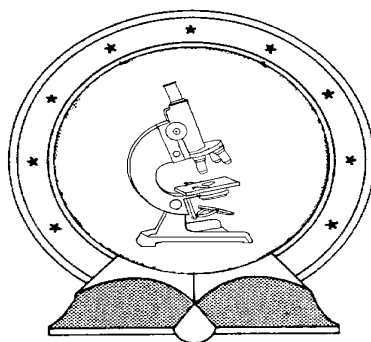




A fahéjaldehid szelektív C=C hidrogénezésének vizsgálata $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_3$ katalizálta folyamatban DFT módszerrel

TDK dolgozat

Készítette:

Fehér Péter

Vegyész MSc

Témavezető:

Dr. Purgel Mihály

Készült a Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Kémiai Tanszékén
2012

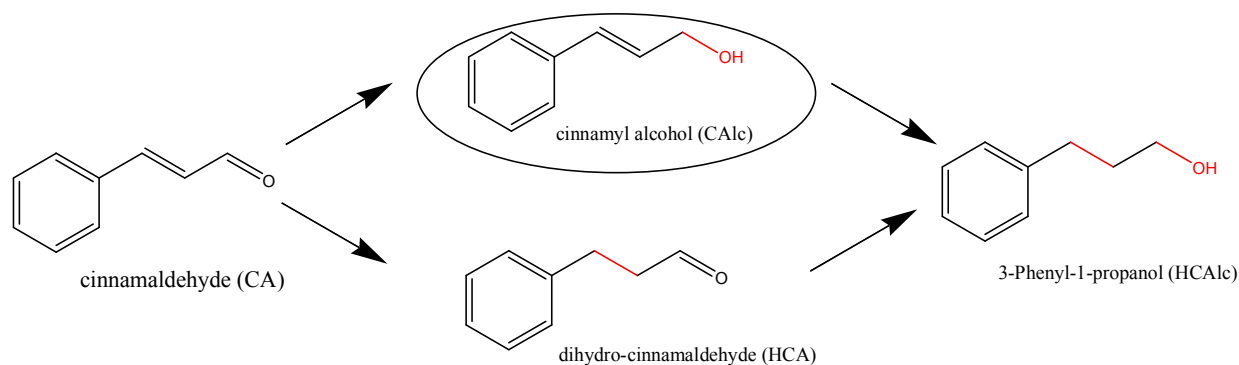
Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi előzmények.....	2
3. Alkalmazott módszer.....	8
4. Eredmények.....	14
4.1. A szabad fahéjaldehid.....	14
4.2. A kiindulási komplex.....	17
4.3. A fahéjaldehid szelektív C=C hidrogénezése.....	18
4.3.1. Az alfa hidrid útvonal	19
4.3.2. A béta hidrid útvonal.....	21
4.3.3. Az eredmények összegzése	25
4.4. „Single point” számítások	26
5. Összefoglalás	28
6. Irodalomjegyzék.....	29
7. Köszönetnyilvánítás.....	31

1. Bevezetés

Az α,β -telítetlen aldehidek hidrogénezésével előállítható telítetlen alkoholoknak (allil-alkoholok) nagy szerepe van a parfüm-, és aromaanyagok kémiájában. Az ilyen célú szerves szintézisek kulcsa az C=O kötés telítésének szelektívvé tétele, amit katalitikus módszerekkel lehet hatékonyan elérni. Az eljárások jelentős része homogén katalízis, ezen belül is a ruténium komplexekkel végzett szelektív hidrogénezés a leginkább kísérletileg dokumentált módszer, viszont a szelektivitás mikéntjének leírására még nincsen tiszta magyarázat [1]. Elméleti számítások már történek néhány ilyen komplexre, viszont tisztán kvantummechanikai módszerekkel még nem vizsgálták a dolgozatomban szereplő rendszert [2,3]. A valós komplexhez képest a $RuH_2(PPh_3)_3$ annyiban más, hogy egyik fenilgyűrűn sincsenek szulfocsoportok.

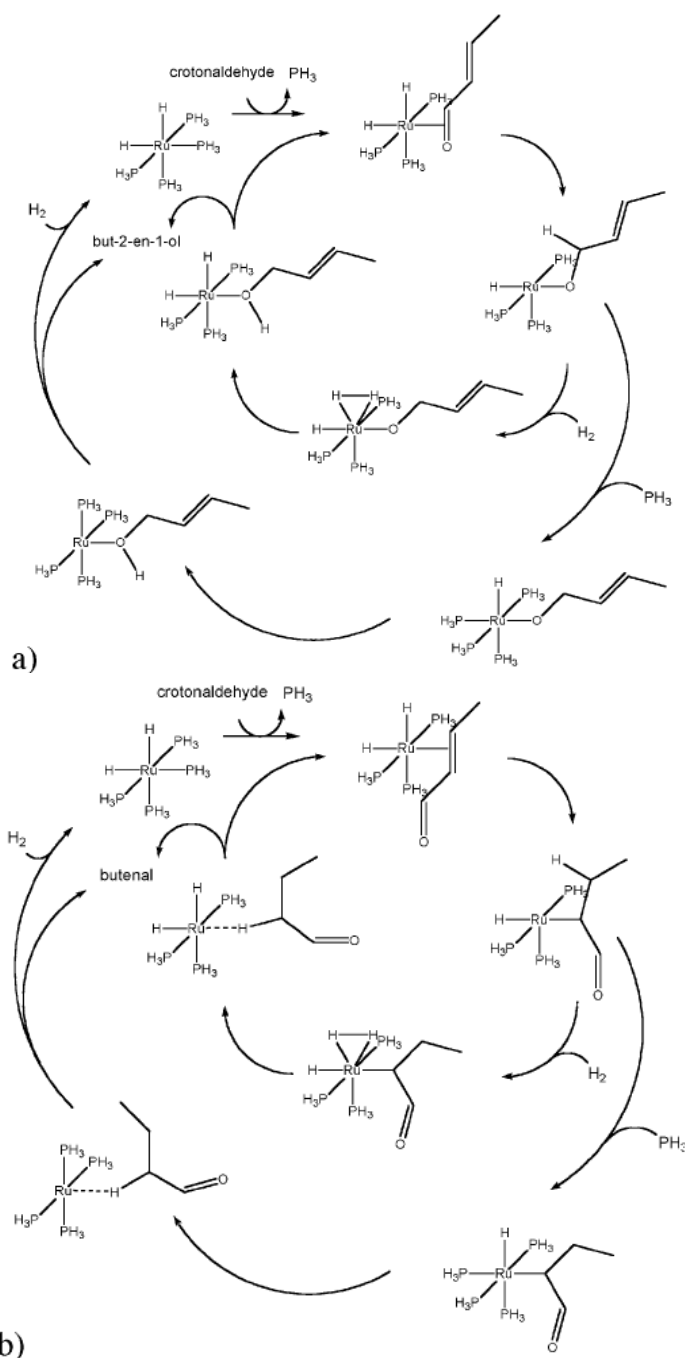
Korábbi eredményekből tudjuk, hogy a katalizátor melyik formája aktív, illetve a karbonil csoport hidrogénezésének lépései és energiaviszonyai is ismertek. A diákköri munkám során a C=C kötés hidrogénezésének vizsgálatát végeztem el teljessé téve a szelektivitás vizsgálatát. A fahéjaldehid szelektív hidrogénezésének lehetséges útvonalainak sémáját az 1. ábrán mutatom be.



1. ábra. A fahéjaldehid hidrogénezésének lehetőségei.

2. Irodalmi előzmények

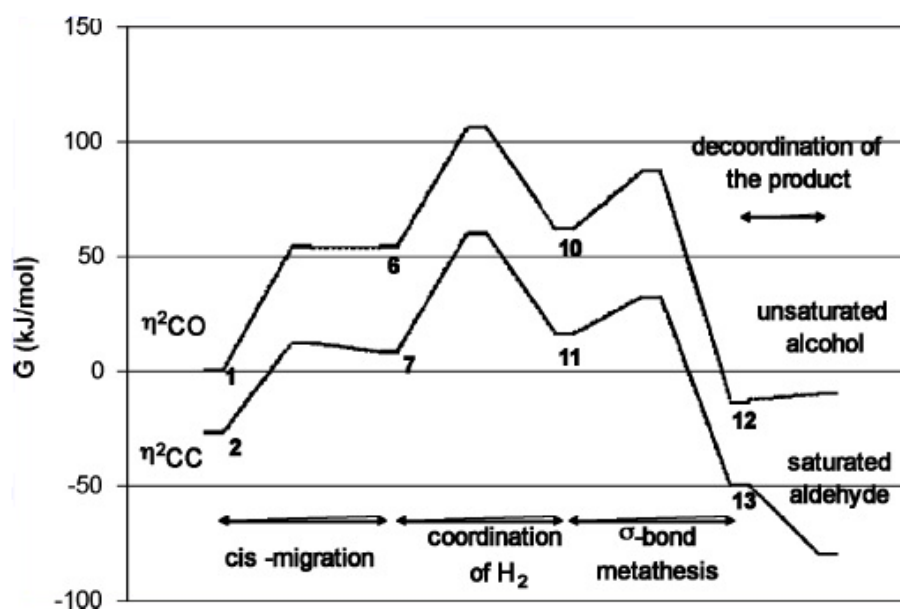
Ketonok ruténium komplexekkel történő hidrogénezési mechanizmusára már több javaslat is született. Joubert és Delbecq [1] számításokat végzett mind a C=O, mind a C=C kötések telítésére az ún. „klasszikus” mechanizmus [4] szerint, ahol a hidrid *cisz*-migrációját vizsgálták koordinált π rendszerre (2. ábra).



2. ábra. A C=O és C=C hidrogénezés lépéseinek „klasszikus” sémája.

A számítások során a $PPh_3 \rightarrow PH_3$ egyszerűsítéssel éltek, és egy egyszerűbb α,β -telítetlen aldehid, a krotonaldehid hidrogénezését vizsgálták. A ligandum ilyen mértékű egyszerűsítése jelentősen csökkent(het)i a sztérikus problémákat. Esetükben első lépésben a foszfin – krotonaldehid szubsztitúció valósul meg, s mindvégig három PH_3 ligandum látható a belső koordinációs szférában.

A 3. ábrán látható, hogy a C=O és a C=C kötések telítésének mechanizmusai szinte azonos energiaprofillal rendelkeznek, ami így nem ad magyarázatot a vizes-szerves kétfázisú rendszerben megfigyelt szelektivitásra, ahol a karbonil-kötés hidrogénezése a kedvezményezett. Kiemelendő, hogy az első részlépés (a hidrid-transzfer) mindkét esetben erősen endoterm (endergonikus).

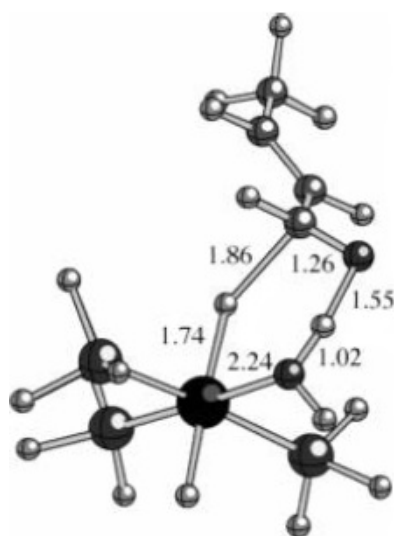


3. ábra. A C=C és C=O hidrogénezés lépéseinek energia-profilja a „klasszikus” séma szerint.

