



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI KÉMIA TANSZÉK

Erős, gyenge, egyáltalán létezik?

**A direkt fém-fém kölcsönhatás vizsgálata
 κ^3 -bisz(donor)ferrocén-átmenetifém
komplexekben**

OTDK DOLGOZAT

Szerző:

Bartek Máté

Témavezető:

Dr. Kelemen Zsolt

Konzulens:

Dr. Makkos Eszter

2025. január 5.

Alkalmazott jelölések

A dolgozatban szereplő mennyiségek

Jelölés	Mennyiség	Mértékegység
d_{Fe-M}	A vas-fém kötéshossz	[Å]
h_{rel}	A kísérleti adathoz mérten számított relatív hiba	[-]
$\bar{x}$	Átlagos érték	[változó]
s_x	Szórás	[változó]
R^2	Korrelációs koefficiens	[-]
$SF(A)$	A forrásfüggvény integrált alakjának járuléka A-atomra	[%]
α	A ciklopentadienil-gyűrűk által bezárt szög	[°]
ρ_b	A kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség	[a.u.]
∇_b^2	A Laplacian értéke a kötéskritikus pontban	[a.u.]
G_b	A kinetikus energiasűrűség a kötéskritikus pontban	[a.u.]
V_b	A potenciális energiasűrűség a kötéskritikus pontban	[a.u.]
H_b	A teljes energiasűrűség a kötéskritikus pontban	[a.u.]

Rövidítések, indexek

Jelölés	Jelentés
MO	Molekulapálya
NBO	Natural Bond Orbital, "Természetes molekulapályák"/NBO program
NRT	Natural Resonance Theory, "Természetes rezonanciaelmélet"
PES	Potenciális energia hiperfelület
PES-szken	A potenciális energiafelület vizsgálata adott reakciókoordináta vagy kötéstávolság mentén
x_b	Az x mennyiség kötéskritikus pontban vett értéke
def2-TZVP+def2-ECP	A def2-TZVP báziskészlettel számítva a fématomokon vett pszeudopotenciálokkal
def2-SVP+def2-ECP	A def2-SVP báziskészlettel számítva a fématomokon vett pszeudopotenciálokkal

A függelékben szereplő mennyiségek

Jelölés	Mennyiség	Mértékegység
ψ	Hullámfüggvény	[-]
$\hat{F}$	Fock-operátor	[-]
F	Fock-operátor mátrix alakja	[-]
$\hat{h}$	Egyelektronos operátor	[-]
h_i	Egyelektronos integrálok	[-]
$\hat{J}$	Coulomb-operátor	[-]
J	Coulomb-integrál	[-]
$\hat{K}$	Kicserélődési operátor	[-]
K	Kicserélődési integrál	[-]
Z	Atommagot alkotó részecske töltése	[-]
∇^2	Laplace-operátor	[-]
ϕ	Bázisfüggvény	[-]
R	Atommag abszolút pozíciója	[Å]
r	Elektron abszolút pozíciója	[Å]
E	Energia	[a.u.]

Tartalomjegyzék

Alkalmazott jelölések	ii
Köszönetnyilvánítás	v
1. Irodalmi bevezető	1
1.1. Fém-fém kötések	1
1.2. Fém-fém kölcsönhatások szerepe a katalízisben.	3
1.3. A ferrocén, ferrocenofánok	6
1.4. Fém-fém kölcsönhatás vizsgálata szubsztituált ferrocén átmenetifém komplexekben . . .	10
2. Alkalmazott számítási módszerek	15
3. Eredmények	16
3.1. DFT módszerek tesztelése	16
3.2. Hullámfüggvény analízis QTAIM módszer segítségével	20
3.3. NBO számítások	27
3.4. Stabilizációs energiák, PES-szkenek	29
4. Konklúzió	33
5. Függelék	34
5.1. Kvantumkémiiai modellek	34
5.1.1. Energiaszámítás	34
5.1.2. Stacionárius pontok keresése	38
5.1.3. QTAIM módszer	39
5.1.4. Kötések karakterizálása QTAIM módszerrel	40
5.1.5. NBO módszerek	43
5.1.6. A Fock-mátrix másodrendű perturbációs vizsgálata.	44
5.2. Táblázatok	46
Irodalomjegyzék	64

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban témavezetőmnek, **Dr. Kelemen Zsoltnak**, amiért 2022 nyarán felajánlotta, hogy részt vegyek a kutatócsoport munkájában. Mind a preparatív, számítási feladatok terén, mind emberileg rengeteget tanulhattam tőle az évek során, és remélem, hogy még sokáig folytathatom vele a közös munkát. Hálásan köszönöm neki, hogy a megszerzett elméleti kémiai tudásomat egy nemzetközi együttműködésben aktívan felhasználhattam,^[1] valamint a témám publikálását aktívan segítette.^[2]

Szeretném megköszönni konzulensemnek **Dr. Makkos Eszternek**, hogy a munka megvalósításához kapcsolatos elméleti ismeretek elsajátításában állandó segítséget nyújtott. Elméleti kémiai tudásával, javaslataival hozzájárult ahhoz, hogy a témát teljes egészében körbejárhassuk.

Szeretnék köszönetet mondani **Dr. Szilágyiné Dr. Kertész Júliának**, amiért a munka során állandóan motivált, valamint a későbbi vizsgálatokhoz szükséges évtizedes szintetikus tapasztalatából sokat tanulhattam. Köszönet illeti **Dr. László Szabolcsot**, aki hozzáállásában és mérnöki problémamegoldó készségéből rengeteget adott át nekem. Szeretnék köszönetet mondani a SZAKT valamennyi kollégájának, akik az Origin clustert üzemeltetik, kiemelve **Dr. Buzsáki Dánielt**, aki a felmerült technikai problémákat gond nélkül elhárította.

Szeretném megköszönni Dr. Kállay Mihály kutatócsoportjának, amiért az LNO-CCSD(T) számításokkal kapcsolatos kérdéseimre választ adtak a program fórumán.

E dolgozat nem készülhetett volna el a **Modern Szervetlen Anyagok** kutatócsoport minden tagjának, kiemelve **Szatmári Balázs**, **Gál Dalma**, **Gao Yanhong** és **Balogh Marcell** motiváló társasága nélkül. Hálás köszönettel tartozom nekik, amiért a közös munka során egyenlő félként kezeltek, szakmai és emberi támaszt nyújtottak.

Szeretném megköszönni barátaimnak, Mócza Levente Andrásnak, és Moldován Patrik Leventének, hogy a dolgozat megírását társaságukkal könnyebbé tették. Köszönet illeti a BME Szent-Györgyi Albert Szakkollégiumot, amelynek idősebb tagjaitól a hároméves közös munka alatt rengeteget tanulhattam.

Szeretném megköszönni **Czinke Tímeának**, hogy a dolgozat megírását aktívan segítette, és készségesen meghallgatta a kutatói munka során felmerült problémáimat.

1. fejezet

Irodalmi bevezető

1.1. Fém-fém kötések

A tömbfázisú fémekre jellemző, jól definiált fémes kötésekkel szemben a molekuláris fém-fém kötések kevésbé közismertek. Ennek oka, hogy e kötések sokszor gyengébbek, valamint igen érzékenyek nukleofil támadásra, így általában csak specifikus körülmények között megfigyelhetők. Ezért az ilyen kötések tartalmazó rendszereket sokáig egzotikus molekuláknak tekintették.^[3] Nagy térkitöltésű csoportok alkalmazásával a fém koordinációs szférája árnyékolható, amely kinetikai stabilizációt eredményez; ennek köszönhetően számos új vegyület vált szintetikusán elérhetővé.^[4] A fém-fém kötések sajátos tulajdonságai széles körben alkalmazhatók a homogén katalízisben, emiatt egzotikus mivoltuk az idő előrehaladtával vélhetően szertefoszlik majd.

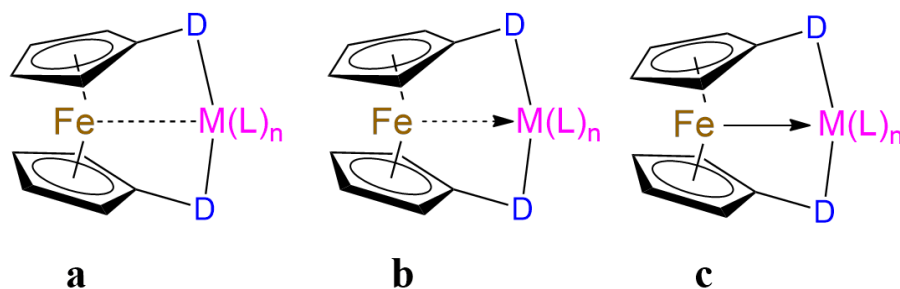
Két fém centrum közti fém-fém kölcsönhatást jellemezhetjük a kombinálódó pályák számával, valamint a vegyértékelektronok száma is meghatározó lehet.^[4] Így a molekulapálya (MO) elméletnek megfelelően a kötésben résztvevő σ, π, δ MO-k jöhetnek létre. Alapállapotban a kötэшosszt jellemzően a fellépő Coulomb-erők, a pályák kölcsönhatásai, valamint az elektron-elektron taszítás határozza meg. Empirikus tapasztalatok erősítik meg a kötэшossz és a kötéserősség közti korrelációt.^[5] Azonos főcsoportban lévő fémek esetében a nagyobb kvantumszámú, diffúzabb pályák megjelenésével az elektronok nagyobb térrészben lokalizálódnak, amely a kötés gyengülését eredményezi; így a periódusos rendszerben lefelé haladva csökkenő fém-fém kötéserősséget figyelhetünk meg.

Ugyanakkor az átmenetifémek esetében ellentétes jelenséget tapasztalhatunk. A negyedik periódusban lévő átmenetifémek 3d-pályáinak sugárirányú kiterjedésének maximuma egybeesik a betöltött 3s és 3p pályákéval. Emiatt két negyedik periódusbeli átmenetifém fragmentum közelítése extrém elektron-elektron taszítást vált ki a telített 3s és 3p pályák között, amely a kialakuló kötést jelentősen gyengíti. A 4d és 5d atompályák megjelenésével az ortogonalitási feltétel a több csomósíték révén csak úgy teljesülhet, ha a telítetlen d pályák sugárirányú kiterjedésének maximuma az atommagtól távolabb helyezkedik el (primogén taszítási effektus).^[6] Emiatt a betöltött s és p pályák közti taszítás kisebb lesz azonos csoportban lefelé haladva, amely túlkompenzálja a diffúzabb pályák megjelenését, így erősebb kötést tesz lehetővé.

A kölcsönhatásokat szokás azok kovalens-ionos karaktere mentén is megkülönböztetni. A fém-fém kölcsönhatások jellemzően az ún. átmeneti tartományban helyezkednek el a zárt és nyílt vegyértékhéjakat tartalmazó kötések spektrumán,^[7] a telített pályák közti taszító hatás (*semicore-shell bond weakening effect*,^[8] "kvázivegyértékhéj-taszítás") miatt. Mivel utóbbi nagyban függ a fém centrum elektronszer-

kezetétől, valamint a szubsztituens hatásoktól, így az irodalmi példákat tekintve igen eltérő következtésekre jutottak különböző vegyületcsaládok vizsgálata során.

Definíció szerint a kovalens kémiai kötés az atommagok közötti viszonylag nagy elektronsűrűségű terület, amely legalább részben az elektronok megosztásából származik, vonzó erőt és jellegzetes atommagközi távolságot eredményez. A kovalens kémiai kötések létrejöttének hajtóereje az atomközi térben feldúsuló töltés kinetikus energiájának csökkenése,^[9] amely a hullámfüggvény topológiai vizsgálatának segítségével számítható. A fém-fém (metallofil) kölcsönhatások közül az intramolekuláris aurofil kölcsönhatást tipikusan nemkovalens, zárt vegyértékhéjak között fellépő kölcsönhatásként, és nem kémiai kötésként szokás karakterizálni.^[10] Ugyanakkor fontos kiemelni, hogy a két fragmens közti kötéskritikus pontban $|V_b| > G_b$, és nem elhanyagolható a számított elektronsűrűség. Habár átmenetifémeknél a korábban említett betöltött $(n-1)s$, $(n-1)p$ pályák tasztítása gyengíti a létrejövő kötet, annak kovalens karaktere továbbra is számítható, és nem karakterizálható pusztán zárt héjak között fellépő kölcsönhatásként, így azt a **1.1a ábra** alapján jelölni kell.



1.1. ábra. κ^3 -bisz(donor)ferrocén-átmenetifém komplexek különböző ábrázolásai. **a)** nem egyértelmű donor-akceptor kölcsönhatás esetén, **b)** egyértelmű, parciális donor-akceptor kapcsolat esetén, **c)** egyértelmű donor-akceptor kapcsolat esetén

κ^3 -bisz(donor)ferrocén-átmenetifém komplexek esetében ellenkező konszenzus alakult ki a kölcsönhatás természetét illetően. A legtöbb tanulmány direkt datív kötésként írja le a két fém közti kölcsönhatást.^[11] Kvantumkémiai számítások eredményei tükrözik a betöltött pályák tasztítását a számított kis formális kötésrendekben (0,25-0,40)^[11] amelyek ellentmondanak a direkt kölcsönhatás jelenlétének. Emiatt átmenetifémek esetében a hagyományos Lewis-ábrázolásban félrevezető lehet annak $A \rightarrow B$ módú felírása, mivel az jelentős datív donor-akceptor kapcsolatot feltételez a két centrum között (**c**, **1.1 ábra**), amely a betöltött pályák tasztítása miatt nem állhat elő. Emiatt elsősorban a kölcsönhatás **b**, **1.1 ábra** módú felírása tükrözi legjobban a jelenséget.

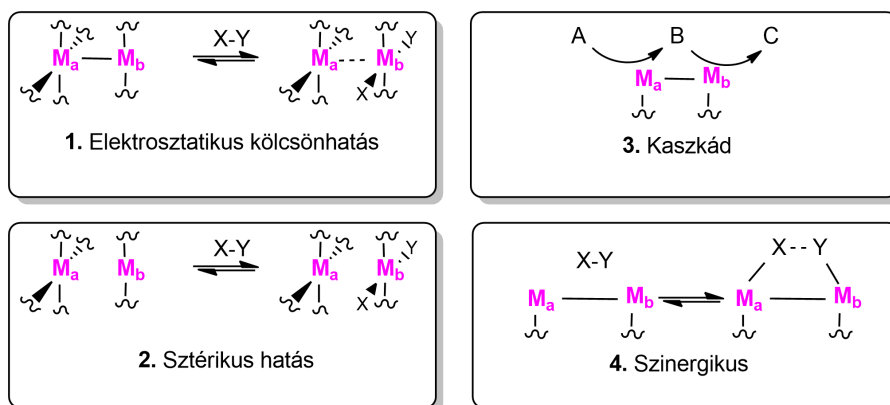
Az utóbbi évtizedekben a tranzit régióban lévő kölcsönhatások leírására, amelyekben a kötés kovalens és ionos karaktere is jelentős, az úgynevezett *CSB* (töltéseltolódással járó kötés, Charge Shift Bonding) elméletet javasolták.^[12] A CSB-vegyületek a kovalens és ionos rezonanciaformák keveredése révén stabilizálódnak, és folytonos spektrumot alkotnak a zárt és nyílt vegyértékhéjakat tartalmazó kölcsönhatások között.

Azonos csoportban az átmenetifémek kovalens karaktere nő lefelé haladva, azonban a betöltött s és p pályák taszítása miatt a kölcsönhatás továbbra is jelentős ionos karakterrel bír. A 11-es és 12-es átmenetifém csoportra a relativisztikus effektusok növekvő hatása révén ellenkező trendeket állapítottak meg.^[12] Főcsoportbéli elemeknél tipikusan a nemkötő elektronpárok kölcsönös taszításából adódik ez az effektus. Ennek egy tipikus példája a fluor molekula, amelyben a nemkötő elektronpárok térbeli közelsége okozza a taszító hatást. A vizsgált vegyület CSB-karakterisztikája hullámfüggvény analízis segítségével azonosítható.^[12] Hasonlóan erős hidrogénkötések is ebbe a kötéstípusba esnek.^[13] Habár a CSB vegyületeket behatóan vizsgálták, nem terjedt még el a kölcsönhatások ilyen módon való karakterizálása fém-fém kötést tartalmazó vegyületek esetében.

A direkt fém-fém kölcsönhatáson túl számos egyéb effektust sikerült azonosítani, amely az adott vegyületet stabilizálja. A molekuláris fém-fém kölcsönhatásokat tartalmazó vegyületek egyre bővülő száma még napjainkban is próbára teszi a kémiai kötésekkel kapcsolatos hagyományos modelleket.^[14] Ennek egy érdekes példája egy Mn–Mn egységben jelenlevő antiferromágneses kapcsolat,^[15] amely az adott szerkezetben egy nemesgáz-dimerrel analóg gyenge kölcsönhatást feltételez a két fém centrum között, konkrét fém-fém kötés jelenléte nélkül. Karboxilát ligandumok esetén az antiferromágneses fém-fém kölcsönhatáson túl egyéb stabilizáció is megvalósulhat a ligandumok közvetítése révén.^[7] Ilyen, áthidalt szerkezetekben a ligandumok közvetítő szerepe nem elhanyagolható, nagyban hozzájárulnak a kötési kritikus pontban számított elektronsűrűséghez, emiatt a kölcsönhatás jellegéből adódóan *indirekt*.

1.2. Fém-fém kölcsönhatások szerepe a katalízisben.

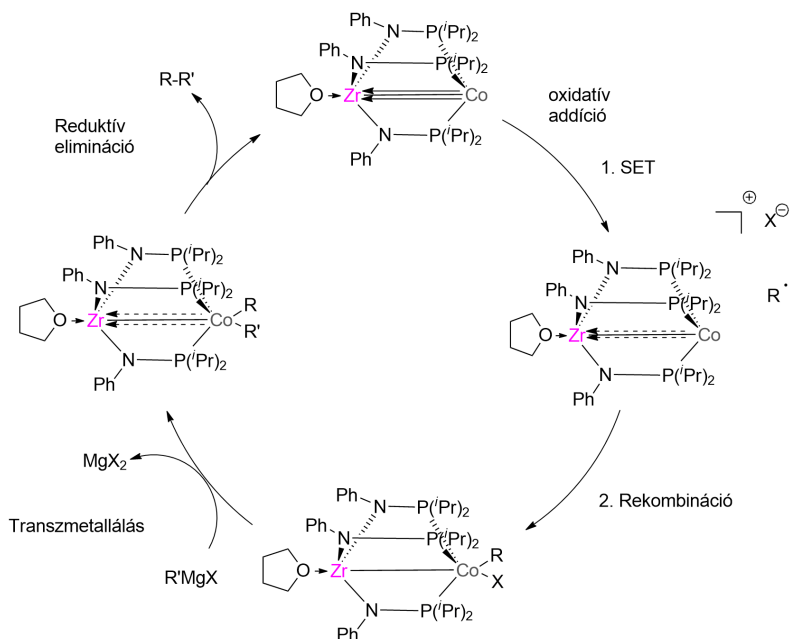
A fém-fém kötések plasztikussága, valamint a fémcentrumok kis elektronegativitása olyan tulajdonságok, amelyek a fémorganikus katalizátorok tervezésekor hasznos támpontok lehetnek. A két fémcentrum közt létrejövő ún. kooperatív effektusok révén, amelyek a fém-fém kötésen keresztül stabilizáló hatást fejthetnek ki, nagyobb katalitikus aktivitással rendelkező vegyületek állíthatók elő.



1.2. ábra. Több fém centrumú katalizátorok lehetséges kooperációs mechanizmusai

Az első fém-fém kooperációt egy szén-szén kapcsolási reakciónál figyelték meg diazónium vegyületekből kiindulva diródium-tetrakarboxilát katalizátor mellett.^[16] A homobimetallikus kölcsönhatás révén a fém-fém kötés részlegesen polarizálódik, amely az ionos rezonanciaszerkezetek nagyobb súlya révén stabilizálja a sebességhatározó lépésben kialakuló karbén típusú köztiterméket. Annak növekedett elektrofilitása miatt számos egyéb szubsztrátra bővíthető e kapcsolási reakció.^[17] Több esetben számoltak be a homobimetallikus kölcsönhatás szerepéről katalitikus folyamatokban. Ilyenek például az akceptor nélküli dehidrogénezések,^[18] a hidroszililezési reakciók,^[19] valamint olefinek CCl_4 addíciójának katalizálása nikkel, molibdén vagy ruténium kétcentrumos katalizátorokkal.^[20]

További változtatási lehetőségeket kínál két eltérő fém centrum alkalmazása (1.2 ábra). Így az elektronikus stabilizáló hatáson túl (1.2 1. ábra) kihasználhatjuk a fémek eltérő kovalens sugarát például regioszelektív reakciók megvalósítására (1.2 2. ábra).^[21] Ezen kívül a két fém centrum eltérő reakciókat katalizálhat kaszkád folyamatokban (1.2 3. ábra),^[22] vagy részt vehet szinergikus módon az adott katalitikus folyamatban (1.2 4. ábra).^[23] Érdekességgé megemlítendő, hogy több, természetben megtalálható enzimben van jelen valamilyen fém-fém kooperáció, pl. [Ni Fe]-hidrogenáz, citokróm-c-oxidáz enzimek.



1.3. ábra. Kumada-típusú keresztkapcsolás katalitikus ciklusa Zr–Co bifunkciós katalizátorral. A sebességhatározó lépés az ábrán jelöl *reduktív eliminációs* lépés.

Az eltérő elektronegativitás miatt az a rezonanciaszerkezet lesz meghatározó, amelyben a kötést alkotó elektronpár a nagyobb elektronegativitású centrumon lokalizálódik. A fém-fém kötéshossz finomhangolásával a ligandumok sztérikus hatása révén például a Sonogashira-kapcsolás transzmetallálási lépéséhez szükséges megfelelő fém-fém kötéshossz beállítható.^[24] A két fém centrum donor-akceptor kölcsönhatása révén Kumada keresztkapcsolásoknál nagyobb fokú katalitikus aktivitás érhető el. A lét-

rejövő donor-akceptor kölcsönhatás csökkent elektronsűrűséget eredményez a kevésbé elektronegatív centrumon, amely megnöveli a sebességmeghatározó, redukív eliminációs lépés sebességét, ezáltal jobb termelést és szelektivitást tesz lehetővé (**1.3 ábra**). A kevésbé reaktív aril-kloridok is elfogadható termeléssel szolgáltatják a kapcsolt terméket Zr–Co két centrumú komplexek alkalmazásával. [25]

A különböző kooperációs módok figyelembevételével számos stratégia áll rendelkezésre a funkcionálisan új katalizátorok tervezéséhez, melyhez elengedhetetlen a fém-fém kölcsönhatás precíz ismerete. Hf–Co bifunkciós katalizátor alkalmazása Kumada-keresztkapcsolási reakcióban csökkent aktivitást mutat a Zr–Co centrumú katalizátorokhoz képest a gyengébb donor-akceptor kölcsönhatás miatt. E tény explicit bizonyíték a heterobimetallikus kölcsönhatás szerepére egy iparilag is fontos kapcsolási reakcióban. [26] A heterobimetallikus kölcsönhatás katalitikus aktivitásnövelő szerepét egyértelműen demonstrálták allil helyzetű aminálási reakcióban Pd, és Pd–Ti bimetalikus katalizátorok esetében. [27] Kvantumkémiiai számításokkal igazolták, hogy e komplexekben az azonos csoportban lévő fémek között erősebb kölcsönhatás van jelen, [28] így a Pd–Ni, Fe–Ru típusú katalizátorok különösen nagy potenciált rejthetnek magukban. Számos egyéb esetben írtak le katalitikus folyamatokat, amelyekben jelen van valamilyen fém-fém kooperáció. [29]

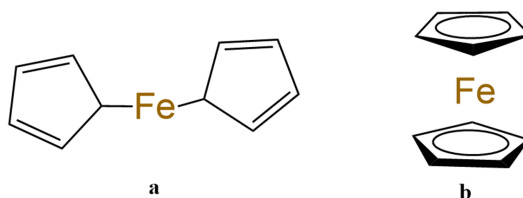
Ferrocén egységet tartalmazó katalizátorokat igen elterjedten alkalmaznak napjainkban. Számos szubsztituált ferrocén származékból, például a bisz(diizopropilfoszfanil)ferrocénből, [30] bisz(*tert*-butilfoszfanil)ferrocénből [31], illetve a bisz(trifenilfoszfanil)ferrocénből (dppf) ipari szempontból is releváns katalizátorokat sikerült előállítani. Egyéb ligandumok, például diimin, [32] difoszforánimin, [33] diamid, [34] dialkoxo, [35] ditio, [36] ditioéter, [37] diszulfid [38] szubsztituált ferrocén származékok is katalitikusan aktívnak bizonyultak. A dppf katalizátorokat elterjedten használják Suzuki-kapcsolásoknál, akár kilogrammos tételben, [39] Heck-reakciónál, [40] dekarboxilatív kapcsolásoknál, [41] valamint benzilészterek kapcsolásánál C–H savas vegyületekkel. [42] Ezen kívül szén-heteroatom kötés kialakításának megkönnyítésére, például C–B, [43] C–N, [44] C–P, [45] C–O, [46] C–S [47] kapcsolásoknál is széles körben felhasználták már korábban. Karbonilezési, [48] hidroészterezési, [49] oxidációs, [50] szubsztitúciós [51] reakciókban is sikerrel alkalmazták azokat.

Ferrocén-alapú katalizátorok esetén nem vizsgált a bimetalikus kooperáció szerepe. Az aktív katalitikus speciesz szerkezetét több esetben nem tudták megadni, [52], [53] valamint az eddigi eredmények alapján a detektált intermedierek pontos szerkezete is spekuláció tárgyát képezi, [54] amelyhez nagyban hozzájárul a heterobimetallikus kölcsönhatás körüli bizonytalanság. A fém-fém kooperáció lehetősége nem vizsgálható a heterobimetallikus kölcsönhatás precíz ismerete nélkül, amely e dolgozat elsőrendű motivációját képezi. A bevezető további részében a ferrocén sajátos tulajdonságainak összegzésén túl leginkább ezt a kijelentésemet szeretném erősíteni a témához szorosan kapcsolódó tanulmányok bemutatásával.

1.3. A ferrocén, ferrocenofánok

A ferrocén felfedezése a XX. század közepére tehető, amikor több kutatócsoportnak egymástól függetlenül nem várt termékként sikerült előállítania azt. Kealy egy Grignard-reakcióban - amelyben ciklopentadienil-magnézium-bromidot reagáltatott egy másik szubsztráttal vas(III)-klorid katalizátor mellett - mutatta ki annak keletkezését,^[55] Miller pedig ciklopentadién és elemi vas közvetlen reakciójával állította elő.^[56]

A ferrocén sajátos szerkezetére már a korai közleményekben is felfigyeltek. Elsőkörben monohapto (η^1 kötéssel, **1.4a ábra**) ábrázolták, az akkoriban már leírt ciklopentadienil-káliummal analóg módon. Azonban hamar bebizonyosodott, hogy a klasszikus Werner-elméletől eltérően a ferrocén vas centrumához másképp koordinálódnak a ciklopentadienil gyűrűk. A helyes, mára már közismertnek tekinthető „szendvics” szerkezetet (**1.4b ábra**) spektroszkópiai, és röntgendiffrakciós vizsgálatokra alapozva elsőként Woodward és Wilkinson állapították meg.¹



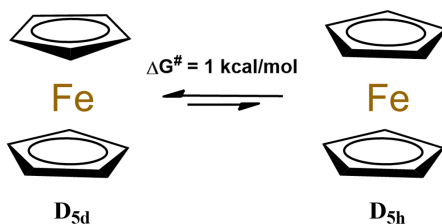
1.4. ábra. A ferrocén ábrázolása monohapto kötéssel, illetve a szendvics szerkezetnek megfelelően

Fischer és Wilkinson, akik az elkövetkezendő évtizedekben - egymással szinte versengve számtalan új metallocént állítottak elő - adódtak e kutatási terület úttörőinek. A ferrocén egység könnyű funkcionizálhatósága miatt számos szubsztituált ferrocén származékot sikerült rövid idő alatt előállítaniuk. Több, ma is alkalmazott szintetikus stratégiát sikerült kidolgozniuk, emellett a tudományos élet számos területén hangoztatták e vegyületek relevanciáját.^[57] A szendvics-vegyületeken végzett úttörő munkásságukért 1973-ban megosztott Nobel-díjban részesültek. Habár a vélemények megoszlanak, kijelenthető, hogy a metallocén vegyületcsalád gyors bővülése eredményezte, hogy a fémorganikus kémia önálló tudományággá fejlődhetett a huszadik század végére.^[58] Ma is intenzív kutatás tárgyát képezik; akkumulátorok, katalizátorok fejlesztésében; optikai eszközök, (kiralis) katalizátorok tervezésében, illetve rákellenes fémorganikus szerek szintézisében is.^{[59][60]}

A ciklopentadienil gyűrűk térállása alapján kétféle izomert különböztethetünk meg (**1.5 ábra**). A fedő, D_{5h} szimmetriájú térállásban a két gyűrű egymással fedésbe hozható, míg a csavart D_{5d} szimmetriájú szerkezetben egymás tükörképei. A rotációs gát körülbelül 1 kcal/mol,^[61] így szobahőmérsékletű rendszerben e két izomer egyensúlyi rendszert alkot. A csavart állás energetikailag némileg kedvezőbb, ezért

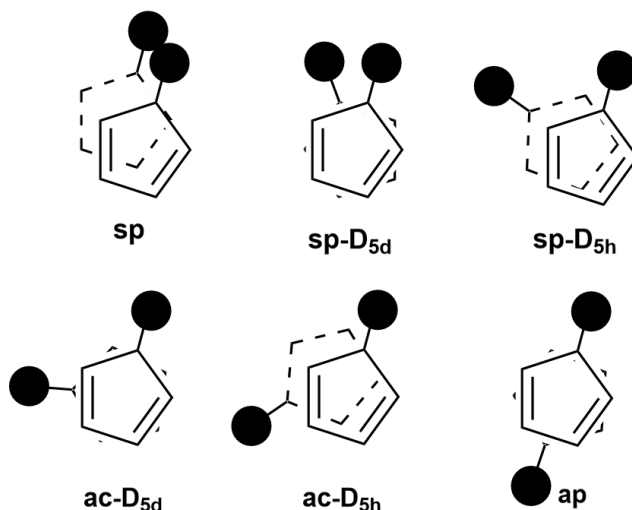
¹ A hapticitást is figyelembe véve a két gyűrű pentahapto-kötéssel koordinálódik a vas centrumhoz.

alacsony hőmérsékleten szelektíven kikristályosítható.^[62] Intermolekuláris hatások a flexibilis gyűrűk térszerkezetét torzíthatják, így parciálisan fedő állások is megállapíthatók. A távolság a gyűrűk között $\sim 3,3$ Å körüli.^[63]



1.5. ábra. A ferrocén kétféle szimmetriájú konformációi a Schoenflies-nevezéktan szerint jelölve. A D_n jelölés egy szabályos sokszög szimmetriáit takarja.

