

**A szén-dioxid kémiai átalakításának elméleti
tanulmányozása**

PhD értekezés tézisei

Készítette
Schubert Gábor

Témavezető
Dr. Pápai Imre
tudományos osztályvezető

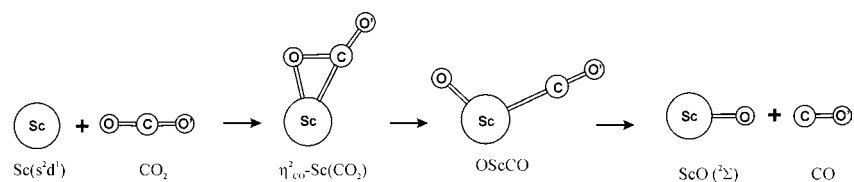
BME Vegyészmérnöki Kar
MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet
2004

A dolgozatom alapjául szolgáló munkát az MTA Kémiai Kutatóközpontjában, Dr. Pápai Imre vezetésével végeztem. Munkám során átmenetifém-centrumok és szén-dioxid reakcióit, valamint CO₂-aktiválás szempontjából jelentős fémkomplexek szerkezetét vizsgáltam elméleti módszerekkel.

Az vizsgált rendszerek elektronszerkezetét főként a sűrűségfunkcionál elmélet (Density Functional Theory – DFT) segítségével írtam le. Néhány esetben magas szintű ab initio módszerekkel is ellenőriztem az eredményeket. Az oldószerben lejátszódó reakciók modellezésénél az oldószerhatást is figyelembe vettem.

A Ph. D. dolgozatomban bemutatott munka új eredményei a következő tézispontokban foglalhatók össze:

[1] Részletesen megvizsgáltam a $\text{Sc} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ScO} + \text{CO}$ reakció mechanizmusát a $^2A'$ és $^2A''$ elektronállapotokhoz tartozó potenciális energiafelületeken. A reakció mindkét felületen a szén-dioxid koordinálódásával indul. A koordinált szén-dioxidba szinte spontán (csekély energiagáton át) beékelődik a fématom, majd a keletkezett komplex szerkezete átrendeződik, majd $\text{ScO} + \text{CO}$ fragmensekre disszociál.



A számításokkal magyarázatot adtam a reakcióra vonatkozó mátrixizolációs kísérletek eredményeire, továbbá sikerült jó közelítéssel megbecsülni a gázfázisú reakció aktiválási energiáját. Az elméleti

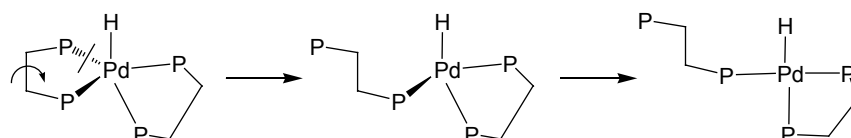
vizsgálatokkal bemutattam, hogy ez a látszólag egyszerű reakció valójában több potenciális energiafelületen is végbemehet, és mindkét felületen összetett lépések sorozata vezet a termékekhez. Az eredmények alapján elmondható, hogy az $M + CO_2$ típusú gázfázisú reakciók elméleti vizsgálatánál mindig különös körültekintéssel kell eljárni a kísérleti eredmények értelmezésénél.

[2] Meghatároztam az allén és szén-dioxid '2+2' katalitikus kapcsolását elősegítő $[RhCl(P^iPr_3)(C_2H_4)]_2$ komplex feltétezzett aktív $[RhH_2Cl(P^iPr_3)]_2$ formájának szerkezetét PH_3 modell ligandumokkal, és megbecsültem a dimerizációs energiát. Ebben az esetben azért volt szükség az elméleti szerkezet-meghatározásra, mert a reakcióban köztitermékként szereplő hidridokomplex szerkezetéről nem sikerült egyértelmű kísérleti adatokat nyerni.

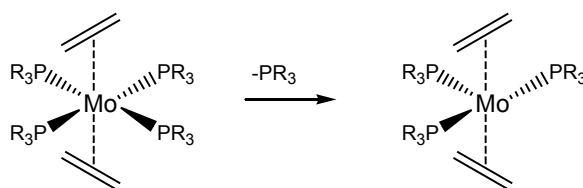
[3] A QM/MM módszer segítségével kiszámítottam az újonnan előállított $[PdH(dppe)_2]^+$ komplex szerkezetét. A kísérletileg előállított komplexet nem sikerült kristályosítani, ezért röntgendiffrakciós szerkezeti adatok sem álltak rendelkezésre. Az analóg Ni- és Pt-komplexek kristályszerkezetét ugyan meghatározták, azonban a fématomhoz kapcsolódó hidrogén helyzetéről a röntgendiffrakciós módszer nem ad felvilágosítást. Az elméleti számításokkal sikerült a pentakoordinált komplex szerkezetét egyértelműen azonosítani.