Ezt a víz szerepének figyelembe vételével tudták meg-/feloldani, ahol a hidrid, illetve a koordinált víz egyik protonja egy koncertikus folyamatban telíti a kettős kötést. Ennek a folyamatnak egy fontos átmeneti állapotát a 4. ábra mutatja a *transz*-dihidrid komplex esetében. Látható, hogy a hidrogénezés az aldehidnek a fémre történő direkt koordinációja nélkül megy végbe.

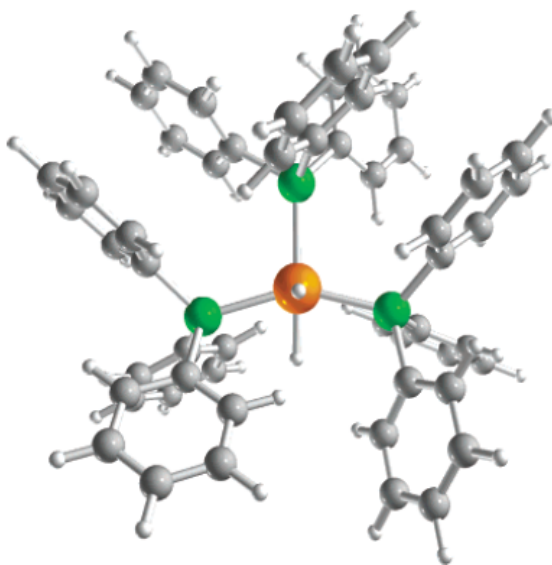
A cikkben leírtak szerint ennek a hatcentrumos hidrogénezésnek a *cisz*-dihidrid esetén +55 kJ/mol-os aktiválási gátja van, míg a *transz*-dihidrid (ami a regenerálás során alakul ki)

ehhez képest kedvezőbb, +15 kJ/mol-os $\Delta G^\ddagger$ értéket ad. Ez a megállapítás is erősíti a *transz*-dihidridet alapul vevő mechanizmusunk létjogosultságát.



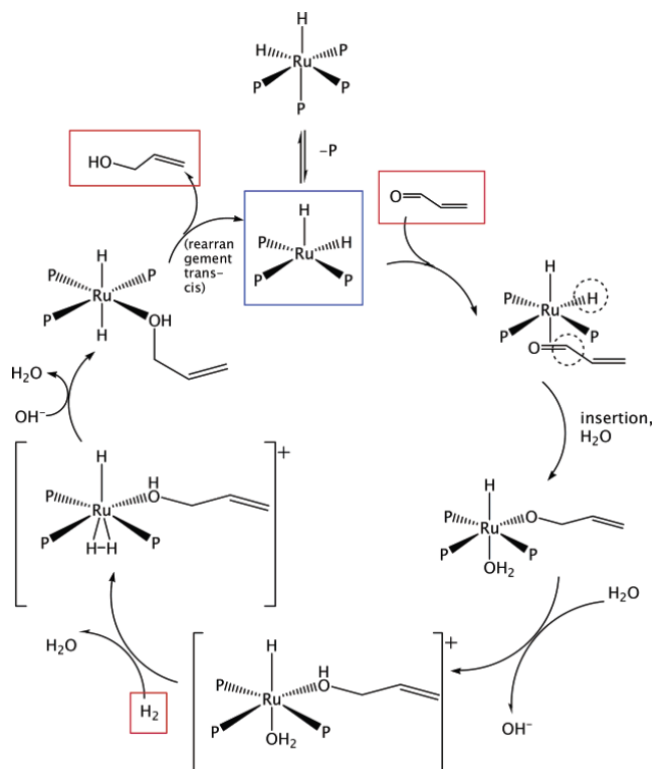
4. ábra. A hatcentrumos C=O hidrogénezés átmeneti állapota.

Hasonló témában Kovács és mtsai is publikáltak [2,3]. Számításaikban a nem egyszerűsített $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplex *cisz* és *transz* dihidrido izomerjeit is megvizsgálták, viszont ők ehhez az ONIOM (QM/MM) módszert használták, ahol kvantummechanikával csak a ruténiumot és közvetlen környezetét kezelték, míg a fenil-gyűrűket molekulamechanikával kezelték. Leírták, hogy a *transz*-dihidrido komplex a geometriaoptimalás során a *cisz* izomerbe alakul (5. ábra), tehát első közelítésben az eredményeik alapján a *transz*- $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ nem is létezik!



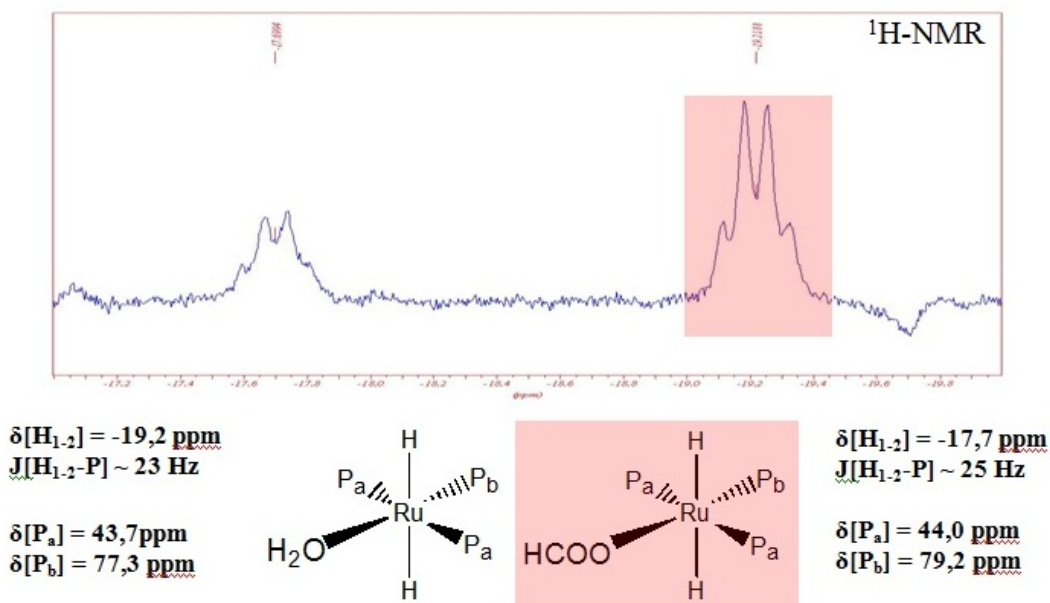
5. ábra. A Kovács és mtsai által optimalt *transz*- $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ végállapota, ami éppen a *cisz* izomer.

Az általuk javasolt mechanizmusban a *transz*-dihidrido komplex mint a katalitikus ciklus egy közbenső állapota szerepel, ahol már nincs üres koordinációs hely, a *transz* szerkezet a koordinálódó szubsztrátummal stabilizálódik. A mechanizmust (6. ábra) már „tisztán” QM számításokkal derítették fel, ahol a franciákhoz hasonlóan ők is a $PPh_3 \rightarrow PH_3$ egyszerűsítéssel éltek, és szintén egy egyszerűbb α,β -telítetlen aldehidet, az akroleint vizsgálták.



6. ábra. A Kovács és mtsai által javasolt C=O telítési mechanizmus.

A Tanszéken korábban végzett NMR mérések a *transz*- $RuH_2(PPh_3)_3$ komplex létét támasztják alá [5] – ahol a negyedik ekvatoriális koordinációs helyet egy oldószer molekula foglalja el –, így mi ezzel a komplexszel kezdtünk el foglalkozni. A 7. ábrán látható 1H -NMR spektrum hidrid régiójában a $\delta = -17,6$ ppm és a $-19,2$ ppm értékeknél lévő jelek az akva-, illetve a – víz-formiát szubsztitúciót követően kialakuló – formiát-komplexhez tartoznak. Mindezt alátámasztják a ^{13}C -NMR és ^{31}P -NMR mérések is. A jelek multiplicitásai alapján a koordinációs szférában két ekvivalens és egy az előbbiektől mágnesesen különböző foszfán ligandum található, és szintén azonos kémiai környezetben vannak a hidridek is, mely tények mind a *transz*-komplex létét igazolják.

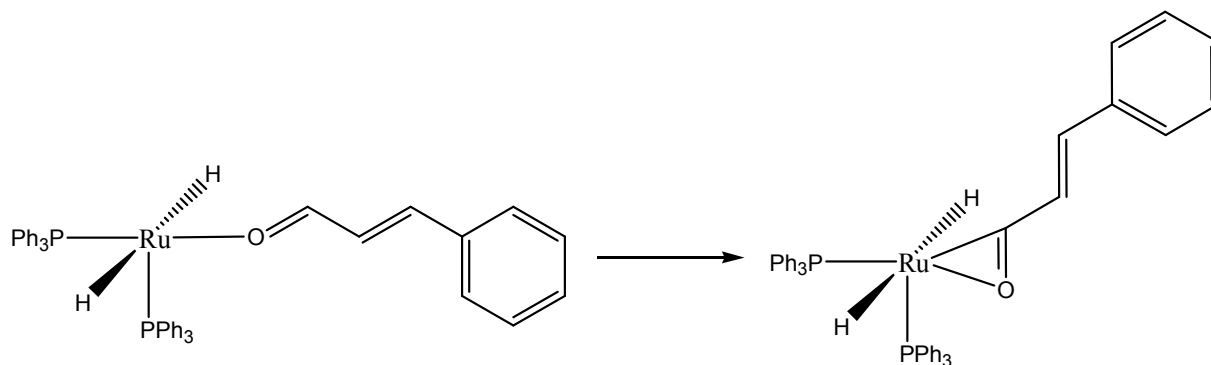


7. ábra: A katalitikusan aktív hidrido-komplexek $^1\text{H-NMR}$ spektruma
 $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppms})_2\}_2]$; 4 eq *mtppms*; 20 eq *HCOONa* 1 ml $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH} = 1/1$ elegyen

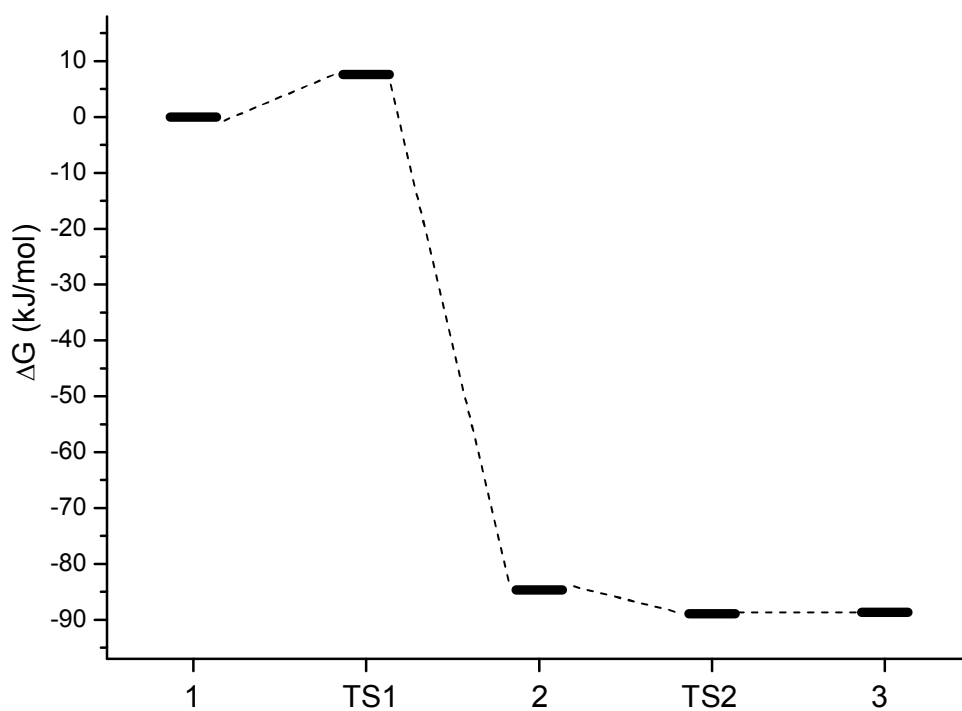
A fahéjaldehid $\text{C}=\text{O}$ koordinációjára már van több kidolgozott – a korábbi irodalmakkal részben átfedő – módszerünk, melyek egyikében a szubsztrát először a karbonil oxigénjén keresztül hidrogénkötéssel kapcsolódik a *transz*- $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ komplex vízmolekulájához, majd ezután fordul be a karbonil-koordinált állapotba. Szintén megvizsgáltuk azt a lehetőséget, amikor – dinamikus rendszerről lévén szó – nincs koordinált vízmolekula. Ez esetben a fahéjaldehid először az oxigéneken keresztül koordinálódik, majd azt követően „fordul át” a karbonil-koordinált állapotba (8. ábra). Ennek $\Delta G^\ddagger$ értéke mindössze +18,3 kJ/mol. Igaz, e két esetben egy PPh_3 ligandum disszociációját feltételezzük, viszont az így kapott aktiválási gátak meglehetősen alacsonyak a hidrid-transzfer esetén: koordinált víz nélkül +10,0 kJ/mol, míg a víz figyelembe vételével +7,6 kJ/mol. A koordinált vízről történő intramolekuláris protontranszfer a karbonil-csoport szénatomjára pedig -4,3 kJ/mol, ami lapos potenciális energia-felület esetén az imaginárius frekvencia korrekciójából adódó numerikus „hibának” fogható fel (az elektronenergia +2,0 kJ/mol) [6]. Emellett a hidrid-transzfer – a korábbi irodalmakkal szemben – termodinamikailag rendkívül kedvező (9. ábra)!

