként viselkedik, hanem saját maga szerepel protonforrásként. A protonok vándorlása víz jelenlétében pedig köztudottan a víz H-hidas hálózatán keresztül történik. Ezt az effektust jól illusztrálja Chu és munkatársai egyik legújabb munkája [80], mely szerint kationos ruténium-hidrid komplexek protonáltsági fokát a szerves oldószerben jelenlévő vízaggregátumok jelenléte nagymértékben befolyásolja.

4.1.2.2. A modellrendszer bemutatása és a számítások jellemzői

Az általam végzett számítások során a $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{mtppps})_3]$ vízdoldható hidrido-komplex által katalizált H/D izotópcserét modelleztem. Azért erre a részecskére esett a választás, mert ezen komplex esetében a monohidrido-komplex megjelenése csak magas pH-nál jelentkezik, így savas és semleges közegben (ahol nagy katalitikus aktivitást mértem) gyakorlatilag egyfajta részecske jelenlétével számolhatunk.

A számításokhoz a sűrűségfucionál-elméletet alkalmaztam, melyet korábban röviden a 3.2.3. fejezetben bemutatattam. A katalitikusan aktív hidridek esetében modellként $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ -t alkalmaztam, azaz a nagy térkitöltésű aromás foszfinokat PMe_3 ligandumokkal helyettesítettem. Nyilvánvalóan az ilyen egyszerűsítés hibát hordoz magában [81], azonban egyrészt a PMe_3 a PAR_3 típusú foszfinokhoz nagyon hasonló donor/akceptor sajátsággal rendelkezik [82], másrészt feltételezhetjük, hogy a tényleges rendszerben a *mtppps* ligandumok se nem vesznek részt a reakcióban, se nem befolyásolják a reakció szterikus viszonyait. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy nem okoz jelentős hibát a reakció energetikai viszonyainak számításában a foszfin ligandum leegyszerűsítése.

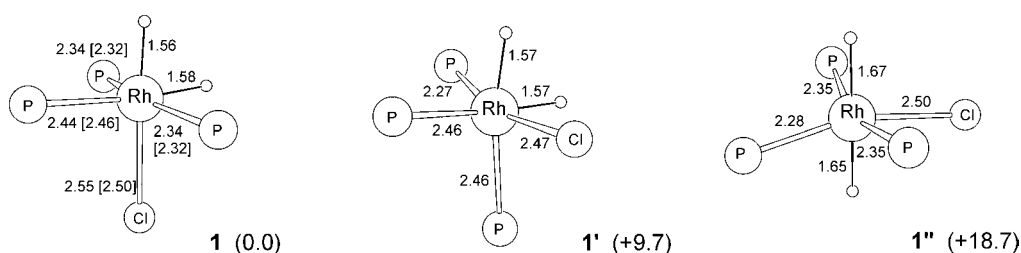
Számításaim során elsőként a $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és a belőle protonálódással keletkező $[\text{RhH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]^+$ részecskék lehetséges izomerjeit és azok relatív energiáját határoztam meg. Ezek után megvizsgáltam ezen komplexek és különböző méretű vízklaszterek kölcsönhatását. Bizonyos esetekben a protonálás-deprotonálás folyamatát leíró reakció átmeneti állapotát is sikerült azonosítanom a potenciális-energia hiperfelületen. Az átmeneti állapotok ellenőrzésére frekvencia- és IRC-számítást végeztem, hogy meggyőződjek arról, hogy valóban az általam feltételezett minimumokat köti-e össze az adott átmeneti komplex (elméleti háttér 3.2.4. fejezetben).

Minden számítást a B3LYP/SDDP szinten végeztem el a Gaussian 98 [67] program segítségével, ahol B3LYP az alkalmazott hibrid funkcionált jelenti [83-85], míg az SDDP a báziskészletet, amely a Stuttgart-Dresden elnevezésű relativisztikus pszeudopotenciált alkalmazza a fématomra, míg Dunning/Huzinaga dupla-zéta polarizációs bázist többi atomra [86-89].

Bizonyos szerkezetek esetében a tömbfázisú oldószernek a reakció energetikájára gyakorolt hatását is próbáltam megbecsülni a polarizálható kontinuum-modell (PCM) alkalmazásával [66]. Ilyenkor azt vizsgáltam, hogy egy adott dielektromos állandójú térben lévő megfelelően választott üregbe helyezve a gázfázisban optimált szerkezetet, miként stabilizálja azt a dielektrikummal modellezett tömbi oldószer jelenléte. Ilyenkor optimálás helyett single-point számolásokat végeztem, azaz a gázfázisú geometriát vettem alapul, míg az oldószerrel a megfelelő paraméterrel (az oldószerrel jellemző paraméter: $\epsilon = 78,4$ a vízre) vettem figyelembe.

4.1.2.3. A modell komplex és protonált formájának gázfázisú szerkezete

A számítások első lépéseként a hidrid komplex lehetséges izomerjeinek szerkezetét határoztam meg, amely szerkezeteket a relatív energiákkal együtt a 17. ábrán tüntettem fel.

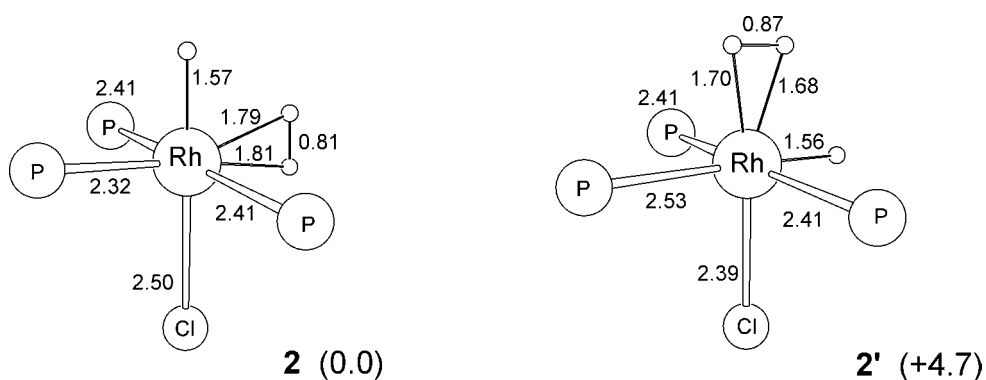


17. ábra A $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ komplex lehetséges izomerjeinek szerkezete, relatív stabilitása (kcal/mol-ban) és néhány jellemző kötéstávolsága. Szögletes zárójelben a hasonló szerkezetű $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ röntgendiffrakciós szerkezeti adatai találhatóak. A foszfin ligandumokat csak egyszerűsítve ábrázoltam.

Ahogy a koordinált ligandumok transz-labilizáló hatásának sorrendje ($\text{H}^- \geq \text{PR}_3 > \text{Cl}^-$) alapján várható volt, a *cisz-mer* izomer (**1**) a legstabilisabb a lehetséges szerkezetek közül. A *cisz-mer* jelölés ebben az esetben a hidrid ligandumok egymáshoz képest *cisz* helyzetben való elhelyezkedését és a foszfin ligandumok *meridionális* elrendeződését jelenti. A számítások azt mutatják, hogy a két másik lehetséges izomer, a *cisz-faciális* (**1'**) és a *transz* (**1''**) izomerek 9,7 illetve 18,7 kcal/mol energiával magasabb energiaszinten helyezkednek el. A *cisz-mer* izomer jelenlétét az oldatban egyértelműen bizonyították korábban NMR-spektroszkópián is [34], ezért a számításaink során joggal feltételeztük, hogy ez az izomer vesz részt a H/D cserében. Meg kell jegyezni, hogy a $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ összetételű

komplex röntgen-diffrakciós szerkezete [90-91] egyébként szintén a koordinált ligandumok *cisz-mer* elrendeződését mutatja.

A komplex elvileg három különböző protonálható centrumot tartalmaz, amelyek a két hidrid ligandum és a klorid. Mivel a komplex koordinatív telített, ezért a fémcentrumon történő protonálódástól eleve eltekinthetünk. Bár a kloridon történő protonálódásra, mely során hidrohalogenidet tartalmazó komplex jön létre, számos példa található az irodalomban, azonban a jelen reakcióban nem valószínű, hogy nagy szerepet tölt be, hiszen ekkor a H/D cseréhez egy fém-hidrid kötés felhasadására lenne szükség. Ezek alapján **1** protonálása révén két lehetséges kationos hidrido-dihidrogén komplex jöhet létre, melyek a 18. ábrán láthatók.



18. ábra A $[\text{RhH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]^+$ kationos komplex lehetséges izomerjeinek szerkezete, relatív stabilitása (kcal/mol-ban) és néhány jellemző kötéstávolsága.

A gázfázisú számítások azt mutatják, hogy a **2**-es komplex 4,7 kcal/mol energiával stabilisabb, mint **2'** és ez az energiakülönbség 5,9 kcal/mol nagyságúra nő, ha az oldószer effektust is figyelembe vesszük a PCM-moddal. Ez azt jelenti, hogy a foszfínnal transz helyzetben lévő ligandum protonálása energetikailag kedvezőbb, mint a kloriddal szemközti

hidridé. A **2** és **2'** között található stabilitásbeli különbség részben tehát abból adódik, hogy a ligandumok transz-labilizáló hatásának sorrendje alapján a transz helyzetben lévő hidrid jobban képes destabilizálni a foszfint, mint a klorid ligandumot. A két protonált komplex szerkezetéből (a H–H és az Rh–H kötéstávolságokból) az is látható azonban, hogy a H₂ a **2'** esetében erősebben koordinálódik a fémcentrumhoz, ami abból adódik, hogy a H₂ ligandumhoz képest transz helyzetű ligandumok σ -donor/ π -akceptor tulajdonsága különböző [92]. A PMe₃ ligandum jó σ -donor és közepesen erős π -akceptor [82], és mindkét hatás gyengíti a fém-dihidrogén kölcsönhatást.

Az **1**-es és **2**-es komplex teljes energiája alapján kiszámíthatjuk, hogy a dihidrid komplex (**1**) protonaffinitása 245 kcal/mol, ami összesen 268 kcal/mol, ha a zérus ponti korrekciót (-6 kcal/mol) és az oldószerhatást is figyelembe (+29 kcal/mol) vesszük. Ez az érték rendkívül közel áll a tömbi víz protonaffinitásához (270,3 kcal/mol) [93], ami azt mutatja, hogy a protonálódás és deprotonálódás folyamatai termodinamikailag megengedettek.

Mivel a parciális pozitív töltéssel rendelkező koordinált H₂ és a hidrid ligandum között elektrosztatikus kölcsönhatás hat (ez az irodalomban *cisz*-effektusként ismert), ezért a H₂ rész számára az a legkedvezőbb, ha a hidridhez képest koplánárisan helyezkedik el. A H₂ molekulának a Ru–H₂ tengely körüli forgására 2,5 illetve 1,3 kcal/mol energiagátat határoztam meg a két komplex (**2** és **2'** esetén). A gát abból adódik, hogy az átmeneti állapotban lecsökken a Rh(d)–H₂(σ^*) viszontkoordináció jellegű kölcsönhatás, ugyanis a **2**-es komplex esetében a forgás átmeneti állapotában a H₂ ligandum a három foszfinnal helyezkedik el egy síkban.

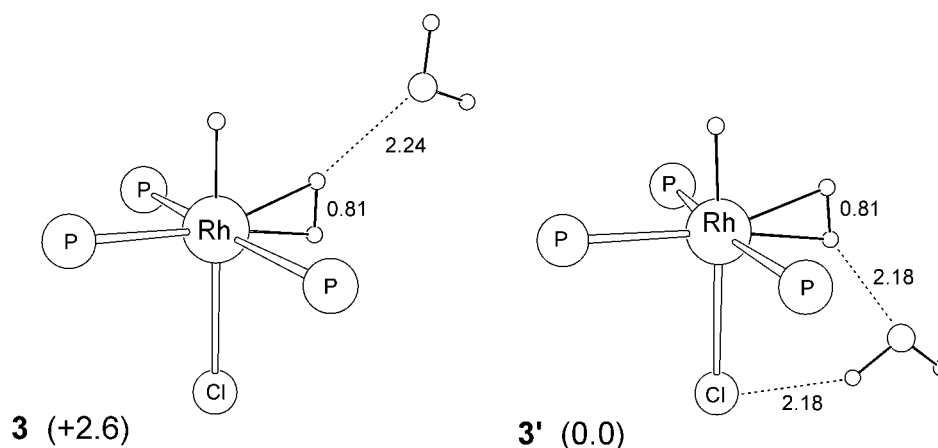
Ezek a számított gátak rendkívül alacsonyok és bár gázfázisú számításokra vonatkoznak, mégis azt mutatják, hogy a gyors H₂-rotáció fontos lépése lehet a H/D csere lehetséges mechanizmusának.

Egy másik tipikus lehetőség a belső átrendeződésre, amely egyébként általában jellemző a kationos *cisz*-MH(H₂)⁺-típusú komplexekre, az intramolekuláris protoncsere a hidrid és dihidrogén rész között [94-95]. Ez a folyamat elvileg szintén szerepet játszhat, ezért meghatároztam a közvetlen protoncsere gátját a **2** és **2'** komplexek között. A kapott energiagát értéke 9,7 kcal/mol a **2** → **2'** átalakulásra (5,0 kcal/mol a **2'** → **2** folyamat esetében). Ez a relatíve magas gát azt mutatja, hogy a gyors H₂/H csere ezen kationos hidrido-dihidrogén komplex esetében nem valószínű, hogy szobahőmérsékleten jelentős tényező lehet.

4.1.2.4. [RhH₂Cl(PMe₃)₃] és egy hidroxónium ion kölcsönhatása

A legegyszerűbb modell, amellyel a feltételezett protonálódási folyamatot leírhatjuk a vizsgált reakció esetében, az nyilvánvalóan az **1**-es komplex és H₃O⁺ kölcsönhatása. Korábbi hasonló típusú elméleti tanulmányokkal egyetértésben [77-79] azt találtam, hogy a Rh-H kötés közelébe helyezett H₃O⁺ **1**-et spontán protonálja. Ez a folyamat azért megy végbe mindenféle gát nélkül, mert a H₃O⁺ extrém erős protondonor. Vizes oldatban a H₃O⁺-on lévő pozitív töltést a víz molekulákkal kialakított H-kötések stabilizálják. Az **1**-es komplex és oxónium ion kölcsönhatása tehát **1** spontán protonálódásához vezet, és a protonálódás eredményeképpen egy kationos hidrido-dihidrogén komplex jön létre, amelynek a H₂-részéhez a visszamaradt vízmolekula koplánárisan kötődik (19. ábra).