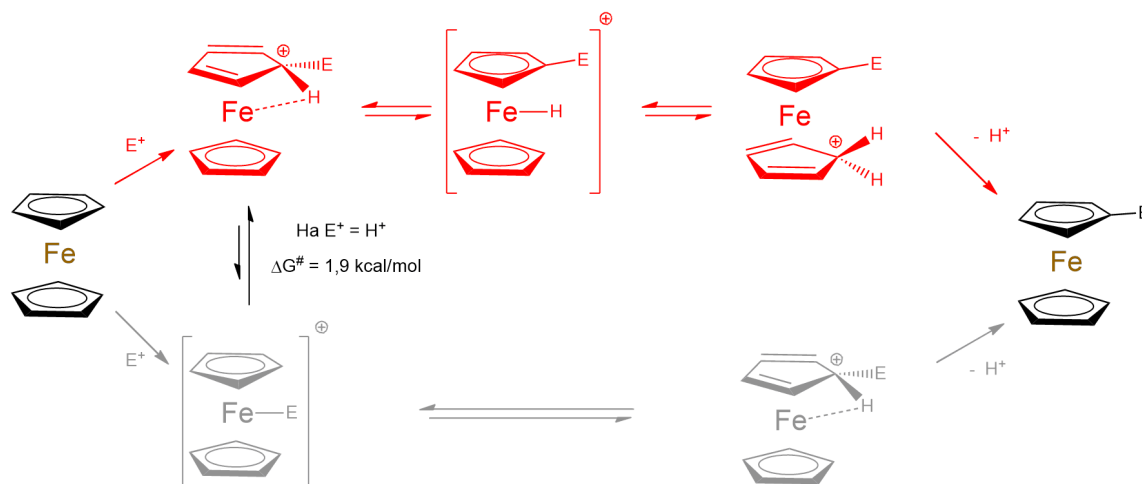
1,1-diszubsztituált származékokban a térállásnak megfelelően, amennyiben a szubsztituensek azonos térfélen, úgy *szin*, amennyiben ellentétes térfeleken úgy *anti* térállást különböztetünk meg. Ha a szubsztituensek egymással zérus, vagy 180° szöget zárnak be, akkor *periplanáris*, köztes állapotokban, *klinális* térállásokat definiálhatunk a bután analógiájára (1.6 ábra).



1.6. ábra. Szubsztituált ferrocén származékok kitüntetett konformerei

A ferrocén enyhe körülmények között reverzibilisen oxidálható. Savas közegben levegő hatására, például vas(III)-kloriddal, vagy halogénekkal az apoláris, narancssárga ferrocénből kék színű, ferrocénium-ion keletkezik. A ferrocén diamágneses, míg az oxidált forma paramágneses. Erős savakban a gyűrű stabilan protonálódik. Ezt kihasználva deuterált analógok is könnyedén előállíthatók.^[64] A kapott szerkezeten belül a proton a gyűrűkről a fém centrumon keresztül a gyűrűk között szabadon vándorolhat.

A ferrocén elektrofilekre kétféle módon támadhat; endo és exo mechanizmus szerint (1.7 ábra). Egyes források szerint savakkal szelektíven az endo mechanizmus szerint reagál. Bebizonyították, hogy



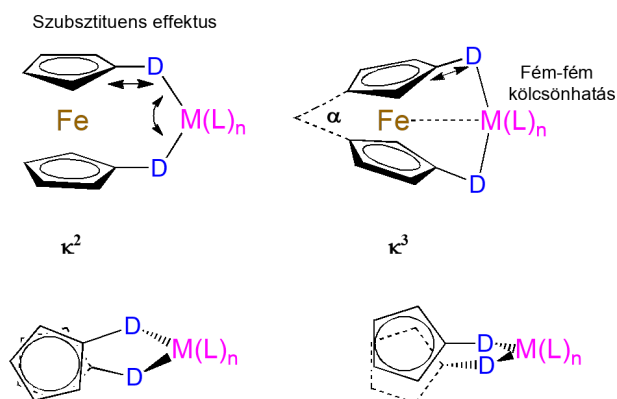
1.7. ábra. A ferrocén reakciója elektrofilekkel az *endo* (szürke), és *exo* (piros) mechanizmus szerint

a gyűrű protonált, és az ún. *agosztikus* forma (fém centrumon protonált) közti energiakülönbség csupán 1,9 kcal/mol az utóbbi javára,^[65] emiatt folyadék fázisban reverzibilisen egymásba alakulhatnak. Emiatt az ilyesfajta szelektivitás nem jelenthető ki teljes bizonyossággal.

Már a korai publikációkban felhívták a figyelmet arra, hogy a ferrocén nem ad telítetlen vegyületekre jellemző reakciókat, azonban a gyűrűk könnyen vihetők elektrofil szubsztitúciós reakciókba.^[66] A ciklopentadienil gyűrű deprotonálható butil-lítiummal, melyből számos mono- és diszubsztituált származék előállítható.^[67] TMEDA segítségével szelektíven a dilítiált származék keletkezik szinte kvantitatíve.^[68] A monolítiált származékot előállíthatjuk ferrocén feleslegével, vagy jobb termelésben kálium-*tert*-butoxid és *tert*-butil-lítium keverékével. Többféle szintetikus stratégia létezik a gyűrű regioszelektív lítiálása monosubsztituált származékok esetén, amely igen könnyűvé teszi a ferrocén egység funkcionálizálhatóságát.^[69]

A ferrocenofánok a ferrocén olyan származékai, ahol a két ciklopentadienil gyűrűt egy vagy több atomból álló híd köti össze. A metallocenofánok nevezéktanára nincsen hivatalos IUPAC ajánlás, leggyakrabban a ciklofánok nevezéktanát alkalmazzák rájuk.^[70] A hidakat alkotó atomok számát legtöbbször szögletes zárójelben lévő arab számmal jelölik. Amennyiben egymáshoz több ferrocén egység is kapcsolódik, a szögletes zárójelben ponttal elválasztva jelöljük a kapcsolódási pontokat. Ha több hídon keresztül is kapcsolódnak a gyűrűk, akkor annak hosszát egy külön szögletes zárójelben jelölhetjük. Elterjedt, hogy több, ugyanolyan hosszú híd esetén a szögletes zárójelben lévő számot a hidak számának megfelelő hatványra emelik.^[71] Amennyiben nem egyértelmű, zárójelben jelölni kell, hogy a gyűrű melyik szénatomjához kapcsolódik a híd; ennek hiányában (1,1')-ferrocenofánokról beszélünk.

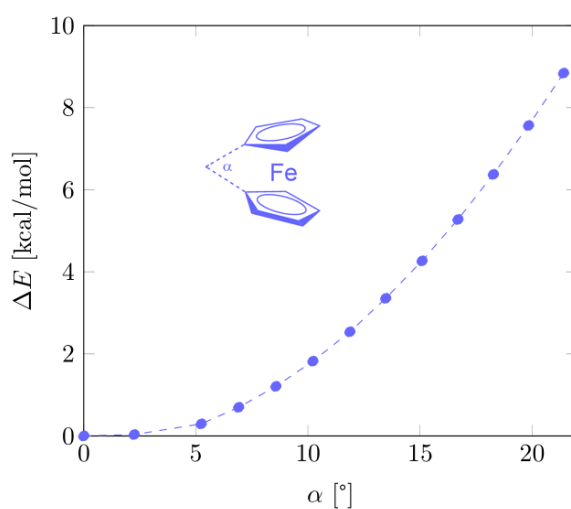
A heteroatommal szubsztituált ferrocén-származékok könnyen komplexálnak fémeket. A katalitikus tulajdonság a ligandum bázikusságától, a pillératomok jellegétől, illetve a kétfogú ligandumban lévő D–M–D szögtől függ.^[72] A ferrocén egységet tartalmazó ligandumok kémiaiailag igen ellenállóak, emel-



1.8. ábra. κ^2 A ferrocén egység egyedi tulajdonságait összegző ábra, valamint a κ^2 , κ^3 koordinációs módok. E két izomer értelmezhető [3]ferrocenofánként.

lett azok nagy flexibilitása többféle koordinációs módot is megenged. A különböző térszerkezetű komplexek katalitikus tulajdonságai eltérnek. A koordináció módjától függően megkülönböztetünk κ^1 , κ^2 és κ^3 koordinációs módot. A κ^2 , κ^3 kelátok esetében a keletkező komplexet a ferrocenofánok szerkezetére vezethetjük vissza. (1.8 ábra)

Ebben az esetben a kelátban lévő fém adja ki a [3]ferrocenofán egységet. A ferrocenofánokat *ansa*-ferrocéneknek is nevezik, ahol az *ansa*-híd a két gyűrűt összekötő atomokból adódik. A κ^2 -ferrocenofánok jellemzően csavart, míg a κ^3 származékok fedő állást vesznek fel, azonban intra, és intermolekuláris kölcsönhatások stabilizálhatják a parciálisan fedő- vagy csavart formákat is.



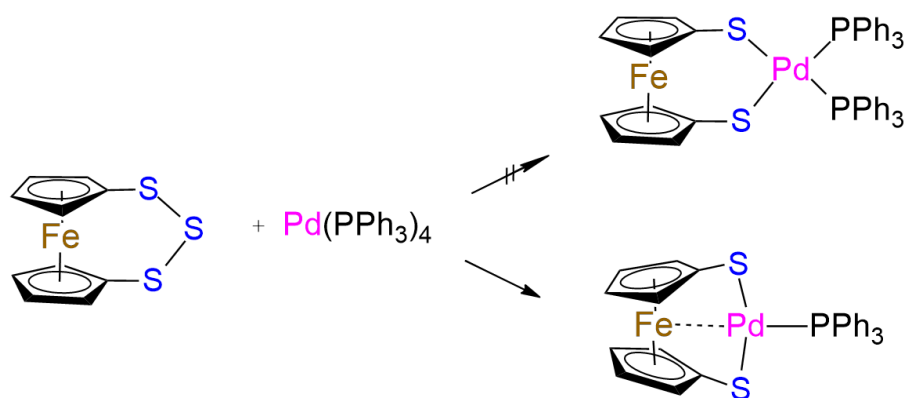
1.9. ábra. A ferrocén egység relatív energiaszintjének változtatása α növelésével (TPSSH/def2-TZVPP) a D_{5h} szimmetriájú állapothoz képest.

A szubsztituátlan ferrocénben a gyűrűk síkjai egymással párhuzamosak, mivel a ciklopentadienil gyűrűk p pályái ebben a térállásban fednek át maximálisan a fém centrum d pályáival. A ferrocenofánokban lévő híd azonban nem teszi lehetővé a szimmetrikus szerkezet létrejöttét (**1.8 ábra**, $\alpha > 0^\circ$).

Metallocéneknél a gyűrűk dőlésével torzulnak azok szimmetrikus molekulapályái.^[73] Így ferrocenofánok esetében a gyűrűk közti hídhoz közvetlenül kapcsolódó (*ipso*-helyzetű) szénatom a fém centrumhoz közelebb kerül, míg a vele szemközti oldalon lévők pedig távolabb. Utóbbi szénatomok közti szén-szén kötések hossza csökken, mivel azok kettős kötés karaktere erősödik. Fordított jelenséget tapasztalunk, ha a ferrocenofán egység átmenetifém komplexálásával jön létre. A gyűrűk ekkor a komplexált fragmens irányába nyílnak. A torzulás eredményeként az α szög növekedésével nő a rendszerben lévő feszültség. Ennek mértéke főként a hidat alkotó atomok számától és méretétől függ.

A szubsztituátlan ferrocén egység általában flexibilisen reagál, amíg a gyűrűk közti dőlésszög kicsi (**1.9 ábra**). A gyűrűben lévő feszültség miatt az *ansa*-híd magas hőmérsékleten felnyílhat, és a szomszédos egységekkel polimerizációs reakcióba léphet. Az úgynevezett termikus gyűrűfelnyílással járó polimerizáció az egyetlen alkalmas módszer fém tartalmú polimerek előállítására, melyek ígéretes tulajdonságokkal bírnak.^[74]

1.4. Fém-fém kölcsönhatás vizsgálata szubsztituált ferrocén átmenetifém komplexekben



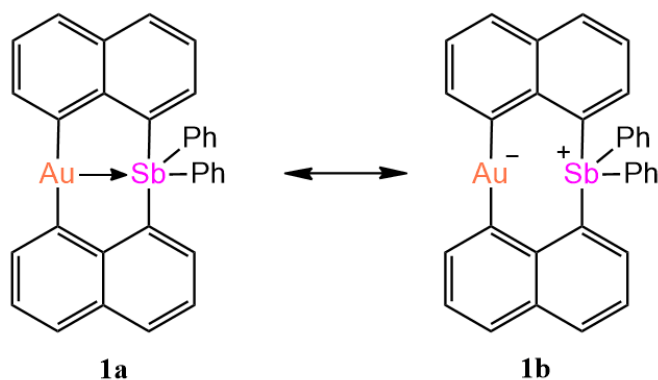
1.10. ábra. Seyferth által vizsgált komplex előállítása.^[75]

Seyferth volt az első, aki a heterobimetallikus kölcsönhatást leírta κ^3 -bisz(donor)ferrocén származékok esetén.^[75] A komplexet tritio-[3]ferrocenofán és $\text{Pd}(\text{PPh})_4$ reakciójával nyerte tetrahidrofuranban (**1.10 ábra**). Legnagyobb meglepetésére a keletkező komplex nem dimerizált, és csak egyetlen PPh_3 egység koordinálódott annak palládium centrumához. A keletkező koordinációs telítetlensége mellett más ligandumokkal szemben is stabilnak bizonyult, amelyet egy $\text{Fe} \rightarrow \text{Pd}$ datív kötéssel magyarázott. A Seyferth által előállított komplex Mössbauer spektrumában lévő kvadrupol felhasadás kisebb, mint a ferrocén esetén.^[76] Ez a kölcsönhatásban lévő d-pályák szerepére is utal, mivel az s-pályák részvételével a

kvadrupol felhasadás növekedését kellene tapasztalni.

Sato, és Akabori az elkövetkező években számos hasonló származékot állítottak elő.^{[77][35]} A komplexben lévő heterobimetallikus kölcsönhatást szintén datív kötésként írták le. Az elkövetkező évtizedekben több forrás megerősítette a kölcsönhatás jelenlétét.^[78] ¹H NMR segítségével megállapítható, hogy a gyűrűkön lévő protonok különböző kémiai környezetben találhatók.^[79] Ezen kívül az UV elnyelés maximumának eltolódásával, illetve spektroelettrokémiai módszerekkel is sikerült igazolni azt.^[79]

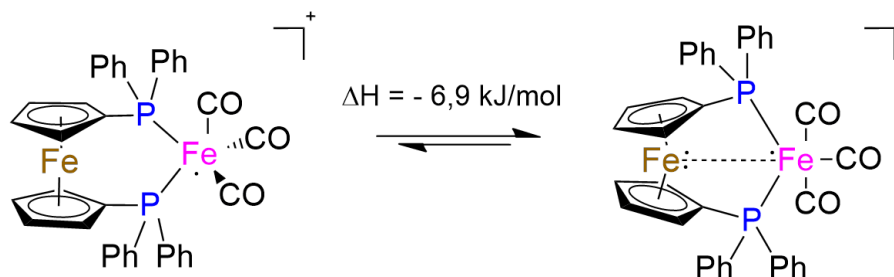
Habár e spektroszkópai módszerek beszédesek a kölcsönhatás jelenlétével kapcsolatban, annak természetéről és erősségéről csupán keveset mondanak. A diffrakciós módszerekkel nem határozták meg empirikus úton az elektronsűrűséget a vegyületekben. A Mössbauer-spektrumban lévő megváltozó kvadrupol felhasadások egyenes következményei lehetnek a szerkezetben lévő egyéb donor-akceptor kapcsolatoknak. A gyűrűn lévő szubsztituensek neutrális donorként az *ipszo*-szénatomokon keresztül mindkét fématomnak donálhatnak a szerkezetben.^[75] Emiatt csupán a kölcsönhatás jelenlétét igazolják.



1.11. ábra. Gabbaï és munkatársai által vizsgált heterobimetallikus kölcsönhatást tartalmazó komplex donor-akceptor **a)** és ikerionos **b)** ábrázolásban.

Áthidalt szerkezetekben problémás a fématomok oxidációs számának pontos meghatározása, amely a donor-akceptor kölcsönhatás irányának, és erősségének mérését igen nehézvé teheti. Ennek egy érdekes irodalmi példája a **1.11 ábrán** látható vegyület, amelyet Gabbaï és munkatársai XANES (röntgen-abszorpciós spektroszkópia, X-ray Absorption Near Edge Structure) technikával vizsgáltak.^[80] Utóbbi segítségével az abszorber atomok oxidációfoka, valamint a köztük lévő kötés típusa megállapítható. Megállapították, hogy e szerkezet a benne lévő kis Au–Sb kötэшossz ellenére, nem írható le jól definiált datív kötésként (**1.11a ábra**). A mérési adatok eredményeként a komplexben lévő Au centrum egy monovalens aurid (Au^-) ion, amely az ikerionos szerkezetben részleges donor-akceptor kapcsolatban van a szomszédos antimonát centrummal (**1.11b ábra**), így annak koordinációs telítetlenségét csak részlegesen kompenzálja. Habár a XANES mérési technikával mélyebb betekintést nyerhetünk a vegyületekben lévő nem egyértelmű kölcsönhatásokra, azonban a méréshez szinkrotron sugárzás szükséges, így csak kevés irodalmi példával találkozhatunk. A közleményük azonban felhívja a figyelmet arra, hogy kisebb fém-fém kötэшáv nem feltétlenül utal egyértelmű donor-akceptor kapcsolatra.

Ringenberg, aki a témával kapcsolatban igen részletes összefoglaló közleményt írt,^[11] $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppf})$ komplexeket vizsgált elektron paramágneses rezonancia spektroszkópiával (EPR) különböző hőmérsékleten (**1.12 ábra**). A komplex éteres, illetve diklórmetános oldatában a κ^3 és κ^2 izomerek egyensúlyi rendszert alkotnak. Különböző hőmérsékleten az $\ln K$ és T^{-1} között lineáris kapcsolatot állapított meg, így a van't Hoff egyenletből kiszámította az átalakulást kísérő entalpiaváltozást.



1.12. ábra. Redox indukált izomerizáció $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dppf})$ esetében. $d_{\text{Fe}-\text{M}} = 3,7 \text{ \AA}$

Jelen komplex esetében ΔH gyakorlatilag elhanyagolható. Egyéb, hasonló mérési eredmény nem ismert az irodalomban, melynek vélhető oka, hogy a méréshez egy jól definiált egyensúlyi rendszer szükséges, amely csak igen kivételes esetekben áll elő. A Ringenberg által meghatározott érték több szempontból is beszédes. Egyrészt a nagy kötéstáv miatt a gyűrűk dőléséből, illetve egyéb stabilizáló hatásoktól független mérést sikerült megvalósítani, így kezelhetjük egyfajta referenciaként a kölcsönhatás jellegét illetően. Másrészt egy igen nagy kötéstáv mellett is sikerült mérhető entalpiakülönbséget mérnie, amely a kölcsönhatás igen plasztikus természetét jelzi előre. Az irodalomban $2,6 \text{ \AA} - 4,0 \text{ \AA}$ közti fém-fém kötéstávokat is találhatunk, ahol direkt heterobimetallikus kölcsönhatást feltételeztek (**5.4 táblázat**). E széles tartomány vas-fém kötéstáv értékében előrejelezheti, hogy κ^3 -ferrocenofán-átmeneti fém komplexekben $d_{\text{Fe}-\text{M}}$ elsősorban a szubsztituens hatásoktól függ.

Számos, döntően szintetikus eredményekre alapozó tanulmány alkalmazta a számítási kémia eszköztárát a korábbiakban.² A megállapított geometriában lévő kötéstávok összevethetők az egykristály röntgendiffrakcióval mért szerkezetekkel. A kötéstávokhoz tartozó (relatív) hibaértékekkel az adott elméleti szint precizitása jellemezhető. A számításokhoz használt elméleti szintekre igen eltérő példákat találunk az irodalomban, melyeket az alábbi táblázatban foglaltam össze, a Fe–M kötéstávra számított relatív hiba abszolút értékével kiegészítve (**5.4 táblázat**). Adott esetben előfordulhatnak olyan molekulák közötti kölcsönhatások a kristályrácsban, amelyek a molekulán belüli fém-fém távolságot befolyásolhatják. Emiatt a gázfázisú szerkezetre számított kötéstáv a módszertől függetlenül eltérhet a kísérletitől. Azonban, főleg nagy térigényű ligandumokat tartalmazó molekuláknál ez kevésbé valószínű, és bár ezt konzekvensen nem vizsgálták, általában megfelelőnek bizonyulnak a gázfázisban végzett számítások.^[81]

A különböző elméleti szintek alkalmazása bonyolulttá teszi ezeknek az értékeknek az összehasonlí-

²A bemutatott és az általam használt módszerek teljes ismertetése túl mutat ezen dolgozat keretein, azonban a releváns módszereket a **2.1 fejezetben** összegeztem.

tását. A **5.4 táblázatban** bemutatott 108 különböző példa közül csupán tízre adódik a d_{Fe-M} -re vonatkoztatott relatív hiba abszolút értéke 0,02-nál kisebbnek, amely még mindig fél század Å nagyságrendű eltérést okoz. A d_{Fe-M} -re számított hiba túl nagy értéke a hullámfüggvény analízisből nyert mennyiségek pontatlanságát jelzi előre e szerkezetekben, mivel azok általában jól korrelálnak a kötéstávval. [82]

Számos közlemény alkalmazza a hullámfüggvény topológiai vizsgálatát is. Az elektronsűrűség topológiáját jellemző stabil kritikus pontok megállapíthatók, amelyek valós információt hordozhatnak az adott vegyületben lévő kötésekkel kapcsolatban. A kötéskritikus ponthoz tartozó valós tér függvények (pl. ρ_b , ∇_b^2 , H_b , K_b , V_b , G_b) értékének vizsgálatából egyéb következtetéseket vonhatunk le a kölcsönhatás természetével kapcsolatban (lásd **5.1.4 fejezet**). Számos korábbi munkában publikáltak QTAIM adatokat, [83][84] azonban azoknak csak a kötéskritikus pontban vett értékét, leginkább az elektronsűrűséget közölték, nem vizsgálták a valós tér függvényeket a kötésutak mentén.

Bader és Stephenson az elektronsűrűség topológiai vizsgálatán túl az elektronpár eloszlás sűrűségéből definiált delokalizációs (DI), és lokalizációs index (LI) vizsgálatára is tettek javaslatot. [85] Két atom közt a DI segítségével az atomok közti formális elektronmegosztás kvantifikálhatóvá válik. Ideális esetben a delokalizációs index értéke a formális kötésrenddel összemérhető. Ionos kötés esetén a delokalizációs index értéke csekély, de nem zérus a részben kovalens karakternek köszönhetően. Nemesgáz dimereknél, valamint egyéb zárt vegyértékhéjú kölcsönhatások esetén ennek értéke közel 0. Általában a delokalizációs index $\delta(A,B)$ az egyéb módon definiált kötésrendek értékével összevethető. Az atomi mezőkben végzett populáció-analízissel kombinálható. Azonban az irodalomban nem találunk ilyen adatokat κ^3 -ferrocenofánokra vonatkozóan.

Az α , és β elektronokhoz tartozó sűrűségmátrixokból különbözőképpen definiálható kötésrendekből szintén információkat nyerhetünk a kötés erősségével kapcsolatban. A legelterjedtebben használt kötésrend a Mayer-kötésrend. [86] Önmagában a Mayer-kötésrend nem alkalmas arra, hogy különböző elméleti szinten végzett számítási eredményeket összehasonlítsunk, [87] mivel annak értéke nagyban függ az alkalmazott véges báziskészlettől. Habár megoszlanak a vélemények, korábban beszámoltak arról, hogy egyes báziskészletek, például double- ζ Slater-típusú atompályák esetén a kötésrend igen érzékeny a térben anizotróp kölcsönhatásokra. A kötéskritikusban számított ε (ellipticitás) nagy értéknek adódik valamennyi komplexre, amely a kölcsönhatás anizotróp voltát tükrözi, így a származtatott kötésrendek közti nagy szórást jelzi előre. A korábban számított kis (0-0,5 közti) Mayer-kötésrendek gyenge kölcsönhatásra engednek következtetni.

A d_{Fe-M} változtatásával a potenciális energia hiperfelület kétdimenziós szelete az ún. *PES-szken* során feltérképezhető. Ezen a κ^2 , és κ^3 izomerhez tartozó lokális minimum is azonosítható. [88][89] A függvény görbülete korrelációba hozható a kölcsönhatás erősségével. Korábbi vizsgálatokból megállapítható, hogy a szerkezet relatív energiaszintje igen flexibilisen reagál d_{Fe-M} változtatására.

Több tanulmányban is feltűnik a kölcsönhatás erősségének becslése a két izomer relatív energiájának

különbségéből.^[11] Ez a meghatározás, habár gyenge kölcsönhatások esetén is jó becslést eredményezhet, azonban igen komoly elhanyagolásokkal él. Egyéb relaxációt eredményező folyamatok, például több-centrumos kötésekkel járó rezonanciaszerkezetek kialakulása, illetve a ligandumok esetleges kedvezőbb térállása sem kerül számításba. Ezáltal igen pontatlan becslésnek adódik e megfontolás kétcentrumos kölcsönhatások erősségének jellemzésével kapcsolatban,^[90] mivel kvantitatíve indirekt hatásokat is ennek a kölcsönhatásnak tud be. Ezen az alapon szélesebb körben a kötésfelhasadási energiát is kritizálták korábban,^[91] amely óvatosságra hívja fel a figyelmet a szerkezethez tartozó relatív energiaszintek közvetlen vizsgálatával kapcsolatban. A különbség sokkal inkább izomerizációs energiaként értelmezhető, nem pedig a kölcsönhatás energiájaként. Kerülőutas módszerekkel, például megfelelően származtatott izodezmikus reakciók révén e hatások kiküszöbölhetők.

Számos vegyülettel végeztek ún. *NPA/NBO analízist*, főként az atomokhoz tartozó ponttöltések megállapítására. A Fock-mátrix másodrendű perturbációs analízise donor-akceptor kölcsönhatások vizsgálatát teszi lehetővé. A tanulmányokban általában csak a $LP(Fe) \rightarrow LP/LP^*(Pd)$ eredményeket tüntették fel, az egyéb donor-akceptor kölcsönhatások említése nélkül. Egyes $B_{12}N_{12}$ komplexekre megállapították, hogy habár a kapott energiákban egymáshoz képest értelmezhetők, azonban rossz korrelációt mutatnak a teljes interakciós energiákkal.^[92] Emellett a különböző elméleti szinten végzett számítások nehezen hasonlíthatók össze. Az NBO számításokat kellő óvatossággal kell kezelni, különösen gyenge kölcsönhatások esetén.

Az Fe–M kölcsönhatást létét számos kísérleti és elméleti tanulmány erősítette meg, így annak jelenléte nem vitatott. Azonban a kevés konkrét kísérleti eredmény, illetve az elméleti tanulmányok ellentmondanak egymásnak a kölcsönhatás erősségével kapcsolatban. A konkrét számításokhoz, amelyeket korábban végeztek, igen sok különböző elméleti szintet alkalmaztak, és nem sikerült konzisztens elméleti szintet találniuk. Emellett nincs konszenzus azt illetően, hogy az e vegyületcsaládban jelenlévő fém–fém kölcsönhatás direkt datív kötés, vagy indirekt donor-akceptor kölcsönhatás. Kutatásom során célul tűztem ki, hogy a heterobimetallikus kölcsönhatást e vegyületcsaládban is behatóan vizsgáljam, elsősorban annak erősségét és szerkezet meghatározó szerepét illetően széleskörben alkalmazott DFT módszerek segítségével, hogy a fent említett kérdésekre - még ha nem is teljeskörűen - fény derüljön.

2. fejezet

Alkalmazott számítási módszerek

A dolgozatban feltüntetett eredményeket a számításhoz kémia eszköztárával határoztam meg. Mivel számos forrás rendelkezésre áll, amelyek összegzik a kvantummechanika,^[93] a hullámfüggvényen, továbbá a sűrűség funkcionál elméleten alapuló módszerek^{[94][95]} elméleti alapjait, emiatt ezek precíz ismertetésétől eltekintek. Azonban fontosnak tartom az alkalmazott módszerek rövid bemutatását, ezért a dolgozatban használt módszerekhez tartozó ismereteket a **5.1 fejezetben** összegeztem.

A geometriai optimálásokhoz, valamint a frekvenciaszámításokhoz a Gaussian 16^[96] programcsomagot használtam az alapértelmezett konvergenciakritériumokkal. Amennyiben az alapállapotnak megfelelő geometria megállapításra került, frekvenciaszámítással igazoltam, hogy az valóban a PES-felület minimuma. A számítások során az általános gradiens közelítést (GGA) alkalmazó PW91,^[97] BP86,^[98] a hibrid-GGA M06-2X,^[99] B3LYP,^[100] a meta-GGA hibrid TPSSh,^[101] és a távszeparált hibrid-GGA CAM-B3LYP,^[102] ω b97X-D^[103] funkcionálokat teszteltem a fém-fém kötéstávra számított relatív hibára a def2-TZVP^[104]+def2-ECP báziskészlet segítségével.^[104] A PES-szkeneket szintén a Gaussian 16 programcsomag segítségével végeztem az *opt=modredundant* paranccsal a TPSSh/def2-SVP^[104]+def2-ECP elméleti szinten. Az NBO számításokhoz az NBO program 7.0 verzióját használtam.^[105]

A QTAIM vizsgálatokhoz a def2-TZVP+jorge-TZP báziskészleten^[106] számított hullámfüggvényt használtam fel. A topológiai vizsgálatokhoz a Multiwfn^[107] programot használtam. A program segítségével tömbösített számításokkal, *.bat* fájlok segítségével határoztam meg a szerkezetekben lévő kötés-kritikus pontokat, majd egy Python 3.0 szkript segítségével összesítettem a kötés-kritikus pontban vett adatokat. Az atomi mezőkben végzett számításokat szintén a Multiwfn program segítségével végeztem ‘medium quality grid’(0,1 Bohr nagyságú rácsponatok) segítségével.

A kapott adatokat a L^AT_EX Overleaf implementációjával ábrázoltam a *Pgfplots* és *tikZpicture* csomag segítségével. A molekulapályák ábrázolására az IQmol^[108] programot használtam.