A harmadik elgondolás a korábban említett koncertikus folyamat, amihez az 4. ábrához hasonló átmeneti állapot tartozik, azaz itt mind a három PPh_3 ligandum koordinál, és nincs direkt szubsztrát-koordináció a ruténiumhoz. A pontos eredmények a dolgozat befejezésekor még nem ismertek, de az eddig elvégzett modredundant számítások alapján a becsült aktiválási energia érték +20-25 kJ/mol intervallumba esik. Ez az érték magasabb a

franciák munkájában leírtakhoz (+15 kJ/mol) képest, ami egyértelműen a PH_3 és PPh_3 ligandumok közötti méretbeli különbségből adódik.



8. ábra. A fahéjaldehid karbonil-koordinációja a $RuH_2(PPh_3)_2$ komplexhez.



9. ábra. A fahéjaldehid karbonil-telítésének energia-profilja a $RuH_2(PPh_3)_2(H_2O)$ komplex esetén.

3. Alkalmazott módszer

A XX. század második felének egyik legjelentősebb kémiai tudományos áttörése a kvantummechanika fejlődése, illetve azok a kísérleti megfigyelések, amelyek bebizonyították az elmélet(ek) helyenként rendkívüli pontosságát a szerkezeti és egyéb paraméterek esetében egyaránt.

Alapvetően az atomok energiáit szeretnénk ismerni, valamint azt, hogy ez az energia hogyan változik, ha „elkezdjük az atomokat mozgatni”. Hogy megmondjuk, hol is van egy atom, tudnunk kell, hogy hol van az atommagja, valamint az elektronjai. A Born-Oppenheimer (BO) közelítés alapján ezeket külön matematikai problémaként lehet kezelni. Ha veszünk M darab atommagot $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ pozíciókban, akkor az alapállapotú elektronenergia, E , kifejezhető a magok helykoordinátái függvényében, $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Ezt a függvényt az atomok adiabatikus potenciális energia felszínéneként ismerjük.

Energiákat a Schrödinger-egyenlet (1) megoldásával kaphatunk, a rendszer Hamilton-operátorának sajátértékeit kell „csak” megkeresni:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

A zárójelben található tagok rendre: az elektronok kinetikus energiája, az elektronok és atommagok között ható potenciális energia és az elektron-elektron potenciális energia.

A Born-Oppenheimer közelítéssel a Schrödinger-egyenlet egy $3N$ dimenziós differenciál egyenletet eredményez, melynek megoldása továbbra is irreális akár egy vízmolekulára is. Emiatt újabb közelítéssel kell élnünk, amivel elérhetővé válik a számítások gyakorlati megvalósítása. Az közelítések célja (a BO-é is), hogy a Schrödinger-egyenletet "szét kell darabolni", és a bonyolult egyenlet helyett több egyszerűt oldunk meg. Ekkor a Hamilton-operátort összeg alakba, a hullámfüggvényt szorzattá kellene alakítani. Az egyelektron-közelítés szerint a teljes hullámfüggvényünket olyan hullámfüggvényekre bontjuk fel, melyek csupán egyetlen elektron koordinátáitól függenek. Ez a felbontás csak akkor működik, ha elhanyagoljuk az elektron-elektron kölcsönhatást, ami helyett egy ún. effektív potenciális energia térrel dolgozunk (V_{eff}). A hullámfüggvény szorzat alakba való kifejtése nem teljesíti az Antiszimmetria-feltételt (Pauli-elv), viszont ha szorzatok lineáris kombinációjával (Slater-determinánssal) dolgozunk, ez a probléma kiküszöbölhető.

A Hartree-Fock (HF) módszer lényege, hogy a Hamilton-operátor helyett az egyelektronos, ún. Fock operátorokat használjuk, ahol ugyan az elektron-elektron kölcsönhatást még mindig csak a V_{eff} írja le, de segítségével a Slater-determináns elemeihez, vagyis az egyelektronos hullámfüggvényekhez energiaértékeket lehet rendelni. A Fock-operátorok tartalmazzák az egyelektronos hullámfüggvényeket, melyeket egy iterációs eljárással megoldva újabb hullámfüggvény-sorozathoz jutunk. Ennél fogva újabb és újabb Fock-operátorokat írhatunk fel, s addig ismételjük az eljárást, míg a sajátértékek (energiák) egy bizonyos (megadott) konvergencia-kritériumnak meg nem felelnek. Ezt nevezzük SCF (self consistent field) eljárásnak.

Mivel a HF módszerrel szükséges számításokat papíron, tollal, számológéppel lehetetlen elvégezni, szükség van számítógépekre. Az előbb vázolt HF eljárás problémája, hogy integro-differenciál egyenleteket eredményez, amiket standard módszerekkel nem lehet megoldani még számítógépen sem. A HF-Roothaan módszer újítása az volt, hogy az egyelektronos hullámfüggvényeket bázisfüggvények lineáris kombinációjaként írjuk fel, vagyis ezen túl csupán a lineáris koefficienseket kell variálnunk (mivel a bázisfüggvényeket mi határozzuk meg, elvileg bármilyen (pálya)függvényt használhatunk) [6]. Az eljárás egy mátrixegyenletet eredményez (2), ami a számításokat nagyban egyszerűsíti:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2)$$

F a Fock-mátrix, C az együtthatók mátrixa, S a bázisfüggvények átfedési mátrixa, ε a pályae energiák diagonális mátrixa.

Az (1) egyenletben említett $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ hullámfüggvény, nem egy közvetlenül megfigyelhető mennyiség, viszont ennek négyzete az N elektron megtalálási valószínűségével áll kapcsolatban.

Egy hasonló mennyiség az elektronok sűrűsége egy adott térbeli pontban:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$n(\mathbf{r})$ csak három koordinátától függ (az elektronok számától függetlenül!), $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ pedig $3N$ -től, mégis jelentős mennyiségű információt hordoz. A kettes szorzó azért szükséges, mivel az elektronok rendelkeznek spinnel, és a Pauli-elv értelmében minden egyedi elektron-

hullámfüggvényt két elektron tölthet be ellentétes spinnel. Ez egy tisztán kvantummechanikai hatás, nincs klasszikus mechanikai megfelelője.

A sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory, DFT) a két Hohenberg és Kohn (H-K) által bizonyított alapvető matematikai tétele alapszik, valamint egy egyenletrendszeren, amit Kohn és Sham vezetett le az 1960-as évek közepén. Az első H-K tétel szerint a Schrödinger-egyenletből származó alapállapotú energia az elektronsűrűség egyedi funkcionálja, azaz $E[n(\mathbf{r})]$ (egy funkcionál egy függvényhez egy számot rendel). Egy másik megfogalmazás szerint: Az alapállapotú elektronsűrűség egyértelműen meghatározza az alapállapot minden tulajdonságát, beleértve az energiáját és a hullámfüggvényét. Az első tétel viszont nem mond semmit arról, hogy mi ez a funkcionál. A második H-K tétel szerint az elektronsűrűség, ami minimalizálja a teljes funkcionál energiáját, megegyezik a teljes Schrödinger-egyenlet megoldásának megfelelő valódi elektronsűrűséggel. Ez tulajdonképpen a variációs elv, amit gyakorlatban a funkcionál közelítő alakjaival használnak.

Kohn és Sham (K-S) megmutatták, hogy a helyes elektronsűrűség megkeresése leegyszerűsíthető olyan módon, hogy egyenletrendszereket oldunk meg, ahol minden egyenlet egy elektronthoz tartozik. Az egyenlet általános alakja:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

A K-S egyenletek megoldásai olyan egyelektronos hullámfüggvények, amelyek három térkoordinátától függenek. A három potenciál közül az első az elektron és az atommagok kölcsönhatását írja le. A második a Hartree potenciál,

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (5)$$

ami leírja az egyik K-S egyenlethez tartozó elektron és az összes elektron által meghatározott elektronsűrűség között ható Coulomb taszítást. Ez a potenciál tartalmaz egy ún. önkölcsönhatást, mivel a K-S egyenlettel leírt elektron is része a teljes elektronsűrűségnek, tehát V_H tartalmazza az elektron saját magával való Coulomb kölcsönhatását. Ennek a korrekciója egyike a sok hatásnak, amit a harmadik potenciál, a csere-korrelációs potenciál (6) ír le, ami formálisan felírható a csere-korrelációs energia „funkcionál deriváltjaként”:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (6)$$

A K-S egyenletek megoldásához definiálnunk kell V_H -t, amihez ismerni kell az elektronsűrűséget, viszont az elektronsűrűség megtalálásához ismernünk kell az egyelektronos hullámfüggvényeket, amiket a K-S egyenletek megoldásai szolgáltatnak. A probléma megoldásához egy iterációs algoritmusra van szükség:

1. Definiálunk egy próba elektronsűrűséget.
2. Ezzel a sűrűséggel megoldjuk a K-S egyenleteket, hogy megtaláljuk az egyelektronos hullámfüggvényeket, $\psi_i(\mathbf{r})$.
3. A kapott hullámfüggvényekkel kiszámítunk egy újabb elektronsűrűséget:

$$n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

4. Összehasonlítjuk a kezdeti és a 3. pontban kapott elektronsűrűségeket. Ha a két sűrűség megegyezik, ezzel számítjuk ki az alapállapot energiát. Ha különböznek, a próbafüggvényt valami módon frissíteni kell (mondjuk n_{KS} -sel).

Ez a módszer a K-S egyenletek önkonzisztens megoldásához vezet.