[4] A kísérletek szerint a $[PdH(dppe)_2]^+$ komplex oldatban labilis, és a $2[Pd(dppe)_2]^+X^- \rightarrow [Pd(dppe)_2] + [Pd(dppe)_2]^{2+}[X^-]_2 + H_2$ diszproporcionálódási reakcióban könnyen átalakulhat. Ez a palládium-hidridokomplex kettős – hidrid- és protondonor – jellegére utal. NMR mérések szerint a pentakoordinált palládium-hidridokomplex egyik fém-

foszfor kötése oldatban felszakadhat, és egy telítetlen, tetrakoordinált hidridokomplex keletkezhet. Számításaimmal sikerült alátámasztani a telítetlen komplex létezését, és azonosítottam a fém-foszfor kötés felszakadásához tartozó olyan átmeneti állapotot is, melyhez kis gátmagasság rendelhető.



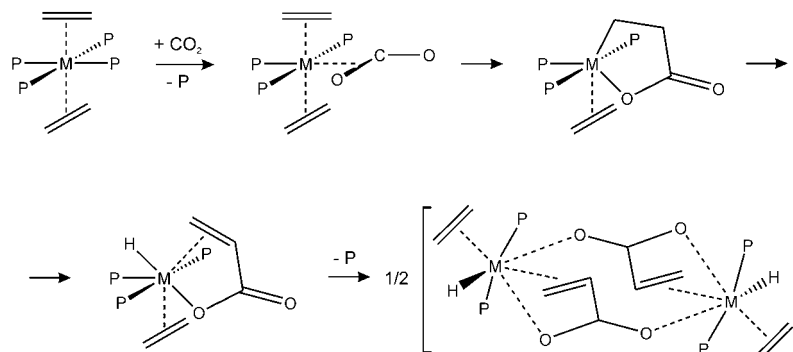
[5] Meghatároztam az $[M(C_2H_4)_2(PR_3)_n]$ ($M = Mo, W$; $R = H, Me$; $n = 3, 4$) komplexek szerkezetét, és a fém-foszfin kötési energia komponensekre bontásával elemeztem a fém-ligandum kölcsönhatást. A korábbi kísérleti vizsgálatokban azt találták, hogy az egyik foszfinligandum könnyen leszakadhat, és az így keletkező telítetlen komplex különböző reakciókban vehet részt. A számítások megmutatták, hogy az elméleti munkákban gyakran alkalmazott PH_3 modell foszfinligandumhoz jóval nagyobb disszociációs energia tartozik, mint a kísérletileg alkalmazott PMe_3 ligandumhoz.



Az energia felbontásából megmutatható, hogy a két ligandum kötési energiájának különbsége főleg szterikus okokra vezethető vissza.

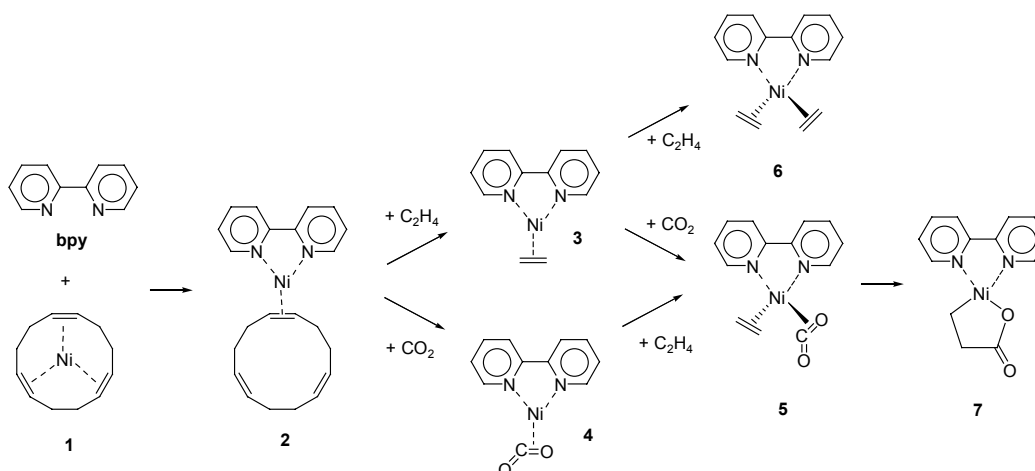
[6] Részletesen vizsgáltam a $2 [Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4] + 2 CO_2 \rightarrow [MoH(CH_2CHCOO)(PMe_3)_2]_2 + 4 PMe_3$ reakció mechanizmusának elemi

lépéseit. A reakció kísérleti adatok alapján feltételezett mechanizmusát sikerült elméleti számításokkal is alátámasztani.



Megvizsgáltam a $\text{PMe}_3 \rightarrow \text{PH}_3$ egyszerűsítés hatását, és azt találtam, hogy nemcsak a foszfindisszociációval járó lépésekben, de a reakció többi lépésében is jelentős különbséget okoz a modell ligandum alkalmazása. Az oldószerhatás figyelembevétele további korrekcióval szolgált a számított energetikára. A reakciómechanizmus részleteinek feltárásával lehetőség nyílt hasonló reakciók energiaviszonyainak előrejelzésére.