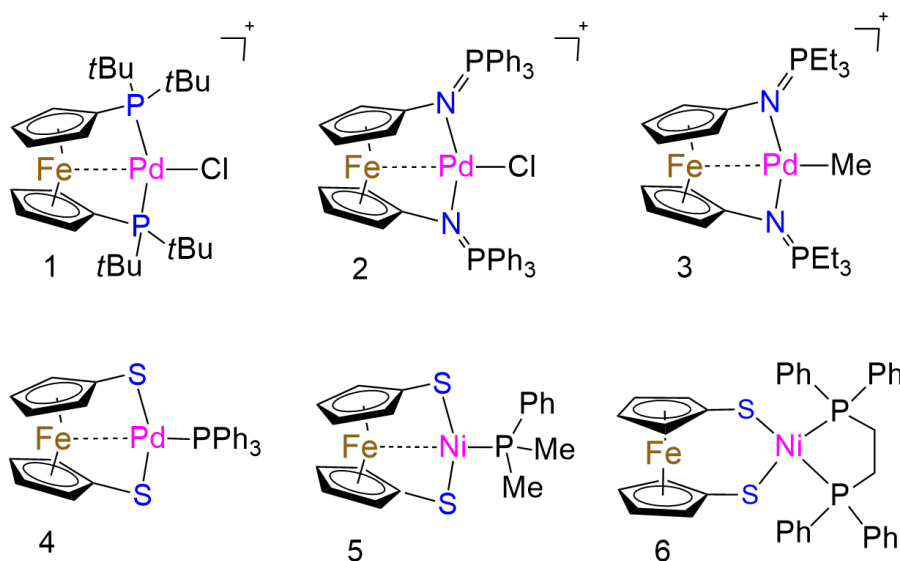
A számított geometriák *.xyz* fájlok formájában elérhetők a dolgozat témájából készült publikáció kiegészítő dokumentumában^[2], vagy erre a **linkre** kattintva.

3. fejezet

Eredmények

3.1. DFT módszerek tesztelése

Az előzetes számításokhoz öt kiválasztott szerkezetre - amelyben kísérleti adatok alapján jelen van valamilyen heterobimetallikus kölcsönhatás - geometriai optimálást végeztem (3.1 ábra 1-5.). Az optimálást egy kontroll vegyületre is elvégeztem, amelyben bizonyítottan nincs jelen ilyen kölcsönhatás (3.1 ábra 6.).



3.1. ábra. 1-6 vegyületek

Munkám során a PW91, BP86 GGA, a B3LYP, CAM-B3LYP hibrid GGA, ω B97X-D D1 diszperzió korrekcióval kiegészített hibrid GGA, és a hibrid meta-GGA TPSSh, M06-2X funkcionálokkal végeztem az optimálásokat. Először a bázis szerepét nem vizsgáltam, def2-TZVP báziskészletet alkalmaztam minden atomra. A számításokat a fématomokon vett pseudopotenciálokkal és azok nélkül is elvégeztem. A kapott eredményeket a számított Fe–M kötéstávra ($d_{Fe-M,calc}$) összevettem a kísérleti adatokkal, valamint meghatároztam a hozzájuk tartozó relatív hibaértékét (h_{rel}). (3.2 ábra, a függelék 5.6 táblázata,). A relatív hiba értékét a fém-fém kötésre vonatkozóan a 3.1 egyenlet szerint számítottam.

$$h_{rel} = \frac{d_{Fe-M,calc} - d_{Fe-M,ref.}}{d_{Fe-M,ref.}} \quad (3.1)$$

A relatív hibához tartozó trend habár szerkezetenként eltérő a vegyületben jelenlévő szubsztituens effektusok miatt, annak értéke továbbra is nagyrészt az alkalmazott elméleti szinttől függ (lásd 3.1 táblá-

	1	2	3	4	5	6	$ \bar{h}_{rel} $	s
B3LYP	0,0370	0,0419	0,0382	0,0550	0,0409	0,0043	0,0362	0,0169
B3LYP-D3	0,0471	0,0445	0,0442	0,0603	0,0343	0,0157	0,0410	0,0149
ω b97XD	0,0168	0,0318	0,0224	0,0272	0,0083	0,0266	0,0222	0,0085
BP86	0,0215	0,0283	0,0219	0,0395	0,0145	0,0050	0,0218	0,0118
TPSSH	0,0012	0,0187	0,0097	0,0213	0,0020	0,0055	0,0097	0,0085
M06-2X	0,0420	0,0628	0,0557	0,0530	0,0237	0,0411	0,0464	0,0139
CAM-B3LYP	0,0245	0,0340	0,0281	0,0394	0,0256	0,0066	0,0264	0,0112
CAM-B3LYP-D3	0,0319	0,0351	0,0313	0,0431	0,0214	0,0252	0,0313	0,0076
PW91	0,0150	0,0248	0,0171	0,0323	0,0041	0,0005	0,0156	0,0121
$ \bar{h}_{rel} $	0,0263	0,0358	0,0298	0,0412	0,0194	0,0145	0,0279	0,0117
s	0,0146	0,0129	0,0143	0,0131	0,0134	0,0137	0,0120	0,0032

3.1. táblázat. **1-6** vegyületekre számított relatív hiba abszolút értéke d_{Fe-M} -re vonatkozóan a kísérletileg mért adatokhoz képest (def2-TZVP + def2-ECP a fématomokon).

zat). Emiatt a kapott relatív hibaértékek igencsak szórnak. A nagy kicserélődési integrál tagot tartalmazó M06-2X funkcionál szolgáltatta a legnagyobb relatív hibát az alkalmazott funkcionálok közül e kötéstáv meghatározásában. Semelyik távseparált hibrid funkcionál nem szolgáltat pontosabb d_{Fe-M} értékkel a növekedett számítási igények mellett. A meta-GGA hibrid TPSSH funkcionál kiválóan, és konzisztensen adja vissza a kísérleti kötэшossz értékét. A BP86, és a PW91 funkcionálok kisebb számítási igény mellett a TPSSH funkcionállal összemérhető hibával szolgáltatják ezt a kötéstávot kitüntetett esetekben, de a TPSSH funkcionál robusztussága egyedülállónak adódik. Habár erre korábbi tanulmányok felhívták a figyelmet,^[109] a TPSSH funkcionál a legtöbb esetben meg szolgálja a nagyobb számítási igényt.

TPSSH/	3-21G	def2-TZVP	6-311+G**/LANL2DZ	$ \bar{h}_{rel} $	s
1	0,035	0,0012	0,0067	0,0143	0,0181
2	0,001	0,0187	0,0208	0,0135	0,0109
3	0,0041	0,0097	0,0134	0,0091	0,0047
4	0,0296	0,0213	0,0142	0,0217	0,0077
5	0,1159	0,002	0,0114	0,0431	0,0632
$ \bar{h}_{rel} $	0,0371	0,0106	0,0133	0,0203	0,0209
s	0,0465	0,0093	0,0051	0,0135	0,0242

3.2. táblázat. Különbözö báziskészletekhez tartozó relatív hiba abszolút értékei d_{Fe-M} -re vonatkozóan a kísérletileg mért adatokhoz képest (TPSSH).

A báziskészlet megállapításához a vizsgált szerkezetekre a Pople-féle 3-21G báziskészlettel minden atomra, valamint a 6-311G** (+ LANL2DZ a fématomokra) báziskészlettel a fématomokra is elvégeztem az optimalásokat (lásd **3.2 táblázat**). Nem tapasztaltam jelentős változást a kapott geometriákban. Érdekesként megemlíthető, hogy az igen kicsi 3-21G báziskészlet esetében kitüntetett esetekben nem tapasztaltam jelentős változást d_{Fe-M} értékében, de a relatív hiba szórása szerkezetenként igencsak megnőtt. Természetesen az energiaszámításokhoz ez a báziskészlet nem bizonyulna elegendőnek. A dolgozat

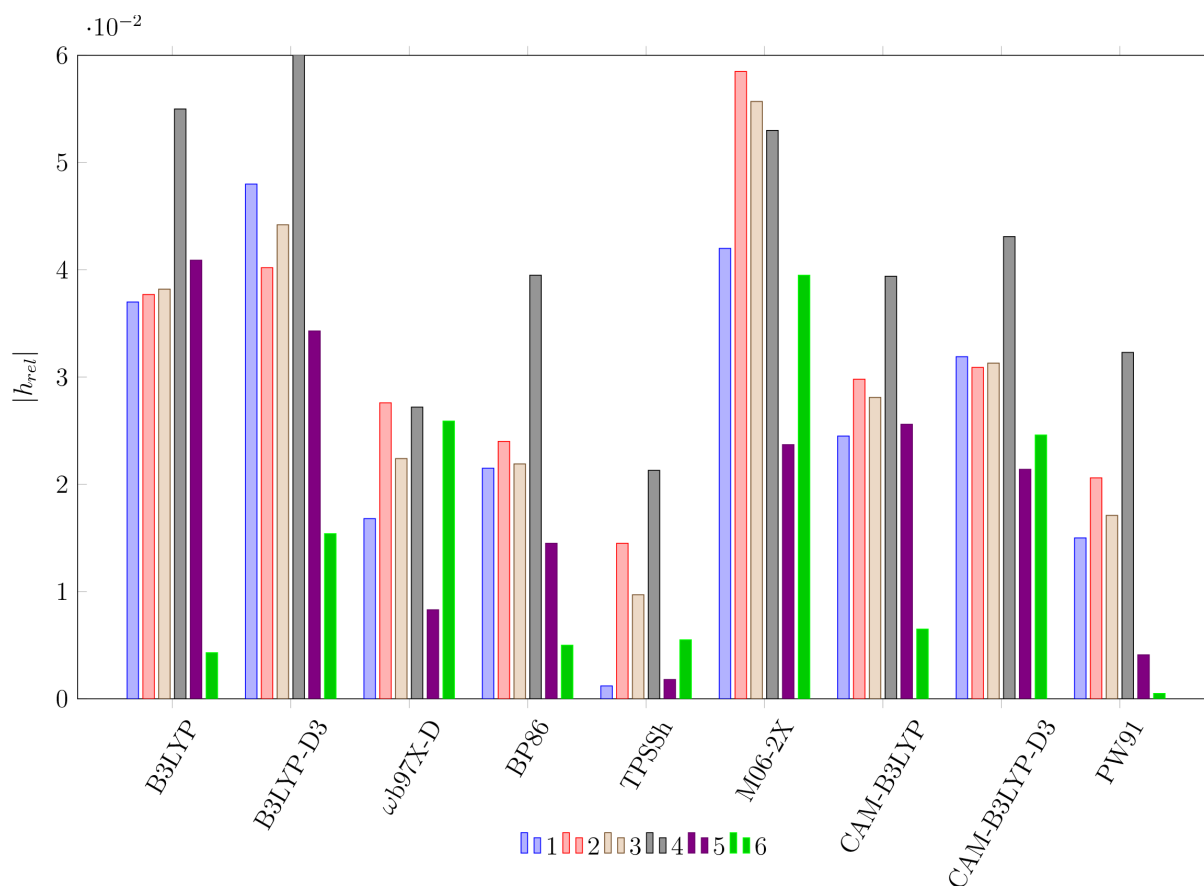
további részében a def2-TZVP báziskészlet mellett döntöttem a fématomokon vett pszeudopotenciálok mellett. A def2-TZVP báziskészleten definiált pszeudopotenciál a def2-ECP báziskészletet hívja elő a programban, amely figyelembeveszi a skaláris relativisztikus hatásokat,^[104] így a relativisztikus hatásokat a geometriára pszeudopotenciálok révén vettem figyelembe.

Funkcionál	1	2	3	4	5	$ \bar{h}_{rel} $	s
B3LYP	0,331	0,353	0,158	0,119	0,125	0,217	0,115
B3LYP-D3	0,289	0,332	0,186	0,127	0,100	0,207	0,101
BP86	0,163	0,265	0,069	0,034	0,010	0,108	0,105
CAM-B3LYP	0,352	0,360	0,163	0,130	0,135	0,228	0,118
CAM-B3LYP-D3	0,331	0,345	0,172	0,135	0,120	0,221	0,109
M06-2X	0,543	0,566	0,115	0,237	0,259	0,344	0,200
PW91	0,161	0,261	0,060	0,023	0,026	0,106	0,103
TPSSh	0,229	0,264	0,062	0,044	0,007	0,121	0,117
ω b97X-D	0,338	0,159	0,065	0,122	0,109	0,159	0,106
$ \bar{h}_{rel} $	0,304	0,323	0,117	0,108	0,099	0,190	0,119
s	0,116	0,112	0,053	0,066	0,079	0,076	0,031

3.3. táblázat. A gyűrűk α értékéhez tartozó relatív hibák abszolút értékei az **1-5** vegyületekre a kísérleti eredményekhez képest (def2-TZVP + def2-ECP a fématomokon).

Korábban tárgyalásra került, hogy a ferrocén gyűrűkben lévő α paraméter növelése kis tartományban kevés energiabefektetéssel megtehető, nagyobb szögekre azonban jelentős feszültséget eredményezhet. A gyűrűk dőlése a molekulapályák torzulását eredményezi, amely könnyebbé teszi a sugárirányú donor-akceptor kapcsolatot. Emiatt a DFT módszerekkel megállapított α paramétert is összevettem a kísérleti értékekkel (**3.3 táblázat, függelék 5.8 táblázat**). A TPSSh, PW91, BP86 funkcionálokhoz tartozó relatív hibaértékek ebben az esetben is kiugróan alacsonyak a D_{5h} szimmetriájú ferrocén egységet tartalmazó **3-5** vegyületekre. Azonban a parciálisan fedő **2**, és fedő térállású **1** vegyületre minden funkcionál nagy hibát produkál a kísérletileg meghatározott szerkezetekhez képest. Mivel az α paraméter a kristályrácsban lévő egyéb hatásoktól is függhet, ezért annak további vizsgálata szilárd fázisú számításokat igényel.

Roesky, és munkatársai *bisz*-amidinát szubsztituensek esetén behatóan vizsgálták a diszperzió korrekció hatását.^[110] Az alkalmazott diszperziós modell segítségével ugyanazon funkcionálok esetében 2,7-2,9 Å közötti kötéstáv mellett sikerült kisebb hibával kiszámítaniuk d_{Fe-M} értékét. Tanulmányukban arra hívták fel a figyelmet, hogy a direkt heterobimetallikus kölcsönhatáson túl az adott szerkezetben lévő d_{Fe-M} -et elsősorban a ligandumok sztérikus effektusa határozza meg. Ezáltal magasabb szintű diszperziós modell alkalmazása mellett jobb eredményeket kaptak. Habár az előbbi tanulmányban tanulmányozott szerkezetek igen hasonlóak az általam vizsgált vegyületekhez, a *bisz*-amidinát csoportban a ferrocén ciklopentadienil gyűrűi és a donor atomok nincsenek direkt kapcsolatban. A diszperzió korrekció alkalmazása az általam vizsgált **1-6** vegyületekre minden esetben növelte a hiba nagyságát a d_{Fe-M} kötéhosszra. Az eredmények előrevetítik, hogy amennyiben a heteroatom és az *ipszo*-szénatom direkt kapcsolatban vannak, akkor már nem a diszperzió lesz az elsőrendű stabilizáló erő a vegyületekben.



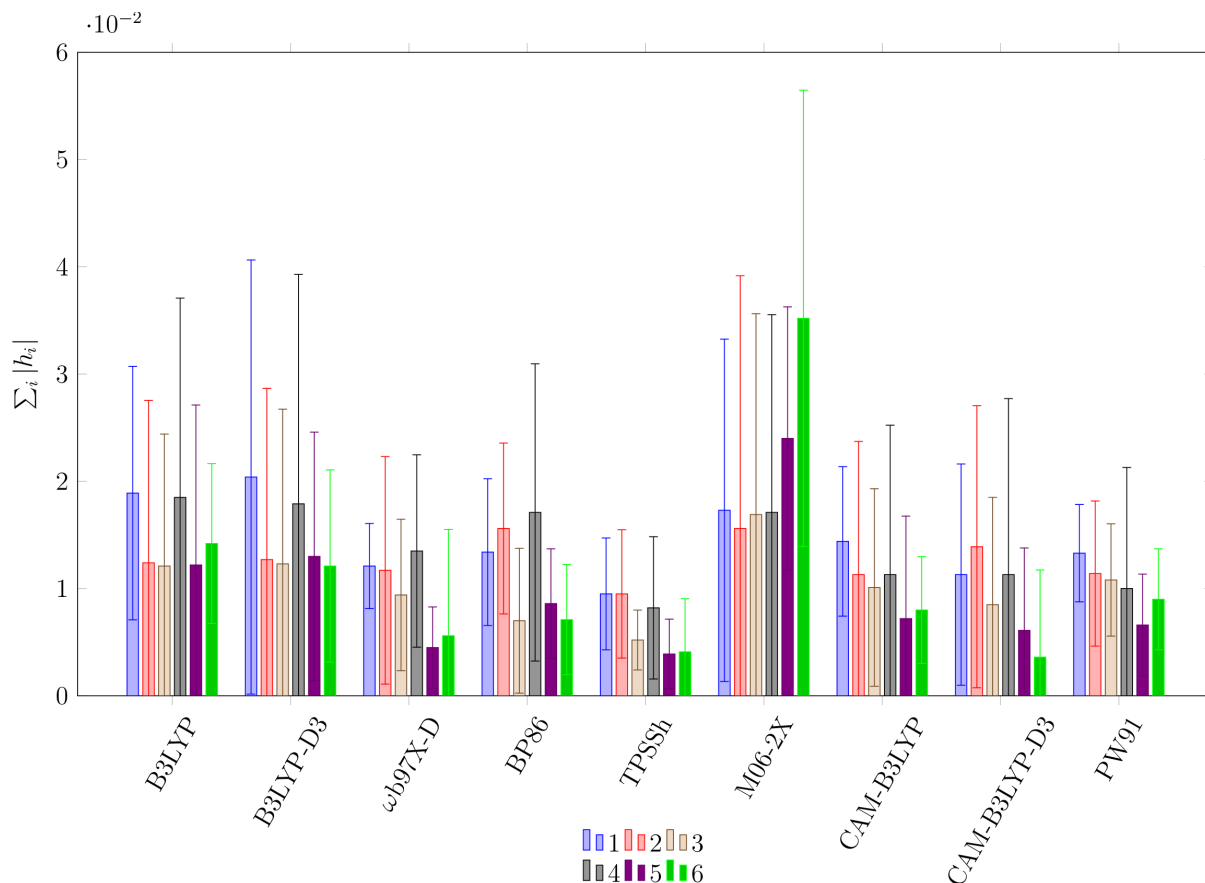
3.2. ábra. 1-6 vegyületekre számított relatív hiba abszolút értéke d_{Fe-M} -re vonatkozóan a kísérletileg mért kötéshosszakhoz képest (def2-TZVP + def2-ECP a fématomokon).

A hibaszámítást kiterjesztve a vegyületekben lévő egyéb, például az *ansa*-hídban lévő kötéstávokkal a relatív hiba abszolút értékének átlaga csökken (**3.3 ábra**), vagyis a funkcionálok rossz teljesítménye leginkább e kötéstáv meghatározásában nyilvánul meg. Ebben az esetben a PW91, BP86, TPSSH, ω B97X-D funkcionállal számított átlagos relatív hiba abszolút értékei összemérhetőnek adódnak. Mind a d_{Fe-M} meghatározásában, mind a szerkezetekben lévő egyéb releváns kötéstávok átlagából vett statisztikában a TPSSH funkcionál relatív hiba értéke a legkisebb.

A DFT módszereket gyakran szokás rangsorolni annak mentén, hogy az elektron-elektron korreláció becslésére milyen módszerekkel operálnak (ún. Jákob-lajtorjája). Habár a rangsorolás sokkal kevésbé egzakt, mint a hullámfüggvényen alapuló módszerek esetén, számos tanulmány igazolta a DFT módszerek ilyesfajta rangsorolását.^[111] Jogosan adódik a kérdés tehát, hogy e szerkezetekre miből adódik az M06-2X, B3LYP, CAM-B3LYP hibrid funkcionálok rossz teljesítménye.

Korábbi tanulmányok alapján a hiba forrása az energiaszámítás során használt nagy kicserélődési integrál tagban keresendő.^[112] A TPSSH funkcionálban lévő mérsékelt kicserélődési tag vélhetően jó kompromisszumnak adódik, míg a magasabb aránnyal operáló B3LYP, M06-2X funkcionálok esetében lényegesen nagyobb hibával jár azok alkalmazása. Az elektron repulziós tag túlbecslését korábban vizs-

gálták átmenetifémek esetében.^[113] Olyan rendszerekben, amelyekben ez a tag jelentősnek adódik, úgy a metallofil kölcsönhatás repulzív jelleget ölthet, amely a nagyobb d_{Fe-M} -kötéshosszt vonja maga után. Emiatt a megfelelő elméleti szint megtalálása a helyes energiaszámításokhoz, valamint hullámfüggvény analízis szempontjából elengedhetetlen, amely a vizsgálataim alapján a TPSSh/def2-TZVP+def2-ECP (pseudopotenciálokkal a fématomokon).

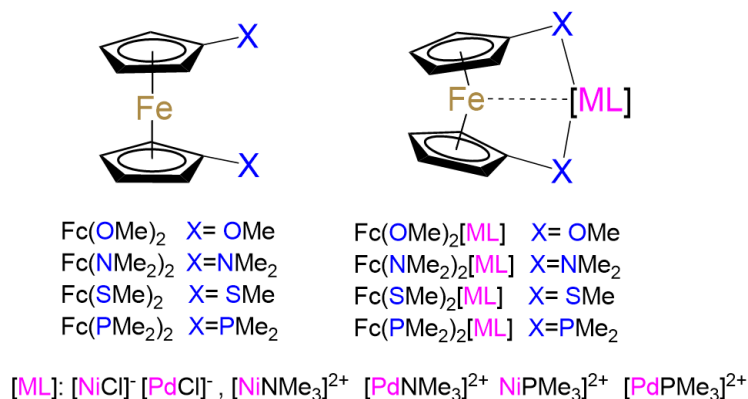


3.3. ábra. A relatív hiba összegzett abszolút értékeinek átlaga a különböző funkcionálokra vizsgálva a kísérletileg mért eredményekhez képest. Az átlagban az *ansa*-gyűrűben lévő kötéshosszak, a D–C_{ipszo} kötéshosszak, valamint az M–L kötéshossz szerepel (def2-TZVP + def2-ECP a fématomokon).

3.2. Hullámfüggvény analízis QTAIM módszer segítségével

A potenciális energia hiperfelület minimumának megfeleltethető geometriák hullámfüggvényét QTAIM módszerrel vizsgáltam. Meghatároztam a szerkezetben jelenlévő kötésekritikus pontokat, és a kötéseutak (*bond-path*) megállapítása után meghatároztam a heterobimetallikus kölcsönhatásnak megfeleltethetőt. A kapott értékeket az alábbi táblázat foglalja össze (**függelék 5.7 táblázat**). Korreláció analízissel ellenőriztem, hogy a korábbi tanulmányokkal összhangban jó korreláció van-e a válogatott valós térfüggvények között a különböző funkcionálokkal számított geometriákban. (**függelék 5.2 ábra**) Minden funkcionál jó korrelációval adja vissza az egyes kötést jellemző mennyiségeket.

A kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség ρ_b mindegyik komplexben 10^{-2} a.u. nagyságrendű, valamint mindegyik ∇_b^2 pozitív, nullához közeli érték az alkalmazott elméleti szinttől függetlenül (**függelék 5.7. táblázat**). A viriál tételekből megállapítható V_b , G_b értékek egy nagyságrendbe esnek. Abszolút értékben a potenciális tag némileg nagyobb, emiatt H_b értéke $-1 \cdot 10^{-3}$ a.u. nagyságrendű, negatív érték.

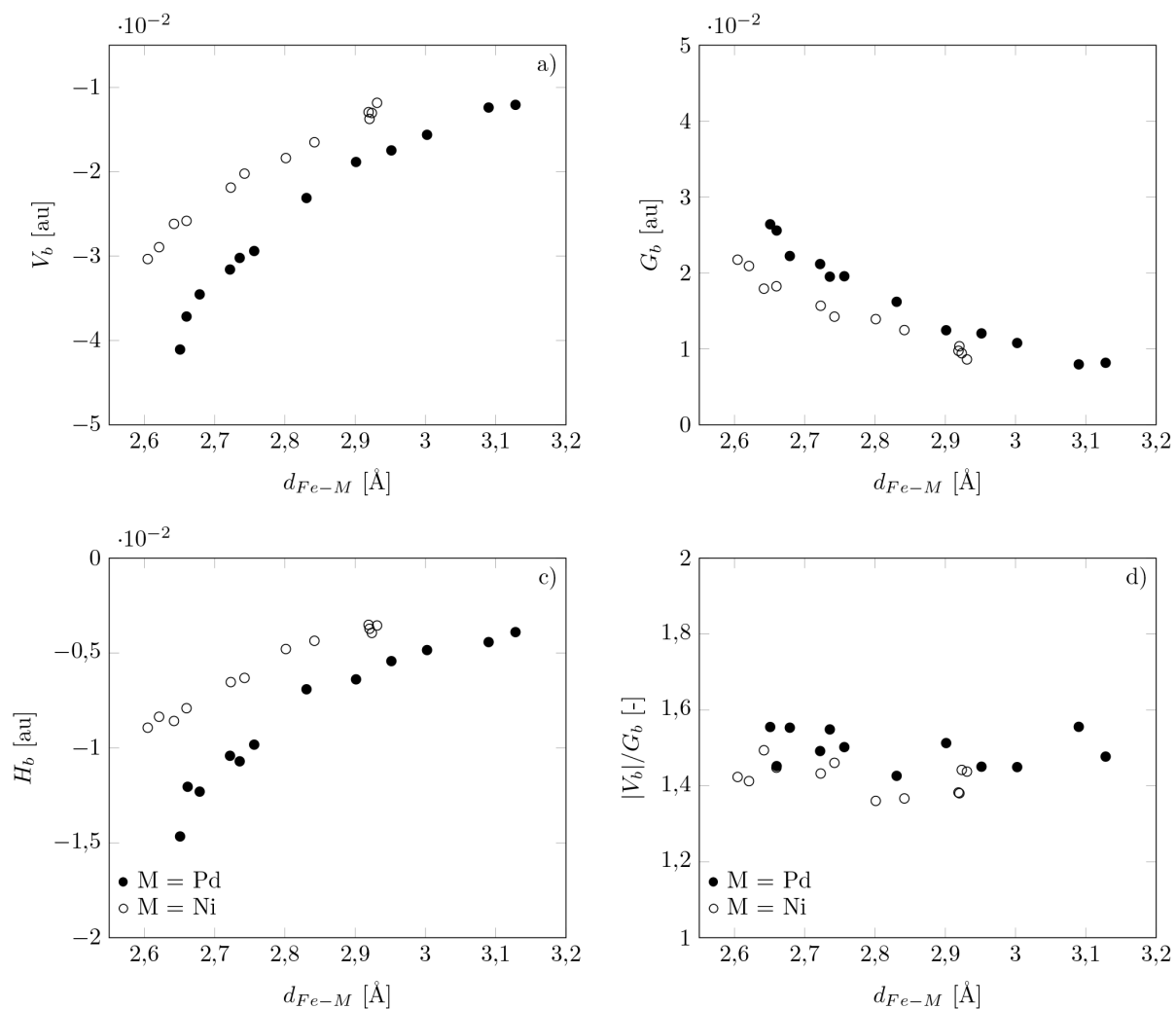


3.4. ábra. A dolgozatban vizsgált modellvegyületek.

Az **1-6** vegyületeket egy 24 modellvegyületből álló halmazzal bővítettem, és erre végeztem el a $d_{\text{Fe}-M}$ és valós térfüggvények közti korreláció vizsgálatát. Azért, hogy az elektronsűrűség integrálható legyen az atomi mezőkben palládium centrum esetében is, teljes báziskészlet alkalmazása szükséges. Emiatt a QTAIM analízist a TPSSh/def2-TZVP+def2-ECP-n optimált geometriával a TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP elméleti szinten végeztem el (jorge-TZP báziskészlettel a fématomokon), ugyanakkor ez hibát okozhat a relativisztikus effektusok nem megfelelő figyelembevételével. Emiatt a számításokat TPSSh/jorge-TZP-DKH báziskészleten másodrendű Douglas-Kroll-Hess közelítéssel is elvégeztem.

Az elektronsűrűség a kötéskritikus pontban palládium centrum esetében adott modellvegyületre nagyobb. A kapott valós térfüggvények között a modellvegyületekben is igen jó korrelációt tapasztalunk (**3.7. ábra**). Espinosa és munkatársai által megállapított kritériumok^[114] (lásd **függelék 5.2 táblázat**) alapján a kölcsönhatás *parciálisan* datív karakterrel rendelkezhet. $|V_b|/G_b$ értéke alapján minden vizsgált komplexben lévő $\text{Fe} \rightarrow M$ kötés az ún. tranzit régióba esik ($1 < |V_b|/G_b < 2$), tehát a formális kötésrendnél kisebb, ám kovalens karakterrel is rendelkező kötésként írható le. Ezt a G_b/ρ értéke is előrejelzi. A kovalens karakter $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni}$ esetében gyengébb ($\overline{H_b/\rho_{\text{Ni}}} = -0,181$, $s_{\text{Ni}} = 0,032$ $\overline{H_b/\rho_{\text{Pd}}} = -0,217$, $s_{\text{Pd}} = 0,0343$).

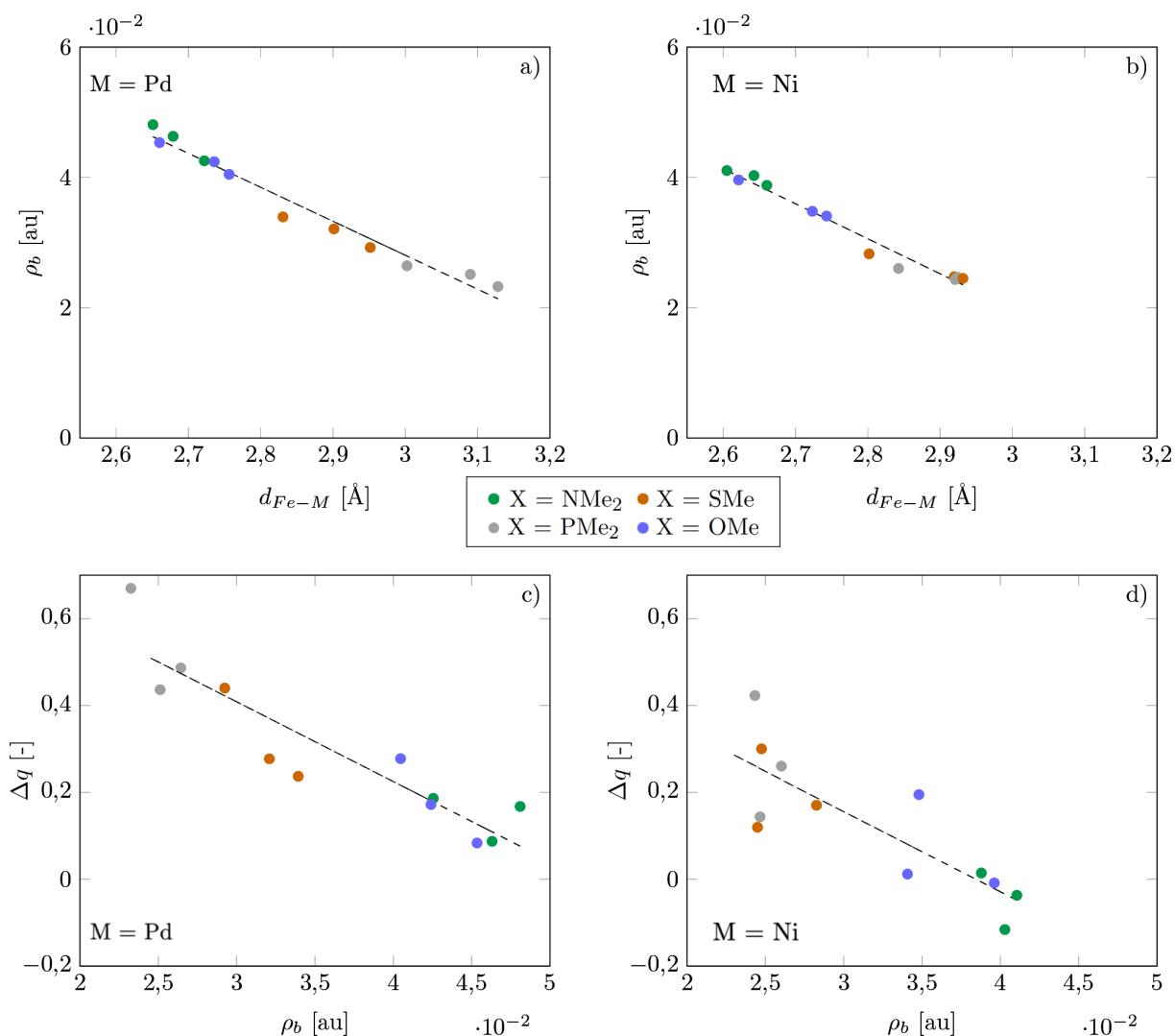
Relativisztikus közelítés alkalmazása abszolút értékben nem okoz nagy változást a valós térfüggvények értékeiben. V_b , G_b értékei másodrendű Douglas-Kroll-Hess közelítéssel kb. fél százalék különbséget eredményez (lásd **függelék 5.11. táblázat**). A betöltött héjak kontrakciója miatt erősebb kovalens karakterre számíthatunk. Nikkel centrum esetében az eltérés minden esetben kisebb, az ábrázolt diagram lefutása körülbelül azonos, mint relativisztikus közelítés alkalmazása nélkül (v.ö. **3.5. ábra, függelék**



3.5. ábra. A kötésekritikus pontban vett reprezentatív valós térfüggvények ábrázolása d_{Fe-M} függvényében a vizsgált modellvegyületekre (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH másodrendű DKH közelítéssel).