Mivel **2** és **2'** stabilitása között különbséget találtunk, azaz a PMe_3 ligandumhoz képest *transz* helyzetű ligandum protonálása kedvezőbb, így az H_3O^+ támadásának irányától függően két lehetséges szerkezetű részecskét (**3** és **3'**) kaptam a $2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ komplex esetében. Mindkettő esetében a víz molekula az oxigén atomjával kötődik gyengén a H_2 rész egyik hidrogénjéhez, de a **3'** szerkezetet tovább stabilizálja a víz és a klorid ligandum között kialakuló $\text{Cl} \cdots \text{HO}$ hidrogénkötés. Ennek az eredménye, hogy a **3'** komplex 2,6 kcal/mol energiával stabilisabb **3**-nál.



19. ábra $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ komplex és H_3O^+ kölcsönhatásával kapott lehetséges szerkezetek, azok relatív stabilitása (kcal/mol-ban) és néhány jellemző kötéstávolsága.

Ahhoz, hogy az oldószer molekulák hatását megbecsüljem a belső H_2 -rotáció energetikájára, optimalizáltam azon részecskék szerkezetét, ahol a **3** illetve **3'** szerkezetekhez képest 90° -kal elforgattam a H_2 ligandumokat a $\text{Ru}-\text{H}_2$ tengely körül. Azt találtam, hogy a rotáció gátja így 3,1 illetve 3,3 kcal/molra nő a **3** és **3'** komplexek esetében, ami enyhe emelkedést jelent a **2**-es komplex esetében kapott 2,5 kcal/mol nagyságú gáthoz képest.

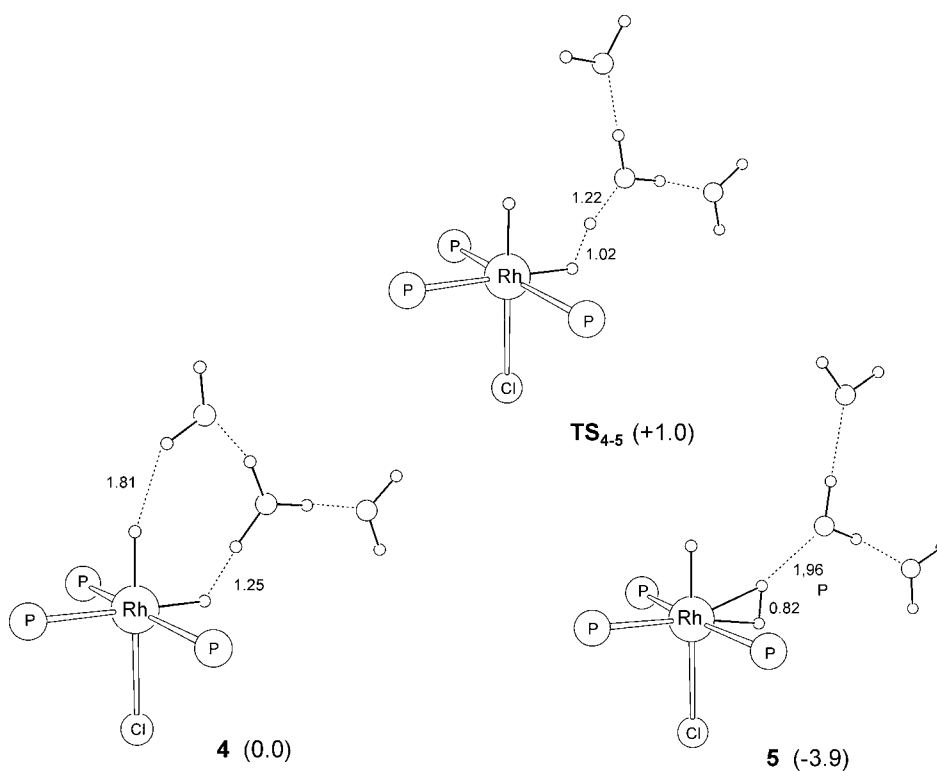
4.1.2.5. $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ion kölcsönhatása

Mivel a legegyszerűbb modellben alkalmazott H_3O^+ irreális modellje a vizes közegben jelen lévő savas oxóniumionnak, ezért a modellt bővítettem. Első lépésben két újabb vízmolekulát helyeztem (trimeres modell) hidrogénhíd kötéssel a H_3O^+ -hoz és próbáltam az $1\cdots[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ illetve $2\cdots(\text{H}_2\text{O})_3$ -nek megfelelő szerkezeteket, illetve a két szerkezet közti protonátmenetnek megfelelő átmeneti állapotot azonosítani a potenciális- energia hiperfelületen.

Mivel ezek a számítások az alkalmazott DFT-szinten már igen komoly számítási időt igényelnek, ezért az optimálást szimmetria megszorítással végeztem, azaz a modell szerkezetek C_s -szimmetriával rendelkeznek. Ez azt jelentette, hogy az H_3O^+ ionhoz kapcsolódó vízmolekulák az oxóniumion és a Rh-H kötés által meghatározott síkban vagy arra merőlegesen helyezkedtek el. Az egyik lehetséges elrendeződés a négy közül a 20. ábrán látható. Ebben az elrendeződésben mindkét vízmolekula az előbbieken definiált síkban található (továbbiakban csak sík-sík elrendeződésként utalok rá).

Azt találtam, hogy a protonált és deprotonált komplexet tartalmazó szerkezetek (4 és 5 további változatai) közötti energiakülönbség nem volt számottevően eltérő a másik három lehetséges elrendeződés (sík-merőleges, merőleges-sík, merőleges-merőleges) elrendeződés esetén sem. Az energiakülönbség értékek közötti szórás kevesebb, mint 1 kcal/mol volt. Ezeket a szimmetrikus modelleket azért is alkalmaztam, mert így a modell további bővítése is lehetséges volt, ami a szimmetria kihasználása nélkül, a számítási kapacitásokat is figyelembe véve kivitelezhetetlen lett volna. Bár a C_s szimmetriájú szerkezetek nem feltétlenül jelentik a legkedvezőbb

szerkezeteket, azt feltételeztem, hogy a szimmetria megszorítások igen kis mértékben befolyásolhatják a proton-transzfer energetikáját.



20. ábra $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kölcsönhatását leíró szerkezetek és azok relatív energiája

Ennek igazolására az $1 \cdots [(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ illetve a $2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_3$ szerkezetének meghatározására olyan geometriaoptimalásokat végeztem el, ahol a korábban alkalmazott szimmetria megszorítástól eltekintettem. Az így kapott szerkezetekben a $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ illetve a $(\text{H}_2\text{O})_3$ nem síkalkatú. A hidrogénkötéseket tartalmazó vízklaszterek torzulása elsősorban abból ered, hogy a vízmolekulák oxigénatomjai és a PMe_3 ligandumok metilcsoportjai között gyenge $\text{C}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$ kölcsönhatások jönnek létre. Ezek

a kölcsönhatások kifejezettebben jelennek meg a **4**-es szerkezetben, ahol a vízklaszteren pozitív töltés oszlik el. Ennek következtében a 4-es és 5-ös szerkezet közötti energiakülönbség 1,8 kcal/mol értékre csökken, ami azért még mindig nagyon közel van a C_s szerkezetű komplexek esetében kapott 3,9 kcal/mol energiához.

A trimeres modellel végzett számítások jól mutatják, hogy az H_3O^+ savas karaktere a két vízmolekulával történt hidratációja révén jelentősen lecsökkent és az előző modellel (melyben a protondonor csak egy H_3O^+ volt) ellentétben a protonátadás nem spontán folyamatként zajlik. Ehelyett a komplex és a hidratált oxónium kölcsönhatása révén első lépésben dihidrogén-kötést tartalmazó intermedier (**4**) alakul ki, amely egy jól definiálható minimumként jelentkezik a reakciókoordináta mentén. A Rh–H és H_3O^+ hidrogén atomjai között igen erős $H\cdots H$ kötés alakul ki, amelyet a kis H–H távolság (1,25 Å) is jól illusztrál. Egy másik dihidrogén-kötést is láthatunk a **4**-es szerkezetben, amely a másik hidrid ligandum és egy vízmolekula között jön létre. Ez a kötés azonban jóval gyengébb, mint a Rh–H \cdots H–OH $_2^+$ kölcsönhatás, látható, hogy a H–H távolság is lényegesen hosszabb (1,81 Å). Ez utóbbi kölcsönhatás erősségének megbecsülésére számításokat végeztem, amelyekben **1** és egy víz molekula közötti Rh–H \cdots H–OH kölcsönhatás energiáját határoztam meg. Ez a kölcsönhatási energia 7,5 kcal/mol, amely gyengébb, mint az Orlova és munkatársai által, molibdén- és réniumentartalmú komplexekre meghatározott 11-13 kcal/mol [78], de ez a kölcsönhatás is lényegesen erősebb, mint a vízmolekulák között található H-kötések.

A proton-transzfert leíró átmeneti állapot (**TS_{4.5}**) alig 1 kcal/mol energiával helyezkedik el magasabban a kiindulási **4**-es komplexnél. A

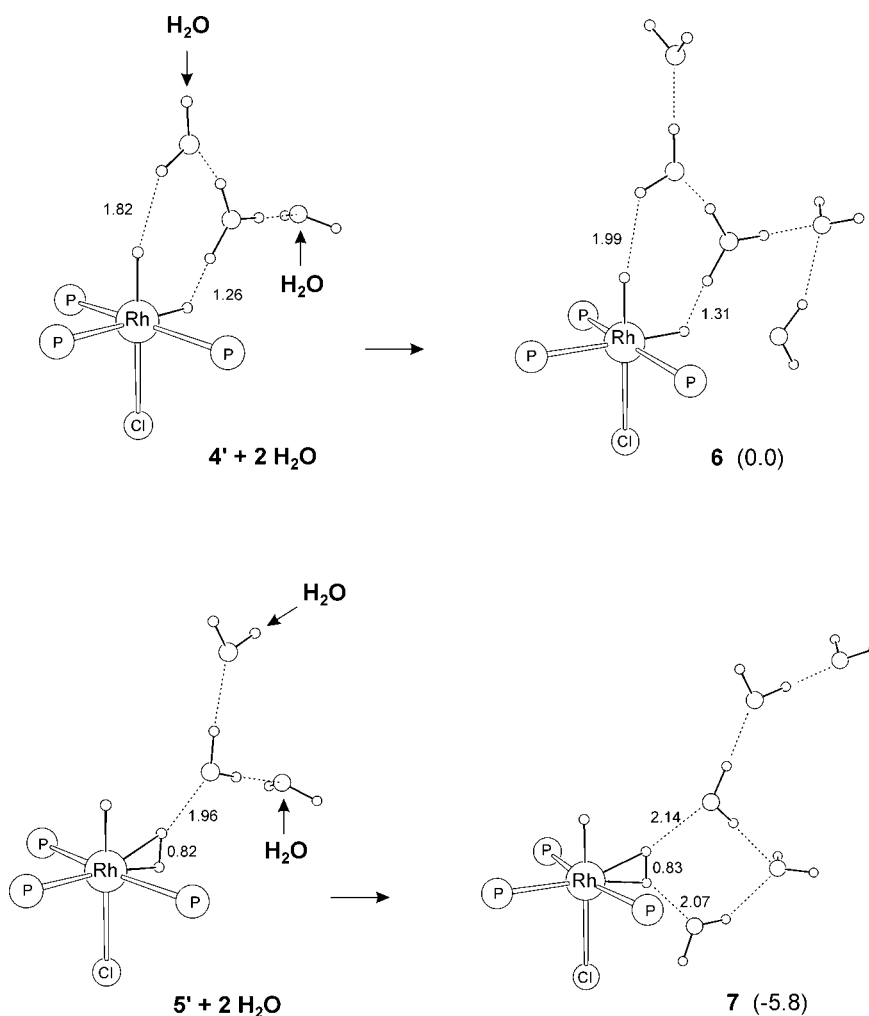
protonátadás eredményeként képződő **5**-ös komplex képződése 3,9 kcal/mol energianyereséggel jár. A képződött komplexben a H₂ ligandum és a hozzá gyengén kötődő vízmolekula közötti H···O távolság 0,3 Å-mel kisebb, mint a **3**-as szerkezetben. Ez azt mutatja, hogy a H₂–(H₂O)_n kölcsönhatás erősebbé válik, ami megint csak azt támasztja alá, hogy a vízklaszterek protonaffinitása számottevően változik a klaszter méretének növelésével.

A modell további bővítésére két irányt választottam. Az egyik lehetőség az volt, hogy a tömbi oldószer effektusát figyelembe veszem PCM single-point számolás segítségével (lásd 4.1.2.2. fejezet utolsó bekezdése). Az oldószer-effektus következtében a két minimum (**4** és **5**) relatív energiasorrendje megfordul, és **5** energiája 2,9 kcal/molal magasabb, mint **4**-é, a proton-transzfer energiagátja pedig 3,1 kcal/mol értékre nő 1 kcal/molról. Egy másik lehetőséget jelent az vízklaszter további bővítése, amit két újabb oldószermolekula hozzáadásával tettem meg, és a következő alfejezetben mutatok be.

4.1.2.6. [RhH₂Cl(PMe₃)₃] és [(H₃O)(H₂O)₄]⁺ ion kölcsönhatása

A trimeres modell további két vízmolekulával történő bővítésével pentameres modellt hoztam létre. Ehhez azonban a **4** és **5** komplexek helyett a **4'** és **5'** szerkezeteket bővítettem, a 21. ábrán látható módon. Itt a **4'** és **5'** azoknak a trimeres szerkezeteknek felelnek meg, melyekben az első hidratációs szférában található vízmolekulák egyike a síkban, a másik a síkra merőlegesen helyezkedik el. Ezt az elrendeződést azért választottam, mert így lehetővé válik a trimeres modellek két különböző típusú H-kötéssel való bővítése úgy, hogy a kapott szerkezetek továbbra is C_s szimmetriájúak

maradnak. Így a második hidrát szférában található vizek közül az egyik protondonor, a másik protonakceptorként viselkedik. Ezzel szemben **4** és **5** csak úgy bővíthető szimmetrikusan, ha ugyanolyan típusú hidrogénkötéssel kötődik mindkét vízmolekula, ami a valódi vízstruktúrához való hasonlóságot jelentősen eltorzítaná. A **4'** és **5'** bővítésével kapott komplexek (**6** és **7**) szerkezetét szintén C_s szimmetria megszorítás mellett optimaltam.