Az eddig leírtak alapján a keresett alapállapotot megtalálhatjuk, ha egy energia funkcionál energiáját minimalizáljuk. Ezt úgy érhetjük el, hogy megkeressük egy sorozat egyrészcseke egyenlet önkonzisztens megoldását. Az egész művelet nehézsége, hogy a K-S egyenletek megoldásához ismerni kell a csere-korrelációs függvényt, $E_{xc}[\{\psi_i\}]$ -t, ami egyáltalán nem egyszerű. A csere-korrelációs funkcionál, ami a H-K tétel szerint létezik, egyszerűen nem ismert, egyedül egy esetben lehet egzaktul megadni, az egyenletes eloszlású elektrongáz esetében, ahol $n(\mathbf{r})=\text{konstans}$. Noha ez az eset az anyagtudomány számára nem bír jelentőséggel, mivel a kémiai kötést az elektronsűrűségben történő változások jelentik (azaz nincsenek molekulák), viszont módot ad a K-S egyenletek használatára. Ehhez a csere-korrelációs potenciált minden térbeli pontban meg kell feleltetni az egyenletes eloszlású elektrongáz adott pontbeli elektronsűrűségéhez tartozó csere-korrelációs funkcionál értékével:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}^{\text{elektrongáz}}[n(\mathbf{r})] \quad (8)$$

Ezt a fajta módszert Lokális Sűrűség Közelítésnek (LDA) nevezik. Ha az energia funkcionálban nem csak a sűrűséget, hanem annak gradiensét is figyelembe vesszük, akkor eljutunk egy másik módszerhez, a gradienst alkalmazó közelítéseket (GGA).

A harmadik módszer a hibrid funkcionálok alkalmazása, ahol a Hartree-Fock módszerrel számolt egzakt kicserélődést is figyelembe vesszük, ami a funkcionál explicit alakjában valamilyen arányban van belefoglalva. A legnépszerűbb ilyen funkcionál a B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho] = (1 - a)E_X^{LDA}[\rho] + aE_X^{HF} + bE_X^{B88}[\rho] + cE_C^{LYP}[\rho] + (1 - c)E_C^{VWN}[\rho]$$

A B3LYP módszer elég flexibilis ahhoz, hogy hatékonyan lehessen vele nyílt héjú átmeneti fémekkel kapcsolatos számításokat végezni [7,8].

Munkám során a Gaussian03 programcsomaggal végeztem elméleti kémiai számításokat [9]. A választott módszer a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT: Density Functional Theory). A geometriaoptimalások minden esetben a hibrid B3LYP kicserélődési korrelációs funkcionállal történtek.

Az ilyen módon számolt szerkezetekre más funkcionálokkal úgynevezett „single point” számításokat hajtottam végre, ami azt jelenti, hogy adott geometria mellett számolunk egy új elektronenergiát. Ezeket a számításokat a Gaussian09 programcsomaggal végeztem, ahol olyan funkcionálok is elérhetők, amik az előző kiadásban nem szerepeltek, például a dupla hibrid B2PLYP és mPW2PLYP, melyek MP2 korrekciókat is figyelembe vesznek.

A Gaussian09 továbbá fejlettebb algoritmusokkal rendelkezik az oldószerhatás szimulálására. Ezeket „single point” számítások formájában is végre lehet hajtani, ahol most a gázfázisban optimált szerkezetre számítunk egy szolvatációs energiát valamely, a programba beépített modell szerint. Én a PCM, illetve SMD közelítésekkel számoltam. Az ennél „helyesebb” módszer az, hogy már az optimalást is a - valamilyen módon szimulált - közegben hajtjuk végre. Ilyen számításokat csak az enol tautomériája esetében végeztem.

A nemfémes atomokra a 6-31g* bázist, a ruténium atomra LANL2DZ ECP-t használtam, ahol 28 elektront az atomtörzsbe olvasztunk, s csupán a külső 16 (4s², 4p⁶, 4d⁷, 5s¹) elektront kezeljük Gauss báziskészlettel [13,14].

A kvantumkémiai számítások során geometriaoptimalással, illetve átmeneti állapot kereséssel [15,16] azonosítjuk a potenciális energia-hiperfelületen (PEH) a legfontosabb stacionárius pontokat. Az átmeneti állapot elmélet értelmében, a reakciókban az

energiaminimumokat összekötő elsőrendű nyeregponatok relatív energiájából becsülhető meg az elemi lépésekhez tartozó aktiválási energia. A stacionárius pontok jellegéről normálkoordináta analízis segítségével győződhetünk meg: az energiaminimumoknak az összes rezgési frekvenciája pozitív, míg az átmeneti állapotok rendelkeznek egy negatív (imaginárius) frekvenciával. Az imaginárius frekvenciához tartozó normálrezgés „alakjából” következtetni lehet arra, hogy az adott átmeneti állapot milyen minimumokat köt össze.

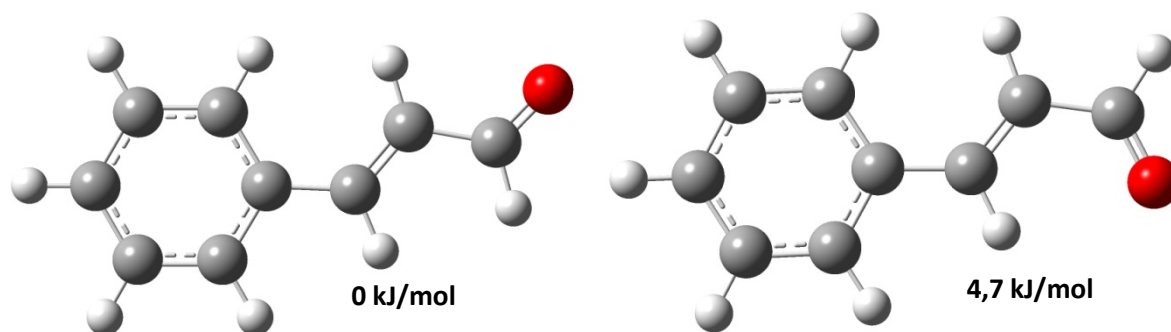
A TS szerkezetek megtalálásához a modredundant módszert, azaz a megkötött optimálást használtam. Ennek lényege, hogy egy kiválasztott paraméter folyamatos változtatása mellett végzünk egy geometriaoptimálást. A paramétert (kötéstáv, kötésszög, diéderes szög) változtatva lehet a PEH adott részén mozogva térképezhetjük fel a lokális minimumokat összekötő elemi lépéseket.

4. Eredmények

Még a komplex hatásának figyelembevétele előtt célszerűnek tartottuk a szabad szubsztátum, a fahéjaldehid vizsgálatát. Számos fontos információt tudtunk kinyerni ezen számításokból, amit majd össze fogunk hasonlítani a komplexben kötött fahéjaldehiddel.

4.1. A szabad fahéjaldehid

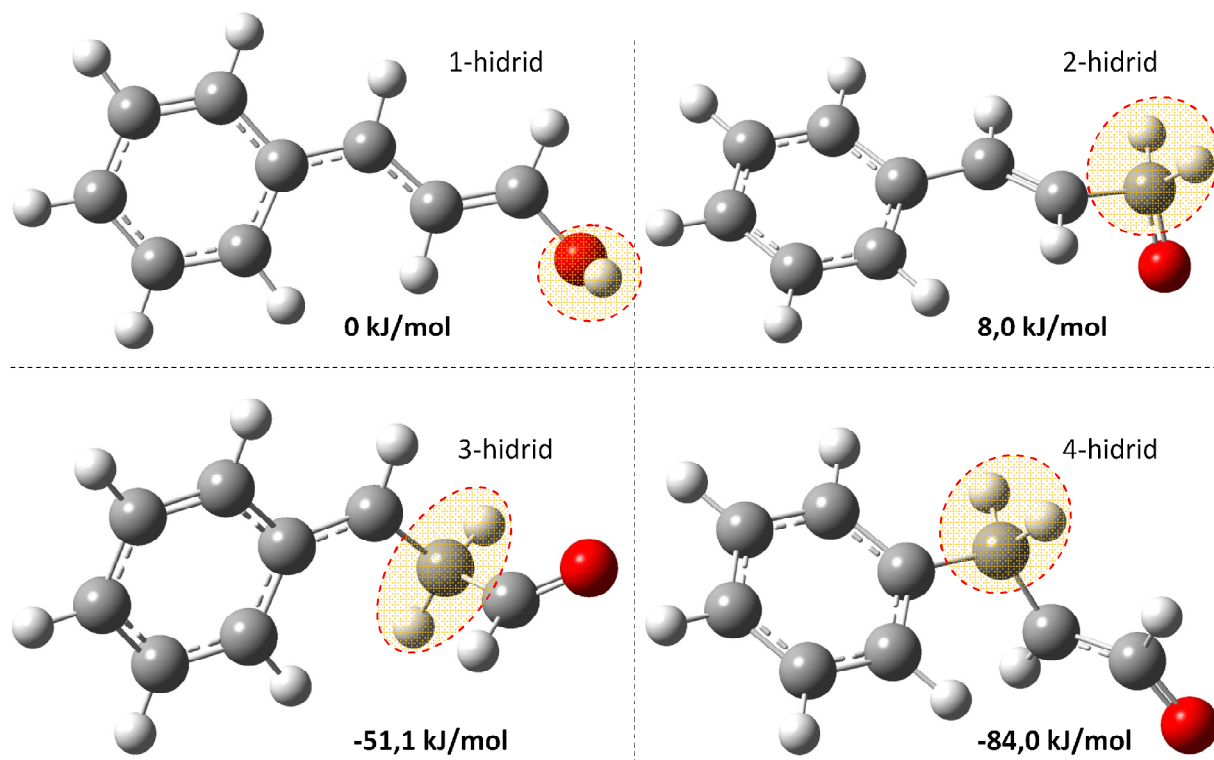
A dolgozatban szereplő fahéjaldehid valójában a *transz*-fahéjaldehid, ami egy síkalkatú molekula és minden szén-szén kötése körül gátolt a rotáció a konjugált elektronszerkezet miatt. Számításaink alapján két lehetséges izomer létezik (10. ábra), melyek közül nem meglepő módon az a forma a stabilabb, ahol a két kettőskötés „párhuzamosan” helyezkedik el egymáshoz képest. (A kétféle *transz*-izomer *cisz*-analógja $\sim 20,0$ kJ/mol-lal kedvezőtlenebb állapotnak adódott.)



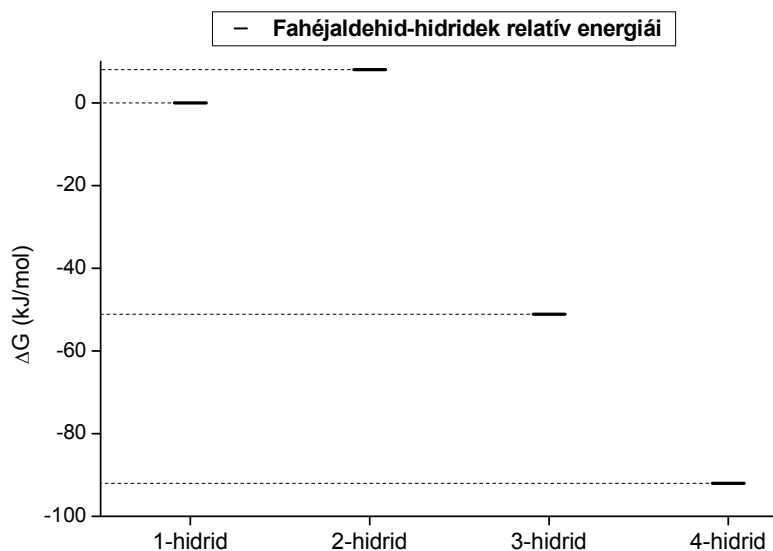
10. ábra. A két lehetséges *transz*-fahéjaldehid izomer.

A két szerkezet energiái között igen kicsi a különbség, viszont az őket egymásba vivő rotációnak az általunk számolt energiagátja $+43,3$ kJ/mol, tehát e kötés mentén valóban gátoltnak mondható a rotáció.