5.3. ábra. Ez várt tendencia, mivel a relativisztikus hatások jellemzően az ötödik periódus elemeitől jelentkeznek. Palládium esetében a relativisztikus hatások miatt némileg eltérő lefutást látható. Ez a korrelációs koefficiensek különbözőségében is látszik (v.ö. **3.5a ábra** $M=Pd$, $R^2 = 0,90$, **függelék 5.3a ábra** $M=Ni$, $R^2 = 0,96$).

A korábbi eredményekkel összhangban a $Fe \rightarrow M$ irányú elektrontranszfer önmagában összhangban van a QTAIM analízissel számított deszkriptorok kötésekritikus pontban vett értékével. Azonban az abszolút értékben kis QTAIM paraméterek miatt a Bader^[115], Espinosa^[114], valamint Bianchi^[82] által megállapított szempontok alapján (lásd **függelék 5.1.4**) a kölcsönhatás nem sorolható be egyértelműen. A datív direkt, valamint a parciális datív karakterrel rendelkező indirekt kölcsönhatás jelentős következményekkel bír a komplexek gyakorlati felhasználását illetően (lásd **1.2. fejezet**), emiatt ezt a dolgozatomban részletesen tárgyalom. A donor-akceptor kölcsönhatásnak az atomi mezőkben számított atomi töltésekben is meg kell jelennie, emiatt a származtatott Δq érték korrelációját is elvégeztem.



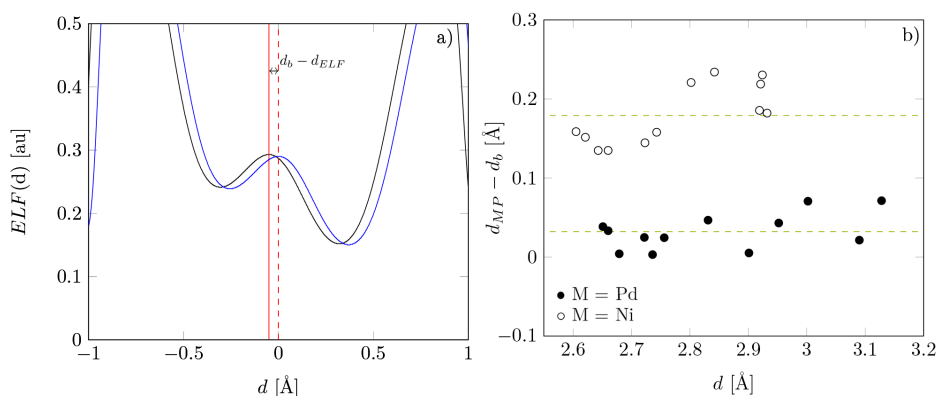
3.6. ábra. A kötési-kritikus pontban vett elektronsűrűség, és a töltéskülönbség ábrázolása d_{Fe-M} függvényében a vizsgált modellvegyületekre (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH másodrendű DKH közelítéssel). **a)** és **c)** palládium centrum esetében, **b)** és **d)** nikkel centrum esetében.

A vas és fémcentrum töltéskülönbsége nagyban függ a donor atomok jellegétől. Kevésbé jó donor csoportok esetében a két fémcentrum töltése közel kerül egymáshoz, míg jó donorok esetén megnő a töltéskülönbség (**3.6 ábra**). A fémcentrumhoz kapcsolódó egyéb ligandum adott donor esetén is befolyásolja Δq értékét, amely így torzítja a statisztikát. A kapott függvények a relativisztikus közelítés nélkül is hasonló lefutásúak (v.ö. **3.6. ábra**, **függelék 5.4. ábra c)** $M=Pd$, **d)** $M=Ni$). A romló korreláció miatt (v.ö. **függelék 5.5. ábra**, **3.7. ábra**) további vizsgálatokat végeztem. A donor-akceptor kölcsönhatás a származtatott elektron lokalizációs függvényen is megjelenik, amennyiben azt a Fe–M kötésiúton vizsgáljuk. A függvény más lefutását tapasztalhatjuk κ^3 , és κ^2 izomerek esetében, ezáltal alkalmas arra, hogy a heterobimetallikus kölcsönhatást azonosítsa. Valamennyi vizsgált vegyületben megtalálható ez a maximum. Az elektron lokalizációs függvény (ELF) maximuma donor-akceptor kölcsönhatás esetén a kötési-kritikus ponttól a donor felé tolódik, amelyet korábban felhasználtak a kölcsönhatás karakteri-

	Ni							Fe						
	d_{Fe-M}	Δq	ρ_b	G_b	V_b	H_b	∇_b^2	d_{Fe-M}	Δq	ρ_b	G_b	V_b	H_b	∇_b^2
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
Δq	0,88	1,00						0,61	1,00					
ρ_b	0,97	0,84	1,00					0,97	0,67	1,00				
G_b	0,95	0,78	0,96	1,00				0,96	0,51	0,91	1,00			
V_b	0,95	0,77	0,98	0,99	1,00			0,98	0,57	0,95	0,99	1,00		
H_b	0,9	0,74	0,97	0,94	0,98	1,00		0,97	0,67	0,99	0,93	0,97	1,00	
∇_b^2	0,88	0,71	0,83	0,93	0,88	0,76	1,00	0,86	0,34	0,76	0,95	0,91	0,78	1,00

3.7. ábra. Valós térfüggvények, atomi mezőkben vett töltések és d_{Fe-M} korrelációs mátrixsza TPSSh/def2-TZVP+def2-ECP geometriára TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP szinten (a def2-ECP, jorge-TZP báziskészlettel a fématomokon).

zálására (3.8a ábra).^[116] Hasonlóan a kötésekritikus pont relatív helyzeténél (d_b) is megfigyelhető ez a tendencia, amennyiben nincs nagy különbség a vizsgált vegyületek kovalens sugara között. Mivel a kötésekritikus pont eltolódása a kötés felezőpontjához (d_{MP}) képest igen rossz korrelációt mutat a kapott kötéstávval ($R^2 < 0,5$), emiatt nem tehetünk kvantitatív megfontolásokat az ELF maximum relatív helyzete, és a donor-akceptor kölcsönhatás mértékét illetően (3.8b ábra). A kötésekritikus pont nem a donor-akceptor kölcsönhatással arányosan tolódik el. Nikkel centrum esetében a kötésekritikus pont eltolódása a felezőponttól többszöröse a palládium analógnak, amely megerősíteni látszik a Fe→Ni kölcsönhatás erősebb ionos karakterét, valamint a vizsgált komplexekben lévő kölcsönhatás CSB jellegét.



3.8. ábra. Az ELF maximum kötésekritikus ponttól számított eltolódása a Fc(NMe₂)PdCl modellvegyület esetében a) A kötésekritikus pont relatív helyzete a kötés felezőpontjától a vizsgált modellvegyületek esetében b) (TPSSh/def2-TZVP + jorge-TZVP-DKH másodrendű DKH közelítéssel) Ni: átlátszó körök, Pd: teli körök

Az erősebb CSB karakter a korábban megállapított általános trendekkel teljesen megfeleltethető.^[8] A nikkel analógok esetében a korábban tárgyaltaknak megfelelően erősebb az elektron-elektron taszítás, amely azt is megmagyarázza, hogy e komplex esetében miért számítunk kisebb kötéstáv mellett kisebb elektronsűrűséget. A kölcsönhatás *direkt*-jellegére korábban nem tettek javaslatot. Az ún. *source function* (SF) segítségével a molekulában lévő atomok kontribúciói a kötésekritikus pontban vett elektronsűrűséghez (mint referenciaponthoz képest) azonosíthatók.^[7] A lokális SF járulékok integrálásával az atomi mezőkben megállapítható SF(A,B) értéke a szerkezeteken belül, azaz kvantitatív megállapítást tehetünk arra, hogy a molekulán belül a kötésekritikus pontban (mint referenciapontban) vett elektronsű-

rűség mely atomok járulékból adódik. A kapott integrálok összege a definíció szerint ki kell hogy adja a kötési kritikus pontban vett elektronsűrűséget. Az integrált paraméterek értéke nagyban függ az atomi mezőkben vett integrál pontosságától. Mivel a nehezebb palládium centrum diffúzabb pályáit csak igen sok integrálpont révén lehetne reprodukálni, emiatt ezeknél a számításoknál eltekintettem a relativisztikus hatások figyelembevételétől.

Vegyület	M=Ni			M=Pd		
	SF_{Fe}	SF_{Ni}	$\sum SF_{ipszo-C}$	SF_{Fe}	SF_{Pd}	$\sum SF_{ipszo-C}$
$Fe(NMe_2)_2MCl$	-5,63	21,77	-13,91	-2,23	48,93	-8,52
$Fe(NMe_2)_2MnMe_3$	-6,37	14,26	-22,89	-0,03	44,24	-9,37
$Fe(NMe_2)_2MPMe_3$	-6,65	10,46	-22,15	-1,72	46,84	-6,67
$Fe(OMe)_2MCl$	-0,08	9,42	-10,91	1,11	47,06	-7,44
$Fe(OMe)_2MnMe_3$	-4,93	20,82	-16,22	-0,85	48,22	-8,10
$Fe(OMe)_2MPMe_3$	-3,40	15,74	-15,17	2,18	46,26	-6,52
$Fe(PMe_2)_2MCl$	-20,63	-6,61	-17,31	-11,15	46,75	-12,63
$Fe(PMe_2)_2MnMe_3$	-23,00	3,35	-27,83	-12,87	42,32	-8,94
$Fe(PMe_2)_2MPMe_3$	-24,48	-0,27	-25,60	-9,02	42,58	-19,56
$Fe(SMe)_2MCl$	-13,81	-2,09	-23,13	-8,40	46,32	-7,61
$Fe(SMe)_2MnMe_3$	-20,2	3,56	-39,36	-8,86	44,89	-12,05
$Fe(SMe)_2MPMe_3$	-17,63	-0,13	-39,79	-7,86	48,99	-18,83
Mértékegység	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]

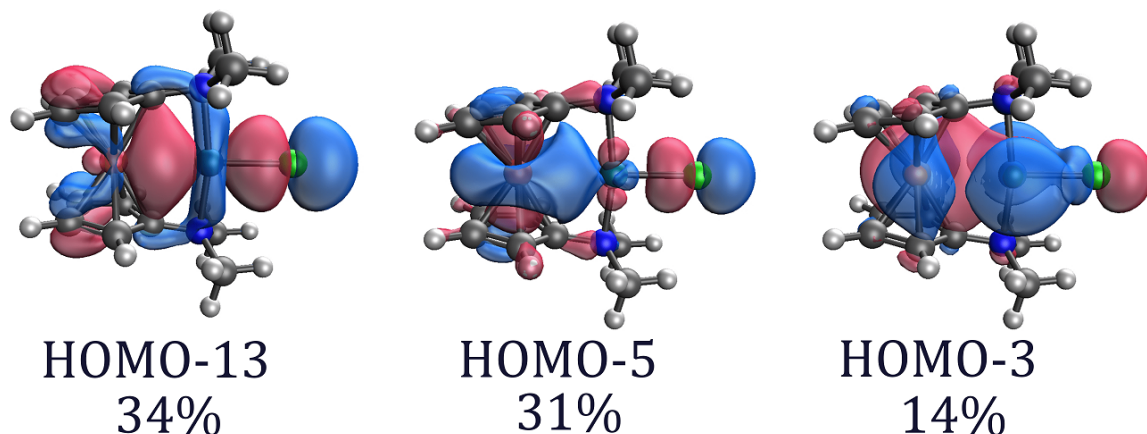
3.4. táblázat. Integrált SF járulékok [%] a modellvegyületekben (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP)

Fém-fém kötésekben az egyes centrumok általában az elektronsűrűség nyelőjeként viselkednek, hogy csökkentsék a betöltött pályákból adódó tasztítást, amelyet összefüggésbe hoztak a vegyületek CSB-karakterével.^[7] Ennek megfelelően a vas centrum járuléka jellemzően egy negatív érték (lásd **3.4 táblázat**). A szubsztituens hatások az integrált SF értékek d_{Fe-M} -el történő korrelációjában is megjelenik. Jó donorok esetében nő a vas centrum negatív járuléka, míg kevésbé jó donorok esetében az ellenkező trendet tapasztalhatjuk. Ezáltal ha az *ipszo*-szénatomon lévő szubsztituens jó donor, akkor a kötés CSB karakterét erősíti, míg rossz donor esetén annak kovalens jellegét. Adott donor csoportra szűkítve palládium centrum esetében tendenciózusan nagyobb integrált $SF(Fe)$ járulékot számíthatunk (lásd 3.5. táblázat), melynek következtében a kölcsönhatás kovalens jellege nagyobb palládium analógok esetében. Meglepő módon kötésben részt vevő két fématom járulékát összegezve azonban rossz korrelációt tapasztalunk d_{Fe-M} -el.

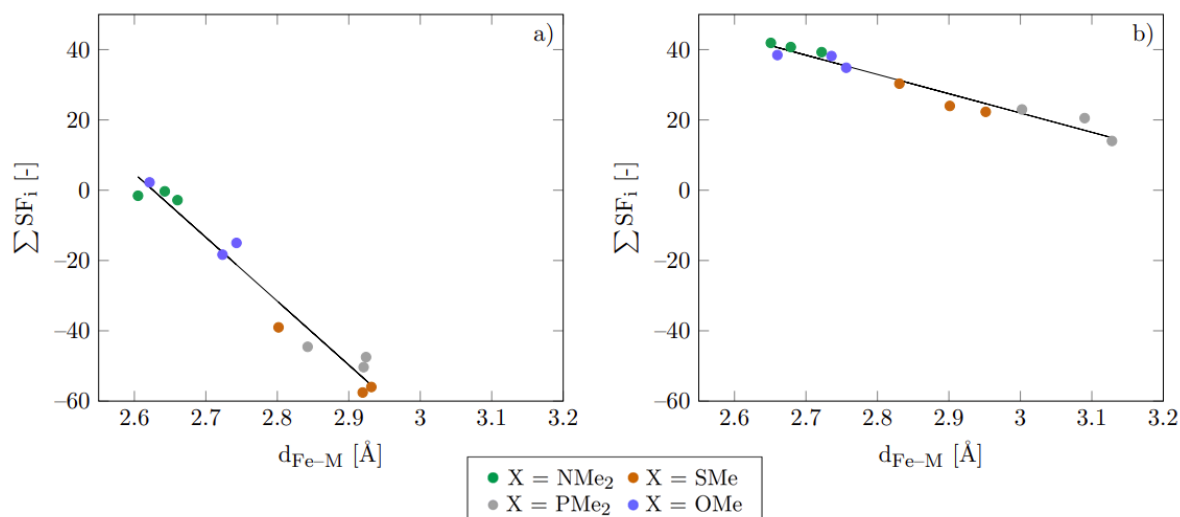
Ennek további vizsgálata érdekében meghatároztam a kötési kritikus pontban lévő elektronsűrűséghez legnagyobb mértékben hozzájáruló pályák szimmetriáját (**3.9 ábra**). A pályák alakjából látható, hogy az *ipszo*-szénatom p_z -pályái is átfednek a két fématom d -pályáival, így az elektronsűrűséghez a kötési kritikus pontban vélhetően ez a négy centrum járul hozzá a legnagyobb mértékben.

A forrásfüggvény definíciója miatt a kötési kritikus ponttól távolodva egyre pontatlanabbnak adódnak az egyes atomokhoz tartozó járulékok.^[7] Ezt a hibát a megfelelő SF járulékok összegzésével kívántam

kompenzálni. A jó korreláció bizonyítja az *ipszo*-szénatomok szerepét a kölcsönhatásban, ezáltal rávilágítva a kölcsönhatás *indirekt*-jellegére (3.10 ábra). A korreláció javítható, amennyiben az integrálást több pontra végezzük el, azonban a limitált számítási kapacitások miatt 0,1 Bohr térközzel felvett rácspontoktól finomabb numerikus integrált nem tudtam számítani. A molekulapályák vizsgálata révén a kötéskritikus pontban mért elektronsűrűséghez egy nagyságrendben a négy centrumon túl semelyik sem járul hozzá közvetlenül az elektronsűrűséghez.



3.9. ábra. A $\text{Fc}(\text{NMe}_2)_2\text{PdCl}$ modellvegyület kötéskritikus pontjában vett elektronsűrűségéhez leginkább hozzájáruló molekulapályák felülete ($\rho=0,025$ a.u., TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH másodrendű DKH közelítéssel).



3.10. ábra. A vas, fém, és *ipszo*-szénatomokra összegzett integrált SF járulékok ábrázolása $d_{\text{Fe}-\text{M}}$ függvényében. $R_{Pd}^2 = 0,95$, $R_{Ni}^2 = 0,96$ (TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP)

Roesky és munkatársai bebizonyították,^[110] hogy nagy térigényű csoportokat tartalmazó *bisz*-adamantán szubsztituált ferrocén fémekkel alkotott komplexeiben $d_{\text{Fe}-\text{M}}$ -et elsősorban a molekulában jelenlévő diszperziós kölcsönhatások határozzák meg. Dolgozatomban megvizsgáltam, hogy a he-

teroatom, és az *ipszo*-szénatom közéékelt szénatom hiányában a szerkezetben a heterobimetallikus kölcsönhatás mellett az *ipszo*-szénatom szerepe is kitüntetett a kölcsönhatásban. Az elméleti megfontolások mentén a kölcsönhatás nem értelmezhető a két fémcentrum között. Emiatt a QTAIM vizsgálat eredményeként kijelenthetjük, hogy a kölcsönhatás valóban karakterizálható datív effektusként, azonban az a ferrocén egység, és az átmenetifém között jön létre.

3.3. NBO számítások

NBO számítások segítségével a Fock-mátrix másodrendű perturbációs vizsgálatával a szerkezetben lévő donor-akceptor kölcsönhatások megállapíthatók. Korábbi tanulmányok számos esetben azonosították a két fémcentrum között jelenlévő $LP \rightarrow LP^*/LP$ kapcsolatot.

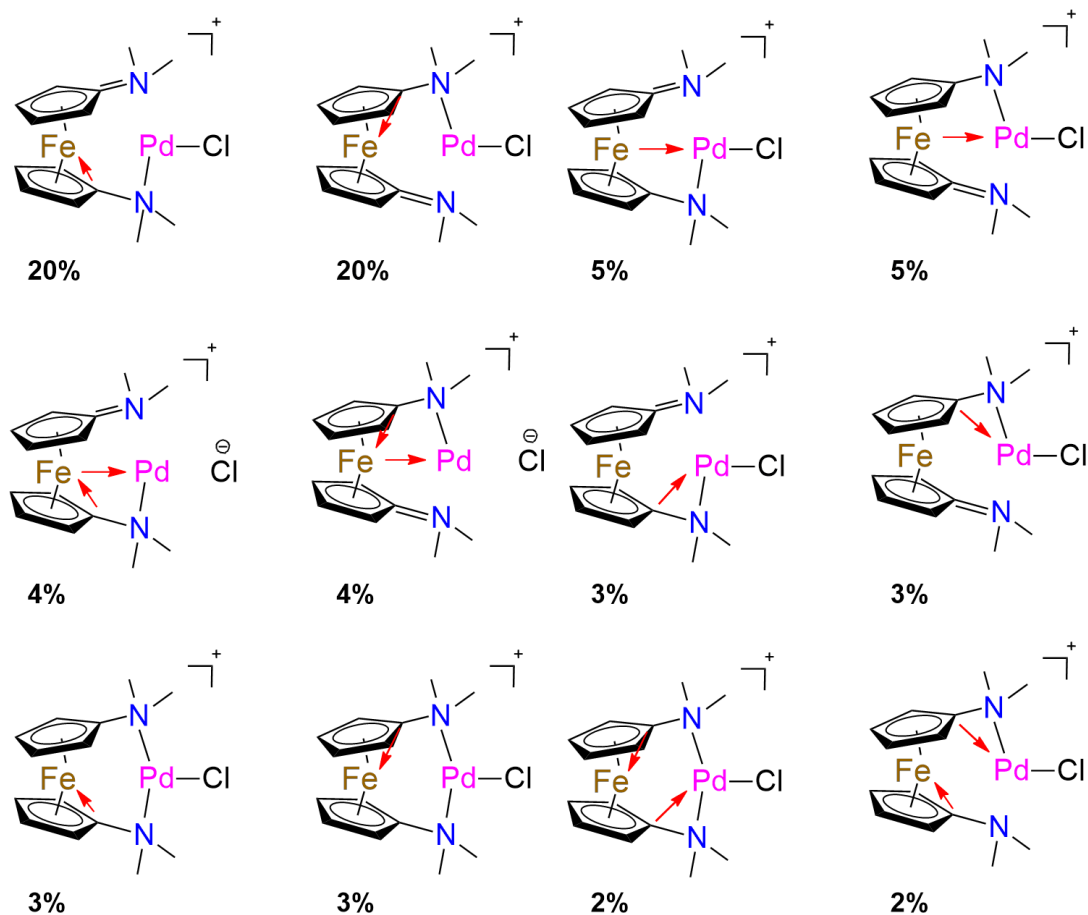
M=Ni				M=Pd			
d_{Fe-M}	$\Sigma E(Fe \rightarrow M)$	$\Sigma E(M \rightarrow Fe)$	ΣE	d_{Fe-M}	$\Sigma E(Fe \rightarrow M)$	$\Sigma E(M \rightarrow Fe)$	ΣE
2,62	6,2	7,4	13,7	2,73	7,2	8,8	16,1
2,74	10,9	2,9	13,0	2,75	2,0	18,3	20,3
2,72	3,8	7,2	11,1	2,6	2,9	8,4	11,4
2,60	14,7	3,0	18,0	2,67	8,4	12,3	20,7
2,64	15,0	2,5	17,7	2,72	25,5	4,0	29,6
2,60	4,3	9,4	13,7	2,65	3,4	16,0	19,5
2,84	1,3	0,8	2,1	3,00	3,8	6,0	9,9
2,92	1,4	0,9	2,4	3,0	2,9	1,3	4,3
2,92	9,4	0,3	9,8	3,12	2,2	6,8	9,1
2,80	3,8	0,3	4,2	2,83	6,9	3,0	10,4
2,93	5,3	2,6	8,0	2,90	8,0	3,9	12,1
2,91	12,6	1,0	14,3	2,95	22,5	2,3	24,2
[Å]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[Å]	[kcal/mol]	[kcal/mol]	[kcal/mol]

3.5. táblázat. A Fock-mátrix másodrendű perturbációs vizsgálatából számított E értékek a modellvegyületekre [kcal/mol] (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP). A modell vegyületek d_{Fe-M} szerint lettek csoportosítva. Adott d_{Fe-M} -hez tartozó képletért lásd **függelék 5.10. táblázat**)

Emiatt a korábban tárgyalt modellvegyületekkel elvégeztem ezeket a számításokat (**3.11 ábra**). Valamennyi $Fe \rightarrow Ni$, és $Ni \rightarrow Fe$ irányú $LP \rightarrow LV/LP/LP^*$ donor-akceptor interakciót összegeztem. A számított $Fe \rightarrow Pd$ irányú energiaértékek egy nagyságrendbe esnek. Azonban a többi értékkel összevetve ezeket a számításokat megfelelő kritikával kell kezelnünk. Az $LP \rightarrow LV$ kontribúciók mellett ez esetben a majdnem egyenértékű visszadonálást is megállapíthatunk a kapott értékek alapján. A kapott energiaértékek közti korreláció minden esetben igen rossz a kötéstávval. A program több esetben a két fém közti törzselektron pályák közti donor-akceptor kapcsolatot is azonosított, amelyet nem vettem bele a **3.5 táblázat** összegeibe. Ennek tükrében az NPA analízis során nem megfelelően lett definiálva a

vizsgált vegyület elektronszerkezete.

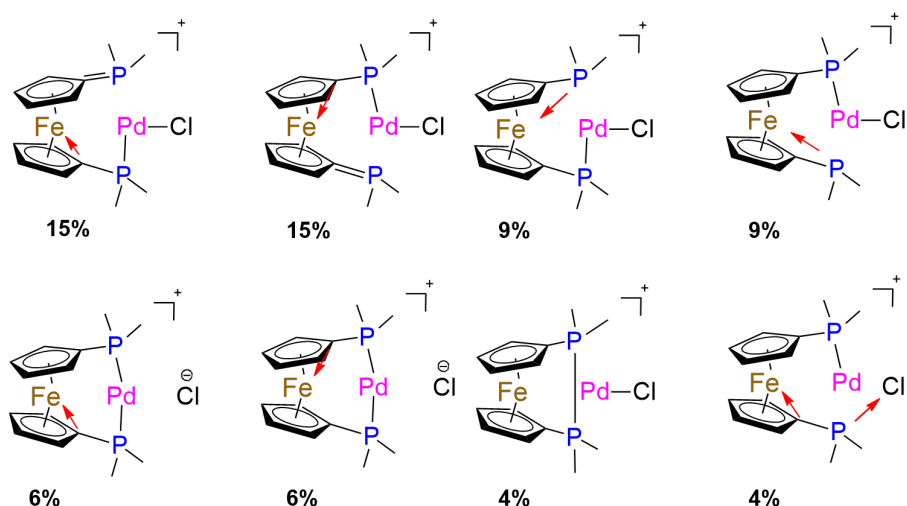
Az NRT számításokat az *ansa*-gyűrűre, és a közvetlenül kapcsolódó atomokra szűkítettem az erősen delokalizált szerkezetek miatt. Az NRT program által definiált konvergencia kritériumokon nem változtattam.



3.11. ábra. A $\text{Fc}(\text{NMe}_2)_2\text{PdCl}$ szerkezetben megtalálható válogatott rezonanciaszerkezetek (TPSSH/def2-TZVP).

A $\text{Pd}(\text{NMe}_2)_2$ modellvegyületben megtalálható rezonanciaszerkezetek konzisztensek a korábbi számítások eredményével (3.11. ábra). A vas centrum az *ipso*-szénatomon kialakuló kettős kötés révén stabilizálódik a legnagyobb súlyú rezonanciaszerkezetben. Az *ipso*-szénatom, valamint a fémcentrum közti donor-akceptor kapcsolat is azonosítható. A $\text{Pd}(\text{PMe}_2)_2$ modellvegyületben nem találunk azonban olyan rezonanciaszerkezetet, amelyben elkülönülne a direkt $\text{Fe} \rightarrow \text{Pd}$ kontribúció (3.12. ábra). Ez ellentmondani látszik a QTAIM vizsgálat eredményeivel, amelyek révén egyértelműen jelenlévő kölcsönhatásra tehetünk megfontolásokat.

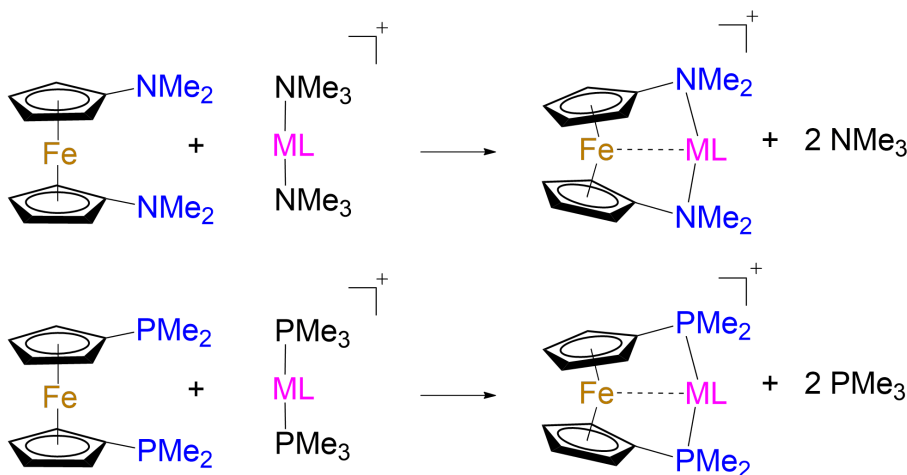
Az NRT számítások a konvergenciakritériumok módosításával, valamint a számítási paraméterek finomhangolásával eredményesnek tűnnek a további vizsgálatokhoz. Azonban a rendelkezésemre álló eredmények tükrében e számítások ebben a formában nem alkalmasak arra, hogy a direkt fém-fém kölcsönhatásra vonatkozóan kvantitatív megállapításokat tegyünk. Emiatt a továbbiakban az NBO szá-



3.12. ábra. A $\text{Fc(PMe}_2)_2\text{PdCl}$ szerkezetben megtalálható válogatott rezonanciaszerkezetek (TPSSH/def2-TZVP).

mítások további diszkussziójától eltekintek. Érdekes kiemelni, hogy az NBO programcsomag korábbi verziói (3.1) más eredményeket adtak, ami tovább erősíti azt, hogy ilyen jellegű számításokat kellő kritikával kell kezelni a vizsgált vegyületcsalád esetében.

3.4. Stabilizációs energiák, PES-szkenek



3.13. ábra. A számítások során felhasznált ligandumcsere reakciók sémája.