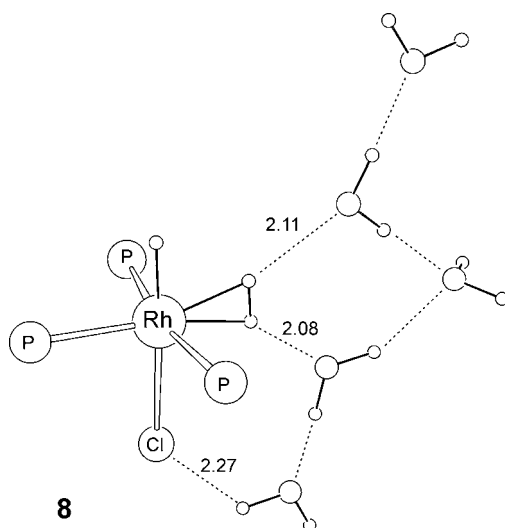
21. ábra $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ és $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ kölcsönhatását leíró szerkezetek építése, illetve a kapott szerkezetek és azok relatív energiája

A számítások azt mutatják, hogy ennek a második hidrát szférában található újabb két vízmolekulának a figyelembe vétele igen kis mértékben befolyásolja a protonált illetve deprotonált ródiumpkomplexet tartalmazó szerkezetek relatív stabilitását. A pentameres modell esetében a protonált forma (7) 5,8 kcal/mol energiával stabilisabb, mint a dihidrid komplex (6), míg ez az energiakülönbség 4,0 kcal/mol a trimeres komplexek (4' és 5') esetében. Ismételten hangsúlyoznom kell, hogy a protonált illetve a deprotonált forma relatív energiája igen érzékeny arra, hogy milyen típusú hidrogénkötések találhatók az adott szerkezetekben, az első illetve második hidratációs szférában. Úgy gondoljuk, hogy a kiválasztott szerkezetek a vízről alkotott dinamikus elképzeléssel is összhangban vannak, hiszen a vízben a protondonor- illetve akceptor-típusú H-kötések száma egy adott oldószer molekulára nézve statisztikus átlagban megegyezik.

Egy újabb érdekes lehetőség következik a 7-es szerkezetből, amelyben a protont átadó vízmolekulán kívül egy másik is a protonált komplex dihidrogén ligandumának közelében helyezkedik el. Ez az elrendeződés annak a lehetőségét is felveti, hogy az oldatban bekövetkező H/D izotópcseré két különböző vízmolekula részvételével történik, azaz a protonálásban és a deprotonálásban nem ugyanaz a vízmolekula vesz részt. Ezen eredmények alapján egy újabb pentameres szerkezetet építettem, amelyben mindkét, az η^2 -H₂ ligandum közelében elhelyezkedő vízmolekula két másik vízmolekulával alakít ki H-kötést, így mindkét víz protonálása modellezhető (a 7-es komplex esetében ez nincs így).

Az ennek az elrendezésnek megfelelő szerkezet (8) a 22. ábrán látható. A számítások során azt sikerült kimutatni, hogy a dihidrogén ligandum nagyon könnyen protonálható mindkét közelben lévő vízmolekula segítségével. A protonált vízklasztert tartalmazó szerkezetek azonban

teljesen átrendeződtek a geometriák optimalálása során, ami természetesen az alkalmazott oldószermolekulák kis számából következik. Mindazonáltal egyértelműen sikerült kimutatni, hogy az átrendeződés előtt a protonátadás során képződő $1 \cdots [(H_3O)(H_2O)_4]^+$ típusú komplexek energiája alig néhány kcal/mol értékkel különbözik a 8-as komplex energiájától, amely igazolja, hogy a protonálás/deprotonálás lépései könnyen végbemennek az oldatban.



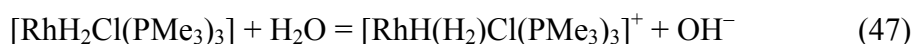
22. ábra $[RhH_2Cl(PMe_3)_3]$ és $[(H_3O)(H_2O)_4]^+$ kölcsönhatásaként kialakuló szerkezet optimált geometriája és néhány jellemző geometria adata

4.1.2.7. $[RhH_2Cl(PMe_3)_3]$ és vízmolekulák közötti protoncsere

Egy nemrég megjelent kinetikai tanulmányban [96], a szerzők a vízdoldható $[RuH(pta)_2Cp]$ komplex és D_2O közötti izotópcserét vizsgálták. A mérések eredményeképpen $E_a = 17.0$ kcal/mol energiagátat határoztak meg a protonálás/deprotonálás lépésre. Ez a gát lényegesen magasabb, mint az általunk alkotott modellen végzett elméleti számítások alapján kapott

érték, de említést érdemel, hogy a tanulmányban javasolt mechanizmus szerint a semleges vízmolekulák szerepelnek protondonorként és nem oxóniumion.

Ezek alapján fontosnak éreztem, hogy a mi rendszerünk esetében is megbecsüljem $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$ vízmolekulákkal történő protonálásának (47. egyenlet) energetikáját. Ehhez az **1**-es komplex és $(\text{H}_2\text{O})_3$ trimer közötti kölcsönhatást vizsgáltam.



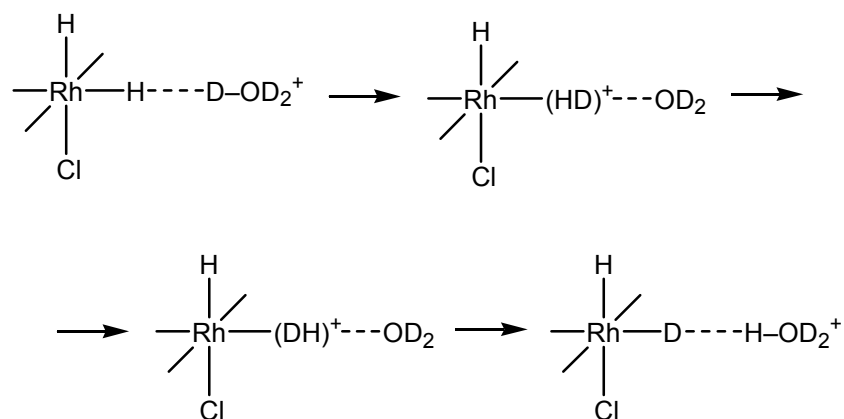
A számítások során azonban nem sikerült a $2 \cdots [\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ szerkezetnek megfelelő minimumot megtalálni a potenciális-energia felületen, mivel a hidratált hidroxidion minden esetben spontán deprotonálta a protonált komplex $\eta^2\text{-H}_2$ ligandumát. Ezek a számítási eredmények azt sugallják, hogy a vízmolekulák által történő protonálás valószínűsége alacsony, és a folyamathoz valóban oxóniumionok jelenlétére van szükség.

4.1.2.8. A hidrogén-deutérium csere feltételezett mechanizmusa

A bemutatott modellek segítségével kapott eredmények mindegyike összhangban van a kísérleti eredményekkel [73-74]. A feltételezett dihidrogén-ligandumot tartalmazó $\text{RhH}(\text{H}_2)^+$ típusú köztitermékek nemcsak önmagukban, hanem oldószer-molekulák jelenlétében is stabilis minimumként azonosíthatóak a potenciális-energia hiperfelületen, ráadásul a protonálás előtt és után kapott szerkezetek energiája közötti különbség rendkívül kicsi, így a protonált komplex képződése termodinamikailag

megengedettnek tűnik. Az átmeneti állapot vizsgálata során megállapíthattam, hogy a protonált illetve a deprotonált forma közötti energiagát igen alacsony, ami a gyors protonálás-deprotonálást támasztja alá. Részben ez magyarázhatja azt, hogy az NMR-időskálán miért nem detektálható a dihidrogén komplex [73-74], másrészt viszont azt is figyelembe kell vennünk, hogy míg a protonált komplex képződésének sebessége az oxóniumionok koncentrációval arányos, addig a deprotonálás sebessége a víz koncentrációtól függ. Mivel az előbbi még savas oldatokban is lényegesen kisebb értéket jelent, ez szintén alátámasztja a feltételezetten képződő kationos dihidrogén komplex rövid élettartamát.

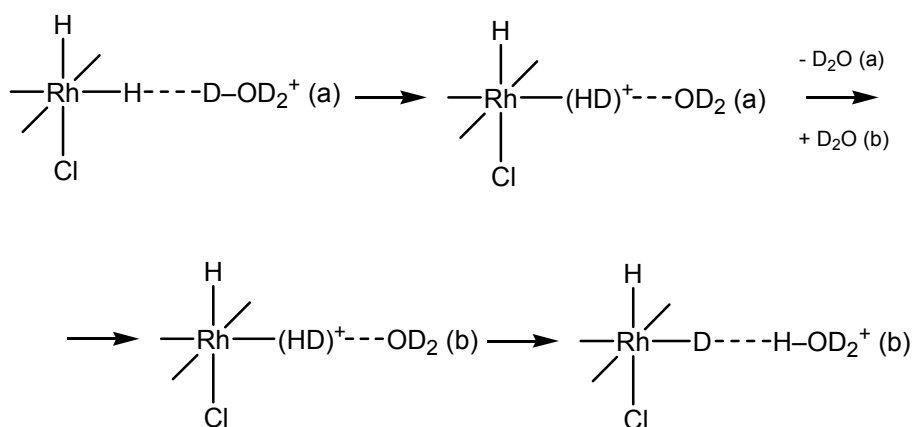
Az eddigiekben a H/D csere során képződő intermedierek szerkezetét, és azok relatív energiáját mutattam be, azonban a kapott eredmények révén a csere mechanizmusára vonatkozóan is lehetnek elképzeléseink. A két lehetséges mechanizmust, amelyet az eredmények alapján feltételezhetünk a 23-24. ábrán foglaltam össze.



23. ábra A H/D csere lehetséges mechanizmusa I.

A 23. ábrán látható mechanizmus szerint az első lépésben a hidrid részecske egy D_3O^+ által protonálódik, amelynek eredményeként egy $RhH(HD)^+$ kationos komplex keletkezik. A keletkezett η^2 -HD ligandum gyors rotációja következhet be, így a HD molekula H-atomja válhat a távozó protonná, és az előzőleg protonáló D_2O molekulára visszavándorolva HD_2O^+ keletkezik. A HD molekula rotációja a korábbi számításaink szerint gyorsan végbemehet, hiszen a rotáció gátja alig kb. 3 kcal/mol volt oldószer molekulák jelenlétében (4.1.2.4. fejezet).

A csere egy másik lehetséges mechanizmusa a 24. ábrán szerepel. Ennek a mechanizmusnak a lényege, hogy a távozó proton nem ugyanarra a víz molekulára kerül vissza, amelyről érkezett $[D_2O(a)]$, hanem egy másik $[D_2O(b)]$ vízmolekulára. Ennek az elképzelésnek jó modellje a 22. ábrán látható elrendeződés. Ez utóbbi folyamathoz nincs szükség a keletkezett H_2 molekula rotációjára, mivel azonban a protonálás/deprotonálás és a rotáció energiagátja hasonló nagyságú, ezért a két mechanizmus egymáshoz viszonyított valószínűségéről nem lehet biztosat mondani.



24. ábra A H/D csere lehetséges mechanizmusa II.

Azt is hozzá kell tenni az előbbiekhöz, hogy az oldószer molekulák részvételével zajló protontranszfer-folyamatok pontos leírására ez a modell túlságosan leegyszerűsített. Egyrészt az oldószer dinamikus sajátosságainak figyelembe vétele molekuladinamikai számításokkal a jövőben várhatóan még pontosabb képet adhat a mechanizmus részleteivel kapcsolatban, másrészt a protoncsere folyamatok egzaktabb leírásához a kvantumos jelenségek (mint például az alagúteffektus) figyelembe vételére is szükség lehet, hiszen az ilyen folyamatok esetén ez is számottevő tényezőt jelenthet [97-98].

4.1.2.9. Az elméleti eredmények összefoglalása

A számítások alapján sikerült a kísérleti eredményekkel összhangban lévő mechanizmust javasolni a H_2 és D_2O illetve D_2 és H_2O közötti izotópcserére a vízőldható $[RhH_2Cl(mtpms)_3]$ modelljéül szolgáló cisz-mer- $[RhH_2Cl(PMe_3)_3]$ jelenlétében [99]. A folyamat során a komplex protonálását különböző $[(H_3O)^+(H_2O)_n]$ klaszterek segítségével írtam le, melynek során a komplex protonálásával $[RhH(H_2)Cl(PMe_3)_3]$ kationos intermedier képződik, méghozzá a foszfinnal *transz* helyzetben található hidrid ligandum protonálása valószínűsíthető.

Az egyes intermedierek relatív energiája alapján a protonálás/deprotonálás termodinamikailag kedvező, hiszen az energiaváltozás csekély, és az alacsony energiagát alapján a folyamat kinetikailag is kedvező lehet. Mindezek az eredmények összhangban állnak a savas közegben, ezen komplexek jelenlétében tapasztalt gyors izotópcserével.

4.2. CO₂ vizes oldatban történő redukciójának elméleti kémiai vizsgálata

4.2.1. A vizsgált rendszer bemutatása

Az irodalmi áttekintés 2.2.2.2. illetve 2.2.2.3. fejezetében részletesen bemutattam, hogy a tanszékünkön hosszú ideje vizsgálják szén-dioxid vizes oldatban történő hidrogénezését ródium- és ruténiumtartalmú foszfinkomplexek jelenlétében. A katalizátorok közül legrészletesebben a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplex viselkedését tanulmányozták [8-9].

A kísérleti vizsgálatok alapján megállapították, hogy a katalizátor igen kis aktivitással redukál vizes CO₂-oldatokat, ezzel szemben NaHCO₃-oldatban igen nagy reakciósebességgel katalizálja formiát képződését. Ezen kísérletek alapján joggal feltételezték, hogy a valódi szubsztrátum ezen folyamat esetében a hidrogénkarbonát anion [8-9]. Azt, hogy a HCO₃⁻ szívesen koordinálódik a ruténiumcentrumhoz kísérletileg is ki lehet mutatni, hiszen a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplexet NaHCO₃-oldatban oldva sikerült egy $[\{\text{Ru}(\text{HCO}_3)_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ összetételű komplexet előállítani. Hidrogén jelenlétében azonban nem sikerült koordinált HCO₃⁻-ot tartalmazó komplexet kimutatni a reakcióelegyben, ezért a reakció mechanizmusát kvantumkémiai számításokkal próbáltam leírni. A számítások kiindulópontjaként a *cisz*-[RuH₂(mtpms)₄] komplexet szolgált, hiszen kimutatták, hogy a NaHCO₃-oldat pH-ján szubsztrátum jelenléte nélkül ez a hidrid képződik a katalizátorból hidrogén hatására [28].

Korábban az irodalomban nem közöltek elméleti kémiai számításokat a hidrogénkarbonát formiáttá történő redukciójával

kapcsolatban. A szén-dioxid szerves oldószerben történő redukciójának elméleti kémiai leírására találhatunk példákat az irodalomban (2.2.2.4. fejezet) [55-57], ismételten hangsúlyozni kell azonban, hogy a vizes oldat teljesen más közeget jelent a szerves oldószerekhez képest. Mindez abban nyilvánul meg, hogy a víz poláris oldószerként poláris intermedierek képződését segítheti elő, valamint töltésszétválasztással járó reakciókat tehet kedvező energetikájúvá. Ezen kívül a víznél minden esetben figyelembe kell venni, hogy bizonyos esetekben kedvező lehet a fémcentrumhoz történő koordinációja (az oldószermolekula koordinációja persze szerves oldószerekben is előfordulhat), és lehetőség esetén a komplexszel protoncsere reakcióban is részt vehet.