A fahéjaldehid C=C kettőskötésének hidrogénezése valószínűleg két lépésből tevődik össze: egy hidrid- (ami a komplexről származik, és kezdeti feltételezéseink szerint ez fog először bekövetkezni), és egy protontranszferből. Ennek megfelelően végeztünk számításokat a lehetséges fahéjaldehid-hidridekre. A kapott hidridek szerkezeteit a 11. ábra, míg a relatív energiákat a 12. ábra mutatja.



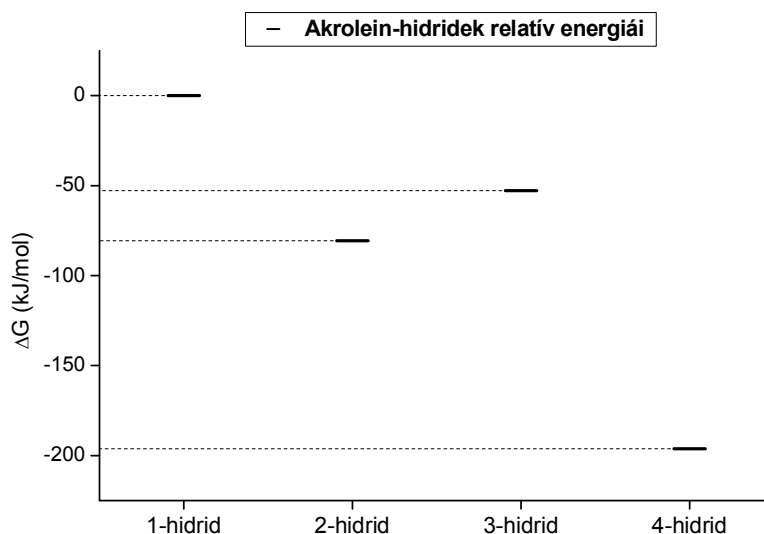
11. ábra. A fahéjaldehid-hidridek szerkezetei (szürkével a szénatomok, pirossal az oxigén, fehérrel a hidrogének vannak jelölve). A hidrid koordináció helyeit kiemeltük.



12. ábra. A fahéjaldehid-hidridek relatív energiái.

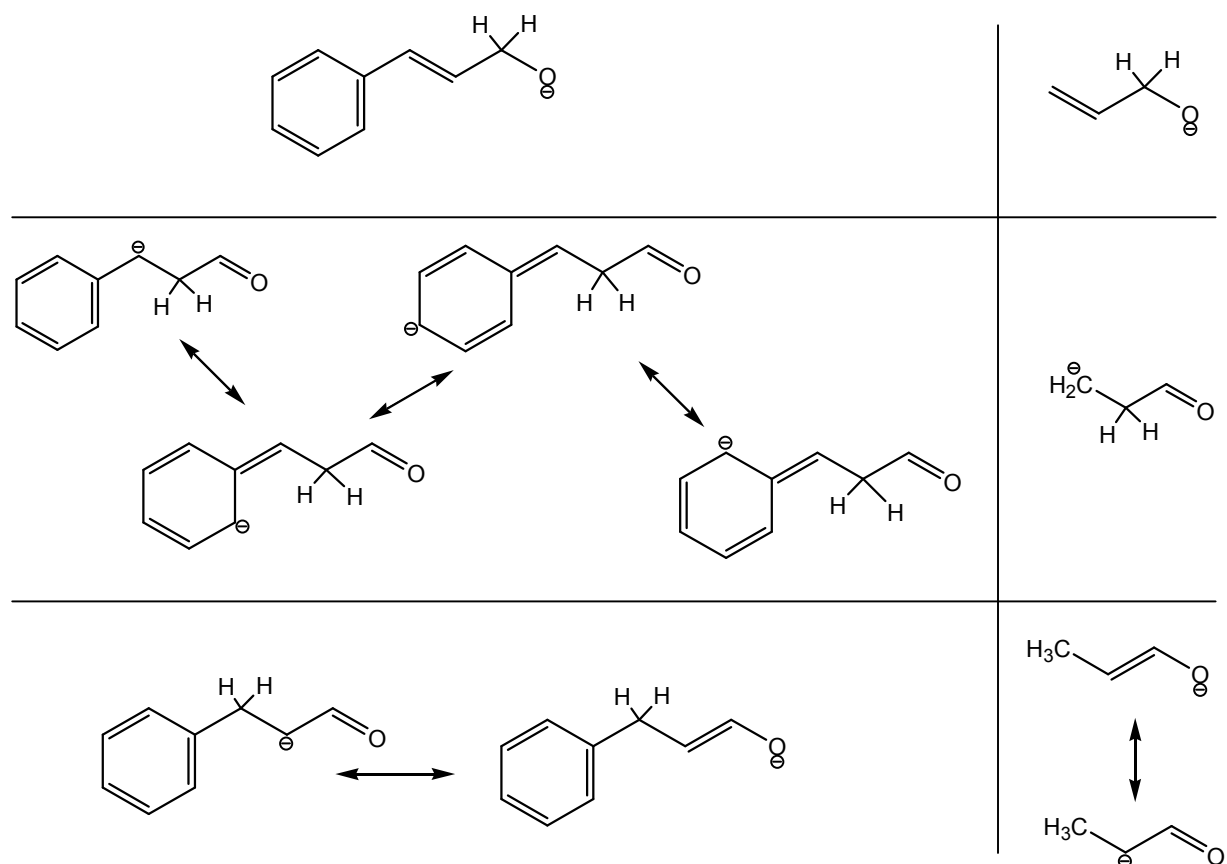
Az ábráról leolvasható az alfa és béta hidridek (béta hidrid = enolát) kiugró stabilitása, emellett az is, hogy egy hidridtranszfer a karbonil szénatomra a termodinamikailag legkedvezőtlenebb folyamat.

Összehasonlításképpen végeztem számításokat a legegyszerűbb α,β -telítetlen aldehidre, az akroleinre. Itt messze a legkedvezőbb izomer a béta hidrid, ugyanúgy, mint a fahéjaldehid esetében, viszont az alfa hidrid stabilitása visszaesett.



13. ábra. Az akrolein-hidridek relatív energiái.

Az α,β -telítetlen aldehidek jellegzetes reakciói az 1,2- (direkt) és az 1,4- (konjugált) addíciók, melyek során egy intermedier képződik az első, nukleofil addíciós lépés során. A kétféle reakció közül a direkt addíció a gyorsabb folyamat, de például gyenge bázisok (NC^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}^-$) esetén a termodinamikai kontroll érvényesül, ahol a stabilabb 1,4-addíciós termék képződik [19]. Az akrolein esetén a két legstabilabb izomer a 2- és a 4-hidrid, ami összhangban van az előbb leírtakkal, viszont a fahéjaldehidnél a 2-hidrid kialakulása egyáltalán nem kedvező folyamat, ellenben 3-hidriddel, (alfa-hidrid) ami meglehetősen stabil az akroleinnél kapott eredményekhez képest. A megnövekedett stabilitást a fenil gyűrű rezonancia-stabilizáló hatásának tudtuk be, és az eredmények tudatában megvizsgáltunk a komplexhez koordinált fahéjaldehid esetére is azt a lehetőséget, ahol a hidrid az α -szénatomra kerül. A stabilitás magyarázatához készített rezonancia szerkezeteket a 14. ábra mutatja, ahol ugyan a béta-hidridet ugyan kevesebb szerkezet írja le, viszont ezek egyike az enolát anion, ami sokkal nagyobb mértékben hozzájárul a stabilizáláshoz, mint az összes többi itt szereplő karbanion. Az 1-hidrid azért nincs feltüntetve az ábrán, mivel az ilyen módon történő tárgyalása jóval bonyolultabb, de az elmondható, hogy az oxigén atompályáinak nem megfelelő geometriája miatt nem lehetséges a többi szerkezethez hasonló konjugáció.



14. ábra. A fahéjaldehid-hidridek és akrolein analógjaik rezonanciaszerkezetei.

4.2. A kiindulási komplex

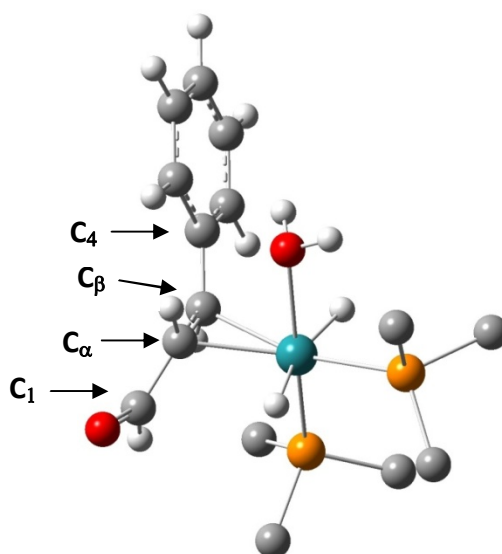
Az általunk választott elméleti szinten a *transz*- $RuH_2(PPh_3)_3(H_2O)$, illetve az üres koordinációs hellyel rendelkező *transz*- $RuH_2(PPh_3)_3$ komplexek egyaránt minimumnak adódtak.

Sztérikus okok miatt a C=C kötéssel történő koordinációja, illetve a C=C kötés koncertikus hidrogénezése nem következhet be egyik komplexek esetében sem. Tehát ez esetben mindenképpen szükséges kiindulási pont a PPh_3 -fahéjaldehid szubsztitúció.

Ezek alapján a számolások kiinduló pontja a *transz*- $RuH_2(PPh_3)_2(H_2O)$ komplex, melyhez a fahéjaldehidet C=C kötésen keresztül koordinál. Az optimált szerkezetből megfigyelhető, hogy a koordinált π kötés mentén a fahéjaldehid nem szimmetrikusan hajlik (1. táblázat), ami egy kedvezőtlen szterikus zsúfoltságnak tudható be.

	Kötött fahéjaldehid	Szabad fahéjaldehid
$r(\text{Ru}-\text{C}_\alpha)$ (pm)	220	-
$r(\text{Ru}-\text{C}_\beta)$ (pm)	223	-
$d(\text{C}_1-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_4)$ (°)	139,3	180,0
$d(\text{H}_\alpha-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{H}_\beta)$ (°)	161,6	180,0

1. táblázat. A komplexben kötött és szabad fahéjaldehid legfontosabb paramétereinek összehasonlítása.



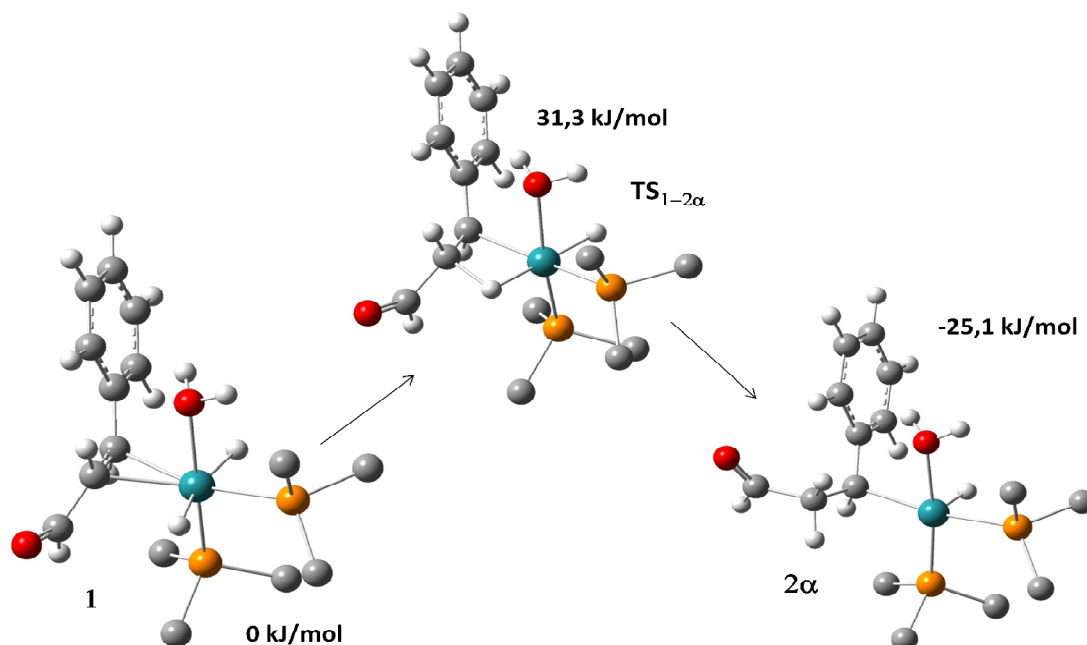
17. ábra. A kiindulási szerkezetnek választott, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ -hoz $\text{C}=\text{C}$ koordinált fahéjaldehid.