A szubsztituens hatásokat a stabilizációs energiák számításával vizsgáltam. Erre a **3.13. ábrán** látható sémát alkalmaztam.

A séma ezalapján nyert ΔE energiaértékek fizikai értelmét tekintve azt kvantifikálják, hogy mekkora stabilizációt tapasztalunk a vizsgált referenciához képest. Ezáltal minél negatívabb ΔE értéket számítunk, annál erősebb lesz a kölcsönhatás erőssége (**3.6 táblázat**). A séma alapján az *ipszo*-szénatomok (így a gyűrűk dőléséből adódó feszültség), valamint a ligandumok térállásából adódó energiakülönbség

nehezen kompenzálható, ez némi hibát okozhat. Ugyanakkor a ferrocén egység kis torzulása csupán 1-2 kcal/mol-ra tehető. Ezért a komplexben jelenlévő teljes kölcsönhatás erősségére tehetünk így megfontolásokat. Az energiaszámításokat mindegyik modellvegyülettel elvégeztem, azonban S, O donor esetében a kapott energiaértékek nem voltak értelmezhetők, mivel a felírt séma szerinti $M(SMe_2)$, $M(OMe)_2$ vegyületekben a kalkogének magános elektronpárja nagy mértékben donál a fémcentrum irányába, ami jelentős stabilizációt okoz ezeknek a modellvegyületeknek. A megfelelő ferrocén vegyületekben ez a donáció nem, vagy csak részlegesen figyelhető meg, így a kapott reakcióenergia legnagyobb részben a Fe–M kölcsönhatás kialakulása révén kialakult stabilizációt kvantifikálja.

Ligandum	ML, valamint a hozzá tartozó ΔE értékek [kcal/mol]					
	PdCl	NiCl	Pd(PMe ₃)	Ni(PMe ₃)	Pd(NMe ₃)	Ni(NMe ₃)
Fc(NMe ₂) ₂	-25,7	-27,9	-34,3	-33,5	-42,2	-34,6
Fc(PMe ₂) ₂	-10,1	-11,1	-24,1	-25,4	-32,2	-28,7

3.6. táblázat. ΔE értékek a vizsgált modellvegyületekre (TPSSh/def2-TZVP)

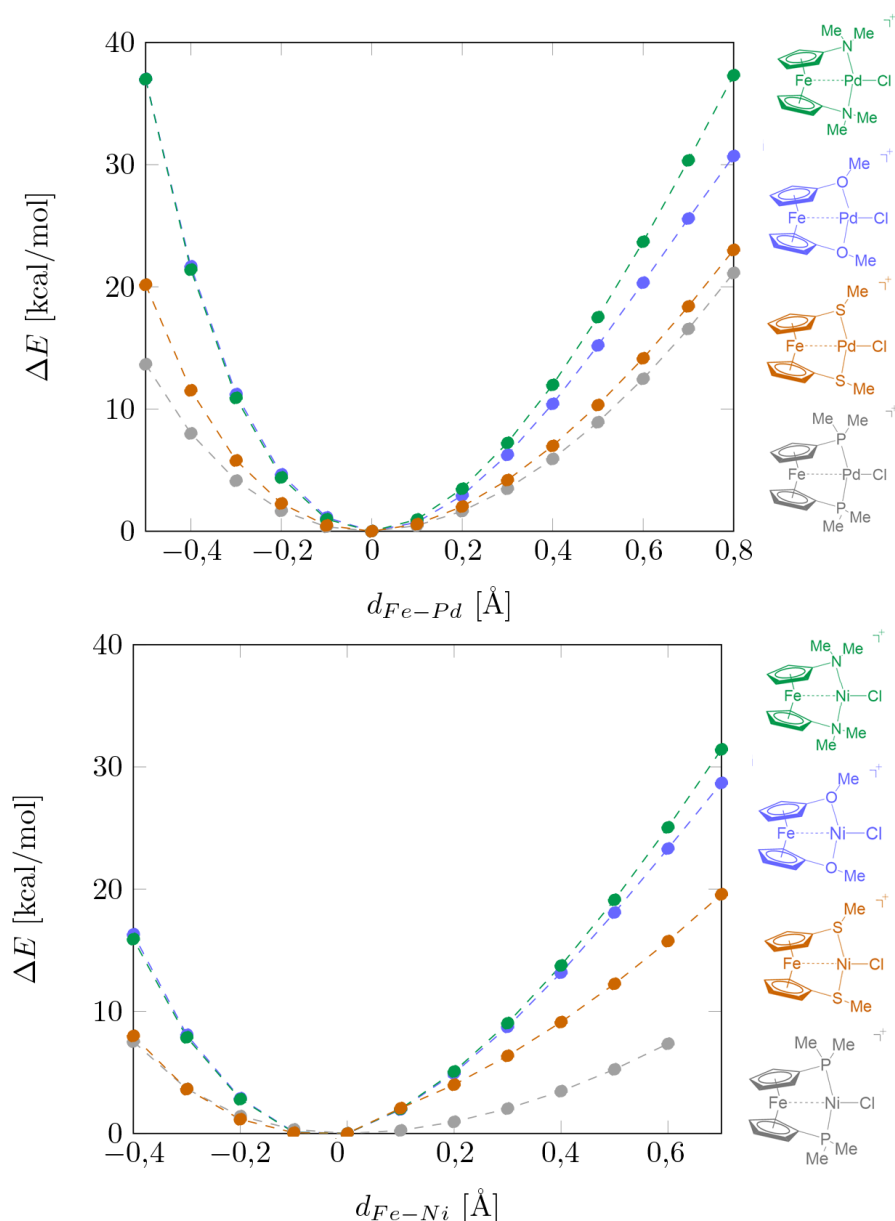
A kapott reakcióenergiákat LNO-CCSD(T)/def2-QZVPP számításokkal is vizsgáltam (**3.7 táblázat**). A hullámfüggvényen alapuló módszerekhez képest a TPSSh/def2-TZVP elméleti szinten számított energiaszintek igen kis eltérést mutattak, amely bizonyítja, hogy a módszer nemcsak a geometria leírására alkalmas, hanem az energiaszámításra is.

Fc(NMe ₂) ₂ [ML]	ΔE [kcal/mol]					
	PdCl	NiCl	Pd(PMe ₃)	Ni(PMe ₃)	Pd(NMe ₃)	Ni(NMe ₃)
TPSSh/def2-TZVP	-25,7	-27,9	-34,3	-33,5	-42,2	-34,6
LNO-CCSD(T)/def2-QZVPP// TPSSh/def2-TZVP	-26,1	-29	-37,9	-33,3	-48,8	-33,6
Fc(PMe ₂) ₂ [ML]	ΔE [kcal/mol]					
	PdCl	NiCl	Pd(PMe ₃)	Ni(PMe ₃)	Pd(NMe ₃)	Ni(NMe ₃)
TPSSh/def2-TZVP	-10,1	-11,1	-24,1	-25,4	-32,2	-28,7
LNO-CCSD(T)/def2-QZVPP// TPSSh/def2-TZVP	-10,8	-*	-24,8	-*	-36	-24,4

3.7. táblázat. ΔE értékek összehasonlítása különböző elméleti szinteken. A * jelölés a konvergenciaproblémák megjelenését jelöli.

Általánosan megállapítható, hogy amennyiben jó elektron donor szubsztituens csoportok kapcsolódnak a fémcentrumhoz, úgy a kölcsönhatás erőssége csökken. Ez összhangban van azzal, hogy a fémcentrumon a töltés kompenzálódik. Ennek megfelelően a jobb elektrondonor P-ligandumok esetében a kölcsönhatás gyengébb, mint a megfelelő N-ligandumok esetében. Cl-ligandum esetében a pozitív töltést a ligandum negatív töltése kompenzálja, és ennek tudható be a kisebb kölcsönhatás. Az energiaértékek alapján nitrogén donor esetében a kölcsönhatás, a QTAIM vizsgálat eredményeivel teljes összhangban, minden esetben erősebb, mint a többi vegyületé. A fématomon lévő egyéb ligandum is befolyásolja a kölcsönhatás erősségét; klór ligandumhoz képest jobb elektrondonor NMe₃, és PMe₃ minden esetben az

exoterm irányba növelte abszolút értékben az izodezmikus reakciók energiáját. Emiatt a kölcsönhatás $\text{Fc}(\text{NMe}_2) > \text{Fc}(\text{OMe}) > \text{Fc}(\text{SMe}) > \text{Fc}(\text{PMe}_2)$ irányú csökkenése várt.



3.14. ábra. A modellvegyületekre végzett PES-szkenek (TPSSH/def2-SVP+def2-ECP a fématomokon).

A Fe–M kötés plasztikusságának vizsgálatára a modellvegyületek közül a $\text{ML} = \text{MCl}$ alcsoportra PES-szket végeztem a $d_{\text{Fe-M}}$ kötéstáv változtatásával 0,1 Å egységenként bármilyen egyéb megkötés nélkül a TPSSH/def2-SVP+def2-ECP elméleti szinten (a fématomokon vett pseudopotenciállal) (3.14 ábra). A kapott függvény meredeksége elsősorban a szubsztituens hatásoktól függ. Az O és az N donorokat tartalmazó modellvegyületekhez tartozó függvény a legmeredekebb, amely a QTAIM vizsgálat eredményeit, valamint a ligandumcsere-reakciók által megállapított trendeket teljesen tükrözi. A donor tulajdonságokon túl a szubsztituens mérete is befolyásol, a nagyobb periódusban lévő analógokhoz tar-

tozó függvény minden esetben kevésbé meredek. Például a (P,P'), (S,S') vegyülethez tartozó függvény +0.3 Å-val való megnyújtása csupán 2-6 kcal/mol-lal növeli a szerkezetek relatív energiaszintjét.

A PES-szenek így gyenge, plasztikus kölcsönhatást vetítenek előre. Amennyiben nikkel centrummal végezzük el a szkeneket, minden szubsztituens esetén gyengébb kölcsönhatást tapasztalunk, amely megerősíti a QTAIM számítások által megállapított különböző trendeket a két fémcentrum esetében. A kölcsönhatás plasztikusságát igazoló adiabatikus rezgési együtthatók számítását is elvégeztem (**5.12 ábra 6.**).

Mivel munkám során a skaláris relativisztikus effektusokat pszeudopotenciálok révén közelítettem, amely bizonyos szintű elhanyagolásokkal jár, emiatt megkíséreltem optimalni a vizsgált vegyületeket nullad- és másodrendű Douglas–Kroll–Hess közelítéssel. A Gaussian programcsalád az egyelektronos integrálokat (*core-Hamiltonian*) valamint az atommagok töltéseloszlását analitikus módszerrel számítja nemrelativisztikus feladatok esetén. A DKH parancsszóval a Dirac-Fock módszerrel,^[117] numerikusan számítja azokat, véges szabadsági fokkal. Valamennyi általam vizsgált szerkezet meghaladja ezt a felső korlátot. A jövőbeli számítások során a DKH közelítéssel végzett optimalásokat megkísérelem az ADF2023 program segítségével végezni, amelyre ezek a megkötések nem érvényesek, így szélesebb körben tanulmányozhatók a relativisztikus effektusok ebben a vegyületcsaládban.

Fontosnak tartom kiemelni, hogy az izodezmikus reakciókra számított BSSE (báziskészlet szuperpozíciós hiba, Basis Set Superposition Error) mértékét *counterpoise*-korrekcióval is vizsgáltam, és minden modell vegyületre 0,14-0,44 kcal/mol értékeket sikerült megállapítanom.

4. fejezet

Konklúzió

Dolgozatomban κ^3 -bisz(donor)ferrocén-átmenetifém komplexeket vizsgáltam DFT módszerekkel. Több elméleti szintet teszteltem, amelyeket a d_{Fe-M} -re számított relatív hiba értékük alapján rangsoroltam. Megállapítottam, hogy a TPSSh funkcionál a leginkább alkalmas arra, hogy a kísérleti geometriát reprodukálja. Az ismert **1-6** vegyületek analógiájára számos modell vegyület optimalizálását végeztem el, amelyekből QTAIM, NBO számításokat, valamint PES-szkeneket végeztem. Ezen kívül izodezmikus reakciók révén megkíséréltem meghatározni a teljes interakciós energiát a komplexben.

Az alkalmazott funkcionálok teljesítménye a d_{Fe-M} kötéstáv meghatározásában nagyban romlik, amennyiben a funkcionál nagy kicserélődési integrál taggal operál. A kevésbé szofisztikált PW91 és BP86 funkcionálok relatív hiba értéke is kisebb volt, mint a távseparált hibrid CAM-B3LYP funkcionálé. Diszperzió korrekció alkalmazása minden esetben növelte a hibát, ezáltal rávilágítottam az *ipszo*-szén valamint a donor közti közvetlen kapcsolat szerepére. Korábbi tanulmányokkal összhangban^[118] a TPSSh funkcionál kiválóan alkalmas átmenetifémek közti, valamint főcsoportbeli és átmenetifémek közötti interakciók vizsgálatára. A QTAIM számításokból adódóan a nikkel komplexek kovalens karaktere kisebb, mint a megfelelő palládium vegyületeké. A kötésekritikus pontban vett valós tér függvények értékei konzisztensek a kölcsönhatás donor-akceptor jellegével. Jó donorcsoportok csökkentik, még rossz donorok növelik az elektronsűrűséget, kompenzálva a fém centrum koordinációs telítetlenségét. A donor-akceptor kapcsolat révén a kötésekritikus pont a kötés felezőpontjához képest a donor felé tolódik, azonban nem a kölcsönhatással arányosan. Emiatt habár a kötésút mentén számított ELF maximumok relatív helyzete megerősítik a donor-akceptor kölcsönhatás jelenlétét, nem alkalmasak arra, hogy azt kvantitatíve jellemezzék. Az atomi mezőkben számított integrált SF értékek, valamint a vizsgált molekulapályák alapján a kölcsönhatásban az *ipszo*-szénatomoknak is jelentős járuléka van, amelyek rávilágítanak a kölcsönhatás indirekt jellegére. A PES-szkenek és az izodezmikus reakciók megerősítik a QTAIM analízis során megállapított trendeket. Jó donor csoportok a kölcsönhatás CSB, míg rossz donorok a kölcsönhatás kovalens karakterét erősítik. A számított PES-függvények meredeksége alapján a kölcsönhatás erőssége $Fc(NMe_2) > Fc(OMe) > Fc(SMe) > Fc(PMe_2)$ irányban csökken. Adott donor csoportra szűkítve a kölcsönhatás minden esetben erősebb a palládium centrum esetében. Bármely fém centrum esetében a kölcsönhatás, így a komplexekben jelenlévő potenciális fém-fém kooperáció finomhangolhatóvá válik a donor csoportok révén. Végezetül fontosnak tartom kiemelni, hogy e témából egy angol nyelvű közlemény is született, amely a *Dalton Transactions* folyóirat közlésében az alábbi **linken** megtekinthető.

5. fejezet

Függelék

5.1. Kvantumkémiai modellek

Empirikus tapasztalatok bizonyítják, hogy kvantumrendszerek nem írhatók le maradéktalanul a klasszikus mechanika eszköztárával.^[93] Számos tankönyv részletesen tárgyalja a kvantummechanika alapjait^[93], emiatt azok átfogó ismertetésétől eltekintek. A Schrödinger-egyenlet, amely a rendszert leíró hullámfüggvény, és annak energiája közt teremt kapcsolatot, analitikusan levezethető.^[93] Több-elektronos rendszerekben az elektronok közti kölcsönhatások miatt a rendszer totál energiaszintje analitikus módszerrel nem határozható meg, emiatt csak közelítő megoldással tudjuk kvantifikálni azt (többtest-probléma). Az alkalmazott **közelítéseket** a továbbiakban ismertetem.

5.1.1. Energiaszámítás

Egy kvantumrendszer energiaszintje a benne lévő elektronok, és az atommag részecskéinek járulékából adódik, ezáltal az ezt leíró összefüggésnek tartalmaznia kell az elektronok, illetve az atommagok kinetikus tagjait, illetve minden i -edik és j -edik elektron, és a , illetve b -edik atommag közti potenciális tagokat mindegyik elektronra összegezve.^[94] Belátható, hogy az atommagokból eredő kinetikus tag az elektron, és az atommag nyugalmi tömege közti nagy eltérés miatt gyakorlatilag elhanyagolható. (**Born-Oppenheimer-féle közelítés**).

A fent illusztrált többtest-problémát úgy oldhatjuk fel, hogy az i -elektronos rendszert i -darab egy-elektronos rendszerként kezeljük, amelyek valamilyen átlagos mértékben hatnak kölcsön egymással (átlagtér-elv). A hullámfüggvényt ekkor egy n elektrontól álló rendszer esetén a Fock-mátrixhoz tartozó determináns normalizálásával nyerhetjük, a Schrödinger egyenlet analógiájára. (**Hartree-Fock közelítés**). A Fock-mátrix a Fock-operátor mátrix formája, az egyelektronos függvényekből (molekulapályákból) tevődik össze.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^n \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (5.1)$$

A pályae energiákat (ϵ_i) a Fock-operátorból nyert valós sajátértékek várható értékeként nyerhetjük. Az atommagok potenciális tagja nem függ az elektronoktól, így az külön kiszámítható. Az elektronok kinetikus, és potenciális tagjai egyelektronos (h_i) és kéteelektronos integrálok segítségével (J_{ij}, K_{ij}) határozhatók meg. Az egyelektronos integrálok az elektronok kinetikus energiáját, és az elektron-atommag közti kölcsönhatást számszerűsíti. Zárt vagy nyílt vegyértékhéjak esetén valamilyen $\phi_i(r)$ báziskészlet-

tel, spin nélküli atompályákra:

$$E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (5.2)$$

Amelyben a pályaenergiák:

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.3)$$

Ahol az egyelektronos integrálok:

$$h_i = \int \phi_i(r_i)^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \right) \phi_i(r_i) dr_i \quad (5.4)$$

Valamint a kételektronos *kicserőlézési*-, és *Coulomb*-integrálok (csak az indexekben térnek el)

$$J_{ij} = \int \phi_i(r_i)^* \phi_j(r_j)^* \frac{1}{|r_i - r_j|} \phi_i(r_i) \phi_j(r_j) dr_i dr_j \quad (5.5)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i(r_i)^* \phi_j(r_j)^* \frac{1}{|r_j - r_i|} \phi_j(r_i) \phi_i(r_j) dr_i dr_j \quad (5.6)$$

A fenti módszer eredményeként szerkezet-energia összefüggést nyertünk. A Born-Oppenheimer közelítés révén a rendszer potenciális energiája az atommagok koordinátaival felírható geometria függvénye lesz. A molekula 3D geometriájából (az atommagok pozíciójából), töltéséből, és az elektronok számából (a szerkezet multiplicitásából) referencia pályákhoz viszonyítva meghatározhatók a Fock-operátorhoz tartozó integrálok. Referenciapályákként Gauss-típusú atompályák lineáris kombinációjából nyert molekulapályákat használhatunk. Ezek után a Fock-operátor segítségével megoldjuk a Hartree-Fock sajátértékegyenletet, majd teszteljük, hogy a referencia bázishoz képest az atompályák valóban sajátfüggvényei-e az egyenletnek.¹ Az atompályákat leíró függvényeket addig módosítjuk, amíg az előbbi kitétel nem teljesül. Iteratív úton így meghatározhatjuk az adott szerkezethez tartozó energiaszintet. [95]

Az elektronok, elektronpárok közti korreláció elhanyagolása jelentős hibát visz a számításokba. [95] Ennek meghatározására két módszer terjedt el a kvantumkémia területén. Az elektron-elektron korrelációt vagy több determinás módszerekkel inkorporáljuk (Møller-Plesset perturbációelmélet, *Coupled-Cluster* számítások), vagy az elektronsűrűség funkcionáljaként határozzuk meg (DFT módszerek).

¹ A báziskészletekhez Gauss-típusú függvényekként írjuk le. [119]

5.1.1.1. Hullámfüggvényen alapuló módszerek

Dolgozatomban CCSD(T) számításokkal validáltam a számított energiaszinteket. A módszerben Hartree-Fock módszerből nyert egydetermináns hullámfüggvényből egy $\hat{T}$ gerjesztéseket előállító ún. *klaszteroperátor* segítségével finomítjuk. [120]

$$\psi_{CC} = e^{\hat{T}} \psi \quad (5.7)$$

CCSD(T) szinten a kétszeres, és egyszeres gerjesztésekhez tartozó együtthatókat számítjuk ki. Amennyiben a háromszoros gerjesztések nem adódnak e kettő szorzatából, úgy azt perturbációs módszerekkel közelítjük. CCSD(T) szinten a korrelációs energiákat Dunning-báziskészletek esetén jellemzően extrapolálják az ún. teljes báziskészlet limitre. Emiatt igen nagy számítási kapacitást igényelnek. Jelentős áttörést jelentettek a lokális korrelációs módszerek elterjedt használata (pl. LNO-CCSD(T)). E módszerek sűrűségillesztéssel, lokális korreláció közelítéssel valamint fagyasztott természetes pályák révén gyorsítják meg a számításokat.

5.1.1.2. DFT módszerek

A kilencvenes években formalizálódott Density Functional Theory (DFT, sűrűség funkcionál elmélet) alap gondolata az, hogy lehetséges-e a Schrödinger-egyenlet megoldásában felhasználandó tagokat az ún. elektronsűrűséggel meghatározni. Ekkor azt mondhatjuk, hogy ezek az elektronsűrűség funkcionáljai. [95]

A két Hohenberg-Kohn tétel alapján belátható, hogy az elektronsűrűség *univerzális funkcionálja* az energiának, azaz biztosan létezik egy $E[\rho]$ sűrűség funkcionál. Így a Hamilton-operátort alapállapotban csak az elektronsűrűség és a külső potenciál határozza meg. A második tétel a variációs tételt mondja ki az elektronsűrűségről.

Az elektronsűrűség:

$$\rho(r) = N \int |\psi|^2 dr \quad (5.8)$$

A definíció alapján többelektronos rendszerekre így az alábbi képlet adódik:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right) (r) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (5.9)$$

Amelyben V_{eff} egy olyan effektív potenciál, amely magában foglalja az elektronokra ható, az atommagok által generált külső potenciált, az elektron-elektron kölcsönhatásokból adódó Hartree-potenciált, és az egy elektronra vonatkozó kicserélődési-korrelációs potenciált. Belátható, hogy az előbbi tag szintén az elektronsűrűség funkcionálja. Ezáltal

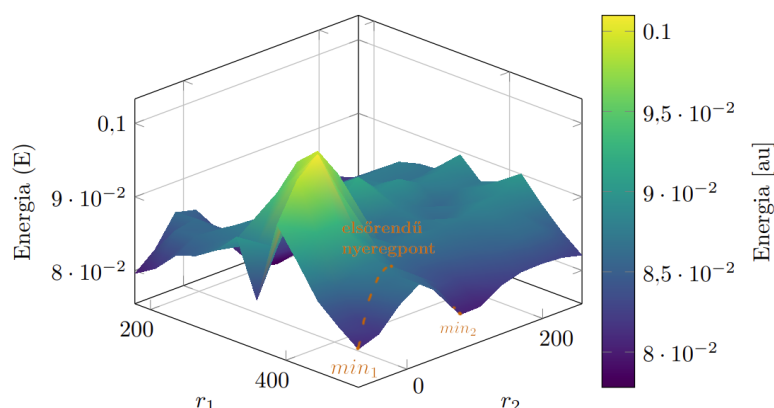
$$E[\rho(r)] = \sum_i^n -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext} \rho(r) dr + E_{exc} \rho(r) \quad (5.10)$$

Amelyben az első tag a nem-kölcsönható elektronok kinetikus energiájának az összege, a második az elektron-elektron kölcsönhatás, a harmadik pedig az atommagok által az elektronokra gyakorolt hatás, valamint a kicserélődési-korrelációs funkcionál, amely minden közelítést magában foglal.

Habár a DFT (Density Functional Theory) *egzakt*, az alkalmazott módszerek valójában DFA-k (Density Functional Approximations), amelyek *közelítések*.^[121] Nem ismert V_{xc} olyan alakja, amely valóban megfeleltethető lenne az elektron-elektron korreláció konkrét értékével. Azonban mivel nincs szükség az elektron-elektron korreláció egzakt leírására, emiatt a számításához szükséges idő nagyban lerövidül. Különböző funkcionálok más-más módon próbálják származtatni E_{exc} értékét.

- Lokális sűrűség (LDA) funkcionálok : Az elektron-elektron korrelációt csak az elektronsűrűséget felhasználva közelítik (pl. Dirac-LDA)^[122].
- Általános gradiens közeliést alkalmazó (GGA) funkcionálok: Az elektron-elektron korrelációt az elektronsűrűség gradiensével korrigálják. A gradiens magában foglaló K_σ paraméterben lévő egyéb együtthatókat kísérleti adatokhoz, vagy fizikai állandók által definiált mennyiségekhez illesztik. Ilyen például az általánosan alkalmazott PW91,^[97] BP86.^[98]
- A *hibrid* funkcionálok az elektronok közt ún. *adiabatikus kapcsolatot* feltételeznek. A hibrid funkcionálok a potenciál értékét részben Hartree-Fock kicserélődési integrállal, részben a GGA-knak megfelelően számítják. Ennek aránya funkcionálfüggő, de bizonyos rendszerekre jobb teljesítménnyel rendelkeznek. Hibrid funkcionálok a kicserélődési integrál révén a Coulomb-integrál önkicserélődési hibáját kompenzálják, emiatt jellemzően pontosabb számításokat tesznek lehetővé. Ilyen például a B3LYP,^[100] M06-2X.^[99]
- *meta-GGA* funkcionálok esetében a gradiens korrekció mellett a kinetikus energiasűrűségre (τ) is korrigálunk. Ekkor a K_σ értékében a gradiens, és a konstans tagok mellett τ is megjelenik. Ilyen például a TPSS funkcionál.^[101]
- *Távyszerparált hibrideknek* nevezzük azokat a funkcionálokat, ahol a hibrid funkcionálknál említett arány változik a távolság függvényében. Ilyen a ω b97X-D,^[103] CAM-B3LYP,^[102]
- Duplahibrid, vagy kettős hibrid (DH) funkcionálok: Olyan funkcionálok, ahol az elektron korreláció valamilyen perturbációs módszerrel is kiszámításra kerül. A Hartree-Fock, GGA által számolt elektronkorrelációval valamilyen arányban összegzik.

Amennyiben egy funkcionálban nem szerepelnek empirikus tagok, a funkcionált *nem-empirikus funkcionálnak* nevezzük. A DFT módszereket tovább finomíthatjuk, ha a molekula részei közt felépülő diszperziós kölcsönhatásokat is figyelembe vesszük. Ezek matematikai eszközökkel szintén formulázhatók,



5.1. ábra. Egy reprezentatív PES-felület az r_1 és r_2 magtávolságok változtatásával.

ún. *diszperzió korrekcióval*. A diszperzió korrekciós modelleknek több szintjét is szokás megállapítani, amelyek adott funkcionállal csatolhatók.^[123]

Számos egyéb funkcionál ismert a szakirodalomban, pl. *double hybrid*, *generalized random phase*, *hyperGGA* funkcionálok, melyek egzaktabb számításokat tesznek lehetővé.^[95] Ezek használata még kevésbé elterjedt a szakirodalomban a nagy számítási kapacitásuk miatt. A szakirodalomban elterjedt kifejezés a DFT módszereket „Jákob-lajtorjája” módon rangsorolni, azaz a számítási módszer komplexitásával nagyobb pontosságot feltételezni.^[95],103. oldal Valójában az egyes módszerek teljesítménye nagyban függ, hogy az eredeti funkcionál milyen teszhalmazra lett megkonstruálva. A hibrid funkcionálokban lévő kicserélődési integrál aránya az összenergiaszámításban tipikusan hibaforrás lehet.^[124]

5.1.2. Stacionárius pontok keresése

Különböző geometriákból kapott energiaszámítások révén megállapítható a molekulához tartozó potenciális energia hiperfelület (PES, Potential Energy Surface). A felület a molekulában jelenlévő összes $|r_A - r_B|$ magtávolság függvénye. Reális számítások során azt kitüntetett esetekre vizsgáljuk.

A kiindulási geometriából különböző optimaló algoritmusok révén meghatározható az a magkonfiguráció, ami a kezdeti geometriához legközelebb álló lokális minimumot adja. Ezek a molekula stabil állapotát, különböző izomereit adják. A PES-felület elsőrendű nyeregpontjai, amelyek a tér egyik irányából maximumot, a többiből minimumot képviselnek, akkor egy reakcióhoz tartozó átmeneti állapotot jellemzik. A konvergenciakritérium elérése után adott atommagkonfigurációhoz tartozó Hesse-mátrix vizsgálatából állapíthatjuk meg, hogy valóban lokális minimumot vagy elsőrendű nyeregpontot számítottunk ki. Minimum esetén a Hesse-mátrix összes sajátértéke pozitív, elsőrendű nyeregponjt esetén pedig pontosan egy negatív sajátértéke van. Ez a számítások során frekvenciaszámítások révén ellenőrizhető, amelyet a dolgozatban vizsgált összes vegyületre elvégeztem.

5.1.3. QTAIM módszer

Az AIM, és QTAIM módszereket Bader és munkatársai vezették be a '70-es évek során. E módszerek alkalmasak arra, hogy az alapállapotnak megfelelő hullámfüggvényhez kémiai tartalmat rendeljünk annak topológiai vizsgálatával. A QTAIM elméletben olyan fogalmakhoz rendeltek matematikai formulázást, mint a kémiai kötés, amelynek érvényét számos tanulmány bizonyította. [125]

A topológiai vizsgálat során az elektronsűrűség-felület ún. kritikus pontjait állapítjuk meg. A sűrűség felület deriváltjai, $\nabla\rho$ egy vektormezőt alkotnak. Ahol a gradiens értéke zérus, ott az elmélet szerint kritikus pontokra találunk. A felület görbületéből, tehát a második deriváltakból a kritikus pont jellege megállapítható. A görbületet az ún. Hesse-mátrixszal jellemezhetjük. Ez definíció szerint egy négyzetes mátrix, amely a másodrendű parciális deriváltakat tartalmazza.

$$A\rho(r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

A Hesse-mátrix diagonális elemeit fogjuk felhasználni a továbbiakban. Ehhez definiáljuk a Laplaciant $\nabla^2\rho(r)^2$

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (5.12)$$

Az atommagok a tér minden irányában vonzzák az elektronokat, emiatt az elektronsűrűség mindhárom sajátértékének negatívnak kell lennie. A sajátértékek száma, és előjeles, egységre vonatkoztatott összege alapján ezt jelölhetjük (3,-3)-ként.

Kémiai kötés esetén $\nabla\rho(r)$ a kötés mentén a középpontig monoton csökken. A kötéskritikus pontot elhagyva bármely irányból a két atom által definiált tengelyen negatív görbületet számíthatunk, annak síkjából kilépve pedig pozitívat. Így kötésekre a sajátértékekből a (3,-1) jelölést vezethetjük be.