4.2.2. Az alkalmazott számítási módszerek

A korábban spektroszkópiásan detektált *cisz*-[RuH₂(mtpmms)₄] modelljeként *cisz*-[RuH₂(PMe₃)₄]-t alkalmaztam, azaz PMe₃ ligandumokkal helyettesítettem az aromás foszfinokat. Ezen egyszerűsítést, az ebből adódó hibák lehetőségét a 4.1.2.2. fejezetben már részletesen taglaltam. Az egyetlen lépés, melynek során a foszfin ligandum egyszerűsítése komoly hibát hordozhat magában, a foszfinmolekula disszociációja, hiszen ezen folyamat energetikáját az elektronikus tényezők mellett a sztérikus tényezők is jelentősen befolyásolják [81]. Azért, hogy a sztérikus effektusokat is figyelembe vegyem, a számítások során a *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₄] és *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₃] komplexek szerkezetét optimáltam és a disszociációs energiát ezek energiája alapján számoltam ki.

A korábbiakhoz hasonlóan itt is DFT-számítások segítségével azonosítottam a reakció során feltételezetten képződő intermedierek szerkezetét. Bizonyos reakciólépések esetében az átmeneti állapot szerkezetét is sikerült meghatározni. A 4.1.2.2. fejezetben leírtaknak megfelelően meghatároztam a stacionárius pontok normálrezgéseit, illetve IRC számítással ellenőriztem, hogy az átmeneti állapotok a megfelelő minimumokat kötik-e össze.

A legtöbb számítást B3LYP/SDDP szinten végeztem el a Gaussian 03 [68] program segítségével. A B3LYP itt az alkalmazott hibridfunkcionált jelenti [83-85], míg az SDDP a báziskészletet, amely a Stuttgart-Dresden elnevezésű relativisztikus pszeudopotenciált alkalmazza a fématomra, míg Dunning/Huzinaga dupla-zéta polarizációs bázist a többi atomra [86-89]. A kapott szerkezetek esetében a tömboldószer ($\epsilon = 78,4$) hatását is megbecsültem, még hozzá a korábban bemutatott (4.1.2.2. fejezet), a Gaussian 03 programba beépített polarizálható kontinuum modell (PCM) segítségével [66]. Mivel a mechanizmus során több esetben koordinációs illetve disszociációs lépések szerepelnek, ezért minden esetben a reakciólépés standard szabadentalpia változását is kiszámítottam, amely értéket a PCM modell segítségével számított oldószer effektussal korrigáltam. Az így kapott értékekre a továbbiakban $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}$ jelöléssel fogok hivatkozni.

A trifenil-foszfín ligandumokat tartalmazó *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₄] és *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₃] komplexek geometriájának optimalását az ADF 2004.01 programcsomag segítségével végeztem el [69]. Az alkalmazott funkcionál a BLYP volt [84,100], míg a báziskészlet a ZORA tripla- ξ polarizációs Slater-típusú pályákat tartalmazó báziskészlet volt. Ez a báziskészlet az ún. "frozen core" közelítést alkalmazza, azaz a ruténium (1s-3d), a foszfor (1s-2p) belső

elektronpályái, és a szén- illetve oxigénatomok 1s pályái be vannak fagyasztva. A relativisztikus effektusokat az ún. ZORA (Zero Order Regular Approximation) közelítéssel vettük figyelembe [101-103]. Az ADF program ilyen nagy rendszerek geometriájának optimálására hatékonyabb, mint a Gaussian. Meg kell azonban jegyezni, hogy az ADF programmal nem lehet hibrid funkciókat használni, ami viszont például a H-hidas rendszerek leírásánál pontatlanságot jelenthet, ezért a vízklasztereket tartalmazó rendszerek számítására nem alkalmaztuk.

4.2.3. A bruttó reakció energetikája

A reakció mechanizmusának bemutatása előtt érdemes a CO₂ illetve HCO₃⁻ redukciójának (25. és 28. egyenlet) energetikáját összehasonlítani. A 3. táblázat adatai alapján megfigyelhető, hogy az oldószerhatás figyelembevétele elengedhetetlen a reakció termodinamikai adatainak meghatározásához. Az is megállapítható, hogy a két reakció energetikája nem tér el jelentősen egymástól.

Reakció	$\Delta G^{\circ}_{\text{gáz}}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{aq}}$
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	6,1 [7,9]	-1,9 [-1,0]
$\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	8,1	-2,3

3. táblázat A CO₂ illetve HCO₃⁻ redukciójának számolt termodinamikai adatai

A $\Delta G^{\circ}_{\text{gáz}}$ értékek a gázfázisú reakció szabadentalpia-változására vonatkoznak, míg a $\Delta G^{\circ}_{\text{aq}}$ értékek a PCM/UAO modellel számított szolvatációs hatással korrigált szabadentalpia-változást jelentik. Szögletes zárójelben a kísérleti értékek szerepelnek [44].

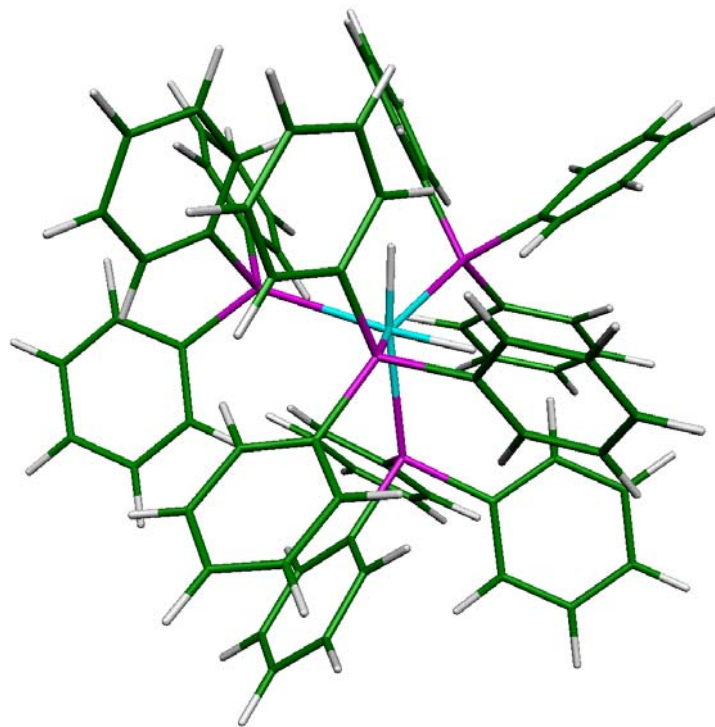
4.2.4. A reakció javasolt mechanizmusa

4.2.4.1. A katalitikusan aktív RuH_2P_3 részecske képződése

A kísérletek alapján megállapítható volt, hogy a NaHCO_3 oldat pH-ján, azaz 8-as pH körül a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2]$ komplex nagy hatékonysággal katalizálja a hidrogénkarbonát redukcióját formiáttá. Ezen a pH-n pedig a ^1H és ^{31}P -NMR vizsgálatok alapján a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{mtpms})_4]$ mutatható ki domináns részecskeként [28]. Ez a komplex, amely Ru(II) centrumot és két ekvivalens hidrid ligandumot tartalmaz, szolgált a számítások kiindulópontjaként.

A hidrid ligandumok szterikus helyzetének vizsgálata érdekében a *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ komplex szerkezetét az ADF programmal optimáltam (25. ábra). Az optimált szerkezetből jól látható, hogy a 4 foszfin ligandum a benne található 12 fenilgyűrű nagy térigénye következtében a hidridligandumokat teljesen leárnyékolja, így azok megközelítése szubsztrátum számára szterikusan gátoltnak tűnik.

Ettől függetlenül számos próbálkozást tettem, hogy a modell komplex *cisz*- $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (1) és HCO_3^- kölcsönhatását tanulmányozzam. A számítások mindegyike során azt tapasztaltam, hogy a közvetlen hidridátadás a komplexről egy közelben lévő hidrogénkarbonátra csak nagyon magas energiagáton keresztül valósulhat meg, ami alapján joggal feltételezhető, hogy a reakció során a HCO_3^- anionnak koordinálnia kell.

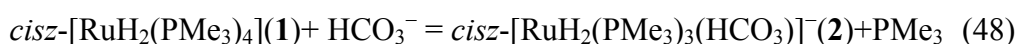


25. ábra *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₄] optimált szerkezete

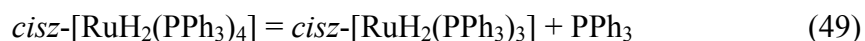
A kiindulási *cisz*-[RuH₂(mtppps)₄] komplexből egy foszfin ligandum disszociálhat, majd az így létrejött koordinációs helyre egy HCO₃⁻ koordinálódhat, és így *cisz*-[RuH₂(mtppps)₃(HCO₃)]⁻ anionos komplex képződhet. A *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₄] komplex optimált szerkezete alapján, a korábban javasolt *cisz*-[RuH(mtppps)₄(HCO₃)] képződését nem tartom valószínűnek, hiszen a négy aromás foszfin tartalmazó komplex esetében a hidridek leárnycolt helyzete miatt, ezen komplex képződése sztérikusan nagyon kedvezőtlennek tűnik. Ilyen, négy koordinált foszfin tartalmazó részecske esetleges szerepére az alapján következtettek, hogy a reakció sebessége foszfinfőlöslégen növekedett $[mtppps]_{teljes}/[Ru] = 4$ arányig,

majd további foszfinfőlölség már nem befolyásolta reakciósebességet [9]. A számítások eredményei némileg ellentmondanak ennek a kísérleti ténynek, bár valószínűleg az ideális foszfin/fém arány nem feltétlenül az aktív komplexhez koordinálódó foszfinligandumok számát jelenti.

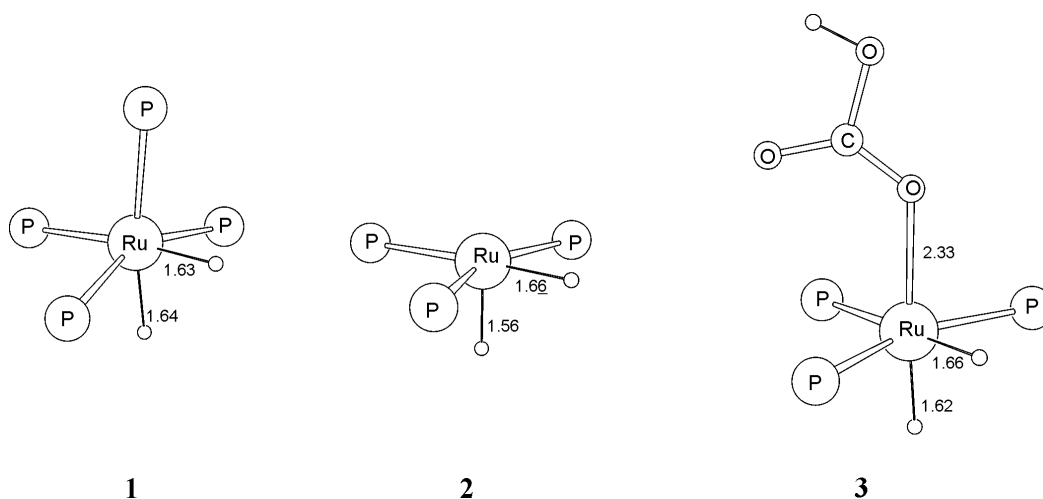
A foszfin-hidrogénkarbonát ligandumcsere pontos energetikáját nehéz meghatározni a modell esetében, ahol is a PMe_3 ligandumok alkalmazása miatt elhanyagoljuk az aromás foszfinligandumok közötti taszítást, ami éppen a foszfindisszociáció egyik meghatározó tényezője. Ha kiszámítjuk a $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}$ értéket a ligandumcsere folyamatra a modell ligandum esetében, akkor a 48. egyenlettel leírható folyamatra 22,1 kcal/mol értéket kapunk, ami mint a PPh_3 ligandumot alkalmazó számítások alapján később látható, jelentősen túlbecsüli a valós értéket.



Ahhoz, hogy ennél azért realisabb eredményt kapjunk a foszfin ligandum disszociációjára vonatkozóan, PPh_3 ligandumokat tartalmazó komplexet alkalmaztunk modellként, és DFT-számításokat végeztünk az ADF programmal BLYP/TZP szinten a 49. egyenlettel jellemezhető reakcióra. Ebben az esetben a disszociációs energia értéke 4,5 kcal/mol (ekkor a méretű rendszernél a szabadentalpia érték kiszámításához szükséges normálkoordináta analízis meghaladta a rendelkezésemre álló számítástechnikai lehetőségeket), míg ugyanez az energia a PMe_3 ligandumot tartalmazó modell esetén 28,8 kcal/mol.



Mindezen eredményeket figyelembe véve feltételezhetjük, hogy a foszfin-hidrogénkarbonát csere termodinamikailag megengedett folyamat. Mivel a mechanizmus többi lépése nem tartalmaz foszfindisszociációt, ezért valószínűleg nem okoz nagy hibát a PMe_3 modell ligandum alkalmazása, így a további számítások során a $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3(\text{HCO}_3)]^-$ (**3**) komplexből indultam ki (26. ábra).



26. ábra A $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**1**), $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3]$ (**2**) és $\text{cisz-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3(\text{HCO}_3)]^-$ (**3**) optimált szerkezete

4.2.4.2. A koordinált HCO_3^- protonálása

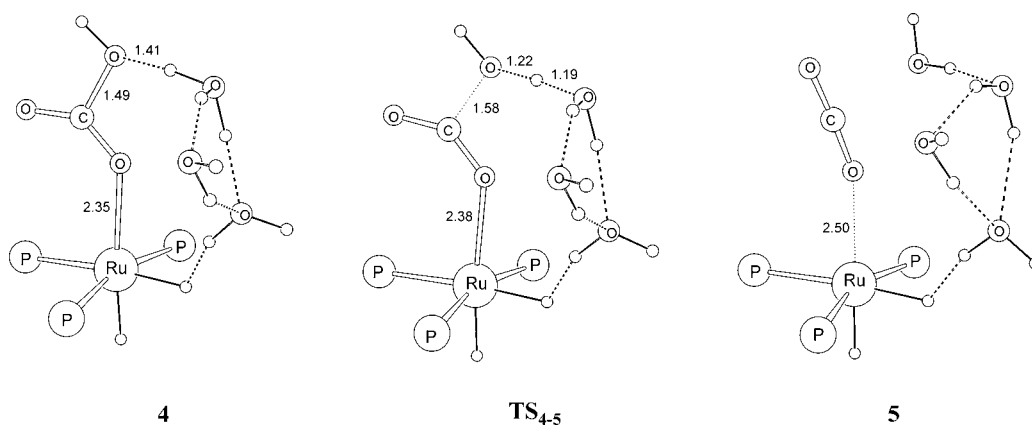
A **3**-as komplexszel végzett számítások azt mutatták, hogy a koordinált HCO_3^- és a hidrid ligandumok közötti kölcsönhatás csak magas energiagáttal jellemezhető reakcióúton keresztül mehet végbe. Ennek oka, hogy a parciálisan pozitív töltéssel rendelkező szénatomot, amely a hidriddel kölcsönhatni tudna, a negatív töltésű oxigénatomok leárnyékolják, amiből következően a közvetlen hidridtranszfer a HCO_3^- szénatomjára nem

túl valószínű. Ehelyett alternatív lehetőségként felmerül, hogy a koordinált hidrogénkarbonátból egy OH^- eliminációjával koordinált CO_2 jön létre. Ez a reakció a koordinált HCO_3^- és valamilyen protonforrás (vizes oldatban oxóniumionok) közötti kölcsönhatás révén valósulhat meg. A HCO_3^- az O-H oxigéneken protonálódik, amely során a C-O kötés felhasad, és koordinált CO_2 , valamint egy távozó vízmolekula keletkeznek. Ezt a lehetőséget alátámaszthatja az a megfigyelés, hogy a HCO_3^- oldatok felett alkalmazott CO_2 -nyomás, és ezen keresztül a savasabb pH növelte a hidrogénkarbonát redukciójának sebességét [8-9].