4.3. A fahéjaldehid szelektív $\text{C}=\text{C}$ hidrogénezése

A H_2 addíciója a szubsztrátra két lépésben valósulhat meg. Első lépésben egy hidridtranszfer valósul meg a $\text{C}=\text{C}$ kettőskötés egyik szénatomjára. A második lépésre több lehetőség is van, melyek annyiban azonosak, hogy protontranszfer reakciók, hiszen a fahéjaldehidre formálisan így addicionálódik egy H_2 . A hidridet felvevő szénatom eredetileg $\text{C}=\text{C}$ kötésben lévő párjának protonálása az egyik ilyen lehetőség, melynek végeredménye a HCA származék. A másik eshetőség a tulajdonképpen már a ligandumnál is említett 1,4-addíció. Ekkor a béta hidrid karbonil oxigénje protonálódik, majd az enol termék az oldószer közegben alakul át az aldehid tautomerbe. Ha azonban az enol koordinálva marad, elképzelhető egy második telítési lépés, melynek vizsgálatával nem foglalkoztunk ezen munka keretein belül.

4.3.1. Az alfa hidrid útvonal

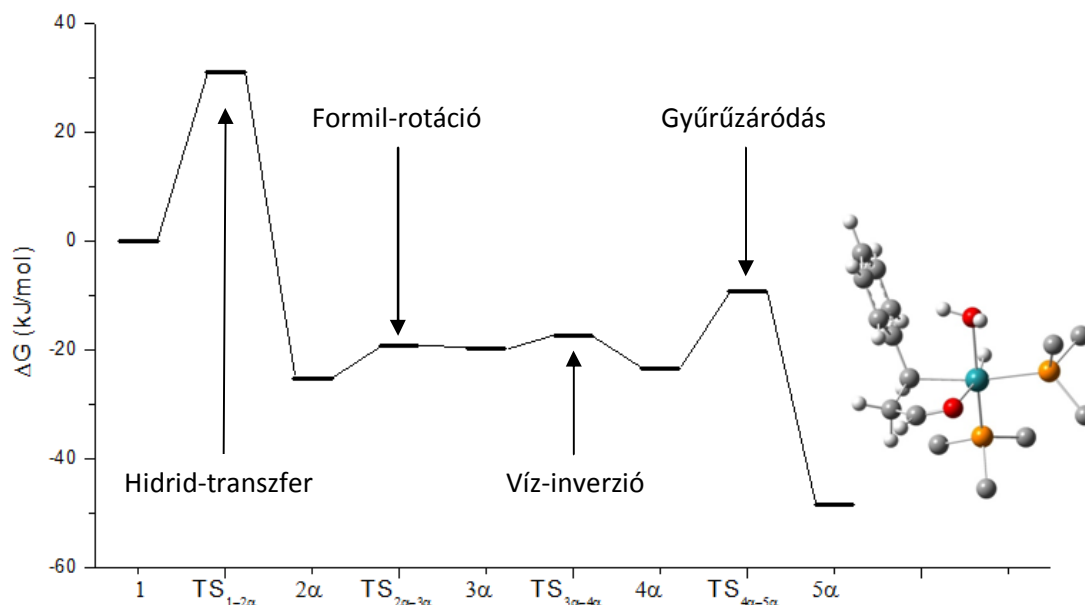
Az alfa hidrid kialakulásának lépéseit a 19. ábra mutatja. Az intermedier négycentrumos átmeneti állapotban alakul ki, ami a béta szénen keresztül koordinálódik a ruténiumhoz. A reakció +31,3 kJ/mol-os aktiválási gáttal rendelkezik, ami a C=O telítésnél kapott +10,0 kJ/mol-os értékhez képest igen nagy. A reakció-szabadentalpia értéke -25,1 kJ/mol, tehát termodinamikailag igen kedvező a folyamat.



19. ábra. Az alfa hidrid képződésének lépései és azok relatív energiái.

Az alfa-szénatomra történő hidrid-transzfert követően találtunk egy új, alacsonyabb energiájú állapotot, ahol a szénlánc gyűrűsen, két atomjával (béta szén, ill. karbonil oxigén) koordinálódik a ruténiumhoz (20. ábra). A gyűrűs szerkezetbe három lépésen keresztül jutottunk el. Először a formil csoport rotációjá válósulhat meg (3α). Ez a lépés jóval alacsonyabb gáton keresztül tud megvalósulni, mint a szabad fahéjaldehid esetében (ahol 43 kJ/mol-t számoltunk), aminek oka, hogy a hidrid transzfer után a teljes szubsztrátra kiterjedő konjugáció megszűnik, vagyis ekkor csak egy egyszeres kötés mentén kell forognia a formil csoportnak. Így a kezdeti C=C kötés mentén a ligandum már képes egy szintén alacsony aktiválási gáton a gyűrűsen koordinált állapotába befordulni, ami egy termodinamikailag kedvező lépés. A víz mindeközben igen alacsony energiagáton keresztül foroghat. A 20. ábrán a víz forgása (4α) a formil-csoport rotációja után következik be, s ezt követi a gyűrűzáródás lépése (5α). Ebben a szerkezetben a víz protonja már „támadási pozícióba” kerül a szénatommal szemben. A víz forgása feltehetően bekövetkezik a formil rotáció előtt, illetve

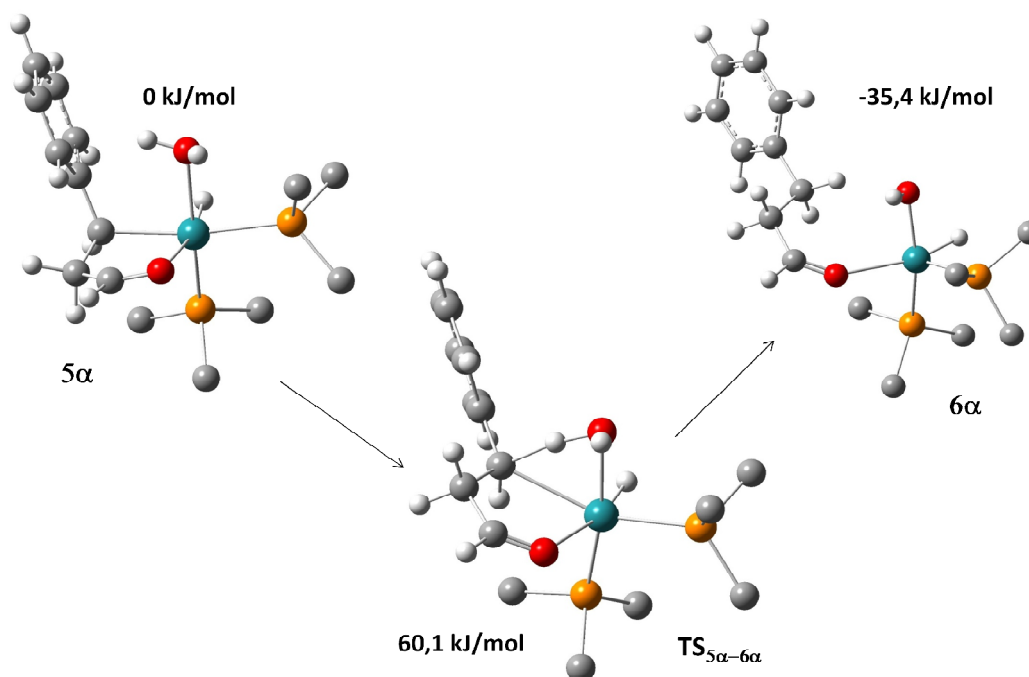
a gyűrűzáródás után egyaránt, ám ezeket nem vizsgáltuk. A gyűrűzáródásnak azonban feltétele a formil csoport rotációja.



20. ábra. A gyűrűsen koordinált alfa hidrid kialakulásának energiaviszonyai és az 5α szerkezete.

A protonálódási lépés.

A koordinált vízről a karbonil oxigénre történő protonálás nem ad minimumot. A béta szén protonálása ezzel szemben egy lehetséges lépés, melynek végén megkapjuk a telített szén-szén kötést tartalmazó dihidro fahéjaldehidet (HCA).

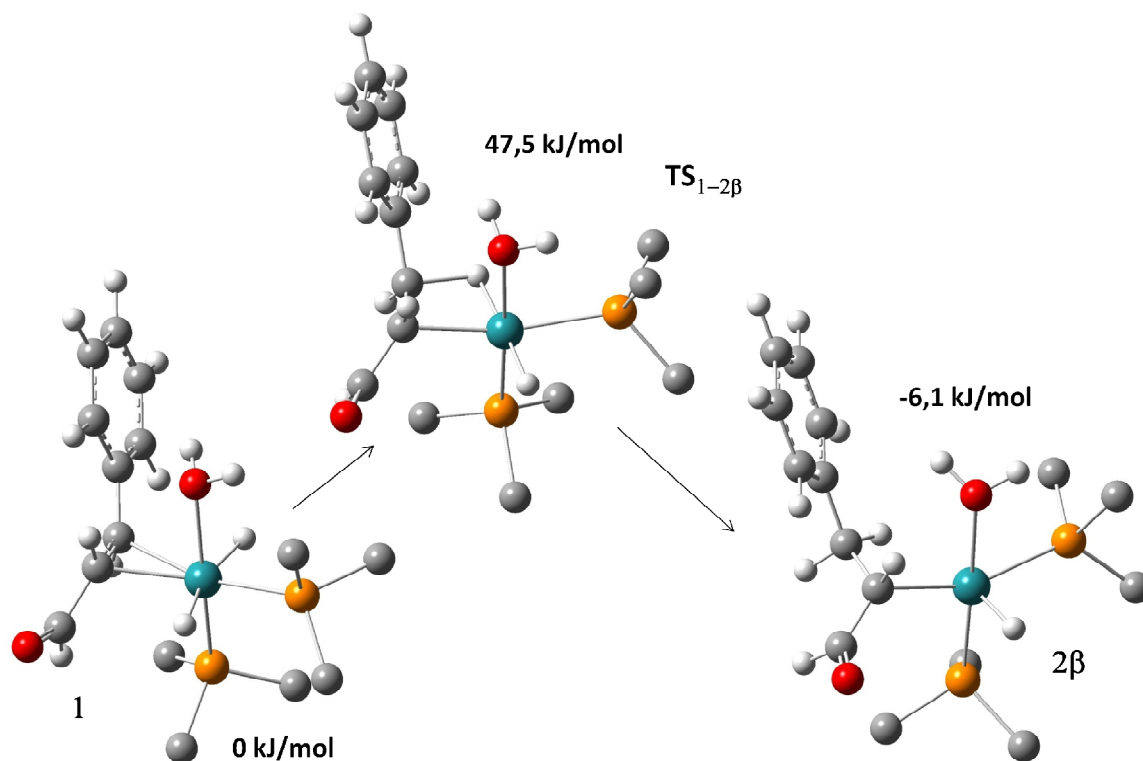


21. ábra. Az alfa hidrid protonálásának lépései és azok relatív energiái.