Ezt a logikát valamennyi kitüntetett esetre felhasználhatjuk. Így definiálható:

- (3,-3): Mindhárom sajátérték negatív. Atommag, vagy nem atommag jellegű attraktor.
- (3,-1): Két sajátérték negatív, egy pozitív. Az ehhez tartozó kritikus pont a kötéskritikus pont. Jellemzően kémiai kötés középpontjában található meg.
- (3,+1): Két sajátérték pozitív, egy negatív. Az ehhez tartozó kritikus pont a gyűrű kritikus pont, amely jellemzően a gyűrű középpontjában található meg.
- (3,+3): Mindhárom sajátérték pozitív. Jellemzően nagyobb molekuláreszek között található meg.

²Az irodalomban elterjedt mind a $\nabla^2\rho(r)$, ∇^2 jelölés, amennyiben az egyértelműen a Laplacianra vonatkozik.

A QTAIM-elmélet szerint olyan szakasz, amely egy atomból a kötéskritikus ponton át egy másik atomba vezet, ún. kötésút (*bond-path*). Amennyiben a molekulában $\nabla^2\rho(r)$ görbe áthalad a kötéskritikus ponton, akkor egyben definiálja az atomközi felületeket is. Ha két atom atomközi felülete közös, és őket egy kötésút köti össze, akkor kémiai kötésről beszélünk. A QTAIM-elméletből számos deskriptort származtathatunk, amelyekkel egy-egy interakciót jellemezhetünk.

5.1.4. Kötések karakterizálása QTAIM módszerrel

Bader a "The characterization of atomic interactions" című gyakran idézett közleményében^[115] javasolta a kölcsönhatások dichotóm módon való rangsorolását ∇_b^2 előjelének függvényében. Bader megfogalmazásában fizikai értelemben azt kvantifikálja ∇_b^2 , hogy az atomoknak milyen tendenciája van arra, hogy az atomközi felület töltését minimalizálják. Pozitív ∇_b^2 esetén a kölcsönhatás taszító jellegét vonja maga után.

Ez a megfontolás könnyedén belátható. Mivel ∇_b^2 a kötéskritikus pontban értelmezett Hesse-mátrix diagonális elemeinek (sajátértékeinek) összege, így szükségszerűen, ha ez a tag pozitív, akkor a kötéskritikus ponttól kiindulva az elektronsűrűség pozitív görbületét tapasztaljuk (az elektronok jellemzően nem az atomok közti térben lokalizálódnak). A viriál tételekből kiindulva ez a kinetikus tag dominanciáját jelzi előre.

$$2G(r) + V(r) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) \quad (5.13)$$

Ekkor a kölcsönhatás kialakulása nem jár a potenciális energia jelentős csökkenésével, ezáltal eredően repulzív kölcsönhatást jelez előre a promolekuláris fragmenshez képest. Negatív előjelű ∇_b^2 esetében a sajátértékek közül a negatívak "dominálnak", ezért az elektronok jellemzően az atomok közti térben lokalizálódnak. Egy harmadik eset, ha a kötéskritikus ponthoz tartozó ρ_b , ∇_b^2 értékeiből definiálható valós tér függvények közül valamennyi abszolút értékben igen kicsi szám. Ekkor H_b előjelének függvényében gyenge kölcsönhatásokat definiálhatunk.

Bader dichotóm besorolása ∇^2 előjele mentén ^[115]		
Tulajdonság	Kovalens, poláris kovalens kötések, megosztott vegyértékhéjak, $\nabla_b^2 < 0$	Elektrosztatikus, vagy gyenge kölcsönhatás, "zárt" vegyértékhéjak, $\nabla_b^2 < 0$
λ_i	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3 > 1$	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3 \ll 1$
VSCC*	A két atom VSCC-je jól definiált, körülbelül megegyezik	$\nabla^2 > 0$ a kölcsönhatás teljes régiójában
ρ_b	Relatíve nagy	Jellemzően kisebb

Energia csökkenés oka	Az elektronsűrűség megnövekedése a kölcsonhatás régiójában	Domináns $V(r)$ régiók szeparáltan helyezkednek el
Valós tér függvények viszonya	$2G_b < V_b ; G_b/\rho_r < 1, H_b < 0$	$2G_b > V_b ; G_b/\rho_r > 1, H_b \neq 0$

5.1. táblázat: Bader dichotóm besorolása ∇^2 előjele mentén

Kovalens kötés létrejöttkor a két atomok által definiált szakaszon vizsgálva $\nabla^2(r)$ függvénynek két maximuma jelenik meg (VSCC), amely folytonos függvényként a kötéskritikus pontban egy jól definiált minimumig csökken. Kovalens kötés esetén $\nabla^2(r)$ közel szimmetrikus, és a számított maximumok között csupán kicsi az eltérés. Ionos kölcsönhatás esetén a kisebb elektronegativitású atom vegyértékhéján lévő elektronok az anion mezejébe lépnek. Emiatt $\nabla^2(r)$ torzul, a kationhoz tartozó VSCC maximum nagyságrenddel kisebb, mint az anioné. A kötéskritikus pont a kationhoz közelebb található, valamint a részleges kovalens karakter miatt ρ_b értéke nagyobb, mint teljesen zárt vegyértékhéjak esetén. A kötéskritikus pont eltolódása nem feltétlenül evidens, amennyiben a két atom kovalens sugara eltérőnek adódik egymástól. Két centrum közti szakaszon vizsgált $\nabla^2(r)$, illetve származtatott függvények szélsőértékeit használták donor-akceptor kapcsolat azonosítására.^[116]

A $\nabla^2(r)$ függvény vizsgálata így igen sokrétű információt hordoz a vizsgált szerkezetekben a töltéeloszlással, illetve az elektronok lokalizációjával kapcsolatban. Ahogyan Bader megfogalmazta, az alapálaphoz tartozó hullámfüggvényből számított $\nabla^2(r)$ függvény egyértelműen meghatározza az elektronsűrűséget a vegyértékhéjakon, ezáltal megfeleltethető az adott vegyülethez tartozó elektronsűrűség szerkezetével. Azonban ez a megfeleltethetőség nehezebb atomokra a diffúz héjak megjelenésével elveszni látszik. A negyedik periódustól N és M héjaihoz tartozó maximumok degenerálttá válnak. Amennyiben a kötést létesítő atomok $\nabla^2(r)$ függvénye nem tudja egyértelműen leírni a töltéeloszlást a diffúz vegyértékhéjakon, például átmenetifémekben, úgy annak vizsgálata kevésbé beszédes.^[7] Kellő kritikával pedig a kötésutakon mért $\nabla^2(r)$ függvény is kémiai tartalommal bír.

Folytonos térben a viriál tételek két egyéb hasznos deszkriptort kapcsolnak ∇_b^2 értékéhez. A G_b kinetikus energiasűrűségből, amely mindenhol pozitív, valamint a V_b potenciális energiasűrűségből, amely mindenütt negatív kifejezhető $\nabla^2\rho(r)$. Additíve a két érték kiadja H_b értékét, azaz a (teljes) energiasűrűséget. Valamennyi érték, amely ∇_b^2, ρ_b -ból származtathatók kísérletileg is mérhetők.

$$V(r) + G(r) = H(r) \quad (5.14)$$

Kovalens kémiai kötések kialakulásával a fragmensek közeledésével a spinsűrűség az egyes atomokon kiegyenlítődik. Eközben az elektronok kinetikus energiája csökken, azonban mivel nagyobb térszében lokalizálódnak, ez csak a potenciális energia növekedésének kárára történhet meg. A viriál

tétel meghatározza egyensúlyi geometriák esetén a kinetikus, és potenciális energia közti kapcsolatot. Emiatt ezzel párhuzamosan a kötésben résztvevő atompályáknak zsugorodniuk kell, amely növeli a kinetikus, és csökkenti a potenciális tagot. A két effektus kombinált hatásának eredménye a potenciális energia csökkenése megnövekedett elektron-elektron taszítás mellett. Kovalens kötések létrejöttét az atompálya-zsugorodás mentén is vizsgálhatunk. Ellenkező esetben a zárt vegyértékhéjak között fellépő ionos karakterű kötésről beszélhetünk. Ezekben az atompályák kombinációja, így azok zsugorodása elhanyagolható. Emiatt $\nabla^2(r)$ függvényen túl a kinetikus és potenciális tag vizsgálata is szükséges. Emiatt Bader-féle dichotómia nem fest teljes képet a kölcsönhatások jellegét tekintve. Kísérleti eredmények bizonyítják, hogy dominánsan pozitív ∇_b^2 -jú vegyületek is stabil kötést alkothatnak.^[114] Erre alapozva Espinosa és munkatársai az alábbi kiegészítést tették:

Espinosa et al rangsorolása a dimenziómentes $ V_b /G_b$ hányados mentén ^[114]		
Megosztott vegyértékhéjak $ V_b /G_b > 2$	Tranzit régió $1 < V_b /G_b < 2$	Zárt vegyértékhéjak $ V_b /G_b < 1$
$H_b < 0; \nabla^2 < 0$	$H_b < 0; \nabla^2 > 0$	$H_b > 0; \nabla^2 > 0$
$BD = H_b/\rho = CD$	$BD = CD$	$BD = SD$
$BD \ll 0$	$BD < 0$	$SD \gg 0$
BD növelésével nő a kovalens karakter	Az interakció közelében BD körülbelül 0	Nagyobb SD gyengébb kölcsönhatásra utal

5.2. táblázat: Espinosa és munkatársai által megállapított rangsorolás

Az általuk megállapított kötésfok, (BD, Bond Degree) kovalenciafok (CD, Covalence Degree), valamint lágyság (SD, Softness Degree) hasznos mennyiségnek bizonyultak ilyen vegyületek karakterizálásában. A megállapított köztes "tranzit régió" a zárt, és nyílt vegyértékhéjak közé tartozó eset. Ha ∇_b^2 kicsi, akkor eredendően e két érték is abszolút értékben közel kerül egymáshoz ($|V_b|/G_b \sim 1$). A legtöbb koordinatív kötés, töltéseltolódással járó (pl. halogén, vagy hidrogén-híd kötés), elektrosztatikusan mediált (σ -lyuk, vagy elektrosztatikusan stabilizált komplex), illetve töltés-eltolódással járó kötést (CSB, Charge-Shift Bond) tartalmazó vegyület ebbe a régióba esik. A tranzit régióban a kötés ionos, és kovalens karaktere is jelentősnek adódhat.^[8]

Bianchi és munkatársai a kötéskritikus pontban vett egyéb valós térfüggvények értéke alapján a kölcsönhatásokra alábbi rangsorolását javasolták fém-fém kötésekre:^[82]

Bianchi és munkatársai által megállapított rangsorolás ^[82]					
Tulajdonság	V_b	G_b	H_b	ρ_b	∇^2
Kovalens kötés	$\ll 0$	$G_b \ll V_b $	$H_b \ll 0$	$\rho_b \gg 0$	$\nabla^2 < 0$
Poláris kovalens kötés	$\ll 0$	$G_b \ll V_b $	$H_b \ll 0$	$\rho_b \gg 0$	$\nabla^2 < 0$
Datív kötés	< 0	$G_b \approx V_b $	$H_b < 0$	$\rho_b \approx 0$	$\nabla^2 > 0$
Fémes kötés	< 0	$G_b \approx V_b $	$H_b \approx 0^-$	$\rho_b \approx 0$	$\nabla^2 > 0$
Ionos kötés	< 0	$G_b \approx V_b $	$H_b \approx 0^+$	$\rho_b \approx 0$	$\nabla^2 > 0$
van der Waals	< 0	$G_b \approx V_b $	$H_b \approx 0^+$	$\rho_b \approx 0$	$\nabla^2 > 0$

5.3. táblázat: Bianchi és munkatársai által megállapított rangsorolás

Így a kötéskritikusban vett kötést jellemző mennyiségek révén az adott kölcsönhatást rangsorolhatjuk. Számos kritika érte e mennyiségek egy pontban értelmezett értékének relevanciáját,^[7] emiatt a kötésúton vett értékek vizsgálata is releváns. Számos egyéb formulázással származtathatunk deskriptorokat az elektronsűrűségből, illetve annak atomi mezőben vett integráljaiból. A *forrásfüggvényt* felhasználták korábban a kölcsönhatások direkt, vagy indirekt jellegének azonosítására:^[7]

$$SF(r, r') = -\frac{\nabla^2 \rho(r')}{4\pi|r-r'|} \quad (5.15)$$

Bebizonyítható, hogy

$$\rho(r) = \int_{-\infty}^{\infty} SF(r, r') dr \quad (5.16)$$

Az egyenlet ∇_b^2 járulékát tulajdonítja egy r' pontban az adott atommagokhoz. Ha adott r' pontban $\nabla_b^2 > 0$, akkor az az elektronsűrűség forrása lesz, ellenkező esetben annak nyelője.

Egyéb valós tér függvények vizsgálatával például az *interaction region indicator (IRI)*, eliplicitás, *localized orbital locator (LOL)*, *reduced density gradient (RDG)*, elektrosztatikus potenciál (ESP) további megfontolások tehetők.

5.1.5. NBO módszerek

Az NBO módszerek alapgondolata, hogy az elsőrendű elektronsűrűség operátor sajátértékeiből egy atompálya betöltöttsége kis számítási igény mellett meghatározható, amennyiben a molekula energiaszintje már ismert.^[126]

Attól függően, hogy a sajátérték egyenletet maximális, vagy minimális betöltöttség mentén számítjuk (egy, a variációs elvet felhasználó numerikus algoritmus segítségével), és feltételezzük, hogy lokalizáltak, definiálhatunk természetes atom (NAO), és kötőpályákat (NBO).

Az elsőrendű redukált sűrűség operátor kapcsolatot teremt az elektronsűrűség és más egyelektronos tulajdonságok közt. Szemléletesen tekintve ennek révén a helyi természetes kötőpályák sajátvektorai leírják az elektronpárokat a molekula egy- és kétközéppontú régióiban.

Az ún. Lewis-típusú NBO-k, amelyek betöltöttsége kb. 2, szorosan kapcsolódnak egy molekula Lewis-szerkezetéhez. Ennek függvényében az NBO program azonosítja törzelektron (CR), nemkötő (LP), kétcentrumos kötő (BD), nemkötő (BD^{*}); és betöltetlen nemkötő elektronpályákat (LP^{*}). A számításokból következő kritikusan alacsony telítettségi tagokat *Rydberg-féle* pályáknak hívjuk. A kapott pályákat összegző Fock-mátrix perturbációs vizsgálatával megfontolásokat tehetünk a molekulában lévő donor-akceptor effektusokat illetően.

5.1.6. A Fock-mátrix másodrendű perturbációs vizsgálata.

Bármely perturbációs modell alap gondolata, hogy egy komplex probléma közelítő megoldására megfontolásokat tehetünk egzakt megoldással leírható, szorosan kapcsolódó modell rendszerek révén. ^[127]

A hullámfüggvényen, valamint DFT-n alapuló módszerek esetében az atompályákra felírt perturbációs egyenletek révén a több elektrontól álló rendszereket egyelektronos rendszerekkel közelíthetjük. Matematikai formulázással a köztük lévő donor-akceptor kapcsolatok is közelíthetők. A rendszer egzakt energiájára így az alábbi összefüggést nyerhetjük:

$$E = E^{(0)} + E^{(pert.)} \quad (5.17)$$

Melyben $E^{(0)}$ az előzetes számítás során megállapított energiaszint, míg $E^{(pert.)}$ a perturbációs korrekció. Mivel a perturbációs tagokat az egyelektronos tagok Taylor-sorba fejtéséből nyerjük, így megállapíthatunk n -ed rendű korrekciós tagokat.

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (5.18)$$

Az NBO-elméletben: ^[127]

$$\sum_i E_i^{(1)} = n_i^{(0)} \cdot \int \phi_0^{(0)*} |\hat{F}^{(pert)}| \phi_0^{(0)} d\tau \quad (5.19)$$

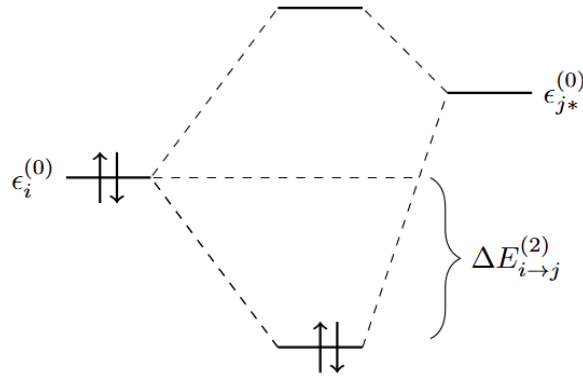
$$\sum_i E_i^{(2)} \leq -n_i^{(0)} \cdot \frac{\left(\int \phi_0^{(0)*} |\hat{F}^{(pert)}| \tilde{\phi} d\tau \right)^2}{\int \tilde{\phi}^* |\hat{F}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}| \tilde{\phi} d\tau} \quad (5.20)$$

Amelyben $n_i^{(0)}$ a térbeli $\phi_0^{(0)}$ pályán lévő elektronok száma (0,1,2), valamint $\tilde{\phi}$ a $\phi_0^{(0)}$ pályára adott elsőrendű próba korrekciós függvény. A fenti összefüggésben lehetőségünk nyílik arra, hogy a perturbatív effektusokat pályánként vizsgáljuk, pusztán az egyelektronos tagokat figyelembe véve. [127]

Felhasználva, hogy az elsőrendű korrekciós tagok függetlenek az atompályák energiáitól, így azt egy konstans tagként $E^{(0)}$ értékébe belevihetjük. Bebizonyítható, hogy amennyiben a legjobb próba korrekciós függvény nagyrészt egy perturbálatlan atompálya $\phi_{j*}^{(0)}$ járuléka, úgy

$$\sum_i E_{i \rightarrow j*}^{(2)} = -n_i^{(0)} \cdot \frac{\left(\int \phi_0^{(0)*} |\hat{F}| \tilde{\phi} d\tau \right)^2}{\int \tilde{\phi}^* |\epsilon_{j*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}| \tilde{\phi} d\tau} \quad (5.21)$$

Képlettel írhatjuk fel. A fenti egyenlet megadja, hogy a perturbálatlan, $n = 2$ telítettségű donor $\phi_i^{(0)}$, és az akceptor $\phi_{j*}^{(0)}$ interakciójából $E_{i \rightarrow j*}$ energiacsökkenést tapasztalunk. [127]



$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -2 \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_{j*}^{(0)*} \rangle^2}{\epsilon_{j*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}}$$

5.2. ábra. A másodrendű perturbációs vizsgálat eredményeként kapott energiacsökkenés

5.2. Táblázatok

5.4. táblázat: Fe-M kötéstávok az irodalomban

Azonosító	Funkcionál	Bázis	M	$d_{Fe-M,exp.}$	$d_{Fe-M,calc}$	$ h_{rel} $	Forrás
1	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,20	0,0922	[83]
2	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,20	0,0922	[83]
3	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,17	0,0819	[83]
4	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,17	0,0819	[83]
5	PBE	TZP-ZORA	Pt	2,89	3,12	0,0796	[83]
6	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,82	3,04	0,0793	[128]
7	PW91	TZP-ZORA	Pt	2,89	3,11	0,0761	[83]
8	BP86	def2TZVP	Pd	2,82	3,02	0,0715	[128]
9	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,84	3,03	0,0691	[128]
10	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,84	3,03	0,0673	[128]
11	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,08	0,0657	[83]
12	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,08	0,0657	[83]
13	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,83	3,02	0,0656	[128]
14	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,82	3,00	0,0651	[128]
15	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,81	2,99	0,0647	[128]
16	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,82	3,00	0,0637	[128]
17	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,74	2,91	0,0630	[128]
18	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,83	3,01	0,0618	[128]
19	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,11	0,0614	[83]
20	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,83	3,00	0,0605	[128]
21	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,74	2,90	0,0590	[128]
22	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,83	3,00	0,0589	[128]
23	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,06	0,0588	[83]
24	PBE-D3	TZP-ZORA	Pt	2,89	3,06	0,0588	[83]
25	BP86	def2TZVP	Pd	2,83	3,00	0,0582	[128]
26	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,93	3,10	0,0580	[83]
27	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,81	2,97	0,0580	[128]
28	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,84	3,00	0,0568	[128]
29	BP86	def2TZVP	Pd	2,81	2,97	0,0559	[128]
30	M06-2X	def2TZVP	Pd	2,83	2,99	0,0552	[128]

31	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,81	2,97	0,0548	[128]
32	B3LYP-D3	def2TZVP	Pd	2,83	2,98	0,0527	[128]
33	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,82	2,97	0,0520	[128]
34	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,94	3,09	0,0510	[83]
35	PW91	TZP-ZORA	Pt	2,94	3,09	0,0510	[83]
36	PBE	TZP-ZORA	Pt	2,94	3,09	0,0510	[83]
37	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,95	3,10	0,0508	[83]
38	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,95	3,10	0,0508	[83]
39	BP86	def2TZVP	Pd	2,83	2,97	0,0506	[128]
40	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,94	3,08	0,0476	[83]
41	B3LYP	def2TZVP	Pd	2,74	2,86	0,0455	[128]
42	PBE-D3	TZP-ZORA	Pt	2,94	3,07	0,0442	[83]
43	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,95	3,08	0,0441	[83]
44	M11/LANL2DZ	6-31+G(d,p)	Pd	2,76	2,88	0,0438	[84]
45	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,01	0,0415	[83]
46	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,01	0,0415	[83]
47	BP86	def2TZVP	Pd	2,84	2,95	0,0402	[128]
48	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,84	2,95	0,0381	[128]
49	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,89	3,00	0,0381	[83]
50	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	2,92	3,03	0,0377	[83]
51	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,83	2,94	0,0371	[128]
52	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,81	2,92	0,0370	[128]
53	PBE	TZP-ZORA	Pd	2,92	3,02	0,0342	[83]
54	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,74	2,83	0,0342	[128]
55	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,84	2,93	0,0335	[128]
56	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,83	2,92	0,0326	[128]
57	BP86-D4	def2TZVPP	Li	2,85	2,76	0,0313	[110]
58	BP86	def2TZVP	Pd	2,74	2,82	0,0313	[128]
59	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,89	2,98	0,0311	[129]
60	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,92	3,01	0,0308	[83]
61	PBE	TZP-ZORA	Pd	3,02	3,11	0,0298	[83]
62	PBE-D3	TZP-ZORA	Pd	3,02	3,11	0,0298	[83]
63	B97D	6-311G**	Ni	3,80	3,91	0,0297	[89]
64	PBEh1PBE	def2TZVP	Pd	2,74	2,82	0,0291	[128]
65	B3LYP-D4	def2TZVPP	Ag	3,15	3,24	0,0284	[110]

66	TPSS-D3	def2TZVP	Fe	4,22	4,34	0,0282	[130]
67	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,82	2,90	0,0272	[128]
68	B3LYP-D3	def2TZVPP	Ag	3,15	3,23	0,0258	[110]
69	B97D	6-311G**	Pd	2,63	2,70	0,0252	[89]
70	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,92	2,99	0,0240	[131]
71	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,92	2,99	0,0240	[131]
72	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,92	2,99	0,0240	[131]
73	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,94	3,01	0,0238	[83]
74	B3LYP	def2TZVPP	Ag	3,15	3,22	0,0217	[110]
75	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,83	2,90	0,0216	[128]
76	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,78	2,84	0,0214	[132]
77	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,81	2,87	0,0210	[128]
78	PW91	TZP-ZORA	Pd	3,02	3,08	0,0199	[83]
79	BP86	def2TZVPP	Ag	3,15	3,21	0,0195	[110]
80	ω B97X-D	def2TZVP	Pd	2,83	2,88	0,0191	[128]
81	B97D	6-311G**	Ni	2,63	2,68	0,0187	[89]
82	BP86-D4	def2TZVPP	Ag	3,15	3,21	0,0185	[110]
83	BP86-D3	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,22	0,017	[110]
84	B3LYP-D3	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,22	0,0167	[110]
85	B3LYP-D4	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,22	0,0167	[110]
86	B97D	6-311G**	Ni	2,63	2,67	0,0153	[89]
87	BP86-D3	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,07	0,0149	[110]
88	B3LYP	def2TZVPP	Li	2,85	2,89	0,0148	[110]
89	B97D	6-311G**	Pd	2,67	2,71	0,0142	[89]
90	BP86-D3	def2TZVPP	Ag	3,15	3,20	0,0141	[110]
91	BP86-D4	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,21	0,0136	[110]
92	B3LYP-D4	def2TZVPP	Li	2,85	2,81	0,0130	[110]
93	BP86	def2TZVPP	Li	2,85	2,88	0,0130	[110]
94	BP86	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,15	0,0117	[110]
95	BP86-D3	def2TZVPP	Li	2,85	2,81	0,0109	[110]
96	M11/LANL2DZ	6-31+G(d,p)	Pd	3,79	3,75	0,0102	[84]
97	B3LYP-D4	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,15	0,0101	[110]
98	B3LYP	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,15	0,0095	[110]
99	BP86-D4	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,09	0,0088	[110]
100	PW91	TZP-ZORA	Pd	2,80	2,82	0,0087	[132]

101	B97D	6-311G**	Pd	2,75	2,77	0,0073	[89]
102	B97D	6-311G**	Ni	2,74	2,76	0,0066	[89]
103	TPSS	def2TZVP	Ni	4,24	4,27	0,0057	[130]
104	PW91	TZP-ZORA	Ni	2,82	2,81	0,0051	[132]
105	BP86	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,19	0,0047	[110]
106	B3LYP-D3	def2TZVPP	Cu(II)	3,12	3,13	0,0047	[110]
107	B3LYP	def2TZVPP	Cu(I)	3,17	3,18	0,0038	[110]
108	B97D	6-311G**	Pd	4,00	3,99	0,0025	[89]

5.5. táblázat: Azonosítóhoz tartozó szerkezetek

Azonosító	A szerzők által megadott szerkezet
1	$[\text{Pd}(\text{dppdtbpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
2	$[\text{Pd}(\text{dppdtbpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
3	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
4	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
5	$[\text{Pt}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$
6	$[\text{Fc}(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2)\text{Fc}(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
7	$[\text{Pt}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$
8	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
9	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
10	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
11	$[\text{Pd}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$
12	$[\text{Pd}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$
13	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
14	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
15	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
16	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
17	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]_2$
18	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
19	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
20	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd} \cdot (\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
21	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]_2$
22	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
23	$[\text{Pd}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$

24	$[\text{Pt}(\text{dppr})(\text{PPh}_3)]_2^+$
25	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
26	$[\text{Pd}(\text{dppdtbpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
27	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
28	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
29	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
30	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
31	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
32	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
33	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
34	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Cl}]^+$
35	$[\text{Pt}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
36	$[\text{Pt}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
37	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
38	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
39	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
40	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Cl}]^+$
41	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
42	$[\text{Pt}(\text{dcpf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
43	$[\text{Pd}(\text{dcpf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
44	$\text{Pd}(\text{dppf}-\kappa_3\text{P},\text{P}',\text{Fe})(\text{PPh}_3)[\text{BF}_4]_2$
45	$[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
46	$[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
47	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
48	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
49	$[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]_2^+$
50	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{I}]^+$
51	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
52	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
53	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{I}]^+$
54	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]_2$
55	$[\text{Fc}'(\text{PMes}_2)(\text{PtBu}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]$
56	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
57	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Li}]^-$
58	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]_2$

59	$[\text{Pd}(\text{dppf})(\text{P}(\text{pC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3)][\text{BF}_4]_2$
60	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{I}]^+$
61	$[\text{Pd}(\text{dippf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
62	$[\text{Pd}(\text{dippf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
63	$[\text{fc}(\text{NIm})_2\text{NiCl}_2]$
64	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdCl}][\text{SbF}_6]_2$
65	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
66	$\kappa_3\text{-dppf}_1(1\text{p}\equiv)$
67	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
68	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
69	$[\text{fc}(\text{NIm})_2\text{Pd}(\text{NCMe})]_2^+$
70	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Cl}]^+$
71	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{I}]^+$
72	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Br}]^+$
73	$[\text{Pd}(\text{dtbpf})\text{Cl}]^+$
74	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
75	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{PdP}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3][\text{BF}_4]_2$
76	$[\text{fc}(\text{NPEt}_3)_2\text{PdMe}]^+$
77	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]_2$
78	$[\text{Pd}(\text{dippf})(\text{PMe}_3)]_2^+$
79	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
80	$[\text{Fc}'(\text{PPh}_2)(\text{NMe}_2)\text{Pd}\cdot(\text{PPh}_2)\text{Fc}'(\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$
81	$[\text{fc}(\text{NIm})_2\text{NiCl}]^+$
82	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
83	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Cu}]^-$
84	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Cu}]^-$
85	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Cu}]^-$
86	$[\text{fc}(\text{NIm})_2\text{Ni}(\text{NCMe})]_2^+$
87	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Cu}]$
88	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Li}]^-$
89	$[\text{fc}(\text{NIm})_2\text{PdCl}]^+$
90	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Ag}]^-$
91	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Cu}]^-$
92	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Li}]^-$
93	$[\text{Fc}(\text{NCNDIPP})_2\text{Li}]^-$

94	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu]
95	[Fc(NCNDIPP) ₂ Li] [−]
96	4a
97	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu]
98	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu]
99	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu]
100	[fc(NPPh ₃) ₂ PdMe] ⁺
101	[fc(NIm) ₂ Pd(PMe ₃) ₂] ⁺
102	[fc(NIm) ₂ Ni(PMe ₃) ₂] ⁺
103	1
104	[fc(NPPh ₃) ₂ NiPh] ⁺
105	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu] [−]
106	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu]
107	[Fc(NCNDIPP) ₂ Cu] [−]
108	[fc(NIm) ₂ PdCl ₂]

$d_{Fe-M,calc_1}$: a vas-fém kötэшossz def2-TZVP optimált geometria pseudopotenciálokkal a fématomokon

$d_{Fe-M,calc_2}$: a vas-fém kötэшossz def2-TZVP optimált geometria pseudopotenciálok nélkül a fématomokon

5.6. táblázat: Számított relatív hiba értékek abszolút értéke a kísérletileg mért d_{Fe-M} -re vonatkoztatva a **1-6** vegyületekre.