A korábbi, H/D izotópcserével kapcsolatban végzett számításaim jól mutatták [99], hogy H_3O^+ alkalmazása a vízben zajló protoncsere folyamatok modellezésére nem realisztikus eredményeket hoz, mert egy magányos H_3O^+ extrém nagy savassága nem ad valós képet a savas vizes oldatokról. Ezzel szemben már kis méretű klaszterek, például $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ alkalmazásával már realisabb képet kaphatunk a protontranszfer mechanizmusáról, amit a Rh(I) komplexek által katalizált H/D izotópcseré esetében már korábban bemutattam (4.1.2.5. fejezet) [99].

Így a HCO_3^- protonálásának leírásához is a $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -t alkalmaztam protondonor-modellként. A 27. ábrán látható, hogy a *cis*- $[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_3(\text{HCO}_3)]^-$ komplex O-H oxigénje és a $[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ protonáló hidrogénje között első lépésben erős H-kötés jön létre (4). A protontranszfer átmeneti állapotának a $\text{TS}_{4.5}$ szerkezet felel meg, amely kevesebb, mint 1 kcal/mol-lal magasabb energiaszinten helyezkedik el a 4-es szerkezetnél. Eszerint a protonálás igen kis gáton keresztül végbemehet. Az IRC számítások eredménye szerint (melyet a $\text{TS}_{4.5}$ szerkezetből kiindulva a termékek irányba haladva végeztem el) a protonálással együtt

végbemenő C-O kötésfelhasadás révén egy gyengén koordinált szén-dioxidot tartalmazó komplex **(5)** és egy vízmolekula keletkezik. A **4** → **5** átalakuláshoz rendelhető $\Delta G^{\circ}_{\text{aq}}$ érték $-4,8$ kcal/mol. A hidrogénkarbonát vízmolekulákkal történő protonálását is modelleztem, $(\text{H}_2\text{O})_3$ klaszter segítségével, amelynek eredményeképpen nagyon kedvezőtlen energetikát kaptam. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a koordinált HCO_3^- protonálásához oxóniumionokra van szükség. A reakcióúton található stacionárius pontok szerkezete a 27. ábrán látható.

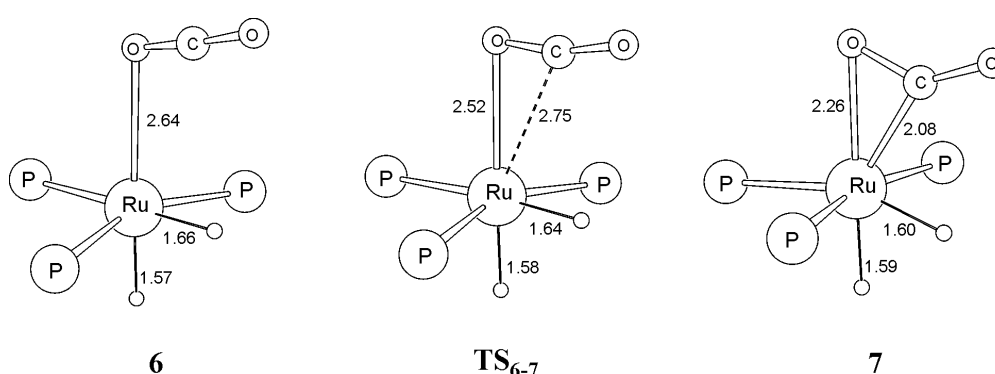


27. ábra A koordinált HCO_3^- -ből történő OH^- eliminációt leíró szerkezetek

4.2.4.3. A CO_2 beékelődése a Ru-H kötésbe

A HCO_3^- protonálása és egy H_2O távozása után visszamaradt, gyengén koordinált CO_2 -ot tartalmazó komplex **(6)** szerkezete a 28. ábrán látható. A gyenge koordináció abból is látszik, hogy a szén-dioxid OCO kötésszöge $176,2^\circ$, azaz nem sokkal tér el a lineáristól. A következő lépés, amely a redukcióhoz szükséges, a CO_2 molekula beékelődése a Ru-H kötésbe, amelyet már korábban több cikkben is tanulmányoztak. Ezek közül

is kiemelkednek Sakaki és munkatársainak ebben a témában végzett számításai, amelynek eredményeit röviden a 2.2.2.4. fejezetben foglaltam össze [55-57]. Saját számításaim részben megegyező mechanizmust valószínűsítettek, de azért jelentős különbségek is vannak, elsősorban a víz, mint különleges oldószer szerepéből adódóan.

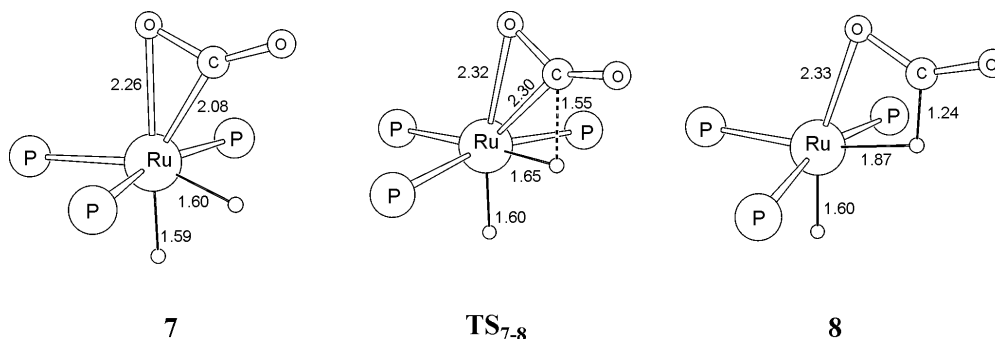


28. ábra A CO₂ koordinációját bemutató szerkezetek

A CO₂ molekula kötődésének energiája 3,7 kcal/mol, ha azonban az entrópiát is figyelembe vesszük, akkor a szén-dioxid disszociációja termodinamikailag kedvezővé válik ($\Delta G^{\circ}_{\text{aq}} = -6,1$ kcal/mol). A CO₂ disszociációja révén újra a 2-es komplexhez juthatunk, amely képes egy újabb HCO₃⁻ aniont megkötni, és ezzel újra belépni a katalitikus ciklusba. A 6-os komplex azonban más módon is továbbalakulhat, mely során az $\eta^2_{\text{C,O}}$ -koordinációjú szén-dioxidot tartalmazó komplex (7) keletkezik (28. ábra). Ebben a komplexben a koordinált CO₂ molekula már jobban behajlott, amit a 138,4°-os OCO kötőszög is mutat, viszont a hidrid ligandum és a CO₂ között gyakorlatilag még nincs kölcsönhatás, a C-H távolság 2,29 Å. A koordinációhoz vezető átmeneti állapot szerkezete (TS₆₋₇) a 28. ábrán látható, amely átmeneti komplex nagyon alacsony energiagátat jelent a 6-os

komplexhez képest. A **6**→**7** átalakulásra számolt $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ} = -17,5$ kcal/mol, ami alapján megállapítható, hogy a gyengén koordinált CO₂-t tartalmazó komplex átalakulása $\eta^2_{\text{C,O}}$ -koordinációjú komplexszé kedvezőbb, mint a CO₂ disszociációja (-17,5 illetve -6,1 kcal/mol).

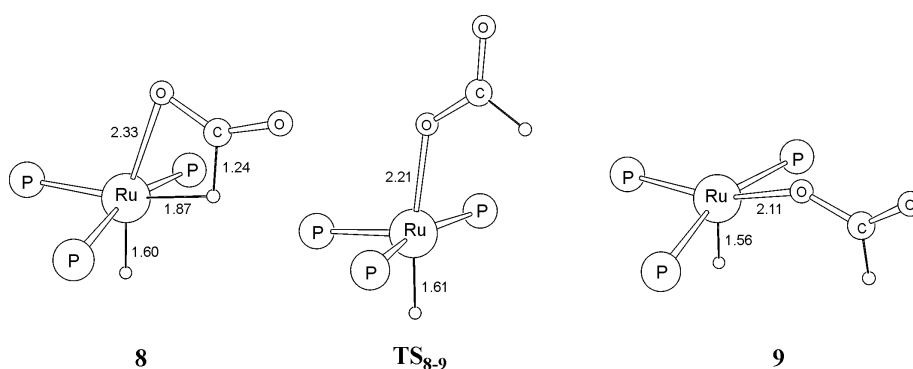
A folyamat következő lépése a CO₂ beékelődése a Ru-H kötésbe, melynek első lépése a **TS**₇₋₈ átmeneti állapoton keresztül mehet végbe (29. ábra). Ebben az átmeneti állapotban a CO₂ közelebb kerül a hidridhez, a C-H távolság értéke 1,55 Å-re csökken, és a beékelődéshez tartozó gát 11,8 kcal/mol nagyságú. Az elemi lépés termékeként a **8**-as komplex keletkezik, amelyben a C-H rész és a ruténium(II) centrum között agosztikus (C-H···Ru) kölcsönhatás jön létre, amelyet az 1,24 Å nagyságú C-H kötés jelez. Az így kapott termék (**8**) 5,0 kcal/mol-lal nagyobb energiájú, mint a kiindulási $\eta^2_{\text{C,O}}$ -koordinációjú CO₂-komplex (29. ábra).



29. ábra A koordinált CO₂ beékelődését bemutató szerkezetek

A beékelődés végterméke a **9**-es η^1 -formiáto komplex, amely úgy keletkezik, hogy a formiát ligandum a foszfinok síkjába fordul át (30. ábra). Ehhez az átrendeződéshez $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ} = -2,3$ kcal/mol érték tartozik, míg az átrendeződést leíró átmeneti állapot (**TS**₈₋₉) rendkívül kis energiagátat jelent.

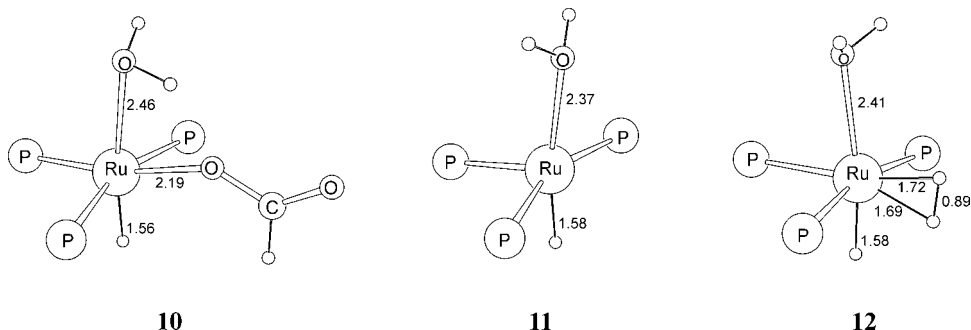
Az átrendeződés azért kedvező energetikájú, mert a **9**-es termékben erősebb kölcsönhatás alakul ki a formiát oxigénje és a ruténium között, mint a **8**-as komplexben, ami a Ru-O kötéstávolság 2,33 Å-ről 2,11 Å-re csökkenésében is nyomon követhető.



30. ábra A CO₂ beékelődése révén keletkezett komplex (**8**) átrendeződése

4.2.4.4. A katalizátor regenerálása

A beékelődés termékeként kapott η^1 -formiáto komplex (**9**) a megmaradt hidrid ligandummal *transz* helyzetben egy üres koordinációs helyet tartalmaz. Ez a koordinációs hely a *transz* helyzetű hidrid ligandum miatt nem jelent kedvező pozíciót egy H₂ koordinációjához, ezért sokkal kedvezőbb, ha az üres koordinációs helyet az oldatban nagy koncentrációban jelen lévő vízmolekulák egyike foglalja el. Egy vízmolekula koordinációjával a 31. ábrán látható [RuH(H₂O)(HCO₂)(PMe₃)₃] (**10**) komplex keletkezik, a lépéshez tartozó szabadentalpia változás $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ} = 1,2$ kcal/mol. Az így keletkezett komplexből a formiát távozhat, majd a kiindulási aktív katalizátort kell újra kialakítani.



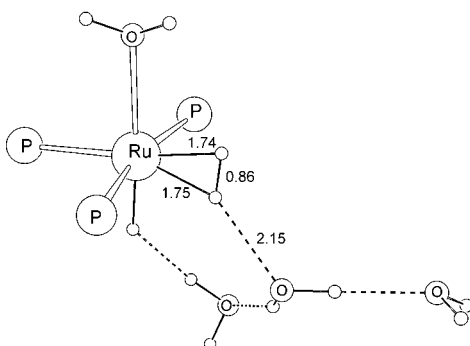
31. ábra A $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ (**10**), $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ (**11**) és $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ (**12**) komplexek optimált szerkezete

A számítások a kapott **10**-es komplexből a formiát disszociációját valószínűsítik, amelynek során egy kationos komplex (**11**) keletkezik (31. ábra). Ez az elemi lépés jelentősen eltér attól, amit Sakaki és munkatársai szerves oldószerekben történő CO_2 -redukció esetén javasoltak. Ők H_2 molekula koordinációját, a H_2 formiáttal való metatézisét javasolták, mely során koordinált HCOOH keletkezik, amely könnyen disszociálhat a komplexről [57]. Vizes oldatban a formiát disszociációját elősegíti a víz, mint erősen poláris oldószer, amely solvatációja révén stabilizálja mind a $[\text{RuH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ (**11**) kationos komplexet mind a formiát aniont. A $\Delta G_{\text{aq}}^\circ$ értéke mindössze 5,3 kcal/mol, amely szerint a formiát dekoordinációja vizes oldatban energetikailag is elképzelhető reakcióutat jelent.