Az ábráról látszik, hogy a protonált termék nem távolodik el teljesen a komplextől, hanem inkább felfogható egy O-koordinált HCA-nak. A +60,1 kJ/mol-os aktiválási szabadentalpia már az első lépéshez képest is igen nagy, viszont a C=O telítés ezzel analóg részlépésének energiájával ($E_a = +2,0$ kJ/mol, $\Delta G^\ddagger = -4,3$ kJ/mol) összevetve érthető, hogy miért is mondjuk szelektívnek a hidrogénezést.

4.3.2. A béta hidrid útvonal

A béta-hidrid kialakulásának lépéseit az 21. ábra mutatja. Az intermedier négycentrumos átmeneti állapoton alakul ki, ami az alfa szénen keresztül koordinálódik a ruténiumhoz. A reakció +47,5 kJ/mol-os aktiválási szabadentalpiával és -6,1 kJ/mol-os reakció-szabadentalpiával rendelkezik. A számolt energiák alapján elmondható, hogy az alfa hidrid kialakulása kinetikailag, és termodinamikailag is kedvezőbb folyamat. Ez az eredmény éppen ellentétes a szabad fahéjaldehidből származtatott hidridek energiaviszonyaival, ami egyértelműen a komplex stabilizáló hatásnak, a szubsztrátum kettős kötésen keresztüli fémionhoz való koordinációjának tudható be.



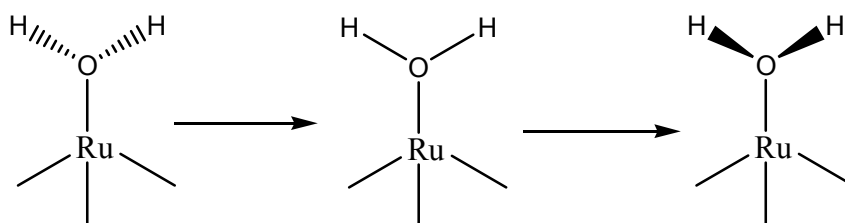
22. ábra. A béta hidrid képződésének lépései és azok relatív energiái.

A második lépés (protonálódás) szempontjából több lehetőséget is körüljártunk, melyeket az alábbiakban tárgyalok.

A koordinált vízmolekula itt sem képes közvetlenül protonálni az alfa szenet. Az alfa-szénatom protonálódásához itt csupán a koordinált víznek kell megváltoztatni az orientációját. Erre kétféle úton lehetséges, ez egyik egy billenő (inverziós) mozgás, míg a másik egy forgómozgás.

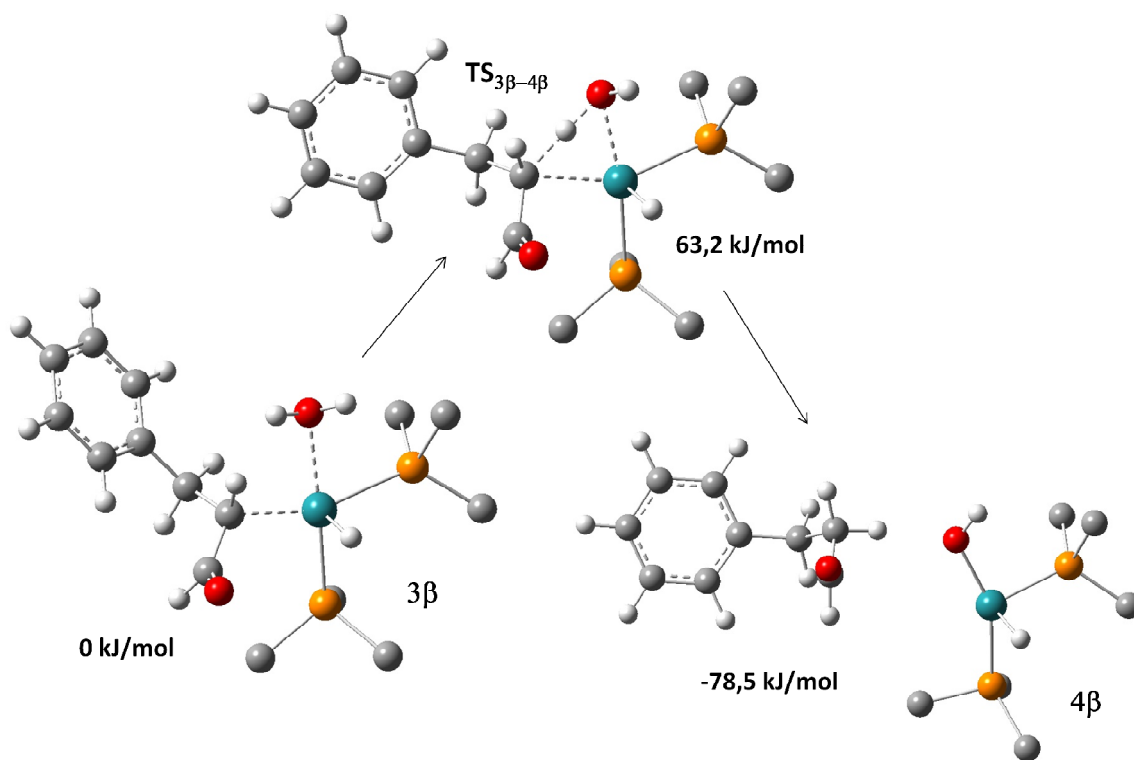
a) A víz inverziója, a HCA kialakulása

A víz inverziójának sémáját a 23. ábra mutatja. Kezdetben víz két protonja a sík mögött helyezkedik el, majd egy planáris szerkezeten át tulajdonképpen tükröződik az előző állapot az ammónia jól ismert inverziós mozgásához hasonlóan.



23. ábra. A víz inverziós modellje.

Innen a protontranszfer már közvetlenül meg tud valósulni, és a végállapotban kialakult HCA termék eltávozik a komplexből. Ez azzal magyarázható, hogy a kezdeti béta hidrid és a komplex is elveszti a negatív töltését, azaz nem lesz elektrosztatikus vonzás a két részecske között. Az így kapott monohidrid-komplexben az eredetileg két, egymáshoz képest *transz* helyzetben lévő hidrid helyett a koordinált vízből visszamaradó hidroxidion *cisz* helyzetű lesz a hidridhez képest. A billenő mozgáshoz tartozó átmeneti állapot aktiválási energiája negatívnak adódott, ez a jelenség a számolási módszer „hibája”, mivel a szabadentalpiák számolásakor az átmeneti állapotokban az imaginárius frekvenciák egy negatív energiakorrekciót eredményeznek. A jelenség lapos potenciálfelületekre jellemző, és elmondható, hogy az aktiválási gát ez esetben igen kicsi (néhány kJ/mol) lehet valójában.



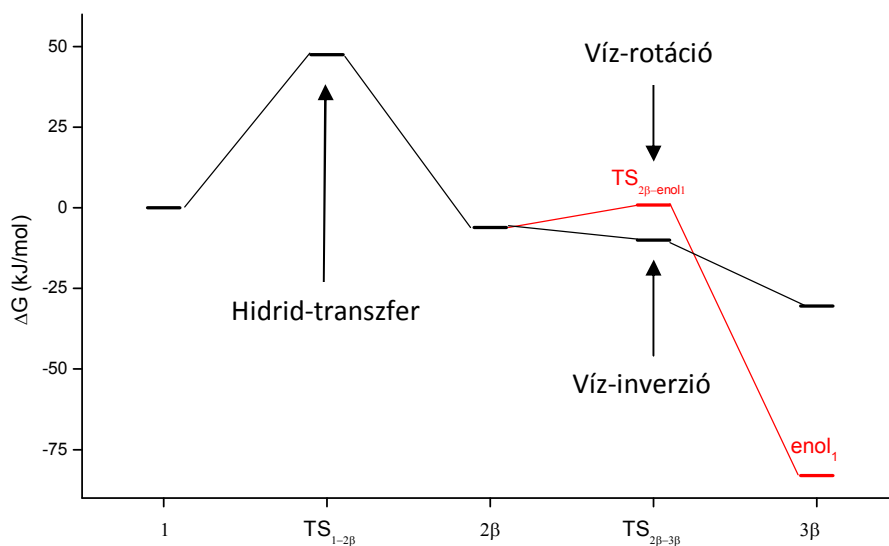
24. ábra. Az béta hidrid protonálásának lépései és azok relatív energiái.

A reakció sebesség meghatározó lépése a protontranszfer, +63,2 kJ/mol-os aktiválási gáttal és a reakció-szabadentalpia értéke -100,9 kJ/mol, vagyis ez egy termodinamikailag igen kedvező folyamat (24. ábra). Az alfa hidrid úttal összevetve látszik, hogy a protontranszferek aktiválási gátjai nagyjából megegyeznek.

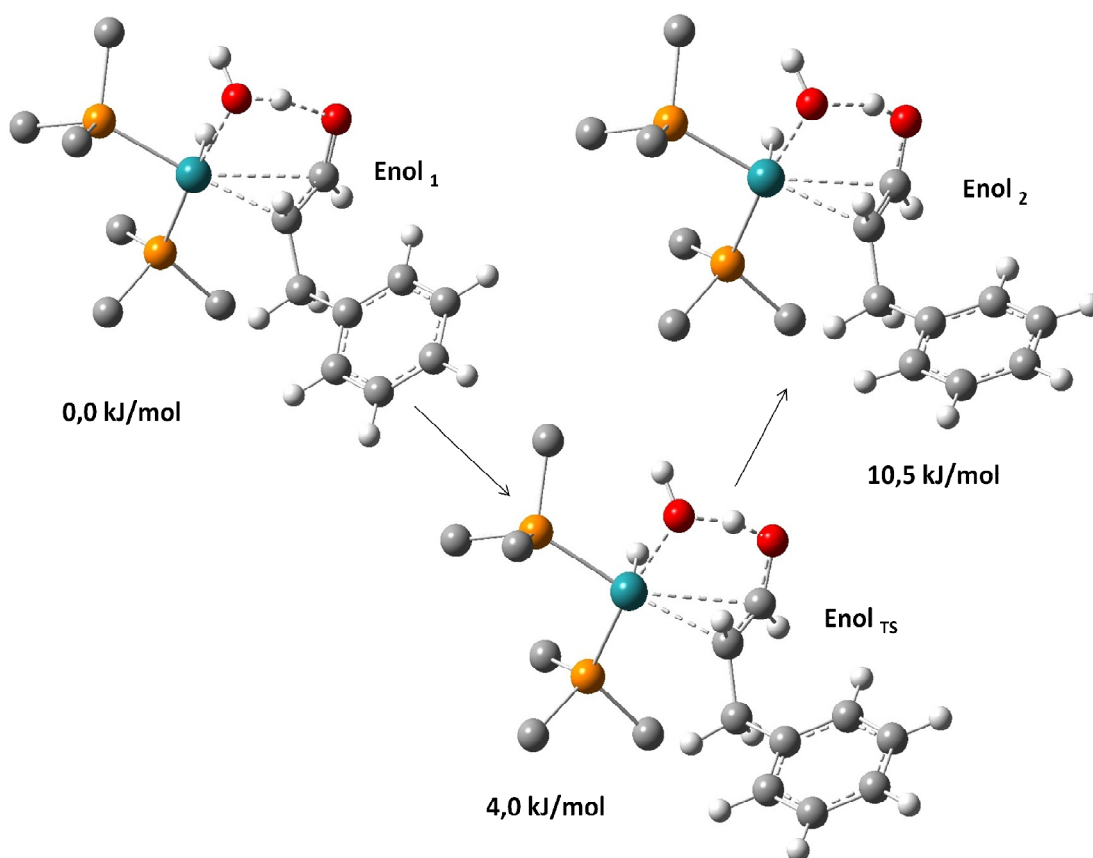
b) A víz rotációja, az enol kialakulása

A víz forgása egy másik szerkezetet eredményez. Ez a mozgás valamivel nagyobb gáton keresztül valósul meg, mint a víz-átbillenése, ám így is kis érték (25. ábra). Végállapotban egy hidrogénhidas szerkezetet kaptunk (Enol₁), ami energetikailag kedvezőbb állapot, mint a 3β. Innen a protontranszfer a formil oxigénre valósulhat meg, mely során egy koordinált enolt kapunk. Ez a fajta protonátmenet kinetikailag jóval kedvezőbb, mint a szénre történő, viszont ez egy endergonikus folyamat (26. ábra). Az enol komplexből való eltávozása, majd a közegben végbemenő tautomerizáció után kaphatjuk meg a HCA terméket.