[7] Azonosítottam a $[\text{Ni}(\text{cdt})] + \text{L}_2 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})] + \text{cdt}$ ($\text{L}_2 = \text{bpy}, \text{dcpe}, \text{mbpy}, \text{nbpy}$) reakció elemi lépéseit.



Megmutattam, hogy ebben az esetben a reakciónak nem előfeltétele a szén-dioxid koordinálódása a fémcentrumhoz, és a reakció nem folytatódhat a keletkező metallaciklus nagy stabilitása miatt. Megmutattam, hogy a ligandumok változtatásával szabályozható a reakció sebesség-meghatározó lépésének tekinthető szén-szén kapcsolási lépés gátja. Ez lehetőséget ad arra, hogy előre megbecsülhessük egy másik ligandum, vagy egy másfajta fémcentrum hatását. Az alkalmazott DFT módszer pontosságát magas szintű CCSD(T) számításokkal is ellenőriztem, és az oldószerhatást is megbecsültem.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a kvantumkémiai számítások a szén-dioxid szintetikus kémiai felhasználásával kapcsolatos kutatásokhoz több területen is sikeresen hozzájárulhatnak:

- A reakciók elemi lépéseinek azonosításával feltárhatók a kísérleti eredmények alapján feltételezett reakciómechanizmus részleteit.
- Azonosíthatók a reakció sebesség-meghatározó lépéseit, és a reakciógátakat befolyásoló tényezők (segédligandumok, oldószer hatása).
- Meghatározható az újonnan előállított vegyületek, potenciális katalizátorok, közttermékek térszerkezete, melyek kísérleti úton történő meghatározása során sokszor nehézségekbe ütközik.

A munkához kapcsolódó publikációk

[1] Pápai, I.; Schubert, G.; Hannachi, Y.; Mascetti, J. "²A' and ²A" Energy Surfaces for the Sc + CO₂ → ScO + CO Reaction" *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9551.

[2] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pápai, I.; Schubert, G. "Unprecedented formal '2-2' addition of allene to CO₂ promoted by [RhCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂]: Direct synthesis of the four membered lactone α-methylene-β-oxiethanone. The intermediacy of [RhH₂Cl(PiPr₃)₂]: theoretical aspects and experiments" *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 294.

[3] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Amodio, E.; Pápai, I.; Schubert, G. "Synthesis, Characterization, and Reactivity of Cationic Hydride [HPd(diphosphine)₂]⁺CF₃SO₃⁻, the Missing Member of the Family [HM(dppe)₂]⁺X⁻ (M = Ni, Pd, Pt). DFT QM/MM Structural Predictions for the [HPd(dppe)₂]⁺ Moiety" *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6550.

[4] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pápai, I.; Schubert, G.; Macchioni, A.; Zuccaccia, D. "Behaviour of [PdH(dppe)₂]X (X=CF₃SO₃⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻) as Protonor Hydride Donor: Relevance to Catalysis" *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3708.

[5] del Río, D.; Schubert, G.; Pápai, I.; Galindo, A. "Theoretical analysis of bis(ethylene) complexes of molybdenum and tungsten" *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 83.

[6] Schubert, G.; Pápai, I. "Acrylate Formation via Metal-Assisted C-C Coupling between CO₂ and C₂H₄: Reaction Mechanism as Revealed from Density Functional Calculations" *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 14847.

[7] Pápai, I.; Schubert, G.; Mayer, I.; Besenyei, G.; Aresta, M. "Mechanistic Details of Nickel(0)-Assisted Oxidative Coupling of CO₂ with C₂H₄" *Organometallics* **2004**, *23*, 5252.

Egyéb közlemények

[8] Csonka G. I.; Schubert, G. A.; Perczel, A.; Sosa, C. P.; Csizmadia, I. G. "Ab initio conformational space study of model compounds of O-glycosides of serine diamide" *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4718.

[9] Megyes, T.; Schubert, G.; Kovács, M.; Radnai, T.; Grósz, T.; Bakó, I.; Pápai, I.; Horváth, A. "Structure and Properties of the $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ Complex and Its Solvent Environment: X-ray Diffraction and Density Functional Study" *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9903.

[10] Bakó, I.; Schubert, G.; Nemes, L. "Quantum Chemical Calculation of the Ground State Geometry and Vibrational Frequencies for the C_{60}^+ Ion" *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2003**, *2*, 690.

[11] Bakó, I.; Schubert, G.; Megyes, T.; Pálinkás, G.; Swan, G. I.; Dore, J.; Bellisent-Funel, M.-C. "Structural investigation of liquid formic acid by neutron diffraction. II: Isotopic substitution for $\text{DCOO}[\text{H}/\text{D}]$ " *Chem. Phys* **2004**, *306*, 241.