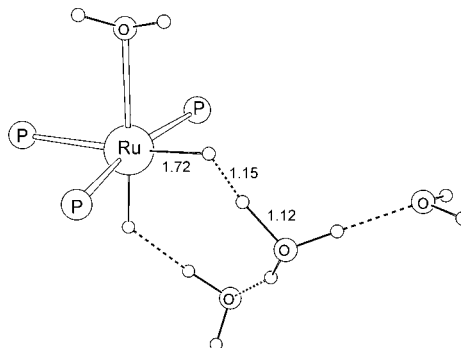
A katalitikus ciklus teljessé tételéhez a kiindulási dihidrido-komplexet regenerálni kell. Az ehhez vezető legkézenfekvőbb út egy hidrogénmolekula koordinációja a **11**-es komplexben található üres koordinációs helyre, majd a koordinált H_2 ezt követő deprotonálása hidriddé. A H_2 koordinációjához tartozó $\Delta G_{\text{aq}}^\circ = -7,1$ kcal/mol, és a keletkezett $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ összetételű termék (**12**) optimált

szerkezete a 31. ábrán látható. A **12**-es komplexben a H–H kötéstávolság hossza 0,89 Å, amely mutatja, hogy a koordinált H₂ aktivált állapotban van és vélhetően könnyen deprotonálható. A deprotonálás eredményeként pedig visszakaphatjuk a katalitikusan aktív Ru-dihidrido-komplexet (**2**).

A korábbi, H/D cserével kapcsolatos vizsgálatok [99] alapján feltételezhetjük, hogy a deprotonálás legkönnyebben a dihidrogén ligandum egyik hidrogénjének proton formájában, a környező vízmolekulákra történő átadásával mehet végbe. Ezen folyamat leírására a **12**-es komplex és egy víztrimer [(H₂O)₃] kölcsönhatását modelleztem, amelynek eredménye a **13**-as szerkezetű minimum a potenciális-energia hiperfelületen (32. ábra). A protontranszfer termékeként képződő **14**-es komplexet és a protonálást leíró átmeneti állapotot nem sikerült stacionárius pontként azonosítani, aminek az oka a rendkívül lapos potenciális-energia felület lehet. Abban az esetben, amikor az optimálást a képződő dihidrid komplexet és egy vele kölcsönható [(H₃O)(H₂O)₂]⁺-t tartalmazó kiindulási állapotból végeztem, a rendszer minden esetben a **13**-as szerkezethez konvergált. Az optimálás során azonban egy lapos energiaplátót észleltem, amelyhez hozzávetőleg a **14**-essel jelölt szerkezet tartozik (32. ábra). A **13** illetve **14** közötti energiakülönbség viszonylag kicsi (11 kcal/mol), ami várhatóan sokkal kisebb lenne, ha több vízből álló oldószerkörnyezetet tudnánk figyelembe venni, hiszen a vízklaszterek protonaffinitása a mérettel arányosan növekszik [104].



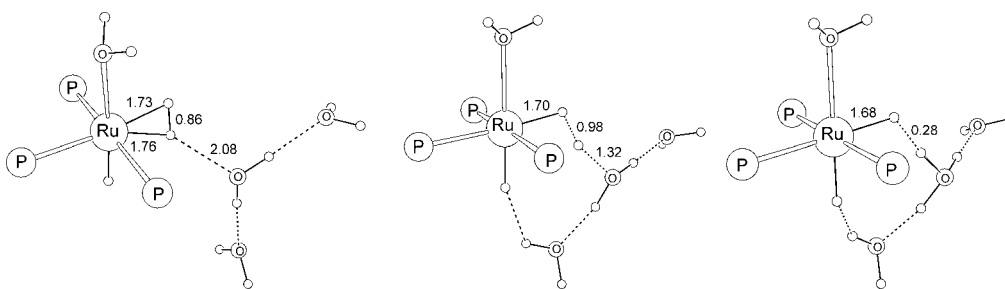
13



14

32. ábra A koordinált H₂ protonálását bemutató szerkezetek a [RuH(H₂)(H₂O)(PMe₃)₃]⁺ komplexben. A **13**-as szerkezet valódi minimumnak, míg a **14**-es szerkezet a potenciális-energia felület lapos részéből becsült szerkezetnek felel meg.

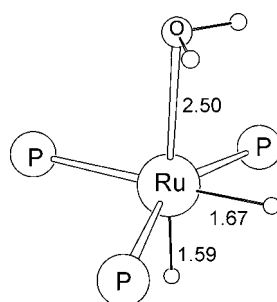
A komplex deprotonálását ily módon leíró stacionárius pontokat, egy még egyszerűbb, PH₃ ligandumokat tartalmazó modellen sikerült azonosítani, amely szerkezetek a 33. ábrán szerepelnek. Ezzel a modellel a deprotonálás gátja 5,8 kcal/mol.



33. ábra A koordinált H₂ protonálását bemutató szerkezetek a [RuH(H₂)(H₂O)(PH₃)₃]⁺ komplexben..

A deprotonálás eredményeként keletkező komplexet a vízklaszter nélkül is optimaltam. A kapott [RuH₂(H₂O)(PMe₃)₃] komplex (**15**)

szerkezete a 34. ábrán látható. Ebből a komplexből egy vízmolekula disszociációval visszkapjuk a katalitikusan aktív **2**-es komplexet, amelyhez egy újabb hidrogénkarbonát koordinálódhat, és így újramezódhet a katalitikus ciklus. A víz disszociációjának $\Delta G^{\circ}_{\text{aq}}$ értéke 0,9 kcal/mol.



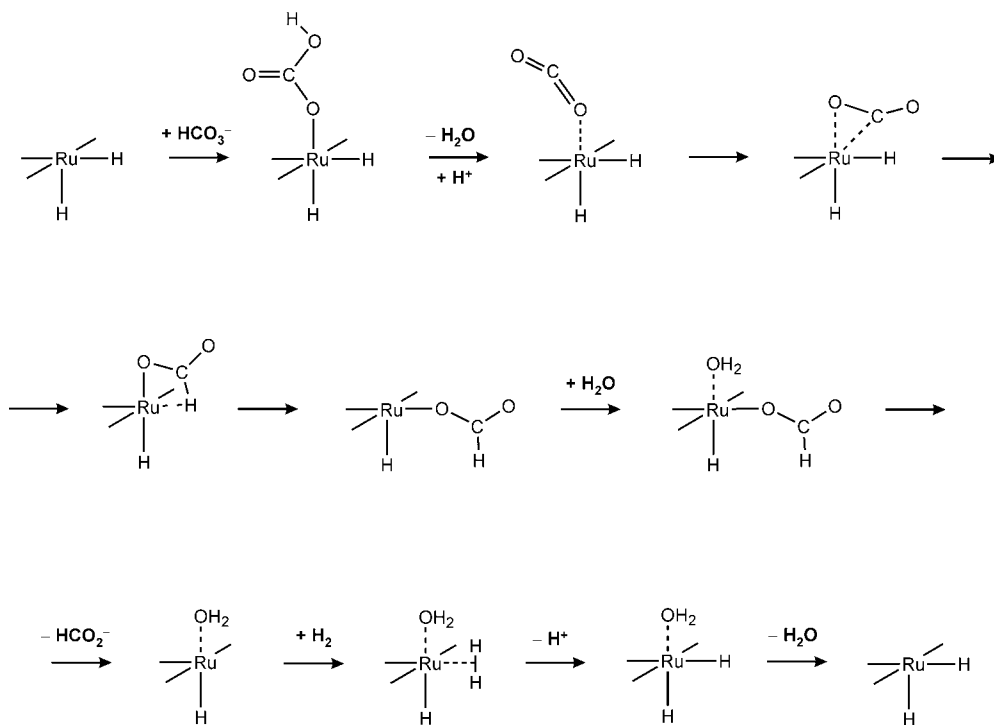
15

34. ábra $[\text{RuH}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PMe}_3)_3]$ (**15**) optimált szerkezete

4.2.4.5. A HCO_3^- redukciójának lehetséges mechanizmusa

A reakció elemi lépéseit a 35. ábrán foglaltam össze. A számítások alapján a következő lehetséges mechanizmust javasoljuk HCO_3^- vizes oldatban HCO_2^- -tá történő redukciójára. Első lépésként a tetrakisz-foszfino-ruténium komplex egyik foszfinja hidrogénkarbonát anionra cserélődik. A koordinálódott hidrogénkarbonát hidroxóniummal történő protonálása révén H_2O eliminációja történik, melynek révén gyengén koordinált CO_2 -ot tartalmazó komplex keletkezik. Ezt az utóbbi lépést egyrészt a HCO_3^- és a hidrid ligandumok közvetlen reakciójára számított magas energiájú gát valószínűsíti, illetve az a tény, hogy bizonyos esetekben a hidrogénkarbonát

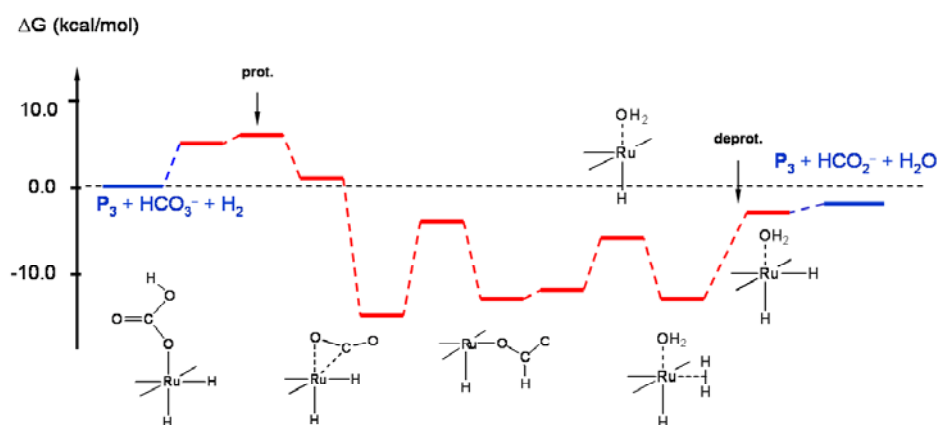
oldat felett alkalmazott CO₂-nyomás, azaz a pH savas irányba való eltolása növelte a reakciósebességet.



35. ábra A HCO₃⁻ redukciójának sematikus mechanizmusa

A számítások alapján a gyengén koordinált CO₂-ot tartalmazó komplexből kiindulva energetikailag kedvezőbb a $\eta^2_{C,O}$ CO₂-komplexszé történő átalakulás, mint a keletkezett CO₂ molekula dekoordinálódása. A $\eta^2_{C,O}$ CO₂-komplex képződése pedig lehetőséget teremt a CO₂ beékelődésére a Ru-H kötésbe. A számításokból az is következik, hogy a redukció során képződött formiátion könnyedén disszociálhat, amely folyamatot a víz solvatációs effektusa segít elő. Több reakciólépés során megfigyelhető, hogy a vízmolekulák valóban fontos résztvevői lehetnek a folyamatoknak. Bizonyos esetekben protontranszfer reakciókat segítenek

elő, de adott esetben a keletkező üres koordinációs helyekre is koordinálódhatnak. Az eredmények szerint a katalizátor regenerálása egy H₂ molekulának a monohidrido-komplexhez való koordinációjával, majd a koordinált dihidrogén deprotonálásával mehet végbe. A reakció energetikáját bemutató szabadentalpia-profil a 36. ábrán látható.



36. ábra A HCO₃⁻ redukciójának szabadentalpia profilja (a szabadentalpiaértékek a PMe₃ ligandumot tartalmazó komplexre vonatkoznak)

A kapott eredményekről mindenképpen el kell mondani, hogy a vizsgálataink során nem volt célunk a reakció minden részletére kiterjedő teljes mechanizmus megalkotása. Ennek az oka, hogy a modell néhány komoly egyszerűsítést tartalmaz, amelyek közül a legfontosabbak a következők. A foszfinligandumokat a számítási idő csökkentése érdekében egyszerűbb foszfinnal helyettesítettem, ennek hatását egy esetben (foszfin disszociációja) figyelembe is vettem. Az oldószer közeg hatását egyrészt explicit vízmolekulákkal, másrészt az oldószerközeg PCM modellel való

leírásával modelleztem. A valós oldószer-effektus ennél sokkal bonyolultabb, sok oldószer-molekulát tartalmazó dinamikus modellre lenne itt is szükség (mint a H/D csere mechanizmusának leírása során) amely jóval meghaladja a jelenleg rendelkezésemre álló számítási kapacitást. Úgy érzem, hogy a kapott eredmények így is nagyon fontos kérdésekre világítanak rá a vizes közegű fémorganikus reakciók modellezésével kapcsolatban, és ezen eredmények későbbi vizsgálatok kiindulási pontjaként is szolgálhatnak.

4.2.5. A vizes közegű CO₂-redukció elméleti kémiai vizsgálatának összefoglalása

Számítások segítségével sikerült a HCO₃⁻ vizes oldatban történő redukciójának egy lehetséges mechanizmusát megadni [105]. Kimutattam, hogy a HCO₃⁻ anion illetve a CO₂ molekula hidrogénezése különböző mechanizmussal mehet végbe vizes oldatban, mint apoláris szerves oldószerekben. A különbségek abból eredhetnek, hogy a víz egyrészt protondonorként/akceptorként részt is vehet a reakciókban, másrészt igen poláris sajátága révén a legtöbb szerves oldószernél jobban stabilizálja poláris illetve töltéssel rendelkező intermedierek képződését.

A reakció mechanizmusának leírása során PMe₃ modell ligandumokkal helyettesítettem a *mtpms* molekulákat. A DFT-számítások során kapott minden lépésre a $\Delta G^{\circ}_{\text{aq}}$ értéket határoztam meg, amely az oldószer, mint dielektrikum hatását is magában foglalja (PCM). A szabadentalpia számítására azért volt szükség, mert a koordinációs illetve disszociációs lépések során az entrópiatag jelentős. Számos lépésben

töltéssel rendelkező komplexek szerepeltek, és ezek energetikájának reális leírása az oldószer effektus figyelembevétele nélkül nem lehetséges.

Említést érdemel, hogy mivel a reakció tulajdonképpen egy Ru-CO₂ komplexen keresztül megy végbe, ezért felvetődik, hogy mi lehet a magyarázata a lassú reakciónak CO₂-oldatban. Biztos magyarázatot nem tudunk adni az eredmények alapján, néhány tényező azért megemlíthető. Egyrészt savas oldatban a [RuHCl(*mtp*ppms)₃] monohidrido komplex van jelen, és a CO₂-nak a [RuH₂P₃(CO₂)] komplexben történő átalakulása során feltételezhetően fontos szerepet tölt be a CO₂-dal *transz* helyzetben található másik hidrid is, amely a monohidrid esetében nincs jelen. Egy másik tényező lehet, hogy savas oldatban a CO₂ hidratált formában van jelen, és köztudott, hogy a dehidratálás lassú folyamat.