Vegy.	Funkcionál	$d_{Fe-M,exp.}$	$d_{Fe-M,calc_1}$	$d_{Fe-M,calc_2}$	$ h_{rel,1} $	$ h_{rel,2} $
1	B3LYP	2,94	3,05	3,04	0,0370	0,0378
1	B3LYP-D3	2,94	3,08	3,05	0,0480	0,048
1	BP86	2,94	3,00	2,99	0,0215	0,0208
1	CAM-B3LYP	2,94	3,01	2,99	0,0245	0,0242
1	CAM-B3LYP-D3	2,94	3,03	3,00	0,0319	0,0310
1	M06-2X	2,94	3,06	3,03	0,0420	0,0412
1	PW91	2,94	2,98	2,97	0,0150	0,014
1	TPSSh	2,94	2,94	2,94	0,0012	0,0004
1	ω b97X-D	2,94	2,99	2,96	0,0168	0,0174
2	B3LYP	2,66	2,77	2,77	0,0377	0,0402
2	B3LYP-D3	2,66	2,78	2,78	0,0402	0,0439

2	BP86	2,66	2,74	2,74	0,024	0,0289
2	CAM-B3LYP	2,66	2,75	2,75	0,0298	0,0327
2	CAM-B3LYP-D3	2,66	2,76	2,76	0,0309	0,0364
2	M06-2X	2,66	2,83	2,83	0,0585	0,0627
2	PW91	2,66	2,73	2,73	0,0206	0,0252
2	TPSSh	2,66	2,71	2,71	0,0145	0,0176
2	ω b97X-D	2,66	2,75	2,75	0,0276	0,0327
3	B3LYP	2,78	2,89	2,89	0,0382	0,0394
3	B3LYP-D3	2,78	2,9	2,90	0,0442	0,0430
3	BP86	2,78	2,84	2,84	0,0219	0,0214
3	CAM-B3LYP	2,78	2,86	2,86	0,0281	0,0286
3	CAM-B3LYP-D3	2,78	2,87	2,87	0,0313	0,0322
3	M06-2X	2,78	2,94	2,94	0,0557	0,0574
3	PW91	2,78	2,83	2,83	0,0171	0,0178
3	TPSSh	2,78	2,81	2,81	0,0097	0,0106
3	ω b97X-D	2,78	2,84	2,84	0,0224	0,0214
4	B3LYP	2,88	3,04	3,05	0,055	0,0561
4	B3LYP-D3	2,88	3,05	3,08	0,0603	0,0596
4	BP86	2,88	2,99	3,00	0,0395	0,0387
4	CAM-B3LYP	2,88	2,99	3,01	0,0394	0,0387
4	CAM-B3LYP-D3	2,88	3,00	3,03	0,0431	0,0422
4	M06-2X	2,88	3,03	3,06	0,0530	0,0526
4	PW91	2,88	2,97	2,98	0,0323	0,0318
4	TPSSh	2,88	2,94	2,94	0,0213	0,0214
4	ω b97X-D	2,88	2,96	2,99	0,0272	0,0283
5	B3LYP	2,89	3,00	3,00	0,0409	0,0395
5	B3LYP-D3	2,89	2,98	2,98	0,0343	0,0326
5	BP86	2,89	2,93	2,93	0,0145	0,0152
5	CAM-B3LYP	2,89	2,96	2,96	0,0256	0,0256
5	CAM-B3LYP-D3	2,89	2,95	2,95	0,0214	0,0222
5	M06-2X	2,89	2,95	2,95	0,0237	0,0222
5	PW91	2,89	2,9	2,90	0,0041	0,0049
5	TPSSh	2,89	2,89	2,89	0,0018	0,0014
5	ω b97X-D	2,89	2,91	2,91	0,0083	0,0069
6	B3LYP	4,27	4,29	4,29	0,00433	0,0049

6	B3LYP-D3	4,27	4,2	4,20	0,01544	0,0162
6	BP86	4,27	4,29	4,29	0,00502	0,0049
6	CAM-B3LYP	4,27	4,24	4,24	0,00652	0,0068
6	CAM-B3LYP-D3	4,27	4,17	4,16	0,02413	0,0232
6	M06-2X	4,27	4,1	4,10	0,03945	0,0396
6	PW91	4,27	4,27	4,27	0,00053	0,0002
6	TPSSh	4,27	4,25	4,25	0,0055	0,0045
6	ω b97X-D	4,27	4,16	4,16	0,02592	0,0255

5.7. táblázat: QTAIM adatok 1-5 vegyületekben különböző funkcionálokkal számítva

Szerkezet	Funkcionál	ρ_b	∇_b^2	H_b	G_b	K_b	σ
1	B3LYP	2,22E-02	2,89E-02	-3,11E-03	1,03E-02	3,11E-03	2,26
1	B3LYP-D3	2,14E-02	2,88E-02	-2,84E-03	1,00E-02	2,84E-03	3,48
1	BP86	2,52E-02	2,76E-02	-3,89E-03	1,08E-02	3,89E-03	1,2
1	CAM-B3LYP	2,34E-02	3,40E-02	-3,48E-03	1,20E-02	3,48E-03	3,48
1	CAM-B3LYP-D3	2,27E-02	3,34E-02	-3,25E-03	1,16E-02	3,25E-03	5,32
1	M06-2X	-	-	-	-	-	-
1	PW91	2,59E-02	2,89E-02	-4,10E-03	1,13E-02	4,10E-03	1,16
1	TPSSh	2,78E-02	3,42E-02	-4,79E-03	1,33E-02	4,79E-03	1,27
1	ω b97X-D	2,44E-02	3,55E-02	-3,76E-03	1,26E-02	3,76E-03	4,26
2	B3LYP	3,58E-02	4,79E-02	-6,63E-03	1,86E-02	6,63E-03	1,02
2	B3LYP-D3	3,55E-02	4,74E-02	-6,52E-03	1,84E-02	6,52E-03	1,16
2	BP86	3,59E-02	4,97E-02	-7,63E-03	2,00E-02	7,63E-03	0,83
2	CAM-B3LYP	3,72E-02	5,23E-02	-7,16E-03	2,02E-02	7,16E-03	1,44
2	CAM-B3LYP-D3	3,72E-02	5,23E-02	-7,17E-03	2,03E-02	7,17E-03	1,43
2	M06-2X	2,86E-02	5,42E-02	-4,29E-03	1,78E-02	4,29E-03	4,3
2	PW91	3,94E-02	5,10E-02	-7,83E-03	2,06E-02	7,83E-03	0,85
2	TPSSh	4,08E-02	5,42E-02	-8,47E-03	2,20E-02	8,47E-03	1,00
2	ω b97X-D	7,40E-03	2,81E-02	1,30E-03	5,72E-03	-1,30E-03	1,88
3	B3LYP	2,85E-02	4,49E-02	-4,62E-03	1,58E-02	4,62E-03	3,40
3	B3LYP-D3	2,79E-02	4,36E-02	-4,44E-03	1,53E-02	4,44E-03	4,81
3	BP86	3,23E-02	4,58E-02	-5,72E-03	1,72E-02	5,72E-03	2,55
3	CAM-B3LYP	2,94E-02	4,99E-02	-4,89E-03	1,74E-02	4,89E-03	7,09

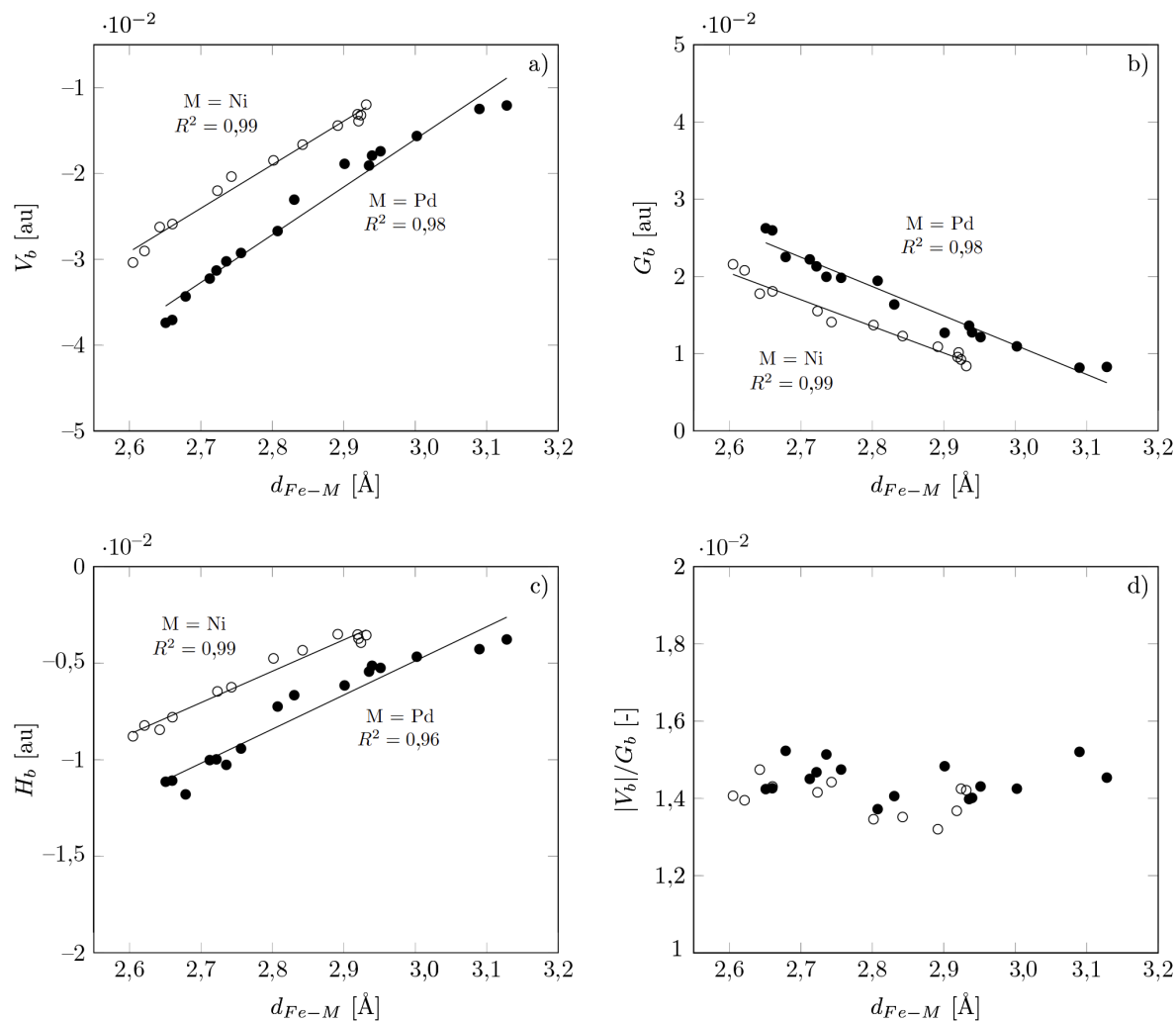
3	CAM-B3LYP-D3	2,94E-02	4,99E-02	-4,89E-03	1,74E-02	4,89E-03	7,09
3	M06-2X	-	-	-	-	-	-
3	PW91	3,31E-02	4,73E-02	-5,94E-03	1,78E-02	5,94E-03	2,55
3	TPSSh	3,40E-02	5,16E-02	-6,36E-03	1,93E-02	6,36E-03	3,09
3	ω b97X-D	3,08E-02	5,23E-02	-5,18E-03	1,82E-02	5,18E-03	10,71
4	B3LYP	2,24E-02	2,71E-02	-3,02E-03	9,79E-03	3,02E-03	4,01
4	B3LYP-D3	2,24E-02	2,71E-02	-3,02E-03	9,79E-03	3,02E-03	4,01
4	BP86	2,56E-02	2,76E-02	-3,86E-03	1,08E-02	3,86E-03	2,03
4	CAM-B3LYP	2,48E-02	3,13E-02	-3,75E-03	1,16E-02	3,75E-03	3,75
4	CAM-B3LYP-D3	2,44E-02	3,10E-02	-3,64E-03	1,14E-02	3,64E-03	4,61
4	M06-2X	-	-	-	-	-	-
4	PW91	2,64E-02	2,89E-02	-4,09E-03	1,13E-02	4,09E-03	1,97
4	TPSSh	2,79E-02	3,18E-02	-4,65E-03	1,26E-02	4,65E-03	2,37
4	ω b97X-D	2,64E-02	3,31E-02	-4,15E-03	1,24E-02	4,15E-03	4,19
5	B3LYP	-	-	-	-	-	-
5	B3LYP-D3	-	-	-	-	-	-
5	BP86	2,34E-02	2,13E-02	-4,19E-03	9,51E-03	4,19E-03	36,48
5	CAM-B3LYP	-	-	-	-	-	-
5	CAM-B3LYP-D3	-	-	-	-	-	-
5	M06-2X	-	-	-	-	-	-
5	PW91	2,26E-02	-4,42E-03	-1,45E-02	4,42E-03	24,1	24,1
5	TPSSh	-	-	-	-	-	-
5	ω b97X-D	-	-	-	-	-	-

ωb97X-D								CAM-B3LYP						
	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
ρ_b	0,96	1,00						0,95	1,00					
∇_b^2	0,90	0,76	1,00					0,93	0,78	1,00				
H_b	0,95	0,99	0,72	1,00				0,93	1,00	0,75	1,00			
V_b	1,00	0,95	0,93	0,93	1,00			1,00	0,96	0,95	0,95	1,00		
G_b	0,99	0,91	0,88	0,88	0,99	1,00		0,99	0,92	0,90	0,90	0,99	1,00	
K_b	0,95	0,99	1,00	1,00	0,93	0,88	1,00	0,93	1,00	1,00	1,00	0,95	0,90	1,00
TPSSH								BP86						
	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
ρ_b	0,98	1,00						0,81	1,00					
∇_b^2	0,89	0,86	1,00					0,72	0,98	1,00				
H_b	0,96	1,00	0,84	1,00				0,94	0,91	0,83	1,00			
V_b	0,97	0,98	0,97	0,97	1,00			0,87	0,99	0,96	0,96	1,00		
G_b	0,96	0,95	0,93	0,93	0,99	1,00		0,83	1,00	0,92	0,92	0,99	1,00	
K_b	0,96	1,00	1,00	1,00	0,97	0,93	1,00	0,94	0,91	1,00	1,00	0,96	0,92	1,00
PW91								B3LYP-D3						
	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
ρ_b	0,93	1,00						0,98	1,00					
∇_b^2	0,81	0,93	1,00					0,93	0,87	1,00				
H_b	0,99	0,96	0,83	1,00				0,97	1,00	0,86	1,00			
V_b	0,94	0,99	0,96	0,96	1,00			0,99	0,98	0,97	0,97	1,00		
G_b	0,91	0,98	0,92	0,92	0,99	1,00		0,98	0,95	0,95	0,95	1,00	1,00	
K_b	0,99	0,96	1,00	1,00	0,96	0,92	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00	0,97	0,95	1,00
CAM-B3LYP-D3								B3LYP						
	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b	d_{Fe-M}	ρ_b	∇_b^2	H_b	V_b	G_b	K_b
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
ρ_b	0,97	1,00						0,99	1,00					
∇_b^2	0,92	0,80	1,00					0,92	0,86	1,00				
H_b	0,96	1,00	0,77	1,00				0,98	1,00	0,85	1,00			
V_b	1,00	0,97	0,95	0,95	1,00			0,99	0,98	0,97	0,97	1,00		
G_b	0,99	0,93	0,91	0,91	0,99	1,00		0,98	0,95	0,94	0,94	1,00	1,00	
K_b	0,96	1,00	1,00	1,00	0,95	0,91	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	0,97	0,94	1,00

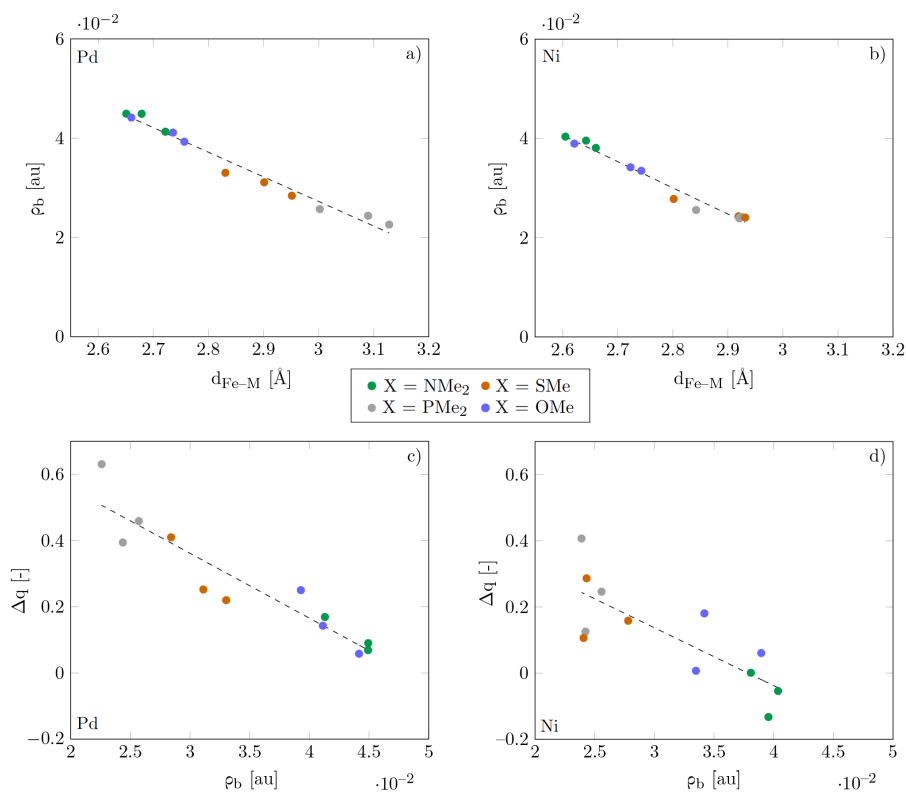
5.3. ábra. Korreláció analízis a QTAIM értékekkel

5.8. táblázat: Számított, és kísérleti α paraméterek

Szerkezet	Funkcionál	d_{Fe-M} [Å]	α_{exp} , [°]	α_{calc} , [°]	$ h_{rel} $ [-]
3	B3LYP	2,781	15,324	12,900	0,158
3	B3LYP-D3	2,781	15,324	12,481	0,186
3	BP86	2,781	15,324	14,266	0,069
3	CAM-B3LYP	2,781	15,324	12,827	0,163
3	CAM-B3LYP-D3	2,781	15,324	12,688	0,172
3	M06-2X	2,781	15,324	13,556	0,115
3	PW91	2,781	15,324	14,406	0,060
3	TPSSh	2,781	15,324	14,373	0,062
3	ω b97X-D	2,781	15,324	14,333	0,065
4	B3LYP	2,879	20,045	17,665	0,119
4	B3LYP-D3	2,879	20,045	17,496	0,127
4	BP86	2,879	20,045	19,372	0,034
4	CAM-B3LYP	2,879	20,045	17,434	0,130
4	CAM-B3LYP-D3	2,879	20,045	17,347	0,135
4	M06-2X	2,879	20,045	15,289	0,237
4	PW91	2,879	20,045	19,588	0,023
4	TPSSh	2,879	20,045	19,171	0,044
4	ω b97X-D	2,879	20,045	17,597	0,122
5	B3LYP	2,886	15,139	13,248	0,125
5	B3LYP-D3	2,886	15,139	13,627	0,100
5	BP86	2,886	15,139	15,292	0,010
5	CAM-B3LYP	2,886	15,139	13,088	0,135
5	CAM-B3LYP-D3	2,886	15,139	13,325	0,120
5	M06-2X	2,886	15,139	11,221	0,259
5	PW91	2,886	15,139	15,537	0,026
5	TPSSh	2,886	15,139	15,030	0,007
5	ω b97X-D	2,781	15,139	13,494	0,109



5.4. ábra. A kötési-kritikus pontban vett reprezentatív valós térfüggvények ábrázolása d_{Fe-M} függvényében a vizsgált modell vegyületekre (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP).



5.5. ábra. A kötési-kritikus pontban vett reprezentatív valós térfüggvények ábrázolása d_{Fe-M} függvényében a vizsgált modell vegyületekre (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP).

5.9. táblázat: QTAIM adatok a vizsgált modell, és **1-5** vegyületekre (TPSSH/def2-TZVP+jorge-TZP)

Szerkezetek	q_{Fe}	q_M	ρ_b	G_b	V_b	H_b	∇_b^2
Fc(NMe ₂) ₂ [NiCl]	0,695	0,635	0,0390	0,0208	-0,0289	-0,0082	0,0504
Fc(NMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0,729	0,722	0,0335	0,0141	-0,0203	-0,0062	0,0316
Fc(NMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0,709	0,529	0,0342	0,0155	-0,0219	-0,0064	0,0364
Fc(OMe) ₂ [NiCl]	0,708	0,762	0,0404	0,0216	-0,0303	-0,0087	0,0513
Fc(OMe) ₂ [NiNMe ₃]	0,677	0,810	0,0396	0,0178	-0,0262	-0,0084	0,0375
Fc(OMe) ₂ [NiPMe ₃]	0,676	0,675	0,0381	0,0181	-0,0258	-0,0077	0,0413
Fc(PMe ₂) ₂ [NiCl]	0,668	0,422	0,0256	0,0123	-0,0166	-0,0043	0,0319
Fc(PMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0,667	0,542	0,0242	0,0092	-0,0132	-0,0039	0,0213
Fc(PMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0,662	0,255	0,0239	0,0102	-0,0139	-0,0037	0,0258
Fc(SMe) ₂ [NiCl]	0,715	0,557	0,0278	0,0137	-0,0184	-0,0047	0,0359
Fc(SMe) ₂ [NiNMe ₃]	0,686	0,580	0,0241	0,0084	-0,0119	-0,0035	0,0195
Fc(SMe) ₂ [NiPMe ₃]	0,709	0,422	0,0243	0,0096	-0,0131	-0,0035	0,0243
Fc(NMe ₂) ₂ [PdCl]	0,724	0,666	0,0442	0,0260	-0,0371	-0,0110	0,0601

$\text{Fc}(\text{NMe}_2)_2[\text{PdNMe}_3]$	0,728	0,586	0,0411	0,0199	-0,0302	-0,0103	0,0386
$\text{Fc}(\text{NMe}_2)_2[\text{PdPMe}_3]$	0,726	0,476	0,0393	0,0198	-0,0293	-0,0094	0,0417
$\text{Fc}(\text{OMe})_2[\text{PdCl}]$	0,736	0,646	0,0449	0,0264	-0,0374	-0,0110	0,0613
$\text{Fc}(\text{OMe})_2[\text{PdNMe}_3]$	0,696	0,627	0,0449	0,0225	-0,0343	-0,0118	0,0429
$\text{Fc}(\text{OMe})_2[\text{PdPMe}_3]$	0,707	0,538	0,0413	0,0214	-0,0313	-0,0099	0,0456
$\text{Fc}(\text{PMe}_2)_2[\text{PdCl}]$	0,724	0,265	0,0257	0,0110	-0,0156	-0,0047	0,0252
$\text{Fc}(\text{PMe}_2)_2[\text{PdNMe}_3]$	0,755	0,361	0,0244	0,0082	-0,0125	-0,0043	0,0154
$\text{Fc}(\text{PMe}_2)_2[\text{PdPMe}_3]$	0,727	0,096	0,0226	0,0083	-0,0121	-0,0038	0,0179
$\text{Fc}(\text{SMe})_2[\text{PdCl}]$	0,715	0,495	0,0330	0,0164	-0,0230	-0,0066	0,0392
$\text{Fc}(\text{SMe})_2[\text{PdNMe}_3]$	0,709	0,457	0,0311	0,0127	-0,0188	-0,0062	0,0261
$\text{Fc}(\text{SMe})_2[\text{PdPMe}_3]$	0,693	0,283	0,0284	0,0122	-0,0174	-0,0052	0,0276
1	0,688	0,381	0,0282	0,0136	-0,0191	-0,0054	0,0327
2	0,699	0,650	0,0411	0,0222	-0,0322	-0,0100	0,0489
3	0,702	0,557	0,0342	0,0195	-0,0268	-0,0072	0,0492
4	0,725	0,215	0,0282	0,0128	-0,0179	-0,0051	0,0305
5	0,662	0,404	0,0243	0,0109	-0,0144	-0,0035	0,0297

5.10. táblázat: QTAIM adatoka vizsgált modell, és **1-5** vegyületekre (TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH + DK2)

Szerkezetek	q_{Fe}	q_M	ρ_b	G_b	V_b	H_b	∇_b^2
Fc(NMe ₂) ₂ [NiCl]	0,703	0,711	0,0396	0,0207	-0,0291	-0,0084	0,0490
Fc(NMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0,734	0,722	0,0341	0,0140	-0,0204	-0,0064	0,0305
Fc(NMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0,715	0,520	0,0348	0,0155	-0,0221	-0,0066	0,0354
Fc(OMe) ₂ [NiCl]	0,715	0,752	0,0411	0,0215	-0,0305	-0,0090	0,0500
Fc(OMe) ₂ [NiNMe ₃]	0,687	0,803	0,0403	0,0177	-0,0264	-0,0087	0,0362
Fc(OMe) ₂ [NiPMe ₃]	0,684	0,669	0,0388	0,0180	-0,0260	-0,0080	0,0401
Fc(PMe ₂) ₂ [NiCl]	0,674	0,414	0,0260	0,0123	-0,0167	-0,0044	0,0313
Fc(PMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0,676	0,532	0,0247	0,0092	-0,0132	-0,0040	0,0207
Fc(PMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0,668	0,245	0,0243	0,0101	-0,0139	-0,0038	0,0253
Fc(SMe) ₂ [NiCl]	0,718	0,548	0,0283	0,0137	-0,0186	-0,0049	0,0353
Fc(SMe) ₂ [NiNMe ₃]	0,694	0,574	0,0245	0,0084	-0,0120	-0,0036	0,0190
Fc(SMe) ₂ [NiPMe ₃]	0,715	0,415	0,0248	0,0095	-0,0131	-0,0036	0,0237
Fc(NMe ₂) ₂ [PdCl]	0,733	0,650	0,0453	0,0256	-0,0372	-0,0116	0,0561
Fc(NMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	0,739	0,567	0,0424	0,0195	-0,0302	-0,0107	0,0352
Fc(NMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	0,736	0,458	0,0405	0,0196	-0,0294	-0,0098	0,0390
Fc(OMe) ₂ [PdCl]	0,747	0,579	0,0481	0,0254	-0,0371	-0,0117	0,0570
Fc(OMe) ₂ [PdNMe ₃]	0,705	0,618	0,0463	0,0222	-0,0345	-0,0123	0,0397
Fc(OMe) ₂ [PdPMe ₃]	0,716	0,530	0,0426	0,0212	-0,0316	-0,0104	0,0430
Fc(PMe ₂) ₂ [PdCl]	0,727	0,241	0,0264	0,0108	-0,0156	-0,0048	0,0237
Fc(PMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	0,766	0,330	0,0251	0,0080	-0,0124	-0,0044	0,0142
Fc(PMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	0,737	0,097	0,0233	0,0082	-0,0121	-0,0039	0,0171
Fc(SMe) ₂ [PdCl]	0,719	0,482	0,0339	0,0162	-0,0231	-0,0069	0,0372
Fc(SMe) ₂ [PdNMe ₃]	0,715	0,438	0,0321	0,0125	-0,0188	-0,0064	0,0243
Fc(SMe) ₂ [PdPMe ₃]	0,700	0,260	0,0292	0,0120	-0,0175	-0,0054	0,0265
1	0,695	0,355	0,0290	0,0134	-0,0190	-0,0057	0,0308
2	0,701	0,629	0,0423	0,0219	-0,0324	-0,0105	0,0455
3	0,710	0,538	0,0351	0,0194	-0,0270	-0,0075	0,0475
4	0,733	0,190	0,0290	0,0126	-0,0180	-0,0053	0,0291
5	0,671	0,393	0,0247	0,0109	-0,0145	-0,0036	0,0293

5.11. táblázat: QTAIM adatok relatív különbsége a vizsgált modell, és **1-5** vegyületekre [%] (TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP - TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH + DKH2)

Szerkezetek	Δq_{Fe}	Δq_M	$\Delta \rho_b$	ΔG_b	ΔV_b	ΔH_b	$\Delta \nabla_b^2$
Fc(NMe ₂) ₂ [NiCl]	-1,0	-10,8	-1,7	0,4	-0,7	-3,3	2,9
Fc(NMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	-0,6	0,1	-1,7	0,5	-0,7	-3,1	3,5
Fc(NMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	-0,8	1,7	-1,8	0,4	-0,7	-3,1	3,0
Fc(OMe) ₂ [NiCl]	-1,0	1,4	-1,7	0,1	-0,9	-3,3	2,6
Fc(OMe) ₂ [NiNMe ₃]	-1,5	0,8	-1,8	0,3	-0,8	-3,2	3,7
Fc(OMe) ₂ [NiPMe ₃]	-1,2	0,8	-1,8	0,2	-0,8	-3,2	2,9
Fc(PMe ₂) ₂ [NiCl]	-0,9	2,0	-1,7	0,1	-0,7	-3,2	2,0
Fc(PMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	-1,3	1,8	-1,8	0,4	-0,6	-2,8	2,9
Fc(PMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	-0,9	4,2	-1,8	0,3	-0,6	-2,9	2,2
Fc(SMe) ₂ [NiCl]	-0,4	1,6	-1,6	0,0	-0,9	-3,3	1,8
Fc(SMe) ₂ [NiNMe ₃]	-1,1	1,0	-1,8	0,2	-0,8	-3,0	2,7
Fc(SMe) ₂ [NiPMe ₃]	-0,9	1,7	-1,8	0,4	-0,6	-3,1	2,6
Fc(NMe ₂) ₂ [PdCl]	-1,3	2,5	-2,6	1,8	-0,3	-4,8	7,2
Fc(NMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	-1,4	3,3	-3,0	2,1	-0,1	-4,0	9,6
Fc(NMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	-1,3	3,9	-2,9	1,4	-0,5	-4,1	7,0
Fc(OMe) ₂ [PdCl]	-1,4	11,6	-6,6	3,7	0,9	-5,3	7,5
Fc(OMe) ₂ [PdNMe ₃]	-1,3	1,4	-3,0	1,2	-0,7	-4,3	8,1
Fc(OMe) ₂ [PdPMe ₃]	-1,2	1,7	-2,9	0,8	-0,9	-4,5	6,0
Fc(PMe ₂) ₂ [PdCl]	-0,5	9,9	-2,8	1,7	0,0	-3,8	6,3
Fc(PMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	-1,4	9,5	-3,0	2,5	0,6	-2,8	9,1
Fc(PMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	-1,4	-1,3	-2,8	1,3	0,1	-2,7	5,0
Fc(SMe) ₂ [PdCl]	-0,5	2,7	-2,7	1,3	-0,4	-4,3	5,5
Fc(SMe) ₂ [PdNMe ₃]	-0,8	4,4	-3,0	1,8	0,0	-3,6	7,5
Fc(SMe) ₂ [PdPMe ₃]	-1,0	8,8	-2,8	0,9	-0,4	-3,3	4,4
1	-1,0	7,6	-2,9	1,9	0,2	-3,8	6,1
2	-0,3	3,2	-2,8	1,7	-0,3	-4,6	7,5
3	-1,2	3,6	-2,4	0,5	-0,8	-4,1	3,5
4	-1,1	13,5	-2,8	1,2	-0,3	-3,8	4,8
5	-1,4	2,8	-1,6	0,0	-0,8	-3,1	1,5

	Pd							Ni						
TPSSh	d_{Fe-M}	ρ_b	G_b	Δq	V_b	H_b	∇_b^2	d_{Fe-M}	ρ_b	G_b	Δq	V_b	H_b	∇_b^2
d_{Fe-M}	1,00							1,00						
ρ_b	0,97	1,00						0,97	1,00					
G_b	0,95	0,96	1,00					0,97	0,92	1,00				
Δq	0,89	0,88	0,82	1,00				0,56	0,62	0,44	1,00			
V_b	0,96	0,98	0,99	0,84	1,00			0,98	0,95	0,99	0,51	1,00		
H_b	0,94	0,99	0,93	0,84	0,97	1,00		0,97	0,99	0,93	0,62	0,97	1,00	
∇_b^2	0,87	0,84	0,95	0,72	0,91	0,79	1,00	0,87	0,78	0,96	0,29	0,92	0,80	1,00