Összességében megállapítható, hogy reakciómechanizmus nem tartalmaz magas gáttal jellemezhető elemi lépéseket, ami összhangban van azzal, hogy vizes oldatban a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtp}ppms)_2\}_2$] nagy aktivitással hidrogénezi enyhe reakciókörülmények között a HCO₃⁻-oldatokat.

5. Összefoglalás

Doktori munkám során vízoldható ródium- és ruténiumtartalmú foszfinokomplex katalizátorok működési mechanizmusát vizsgáltam, két konkrét reakció példáján keresztül. Az egyik reakció a H/D izotópcseré volt, amely az oldószer (víz) és a gáztér (hidrogén) közötti izotópcserét jelenti, míg a másik reakció a szén-dioxid vizes oldatban történő hidrogénezése volt.

A H/D csere tanulmányozásához nagynyomású spektroszkópiás és elméleti kémiai módszereket alkalmaztam, míg a vizes közegű CO₂-reakció esetében a korábban, a tanszékünkön végzett kísérleti munka szolgált az elméleti kémiai számításaim alapjául.

Kimutattam, hogy a vizsgált ródium- és ruténiumtartalmú komplexek mindegyike aktív az oldószer és gázfázis közötti izotópcserében D₂O-H₂ rendszer esetében, illetve egy katalizátor ([RhCl(*mtp*pms)₃]) esetében a H₂O-D₂ rendszerrel kapcsolatban is kimutattam mindezt. Megállapítottam, hogy a szulfonált aromás foszfinligandumot (*mtp*pms vagy *mtp*pts) tartalmazó komplexek nagyobb aktivitással katalizálják az izotópcserét, mint a pta ligandumot tartalmazó komplexek (4.1.1.2. fejezet).

A kísérletek segítségével bemutattam, hogy más hidrogénezési folyamatokhoz hasonlóan, a pH befolyásolja a katalizátorok aktivitását a H/D cserében is. Mindegyik katalizátor esetében csökkenő aktivitást tapasztaltam bázikus közegben, mely alapján feltételeztem, hogy az oxóniumionok kulcsszerepet töltenek be a cserefolyamat során azáltal, hogy a csere a katalitikusan aktív hidridek protonálásán keresztül megy végbe. A pta ligandumot tartalmazó komplexek esetében savas közegben is csökkenő

katalitikus aktivitást tapasztaltam, melyet a ligandum lehetséges protonálásával magyaráztam. A kísérleti eredmények alapján mechanizmust javasoltam a H/D cserére, azonban a hidrid protonálódásával keletkező η^2 -H₂-t tartalmazó komplexet nem sikerült kimutatni az oldatban (4.1.1.3. fejezet).

A mechanizmus igazolására elméleti kémiai számításokat végeztem, a sűrűségfukcionál-elmélet (DFT) alkalmazásával. Modellkomplexeken végzett számítások során, ahol a nagy méretű foszfinligandumokat PMe₃ ligandumokkal helyettesítettem, sikerült kimutatni, hogy a *cisz-mer*-[RhH₂Cl(PMe₃)₃] protonálásával keletkező [RhH(H₂)Cl(PMe₃)₃] komplex stabilis minimumot jelent a potenciális-energia hiperfelületen (4.1.2.3. fejezet).

A protonálás folyamatának modellezéséhez kisméretű klasztereket ([(H₃O)(H₂O)_n]⁺, ahol n=2 ill. 4) alkalmaztam. Ennek segítségével kimutattam, hogy a komplex protonálása illetve deprotonálása, azaz mind a RhH₂ → RhH(H₂)⁺ reakció, mind annak fordítottja kis energiagáton keresztül mehet végbe, ami összhangban van a katalizátorok által már szobahőmérsékleten is mutatott nagy aktivitással. (4.1.2.5. illetve 4.1.2.6. fejezet).

Két lehetséges mechanizmust javasoltam a cserefolyamatra. A számítások alapján az egyik lehetőség, hogy ugyanaz a vízmolekula vesz részt a protonálás és deprotonálás lépésében is. Ehhez a folyamathoz a protonálás révén keletkezett η^2 -H₂ ligandum gyors rotációja szükséges, amely számításaim szerint az alacsony rotációs gát révén valóban gyorsan végbemehet ezen komplex esetében. A másik lehetőség két különböző

víz molekula részvétele a folyamatban, mely a számítások alapján szintén kedvező energetikával történhet az oldatban (4.1.2.8. fejezet).

Kvantumkémiailag számításokat végeztem a vizes oldatban történő CO₂ hidrogénezéssel kapcsolatban is. A számítások kiindulópontja a tanszéken tanulmányozott [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] katalitikus viselkedése volt, mellyel kapcsolatban megállapították, hogy nagy aktivitással redukálja a HCO₃⁻ aniont.

Kimutattam, hogy a [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms})_2\}_2$] komplexből a NaHCO₃-oldat pH-ján hidrogén alatt keletkező *cisz*-[RuH₂(*mtpms*)₄] részecske valószínűleg nem a katalitikusan aktív részecske. Ezt egyrészt a *cisz*-[RuH₂(PPh₃)₄] modell zsúfolt térszerkezete, másrészt a PMe₃ modell ligandumot tartalmazó *cisz*-[RuH₂(PMe₃)₄] és HCO₃⁻ közötti közvetlen reakció magas energiagátja mutatja. Ezek alapján az egyik foszfin disszociációját feltételeztem, így a modellszámítások során a *cisz*-[RuH₂(PMe₃)₃]-t tekintetem az aktív katalizátornak (4.2.4.1. fejezet).

A számítások alapján sikerült a *cisz*-[RuH₂(PMe₃)₃] és HCO₃⁻ reakciójának lehetséges mechanizmusát leírni, amely a következő lépésekből állt. Első lépésként a HCO₃⁻ koordinálódik, majd protonálást követően elimináció történik, amelynek eredményeként a [RuH₂(PMe₃)₃(HCO₃)]⁻ komplex [RuH₂(CO₂)(PMe₃)₃] komplexszé alakul; ebben a CO₂ gyengén koordinálódik a fémcentrumhoz (4.2.4.2. fejezet).

Ezek után előbb a CO₂ koordinációs módja η¹-ről η²-re változik, majd beékelődik a Ru-H kötésbe, és egy η¹-formiáto komplex jön létre, amely a megmaradt hidrid ligandummal *transz* helyzetben üres koordinációs helyet tartalmaz. (4.2.4.3. fejezet).

Kimutattam, hogy a katalizátor regenerálása a szerves oldószerekben kivitelezett CO₂-redukciós folyamatoktól eltérően mehet végbe vizes oldatban. Nemvizes oldatban ugyanis [RuH(HCO₂)P₃] és H₂ reakciójában [RuH(H₂)(HCO₂)P₃] részecske képződését feltételezték, amely belső metatézissel HCOOH képződéséhez, annak disszociációja révén pedig a RuH₂P₃ dihidridhez vezet. Ezzel szemben vizes oldatban a számítások alapján első lépés egy vízmolekula koordinációja, majd a termékként kapott formiát anion disszociációja révén egy kationos RuH⁺-típusú monohidrid keletkezik. Ezen komplexhez egy hidrogénmolekula koordinálódik, vízmolekulák segítségével deprotonálódik, majd a koordinált vízmolekula disszociációja révén újra létrejön a katalitikusan aktív RuH₂P₃ forma. A protontranszfer folyamatok (a koordinált HCO₃⁻ protonálása illetve a koordinált H₂ deprotonálása) modellezésére a CO₂-redukció esetében is a H/D cserénél korábban tesztelt trimeres klasztereket alkalmaztam (4.2.4.4. fejezet).

Összességében sikerült vízdoldható ródiom- és ruténiumtartalmú foszfinkomplexek két reakciójának korábban nem ismert részleteire rávilágítani. A munkám legfontosabb eredménye talán, hogy sikerült átmenetifém-komplexek *vizes* oldatban történő reakcióinak mechanizmusát leírnom, amelyre az irodalomban korábban viszonylag kevés példa akadt. Az alkalmazott modellek a komoly egyszerűsítések ellenére is fontos eredményeket szolgáltatottak, melyek későbbi hasonló jellegű munkák kiindulópontjai lehetnek.

6. Summary

During my Ph. D. work, I investigated the mechanism of aqueous phase processes catalyzed by water soluble phosphine complexes of rhodium and ruthenium. For this purpose, two catalytic reactions of this type have been investigated: 1) the hydrogen-deuterium (H/D) isotope exchange, that is, the isotope exchange between the gas phase (hydrogen) and the solution (water); 2) the aqueous phase reduction of carbon dioxide.

The H/D exchange was investigated by means of high pressure NMR spectroscopic measurements and theoretical calculations, whereas theoretical calculations carried out for aqueous CO₂-hydrogenation were based on previous experimental work, done in our research group.

I showed that the examined water soluble phosphine catalysts (e.g. [RhCl(*mtp*ppms)₃], [{RuCl₂(*mtp*ppms)₂]₂}, [RhCl(*pta*)₃], [RuCl₂(*pta*)₄], [RhCl(*mtp*ppts)₃]) were active in the direct isotope exchange between the gas phase and the solvent in the case of the D₂O/H₂ system, whereas one catalyst ([RhCl(*mtp*ppms)₃]) was shown to behave the same way in the H₂O/D₂ system.

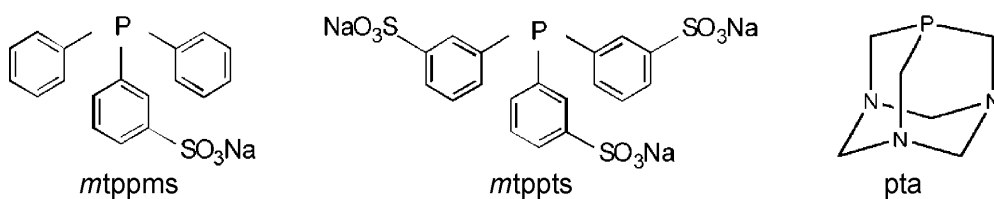


Figure 1. The applied ligands

It was also found that the complexes containing sulfonated aromatic phosphines (*mtpmms* and *mtppts*) had shown much higher activity in the isotope exchange, than complexes of the aliphatic pta ligand (Chapter 4.1.1.2.).

The experiments also showed that the pH of the solution has a considerable effect on the reaction rate of the H/D exchange in the case of all the catalysts. With all the complexes the catalytic activity declined in alkaline solutions, thus the key role of hydroxonium ions in the reaction was supposed. Drop in the activity in acidic solutions was found for pta complexes, which was explained by the possible protonation of this ligand. On the basis of the experimental results, I proposed a reaction mechanism, which involved the protonation of the catalytically active hydride species and formation of a η^2 -H₂-complex, however, this intermediate was not detected by spectroscopic methods (Chapter 4.1.1.3.).

Density functional theory (DFT) calculations were performed to provide a theoretical background for the proposed reaction mechanism. Calculations on model systems, in which the aromatic phosphines were replaced by PMe₃ ligands, showed that [RhH(H₂)Cl(PMe₃)₃] formed by the protonation of *cis-mer*-[RhH₂Cl(PMe₃)₃] represents a stable energy minimum on the potential energy hypersurface (Chapter 4.1.2.3.).

The protonation process in acidic aqueous medium was modelled by the application of small clusters ($[(\text{H}_3\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, where $n = 2$ or 4). By using these models, it was shown, that both the protonation and deprotonation processes, that is, the $\text{RhH}_2 \rightarrow \text{RhH}(\text{H}_2)^+$ or the reverse reaction, can occur via small energy barriers, which is consistent with the

high catalytic activities shown under mild conditions (Chapter 4.1.2.5. and 4.1.2.6.).

I carried out calculations concerning the hydrogenation of CO₂ in aqueous solutions. The starting point for the calculations was the experimentally well-investigated catalytic behaviour of [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$]. The previous experimental works on this system showed that HCO₃⁻ is a much more active substrate in the catalytic reaction, than carbon dioxide.

Calculations suggested that *cis*-[RuH₂(*mtppps*)₄], which is formed from [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] under H₂ at the pH of bicarbonate solutions, is unlikely to be the catalytically active species. This conclusion arises from the steric hindrance of hydride ligands, shown by calculations using *cis*-[RuH₂(PPh₃)₄] model complex, and the very high energy barrier, which was found for the direct reaction of *cis*-[RuH₂(PMe₃)₄] and HCO₃⁻. Based on these results, the dissociation of a phosphine ligand was assumed, and *cis*-[RuH₂(PMe₃)₃] was considered as the catalytically active hydride species (Chapter 4.2.4.1.).

A possible mechanism for the reaction of *cis*-[RuH₂(PMe₃)₃] and HCO₃⁻ was provided by theoretical calculations. The steps of the reaction mechanism are the following. Coordination of bicarbonate ion to the initial complex is followed by a proton assisted OH⁻ elimination step and formation of a complex involving a weakly bound CO₂ (Chapter 4.2.4.2.). The weakly bound CO₂ rearranges to η²_{C,O} coordination mode, then CO₂ is inserted into the Ru-H bond. The complex formed rearranges and [RuH(PMe₃)₃(HCO₂)] η¹-formate complex is formed, which has a vacant coordination site in *trans* position to the remaining hydride ligand (Chapter 4.2.4.3.).

It was also shown that the regeneration of the catalyst can occur via steps, which are different from those proposed in the case of CO₂-reduction taking place in organic solvents. In organic solvents metathesis of a coordinated H₂ and formate leads to formic acid, which dissociates to regenerate the catalyst. The proposed reaction path in aqueous solution involves coordination of a water molecule and dissociation of formate, which leads to the formation of a RuH⁺ type monohydride species. The coordination of a H₂ to this complex, subsequent deprotonation by the surrounding water molecules and dissociation of the coordinated water leads to the regeneration of the active RuH₂P₃ species. Proton-transfer reactions (protonation of the coordinated bicarbonate and deprotonation of the coordinated H₂) were described by the application of trimeric water clusters tested in the H/D exchange reaction (Chapter 4.2.4.4.).

I can conclude that some previously unknown mechanistic details concerning two reactions catalyzed by water soluble phosphine complexes have been shown. The most important results of this work is that it might have provided some hints for treating aqueous phase reactions of transition metal complexes. In spite of the simplifications and assumptions used, some interesting features of these aqueous phase catalytic systems have been described, and these calculations can serve as starting point for forthcoming investigations.

7. Irodalmi hivatkozások

1. Cornils, B.; Herrmann, W. A. (Eds.) *Aqueous Phase Organometallic Catalysis - Concepts and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
2. Peruzzini, M.; Poli, R. (Eds.) *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
3. Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **2001**.
4. Joó, F.; Kathó, Á. in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis* (Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W. A.), 2nd edn, Wiley-VCH, **2004**.
5. Laghmari, M.; Sinou, D. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, L15.
6. Bakos, J.; Karaivanov, R.; Laghmari, M.; Sinou, D. *Organometallics* 1994, *13*, 2951.
7. Joó, F.; Nádasdi, L.; Bényei, A. Cs.; Darensbourg, D. J. *J. Organometal. Chem.* **1996**, *12*, 45.
8. Joó, F.; Laurenczy, G.; Nádasdi, L.; Elek, J. *Chem. Commun.* **1999**, *11*, 971.
9. Elek, J.; Nádasdi, L.; Papp, G.; Laurenczy, G.; Joó, F. *Appl. Catal. A.: Gen.* **2003**, *255*, 59.
10. Masters, C. *Homogeneous Transition-metal Catalysis, a Gentle Art*, Chapman and Hall, New York, **1981**.
11. Sun, Y.; Landau, R. N.; Wang, J.; LeBlond, C.; Blackmond, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1348.
12. Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J. *Chemistry in Alternative Reaction Media*, Wiley, Chichester, **2004**.

13. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horváth, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Olivier-Bourbignon, H.; Vogt, D. (Eds), *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
14. Heinekey, D. M.; Oldham, W. J. Jr. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913.
15. Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Christ, M. L.; Donnadieu, B.; Chaudret, B. *Organometallics* **1996**, *15*, 1427.
16. Bianchini, C.; Meali, C.; Melli, A.; Peruzzini, M.; Zanolini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8725.
17. Li, Z. W.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8946.
18. Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Khalsa, G. R. K.; van der Sluys, L. S.; Kiss, G.; Hoff, C. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3390.
19. Thauer, R. T.; Klein, A. R.; Hartmann, G. C. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031.
20. Tyler, R. D. in *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Eds.: Horváth I. T., Joó F.), NATO ASI Ser. 3/5, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
21. James, B. R. *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, **1973**.
22. Borowski, A. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Wilkinson, G. *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137.
23. Sertchook, H.; Avnir, D.; Blum, J.; Joó, F.; Kathó, Á.; Schumann, H.; Weimann, R.; Wernik, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *108*, 153.
24. Joó, F.; Csiba, P.; Bényei, A. Cs. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 1602.
25. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. Cs.; Nádasdi, L.; Laurenczy, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 241.
26. Herrmann, W. A.; Kulpe, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 85

27. Kritisjánsdóttir, S. S.; Norton, J. R.; Acidity of Hydrido Transition Metal Complexes in Solution, in *Transition Metal Hydrides*; Dedieu A., Ed.; VCH, Weinheim, **1992**.
28. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Kathó Á. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 969.
29. Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Kathó, Á. *Catal. Today* **1998**, *42*, 441.
30. Laurenczy, G.; Joó, F.; Nádasdi, L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083.
31. Darensbourg, D. J.; Robertson, J. B.; Larkins, D. L.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 37.
32. Kovács, J.; Joó, F.; Bényei, A. Cs.; Laurenczy, G. *Dalton Trans.* **2004**, 2336.
33. Malström, T.; Wendt, O. F.; Andersson, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *34*, 2871.
34. Nádasdi, L.; Joó, F. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *293*, 218.
35. Szalontai, B.; Joó, F.; Papp, É.; Vígh, L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *36*, 2299.
36. Papp, É.; Bányai, I.; Joó, F.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *69*, 23.
37. Halpern, J.; James, B. R. *Canadian J. Chem.* **1966**, *44*
38. Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
39. Chan, W. C.; Lau, C. P.; Cheng, L.; Leung, Y. S. *J. Organometal. Chem.* **1994**, *464*, 103.
40. Yoshida, T.; Okano, T.; Saito, K.; Otsuka, S. *Inorg. Chim. Act.* **1980**, *44*, L135
41. Clement, O.; Rozsak, A. W.; Buncl, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 612.
42. Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259.

43. Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207.
44. Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425.
45. Kolomnikov, I. S.; Lobeeva, T. S.; Vol'pin, M. E. *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim, SSSR* **1972**, 2329.
46. Inoue, Y.; Izumida, H.; Sakaki, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Lett.* **1976**, 863.
47. Kröcher, O.; Köppel, R. A.; Bäiker, A. *Chem. Comm.* **1997**, 453.
48. Gassner, F.; Leitner, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465.
49. Leitner, W.; Dinjus, E.; Gassner, F. in Cornils, B.; Herrmann, W. A. (Eds) *Aqueous Phase-Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
50. Karkhanov, E. A.; Egazar'yants, S. V.; Kardashev, S. V.; Maksimov, A. L.; Minos'yants, S. S.; Sedykh, A. D. *Petroleum Chem.* **2001**, *41*, 268.
51. Kathó, Á.; Opre, Z.; Laurenczy, G.; Joó, F. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2003**, *204*, 143.
52. Horváth, H.; Laurenczy, G.; Kathó, Á. *J. Organometal. Chem.* **2004**, *689*, 1036.
53. Joó, F.; Laurenczy, G.; Karady, P.; Elek, J.; Nádasdi, L.; Roulet, R. *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 857.
54. Nádasdi, L.; Ormos, A.; Laurenczy, G.; Joó, F. *Proceedings of the 13th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Tarragona, Spain, **2002**.
55. Musashi, Y.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867.
56. Musashi, Y.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7588.
57. Onishi, Y.; Matsunaga, T.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4021.

58. Joó, F.; Kovács, J.; Kathó, Á.; Bényei, A. Cs.; Decuir, T.; Darensbourg, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 1.
59. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 8.
60. Daigle, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 40.
61. Darensbourg, D. J.; Joó, F.; Kannisto, M.; Kathó, Á.; Reibenspies, J. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1190.
62. Cusanelli, A.; Frey, U.; Richens, D. T.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5625.
63. Veszprémi, T.; Fehér, M. *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó, **2002**.
64. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 4th ed., Prentice Hall, **1991**.
65. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, **2002**.
66. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
67. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, Ö.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komáromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.9*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **1998**.

68. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Lyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Camml, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2004**.
69. Baerends, E. J.; Autschbach, J.; Bérces, A.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacobsen, H.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; van Lenthe E.; McCormack, D.A.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Snijders, J. G.; Sola, M.;

- Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visser, O.; van Wezenbeek, E.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *ADF2004.01*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, <http://www.scm.com>, **2004**.
70. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures" *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
71. Portmann, S.; Lüthi, H. P. MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
72. Farrugia, L. J. ORTEP-3 for Windows, Version 1.073 *J. Appl. Cryst.*, **1997**, *30*, 565.
73. Kovács, G.; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. IIc: Chim.* **2000**, *3*, 601.
74. Kovács, G.; Nádasdi, L.; Laurency, G.; Joó, F. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 213.
75. Joó, F.; Tóth, Z. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 369.
76. Joó, F.; Somsák, L.; Beck, M. T. *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71.
77. Belkova, N.; Besora, M.; Epstein, L. M.; Lledós, A.; Maseras, F.; Shubina, E. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7715.
78. Orlova, G.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4813.
79. Orlova, G.; Scheiner, S.; Kar, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 514.
80. Chu, H. S.; Xu, Z.; Ng, S. M.; Lau, C. P.; Lin, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 993.
81. Schubert, G.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14847.
82. Crabtree, R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, **2001**.
83. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

84. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
85. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
86. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852.
87. Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2823.
88. Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. *Methods of Electronic Structure Theory, Vol. 3*, Plenum Press, **1977**.
89. Schaefer, H. F. III. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5721.
90. Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Norman, N. C.; Prickett, N. L. *Acta Cryst.* **2002**, *58*, 406.
91. Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350.
92. Dapprich, S.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4547.
93. Uggerud, E.; Bache-Andreassen, L. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1917.
94. Maseras, F.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
95. Jacobsen, H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6189.
96. Frost, B. R.; Mebi, C. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5317.
97. Garcia-Viloca, M.; Gao, J.; Karplus, M.; Truhlar, D. G. *Science* **2004**, *303*, 186
98. Benkovic, S. J.; Hammes-Schiffer, S. *Science* **2004**, *301*, 1196.
99. Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Organometallics* **2005**, *24*, 3059.
100. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
101. van Lenthe, E.; Baerends E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.

102. van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
103. van Lenthe, E.; Ehlers, A. E.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
104. D'Auria, R.; Turco, R. P.; Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3756.
105. Kovács, G.; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I. *Catal. Today*; közlésre elfogadva

8. Publikációs lista

A témához kapcsolódó közlemények

1. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange between H₂-D₂O and D₂-H₂O catalyzed by water soluble tertiary phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium (I), *Compt. Rend. French. Acad. Sci., Series IIC Chemistry* **2000**, 3, 601.
2. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Laurency, G.; Joó, F.: Aqueous organometallic catalysis. Isotope exchange reactions in H₂-D₂O and D₂-H₂O systems catalyzed by water-soluble Rh- and Ru-phosphine complexes, *Green Chemistry* **2003**, 5, 213.
3. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I.: Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine-Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions, *Organometallics* **2005**, 24, 3059.
4. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Joó, F.; Pápai, I.: Theoretical investigation of catalytic HCO₃⁻ hydrogenation in aqueous solutions, *Catalysis Today*; közlésre elfogadva

Egyéb közlemények

5. **Kovács, G.**; Pápai, I.: Hydride Donor Abilities of Cationic Transition Metal Hydrides from DFT-PCM Calculations, *Organometallics*; közlésre beküldve

6. **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F.: Theoretical investigation of the selective of C=C vs. C=O hydrogenation in acidic media catalyzed by $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, *Organometallics*; közlésre beküldve

7. Rossin, A.; **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Lledós, A.; Joó, F.: Regioselective C=O hydrogenation of trans-cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with the water-soluble complexes $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_x]$ ($x=3,4$; *mtppps*=(meta-sulphonatophenyl)diphenylphosphine). A theoretical study of the reaction mechanism and selectivity; előkészületben

Nemzetközi konferenciákon bemutatott munkák

Előadások

1. **Kovács, G.**; Joó, F.; Nádasdi, L.; G. Laurency, G.: Hydrogen/deuterium exchange between the gas and the aqueous solution phase catalyzed by water soluble phosphine complexes of rhodium and ruthenium, 4th Annual Meeting of the COST D10/0001 Working Group, 24-27 May, **2001**, Debrecen, Hungary

2. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: A H/D csere katalízise ródium(I) és ruténium(II) vízzoldható foszfin komplexeivel, IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, **2003**. november 14-16.

3. **Kovács, G.**: Mechanistic studies on catalytic hydrogenation in water, Working Group Meeting COST action D30-WG0001, 7-9 October, **2005**, Debrecen, Hungary

Poszterek

1. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange in aqueous catalytic systems-an important side reaction of catalytic hydrogenation, *“Clean Processes and Environment: the Catalytic Solution” 12th Jacques Cartier Meeting*, Lyon, France, 6-8 December **1999**
2. Laurency, G.; **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.: H/D exchange in aqueous catalytic systems - an important side reaction of catalytic hydrogenation, *COST mid Term Evaluation Meeting*, Brussels, Belgium, 4-5 December **1999**
3. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D isotope exchange in aqueous solutions catalyzed by water soluble phosphine-complexes, *Hungarian COST Chemistry Day*, Budapest, Hungary, 20 October **2000**
4. **Kovács, G.**; Nádasdi, L.; Joó, F.; Laurency, G.: H/D exchange between H₂-D₂O and D₂-H₂O in aqueous solution – catalytic effect of the soluble phosphine complexes of ruthenium (II) and rhodium (I), *Workshop of COST Action D10 Final Evaluation Meeting*, Kraków, Poland, 6-9 June **2002**
5. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical investigation of the H/D exchange in aqueous solutions catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes, *14th International Symposium on Homogeneous Catalysis*, Munich, Germany, 5-9 July **2004**
6. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical investigation of the H/D exchange in aqueous solutions catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes, *Euroconference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Problems*, San Feliu de Guixols, Spain, 4-9 September **2004**

7. **Kovács, G.**; Ujaque, G.; Rossin, A.; Lledós, A.; Joó, F.: Theoretical investigation of the selectivity in the hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by $\{[\text{RuCl}_2(\text{tppms})_2]_2\}$, *XVI. FECHM Conference on Organometallic Chemistry*, Budapest, Hungary, 3-8 September **2005**
8. **Kovács, G.**; Schubert, G.; Pápai, I.; Joó, F.: Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions, *Frontiers in Catalysis*, Visegrád, Hungary, 8-10 September **2005**

9. Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani *Dr. Joó Ferenc* tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki azóta, hogy a tudományos diákköri munkába bekapcsolódtam a tanszéken, segíti pályafutásomat. Köszönettel tartozom neki azért a figyelemért, amivel munkámat követte, a mindenre kiterjedő segítségéért, és elsősorban azért, hogy biztató támogatásával, az irántam való bizalmával minden szempontból könnyebbé tette a legtöbbször örömmel, de gyakran kudarcokkal telő munkát.

Hihetetlen nagy köszönet illeti *Dr. Pápai Imrét* az MTA KKKI Elméleti Kémiai Osztályának vezetőjét, aki feltárta előttem az elméleti kémia szépségeit. A dolgozatban szereplő kvantumkémiai számítások eredményei a vele való együttműködés nélkül nem születhettek volna meg, és mindezek mellett beszélgetéseink emberileg is nagyon sokat nyújtottak nekem.

Köszönet illeti *Dr. Schubert Gábort*, az MTA KKKI kutatóját, aki rengeteg segítséget nyújtott a számítások elvégzésében. Ezen kívül azzal is sokat segített, hogy a dolgozatomat előzetesen átolvasta, és a hibákra felhívta a figyelmemet.

Köszönöm *Dr. Laurenczy Gábornak* és *Dr. Nádasdi Leventének*, a svájci tanulmányutam során nyújtott segítségüket, ezen belül is azt, hogy megismertették velem a nagynyomású NMR-spektroszkópia lehetőségeit. Köszönet illeti *Dr. Komáromi István* tudományos főmunkatársat, aki rendelkezésemre bocsátotta a számításokhoz szükséges szoftvereket, és segített ezek megismerésében.

Köszönöm *Dr. Horváthné dr. Csajbók Éva*, *Dr. Elek János* és *Papp Gábor* kollégáimnak a hasznos szakmai beszélgetéseket, amelyek sokszor jó ötleteket adtak munkám folytatásához. Köszönöm *Dr. Rábai Gyula* egyetemi magántanárnak a közös pénteki sakkpartikat és a gondolatébresztő beszélgetéseket.

Ezen felül szeretnék köszönet mondani barátaimnak, *Heninek*, *Ildinek*, *Petinek*, *Jeszynek* és *Tibinek*, hogy barátságukkal vidámabbá tették számomra a tanszéken és sokszor azon kívül együtt töltött időt, amire mindig kellemes lesz visszagondolnom.

Köszönöm továbbá a tanszék összes oktató és nemoktató dolgozójának a biztosított jó légkört, a szemináriumokon elhangzó hasznos észrevételeket.

Végül, de nem utolsó sorban hálás köszönettel tartozom *Áginak* és *Családomnak*, akik mindig biztos, szerető háttérrel biztosítottak a mindennapi munkához, és segítettek, hogy céljaimat megvalósíthassam.