5.6. ábra. Valós térfüggvények, atomi mezőkben vett töltések és d_{Fe-M} korrelációs mátrixsza TPSSh/def2-TZVP+def2-ECP geometriára TPSSh/def2-TZVP+jorge-TZP-DKH + DKH2 szinten (a def2-ECP, jorge-TZP báziskészlettel a fématomokon)

	k_a [mDyn/Å]		k_a [mDyn/Å]
Fc(NMe ₂) ₂ [NiCl]	1.080	Fc(PMe ₂) ₂ [PdCl]	0.626
Fc(NMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0.808	Fc(PMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	0.551
Fc(NMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0.862	Fc(PMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	0.540
Fc(OMe) ₂ [NiCl]	1.076	Fc(SMe) ₂ [PdCl]	0.779
Fc(OMe) ₂ [NiNMe ₃]	0.828	Fc(SMe) ₂ [PdNMe ₃]	0.637
Fc(OMe) ₂ [NiPMe ₃]	0.858	Fc(SMe) ₂ [PdPMe ₃]	0.622
Fc(PMe ₂) ₂ [NiCl]	0.313	Fc(NMe ₂) ₂ [PdCl]	1.415
Fc(PMe ₂) ₂ [NiNMe ₃]	0.259	Fc(NMe ₂) ₂ [PdNMe ₃]	1.137
Fc(PMe ₂) ₂ [NiPMe ₃]	0.236	Fc(NMe ₂) ₂ [PdPMe ₃]	1.096
Fc(SMe) ₂ [NiCl]	0.591	Fc(OMe) ₂ [PdCl]	1.306
Fc(SMe) ₂ [NiNMe ₃]	0.450	Fc(OMe) ₂ [PdNMe ₃]	1.101
Fc(SMe) ₂ [NiPMe ₃]	0.496	Fc(OMe) ₂ [PdPMe ₃]	1.012

5.12. táblázat. A modell vegyületekre számított k_a adiabatikus rezgési együttthatók

Irodalomjegyzék

- [1] Roman Franz, Máté Bartek, Clemens Bruhn, Zsolt Kelemen, and Rudolf Pietschnig. P^+ addition and transfer involving a tetraphosphenium ion. *Chemical Science*, 2024.
- [2] Máté Bartek, Eszter Makkos, and Zsolt Kelemen. Deciphering the heterobimetallic interaction in κ^3 -bis(donor)ferrocene transitional metal complexes. *Dalton Transactions*, 2024.
- [3] John F. Berry and Connie C. Lu. Metal–metal bonds: From fundamentals to applications. *Inorganic Chemistry*, 56(14):7577–7581, 2017.
- [4] Stephen T Liddle, editor. *Molecular metal-metal bonds*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, May 2015.
- [5] Martin Kaupp, David Danovich, and Sason Shaik. Chemistry is about energy and its changes: A critique of bond-length/bond-strength correlations. *Coordination Chemistry Reviews*, 344:355–362, 2017.
- [6] P Pyykkö. Dirac-Fock one-centre calculations part 8. the σ states of ScH, YH, LaH, AcH, TmH, LuH and LrH. *Physica Scripta*, 20(5–6):647–651, 1979.
- [7] Carlo Gatti and Davide Lasi. Source function description of metal–metal bonding in d-block organometallic compounds. *Faraday Discuss.*, 135:55–78, 2007.
- [8] Jyothish Joy, David Danovich, Martin Kaupp, and Sason Shaik. Covalent vs charge-shift nature of the metal–metal bond in transition metal complexes: A unified understanding. *Journal of the American Chemical Society*, 142(28):12277–12287, 2020.
- [9] Lili Zhao, Sudip Pan, Nicole Holzmann, Peter Schwerdtfeger, and Gernot Frenking. Chemical bonding and bonding models of main-group compounds. *Chemical Reviews*, 119(14):8781–8845, 2019.
- [10] Sergi Burguera, Antonio Bauzá, and Antonio Frontera. A novel approach for estimating the strength of argentophilic and aurophilic interactions using qtaim parameters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(23):16550–16560, 2024.
- [11] Mark R. Ringenberg. Beyond common metal–metal bonds, κ^3 -bis(donor)ferrocenyl $\rightarrow$ transition-metal interactions. *Chemistry – A European Journal*, 25(10):2396–2406, 2018.
- [12] Sason Shaik, David Danovich, John Morrison Galbraith, Benoît Braïda, Wei Wu, and Philippe C. Hiberty. Charge-shift bonding: A new and unique form of bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(3):984–1001, 2019.
- [13] Franck Fuster and Sławomir J. Grabowski. Intramolecular hydrogen bonds: the QTAIM and ELF characteristics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(35):10078–10086, 2011.
- [14] John E. McGrady. Introduction and general survey of metal–metal bonds, 2015.
- [15] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Dmitriev, R. B. Morgunov, E. S. Shubina, and A. D. Kirilin. Competing ferro- and antiferromagnetic interactions in (manganese, sodium)phenylsilsesquioxane with metal oxide fragments. *Russian Chemical Bulletin*, 61(1):200–203, 2012.

- [16] Robert Paulissen, H. Reimlinger, E. Hayez, A.J. Hubert, and Ph. Teyssié. Transition metal catalyzed reactions of diazocompounds - II insertion in the hydroxylic bond. *Tetrahedron Letters*, 14 (24):2233–2236, 1973.
- [17] Eiichi Nakamura, Naohiko Yoshikai, and Masahiro Yamanaka. Mechanism of C–H bond activation/C–C bond formation reaction between diazo compound and alkane catalyzed by dirhodium tetracarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, 124(24):7181–7192, 2002.
- [18] Indranil Dutta, Abir Sarbajna, Pragati Pandey, S. M. Wahidur Rahaman, Kuldeep Singh, and Jitendra K. Bera. Acceptorless dehydrogenation of alcohols on a diruthenium(II, II) platform. *Organometallics*, 35(10):1505–1513, 2016.
- [19] Talia J. Steiman and Christopher Uyeda. Reversible substrate activation and catalysis at an intact metal–metal bond using a redox-active supporting ligand. *Journal of the American Chemical Society*, 137(18):6104–6110, 2015.
- [20] Supriya Rej, Moumita Majumdar, Shun Kando, Yoshitaka Sugino, Hayato Tsurugi, and Kazushi Mashima. Mixed ligated tris(amidinate)dimolybdenum complexes as catalysts for radical addition of CCl₄ to 1-hexene: Leaving ligand lability controls catalyst activity. *Inorganic Chemistry*, 56 (1):634–644, 2016.
- [21] Jongwoo Park and Sukwon Hong. Cooperative bimetallic catalysis in asymmetric transformations. *Chemical Society Reviews*, 41(21):6931, 2012.
- [22] José A Mata, F Ekkehardt Hahn, and Eduardo Peris. Heterometallic complexes, tandem catalysis and catalytic cooperativity. *Chemical Science*, 5(5):1723–1732, 2014.
- [23] Michael A Stevens and Annie L Colebatch. Cooperative approaches in catalytic hydrogenation and dehydrogenation. *Chemical Society Reviews*, 51(6):1881–1898, 2022.
- [24] Raphael J. Oeschger and Peter Chen. Structure and gas-phase thermochemistry of a Pd/Cu complex: Studies on a model for transmetalation transition states. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3):1069–1072, 2017.
- [25] Bennett P Greenwood, Scott I Forman, Gerard T Rowe, Chun-Hsing Chen, Bruce M Foxman, and Christine M Thomas. Multielectron redox activity facilitated by metal–metal interactions in early/late heterobimetallics: Co/Zr complexes supported by phosphinoamide ligands. *Inorganic chemistry*, 48(13):6251–6260, 2009.
- [26] Vinay N Setty, Wen Zhou, Bruce M Foxman, and Christine M Thomas. Subtle differences between Zr and Hf in early/late heterobimetallic complexes with cobalt. *Inorganic chemistry*, 50(10):4647–4655, 2011.
- [27] Whitney K Walker, Benjamin M Kay, Scott A Michaelis, Diana L Anderson, Stacey J Smith, Daniel H Ess, and David J Michaelis. Origin of fast catalysis in allylic amination reactions catalyzed by Pd–Ti heterobimetallic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 137(23):7371–7378, 2015.

- [28] Ryan W Carlsen and Daniel H Ess. Allylic amination reactivity of Ni, Pd, and Pt heterobimetallic and monometallic complexes. *Dalton Transactions*, 45(24):9835–9840, 2016.
- [29] Zeno Fickenscher and Evamarie Hey-Hawkins. Added complexity!—mechanistic aspects of heterobimetallic complexes for application in homogeneous catalysis. *Molecules*, 28(10):4233, 2023.
- [30] Ian R Butler, William R Cullens, and Tae-Jeong Kim. Synthesis of some isopropylphosphinoferrocenes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 15(1):109–116, 1985.
- [31] Ian R Butler and William R Cullen. Preparation and structure of the [2]ferrocenophane [cyclic](η^5 -C₅H₄Fe(CO)CpFe (η^5 -C₅H₄PPh₂)) and related compounds. *Organometallics*, 3(12):1846–1851, 1984.
- [32] Zhiqiang Weng, Lip Lin Koh, and TS Andy Hor. Suzuki cross-coupling in aqueous media catalyzed by a 1, 1'-n-substituted ferrocenediyl Pd (II) complex. *Journal of organometallic chemistry*, 689(1):18–24, 2004.
- [33] Costa Metallinos, Deanna Tremblay, Fred B Barrett, and Nicholas J Taylor. 1,1'-bis(phosphoranylidenamino) ferrocene palladium (II) complexes: An unusual case of dative Fe $\rightarrow$ Pd bonding. *Journal of organometallic chemistry*, 691(9):2044–2047, 2006.
- [34] Vernon C Gibson, Nicholas J Long, Edward L Marshall, Philip J Oxford, Andrew JP White, and David J Williams. The synthesis and metal coordination chemistry of new 1, 1'-N-substituted ferrocenediyl ligands derived from 1,1'-diaminoferrocene. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (8):1162–1164, 2001.
- [35] Sadatoshi Akabori, Takeshi Kumagai, Toshio Shirahige, Sadao Sato, Kayoko Kawazoe, Chihiro Tamura, and Masaru Sato. Preparation and crystal structures of (1, 1'-ruthenocenedithiolato-S,S',Ru)(triphenylphosphine) nickel (II) and [1, 1'-metallocenedioxalato-O,O', Fe (or Ru)](triphenylphosphine) palladium (II): the metal (iron or ruthenium)-metal (palladium or nickel) dative bond. *Organometallics*, 6(10):2105–2109, 1987.
- [36] M Concepción Gimeno, Peter G Jones, Antonio Laguna, and Cristina Sarroca. Silver I complexes with the 1, 1'-bis (diethyldithiocarbamate) ferrocene ligand. polymeric chain species. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 59(11-12):1365–1371, 2004.
- [37] Beth McCulloch, Donald L. Ward, J. Derek Woollins, and Carl H. Brubaker. Ferrocenyl sulfides. preparation and reactivity as bidentate chelating ligands. *Organometallics*, 4(8):1425–1432, 1985.
- [38] Charlotte K. A. Gregson, Nicholas J. Long, Andrew J. P. White, and David J. Williams. Novel sterically hindered substituted ferrocenes and their transition metal complexes. *Organometallics*, 23(15):3674–3682, 2004.
- [39] Simon Doherty, Edward G. Robins, Mark Nieuwenhuyzen, Julian G. Knight, Paul A. Champkin, and William Clegg. Synthesis of a new class of 1, 4-bis(diphenylphosphino)-1, 3-butadiene bridged diphosphine, NUPHOS, via zirconium-mediated reductive coupling of alkynes and di-

- nes: Applications in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Organometallics*, 21(7):1383–1399, 2002.
- [40] Anny Jutand, King Kuok (Mimi) Hii, Mark Thornton-Pett, and John M. Brown. Factors affecting the oxidative addition of aryl electrophiles to 1, 1'-bis(diphenylphosphino)ferrocenepalladium(η^2 -methyl acrylate), an isolable Pd[0] alkene complex. *Organometallics*, 18(25):5367–5374, 1999.
- [41] Erin C. Burger and Jon A. Tunge. Synthesis of homoallylic amines via the palladium-catalyzed decarboxylative coupling of amino acid derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10002–10003, 2006.
- [42] Ryoichi Kuwano, Yutaka Kondo, and Yosuke Matsuyama. Palladium-catalyzed nucleophilic benzylic substitutions of benzylic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 125(40):12104–12105, 2003.
- [43] Wim Dehaen, Prasad Appukkuttan, and Erik Van der Eycken. Microwave enhanced formation of electron rich arylboronates. *Synlett*, (8):1204–1206, 2003.
- [44] John P. Wolfe and Stephen L. Buchwald. Nickel-catalyzed amination of aryl chlorides. *Journal of the American Chemical Society*, 119(26):6054–6058, 1997.
- [45] Sahar Abbas and Christopher J Hayes. An improved procedure for the synthesis of vinylphosphonate-linked nucleic acids. *Tetrahedron Letters*, 41(22):4513–4517, 2000.
- [46] Chen Ma, Shao-Jie Liu, Liang Xin, J.R. Falck, and Dong-Soo Shin. Novel formation of 1, 3-oxazepine heterocycles via palladium-catalyzed intramolecular coupling reaction. *Tetrahedron*, 62(38):9002–9009, 2006.
- [47] Xavier Moreau and Jean-Marc Campagne. Palladium catalyzed thiol cross-coupling of cysteine derivatives with aryl and alkenyl halides. *Journal of Organometallic Chemistry*, 687(2):322–326, 2003.
- [48] Xiongyu Wu, A.K. Mahalingam, Yiqian Wan, and Mathias Alterman. Fast microwave promoted palladium-catalyzed synthesis of phthalides from bromobenzyl alcohols utilizing DMF and Mo(CO)₆ as carbon monoxide sources. *Tetrahedron Letters*, 45(24):4635–4638, 2004.
- [49] Jordi Gironès, Josep Duran, Alfonso Polo, and Julio Real. Acenaphthene-1-carboxylic acid methyl ester by palladium-catalyzed chemoselective hydroesterification of acenaphthylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198(1–2):77–88, 2003.
- [50] Walther G. Jary, Thorsten Ganglberger, Peter Pöchlauer, and Heinz Falk. Generation of singlet oxygen from ozone catalysed by phosphinoferrocenes. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 136(4):537–541, 2004.
- [51] Grace Mann and John F. Hartwig. Palladium-catalyzed formation of diaryl ethers from aryl bromides. Electron poor phosphines enhance reaction yields. *Tetrahedron Letters*, 38(46):8005–8008, 1997.

- [52] Annalese F Maddox, Arnold L Rheingold, James A Golen, W Scott Kassel, and Chip Nataro. Taniaphos and Walphos ligands: Oxidative electrochemistry and complexation. synthesis, characterization, oxidative electrochemistry and x-ray structures of [(Taniaphos/Walphos) MCl₂](M= Pd or Pt). *Inorganica Chimica Acta*, 361(11):3283–3293, 2008.
- [53] David Schmiel, Robert Gathy, and Holger Butenschön. CpCo(CO)I₂ as catalyst for ortho-C, H activation at ferrocene: ODG-dependent preference for 2-mono- or 2, 5-dialkenylation. *Organometallics*, 37(13):2095–2110, 2018.
- [54] Scott M. Shepard and Paula L. Diaconescu. Redox-switchable hydroelementation of a cobalt complex supported by a ferrocene-based ligand. *Organometallics*, 35(15):2446–2453, 2016.
- [55] T. J. Kealy and P. L. Pauson. A new type of organo-iron compound. *Nature* 1951 168:4285, 168: 1039–1040, 1951.
- [56] Samuel A. Miller, John A. Tebboth, and John F. Tremaine. Dicyclopentadienyliron. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 632–635, 1952.
- [57] G Wilkinson, PL Pauson, JM Birmingham, and FA Cotton. Bis-cyclopentadienyl derivatives of some transition elements. *Journal of the American Chemical Society*, 75(4):1011–1012, 1953.
- [58] Victorio Cadierno. Recent advances in organometallic chemistry and catalysis. *Catalysts*, 11(5): 646, 2021.
- [59] Sijongesonke Peter and Blessing Atim Aderibigbe. Ferrocene-based compounds with antimalaria/anticancer activity. *Molecules*, 24(19):3604, 2019.
- [60] Didier Astruc. Why is ferrocene so exceptional? *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017 (1):6–29, 2017.
- [61] Michael Bühl and Sonja Grigoleit. Molecular dynamics of neutral and protonated ferrocene. *Organometallics*, 24(7):1516–1527, 2005.
- [62] Jack David Dunitz, LE Orgel, and Alexander Rich. The crystal structure of ferrocene. *Acta Crystallographica*, 9(4):373–375, 1956.
- [63] Dilwyn J Roberts, Daniel J Gregg, Chris M Fitchett, and Sylvia M Draper. Ferrocenyl-polyphenylenes: Toward metallo-organic polyaromatics. *Organometallics*, 29(23):6541–6547, 2010.
- [64] Ulrich T Mueller-Westerhoff, Thomas J Haas, Gerhard F Swiegers, and Thomas K Leipert. The protonation mechanism of metallocenes and [1.1] metallocenophanes. *Journal of organometallic chemistry*, 472(1-2):229–246, 1994.
- [65] Ulrich T. Mueller-Westerhoff, Thomas J. Haas, Gerhard F. Swiegers, and Thomas K. Leipert. The protonation mechanism of metallocenes and [1.1]metallocenophanes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 472(1–2):229–246, 1994.
- [66] GD Broadhead, JM Osgerby, and PL Pauson. Ferrocene derivatives. part V. ferrocenealdehyde. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 650–656, 1958.

- [67] GD Broadhead and PL Pauson. Ferrocene derivatives. part II. arylation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 367–370, 1955.
- [68] Ian R Butler, William R Cullen, Jijin Ni, and Stephen J Rettig. The structure of the 3: 2 adduct of 1, 1'-dilithioferrocene with tetramethylethylenediamine. *Organometallics*, 4(12):2196–2201, 1985.
- [69] Richard W Heo and T Randall Lee. Ferrocenophanes with all carbon bridges. *Journal of organometallic chemistry*, 578(1-2):31–42, 1999.
- [70] Ian Manners. Organometallic soft materials from the ring-opening polymerization of strained metallocenophanes and related species with π -hydrocarbon ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(6):1146–1149, 2011.
- [71] Kristof Jess, Dirk Baabe, Thomas Bannenberg, Kai Brandhorst, Matthias Freytag, Peter G Jones, and Matthias Tamm. Ni–Fe and Pd–Fe interactions in nickel (II) and palladium (II) complexes of a ferrocene-bridged bis (imidazolin-2-imine) ligand. *Inorganic Chemistry*, 54(24):12032–12045, 2015.
- [72] Zoraida Freixa and Piet WNM Van Leeuwen. Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: steric or electronic? *Dalton Transactions*, (10):1890–1901, 2003.
- [73] Jennifer C Green. Bent metallocenes revisited. *Chemical Society Reviews*, 27(4):263–272, 1998.
- [74] Milena Dahlen, Juana Vázquez Quesada, Luis Santos Correa, Luca Münzfeld, Niklas Reinfandt, Wim Klopper, and Peter W Roesky. Investigation of the coordination chemistry of a bisamidinate ferrocene ligand with Cu, Ag, and Au. *ACS omega*, 7(5):4683–4693, 2022.
- [75] A novel palladium complex with iron-palladium dative bonding derived from 1, 2, 3-trithia[3]ferrocenophane, $(\text{Ph}_3\text{P})\text{PdFe}(\text{SC}_5\text{H}_4)_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, volume = 2, number = 3, journal = *Organometallics*, publisher = American Chemical Society (ACS), author = Seyferth, Dietmar and Hames, Barry W. and Rucker, Thomas G. and Cowie, Martin and Dickson, Raymond S., year = 1983, pages = 472–474.
- [76] Jack Silver. Qualitative interpretation of mössbauer data for some [1] ferrocenophanes; Fe–Pd dative bonding in $[(\text{SC}_5\text{H}_4)_2\text{FePd}(\text{PPh}_3)]$ and Fe–Hg and Fe–H⁺ bonding in ferrocene. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (11):3513–3516, 1990.
- [77] Masaru Sato, Masato Sekino, Motomi Katada, and Sadatoshi Akabori. Synthesis and some properties of $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ and $\text{Pt}(\text{BF}_4)_2$ complexes of 1, 1'-bis [(alkyl-or phenyl-) chalcogeno] ferrocenes. *Journal of organometallic chemistry*, 377(2-3):327–337, 1989.
- [78] Masaru Sato, Hiroaki Shigeta, Masato Sekino, and Sadatoshi Akabori. Synthesis, some reactions, and molecular structure of the $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ complex of 1, 1'-bis (diphenylphosphino) ferrocene. *Journal of organometallic chemistry*, 458(1-2):199–204, 1993.
- [79] Costa Metallinos, Deanna Tremblay, Fred B. Barrett, and Nicholas J. Taylor. 1, 1'-bis(phosphoranylidenamino)ferrocene palladium(II) complexes: An unusual case of dative Fe→Pd bonding. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(9):2044–2047, 2006.

- [80] Casey R. Wade, Tzu-Pin Lin, Ryan C. Nelson, Elizabeth A. Mader, Jeffrey T. Miller, and François P. Gabbaï. Synthesis, structure, and properties of a T-shaped 14-electron stiboranyl-gold complex. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23):8948–8955, 2011.
- [81] C. Gatti, V. R. Saunders, and C. Roetti. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. *The Journal of Chemical Physics*, 101(12):10686–10696, 1994.
- [82] Giuliana Gervasio, Riccardo Bianchi, and Domenica Marabello. About the topological classification of the metal–metal bond. *Chemical Physics Letters*, 387(4–6):481–484, 2004.
- [83] Kathryn M. Gramigna, Jeremy V. Oria, Chelsea L. Mandell, Margaret A. Tiedemann, William G. Dougherty, Nicholas A. Piro, W. Scott Kassel, Benny C. Chan, Paula L. Diaconescu, and Chip Nataro. Palladium(II) and platinum(II) compounds of 1, 1'-bis(phosphino)metallocene (m = fe, ru) ligands with metal–metal interactions. *Organometallics*, 32(20):5966–5979, 2013.
- [84] Ondřej Bárta, Róbert Gyepes, Ivana Císařová, Adam Alemayehu, and Petr Štěpnička. Synthesis and study of Fe → Pd interactions in unsymmetric pd(II) complexes with phosphinoferrocene guanidine ligands. *Dalton Transactions*, 49(14):4225–4229, 2020.
- [85] Xavier Fradera, Maggie A. Austen, and Richard F. W. Bader. The lewis model and beyond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(2):304–314, 1998.
- [86] I. Mayer. Bond order and valence: Relations to Mulliken's population analysis. *International Journal of Quantum Chemistry*, 26(1):151–154, 1984.
- [87] Adam J. Bridgeman, Germán Cavigliasso, Luke R. Ireland, and Joanne Rothery. The mayer bond order as a tool in inorganic chemistry†. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14):2095–2108, 2001.
- [88] K. Michael Schäfer, Leonie Reinders, Jan Fiedler, and Mark R. Ringenberg. Twisting and tilting 1, 1'-bis(dialkylphosphino)ferrocene bound to low valent tricarbonylmanganese(I to -I). *Inorganic Chemistry*, 56(23):14688–14696, 2017.
- [89] Kristof Jess, Dirk Baabe, Thomas Bannenberg, Kai Brandhorst, Matthias Freytag, Peter G. Jones, and Matthias Tamm. Ni–Fe and Pd–Fe interactions in nickel(II) and palladium(II) complexes of a ferrocene-bridged bis(imidazolin-2-imine) ligand. *Inorganic Chemistry*, 54(24):12032–12045, 2015.
- [90] Lili Zhao, Minna Zhi, and Gernot Frenking. The strength of a chemical bond. *International Journal of Quantum Chemistry*, 122(8), 2021.
- [91] Elfi Kraka and Dieter Cremer. Characterization of cf bonds with multiple-bond character: Bond lengths, stretching force constants, and bond dissociation energies. *ChemPhysChem*, 10(4):686–698, 2009.
- [92] Sirous Yourdkhani, Tatiana Korona, and Nasser L. Hadipour. Structure and energetics of complexes of B₁₂N₁₂ with hydrogen halides SAPT-(DFT) and MP2 study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(24):6446–6467, 2015.

- [93] S. Rajasekar and R. Velusamy. *Quantum Mechanics I: The Fundamentals*. CRC Press, 2022. ISBN 9781003172178.
- [94] Wolfram Koch and Max C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley, 2001. ISBN 9783527600045.
- [95] Takao Tsuneda. *Quantum Chemistry*, page 1–33. Springer Japan, 2014. ISBN 9784431548256.
- [96] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [97] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671–6687, 1992.
- [98] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [99] Yan Zhao and Donald G Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M₀₆-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120(1-3):215–241, May 2008.
- [100] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [101] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 2003.
- [102] Takeshi Yanai, David P Tew, and Nicholas C Handy. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1–3): 51–57, 2004.
- [103] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615, 2008.

- [104] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18):3297, 2005.
- [105] Eric D. Glendening, Clark R. Landis, and Frank Weinhold. NBO 7.0: New vistas in localized and delocalized chemical bonding theory. *Journal of Computational Chemistry*, 40(25):2234–2241, 2019.
- [106] A. Canal Neto, I.B. Ferreira, F.E. Jorge, and A.Z. de Oliveira. All-electron triple zeta basis sets for zora calculations: Application in studies of atoms and molecules. *Chemical Physics Letters*, 771:138548, 2021.
- [107] Tian Lu and Feiwu Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5):580–592, 2011.
- [108] A. T. B. Gilbert. Iqmol molecular viewer. available at <http://iqmol.org>. 2012.
- [109] Filipp Furche and John P. Perdew. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, 124(4), 2006.
- [110] Milena Dahlen, Juana Vázquez Quesada, Luis Santos Correa, Luca Münzfeld, Niklas Reinfandt, Wim Klopper, and Peter W. Roesky. Investigation of the coordination chemistry of a bisamidinate ferrocene ligand with cu, ag, and au. *ACS Omega*, 7(5):4683–4693, 2022.
- [111] John P. Perdew. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings*, volume 577, page 1–20. AIP, 2001.
- [112] Nathan E. Schultz, Yan Zhao, and Donald G. Truhlar. Databases for transition element bonding: metal-metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(19):4388–4403, 2005.
- [113] Qingyun Wan, Jun Yang, Wai-Pong To, and Chi-Ming Che. Strong metal–metal Pauli repulsion leads to repulsive metallophilicity in closed-shell d^8 and d^{10} organometallic complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(1), 2020.
- [114] Enrique Espinosa, Ibon Alkorta, José Elguero, and Elies Molins. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H–F–Y systems. *J. Chem. Phys.*, 117(12):5529–5542, September 2002.
- [115] R. F. W. Bader and H. Essén. The characterization of atomic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 80(5):1943–1960, 1984.
- [116] Georg Jansen, Martin Schubart, Bernd Findeis, Lutz H. Gade, Ian J. Scowen, and Mary McPartlin. Unsupported Ti–Co and Zr–Co bonds in heterobimetallic complexes: a theoretical description of metal-metal bond polarity. *Journal of the American Chemical Society*, 120(29):7239–7251, 1998.
- [117] L. Visscher and K.G. Dyall. Dirac–fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 67(2):207–224, 1997.

- [118] Kasper P. Jensen. Bioinorganic chemistry modeled with the TPSSh density functional. *Inorganic Chemistry*, 47(22):10357–10365, 2008.
- [119] Frank Jensen. *Chapter 1 An Introduction to the State of the Art in Quantum Chemistry*, page 3–17. Elsevier, 2005.
- [120] Mihály Kállay, Péter R. Nagy, Dávid Mester, Zoltán Rolik, Gyula Samu, József Csontos, József Csóka, P. Bernát Szabó, László Gyevi-Nagy, Bence Hégyel, István Ladjánszki, Lóránt Szegedy, Bence Ladóczki, Klára Petrov, Máté Farkas, Pál D. Mezei, and Ádám Ganyecz. The mrcc program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7), 2020.
- [121] Axel D. Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18), 2014.
- [122] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376–385, 1930.
- [123] Stefan Grimme, Andreas Hansen, Jan Gerit Brandenburg, and Christoph Bannwarth. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chem. Rev.*, 116(9):5105–5154, May 2016.
- [124] Junwei Lucas Bao, Laura Gagliardi, and Donald G Truhlar. Self-interaction error in density functional theory: An appraisal. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(9):2353–2358, May 2018.
- [125] P Shyam Vinod Kumar, V Raghavendra, and V Subramanian. Bader’s theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding. *Journal of Chemical Sciences*, 128(10): 1527–1536, 2016.
- [126] F. Weinhold, C.R. Landis, and E.D. Glendening. What is nbo analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(3):399–440, 2016.
- [127] Andrew J. Pounds. Valency and bonding: A natural bond orbital donor–acceptor perspective (frank weinhold and clark landis). *Journal of Chemical Education*, 84(1):43, January 2007. ISSN 1938-1328. doi: 10.1021/ed084p43. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ed084p43>.
- [128] Subhayan Dey, Fabian Roesler, Clemens Bruhn, Zsolt Kelemen, and Rudolf Pietschnig. Tailoring the Fe → Pd interaction in cationic pd(II) complexes via structural variation of the ligand scaffold of sterically demanding dppf-analogs and their P, N-counterparts. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10(13):3828–3843, 2023.
- [129] K. D. Cabrera, A. T. Rowland, J. M. Szarko, P. L. Diaconescu, M. W. Bezpalko, W. S. Kassel, and C. Nataro. Monodentate phosphine substitution in $[\text{Pd}(\kappa_3\text{-dppf})(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]_2$ (dppf = 1, 1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene) compounds. *Dalton Transactions*, 46(17):5702–5710, 2017.
- [130] Mark R. Ringenberg, Florian Wittkamp, Ulf-Peter Apfel, and Wolfgang Kaim. Redox induced configurational isomerization of bisphosphine–tricarbonyliron (I) complexes and the difference a ferrocene makes. *Inorganic Chemistry*, 56(13):7501–7511, 2017.
- [131] Brittany L. Blass, Raúl Hernández Sánchez, Victoria A. Decker, Michael J. Robinson, Nicholas A. Piro, W. Scott Kassel, Paula L. Diaconescu, and Chip Nataro. Structural, computational, and

- spectroscopic investigation of [Pd (κ^3 -1, 1'-bis (di-*tert*-butylphosphino) ferrocenediyl) X]⁺(X= Cl, Br, I) compounds. *Organometallics*, 35(4):462–470, 2016.
- [132] Mark Abubekrov, Saeed I. Khan, and Paula L. Diaconescu. Ferrocene-bis(phosphinimine) nickel(II) and palladium(II) alkyl complexes: Influence of the Fe–M (M = Ni and Pd) interaction on redox activity and olefin coordination. *Organometallics*, 36(22):4394–4402, 2017.