A hidrid-transzfer és az azt követő kétféle vízmozgás lépéseinek energiaprofilja a 26. ábrán látható.



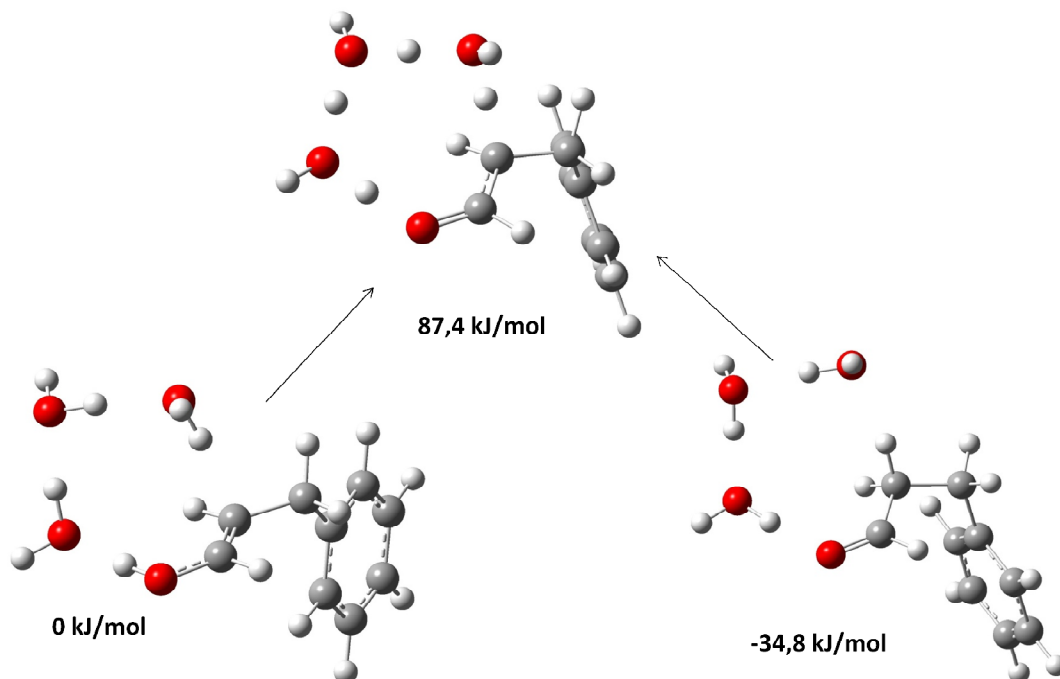
25. ábra. A kétféle béta hidrid kialakulásának energiaviszonyai.



26. ábra. A koordinált enol kialakulásának lépései.

A tautomerizáció folyamatát is megvizsgáltuk, ahol a szabad enol forma és három vízmolekula klaszterével számoltuk (27. ábra).

A +87,4 kJ/mol-os aktiválási energia igen nagy nak mondható, viszont a reakciószabadentalpia -34,8 kJ/mol-os értéke mutatja, hogy a reakció termodinamikailag kedvező. A nagy aktiválási energia nem meglepő, hiszen tudjuk, hogy a tautomerizáció semleges közegben (azaz sav vagy bázis katalizátor nélkül) egy valóban lassú folyamat [19].



27. ábra. A tautomeria lépései és azok relatív energiái.

4.3.3. Az eredmények összegzése

Az összes eddig vizsgált komplexszel kapcsolatos folyamatot a 28. ábra tartalmazza. A reakció két fő lépése a hidrid- (1–2 α és 1–2 β átmenetek), illetve a protontranszfer (5 α –6 α és 3 β –4 β átmenetek). Látható továbbá az is, hogy mindkét hidrid kialakulása exergonikus (exoterm) folyamat, ami éppen ellentétes a "klasszikus" mechanizmus estén már említett hasonló lépéssel. A C=O kettőskötés telítésénél is ugyanezt az eredményt kaptuk, ami azt jelenti, hogy a *transz*-dihidrid a hidrid migrációját termodinamikailag kedvezővé teszi.

A hidridtranszfer aktiválási szabadentalpiája C=C hidrogénezés esetén +31,3, valamint +47,5 kJ/mol. Ugyanez a lépés a C=O telítésre +10,0 kJ/mol az eddig elvégzett számításainkra, míg az irodalomban (ahol minden számítás *cisz*-dihidrid komplexből indul ki) említett "klasszikus" mechanizmus alapján +51,0 kJ/mol a C=O és +39,0 kJ/mol a C=C hidrogénezésére. Kovács G. és mtsai +16,1 kJ/mol-t számoltak.

A protontranszferek gátjai a mi rendszerünkben: +60,1 kJ/mol és +63,2 kJ/mol C=C kötés esetén, míg -4,3 kJ/mol (lásd. imaginárius frekvencia korrekció) a C=O kötés

telítésekor. A franciák munkájában ez az érték +25,0 (C=O), illetve +16,0 kJ/mol-nak (C=C) adódott. Kovács G. és mtsai +7,9 kJ/mol-t számoltak.

A béta hidrid útvonal teljes reakció-szabadentalpiája -109,0 kJ/mol, ez az érték nagyobb, mint az alfa hidrid útra számolt -83,6 kJ/mol. Ez azzal magyarázható, hogy a két úton számolt HCA szerkezetek nem vethetők össze, mivel különböznek a fenil-gyűrűk, hidroxidion, hidridion és a szubsztrát térállásában is.

4.4. „Single point” számítások

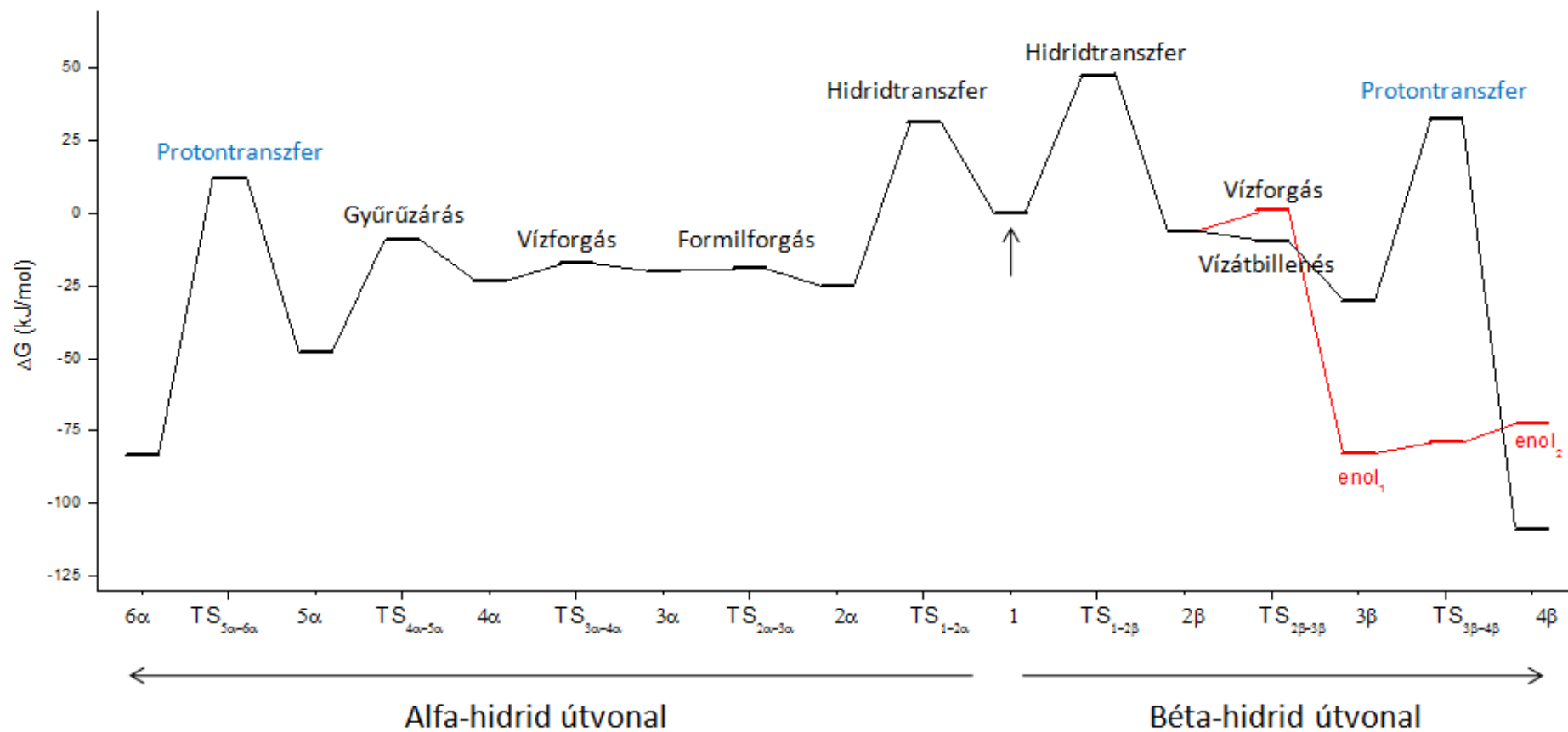
A dolgozat során a reakció utak fő lépéseire egyéb funkcionálokkal számoltam „single point” energiákat. Az alfa hidrid útra kapott eredményeket a 2. táblázat mutatja.

	1	TS _{1-2α}	2α	5α	TS _{5α-6α}	6α
B3LYP	0,0	37,8	-19,1	-61,4	20,4	-75,1
CAM-B3LYP	0,0	37,2	-15,2	-68,8	18,5	-68,5
M06	0,0	34,4	-4,0	-56,3	46,0	-20,5
PBE1PBE	0,0	35,5	-3,7	-50,3	37,6	-35,4
B2PLYP	0,0	36,1	-42,6	-83,0	8,6	-101,1
mPW2PLYP	0,0	36,4	-41,4	-85,0	8,9	-98,5

2. táblázat. Az alfa hidrid út kulcslépéseinek elektronenergiái különböző funkcionálokkal.

Az adatokból látszik, hogy a funkcionálokat három csoportba lehet osztani. Az M06 és a PBE1PBE – a B3LYP-hez hasonlóan – hibrid, míg az utolsó kettő pedig úgynevezett dupla hibrid funkcionálok, MP2 korrekcióval. A legjelentősebb különbség a 2α szerkezetek energiáiban adódott, illetve feltűnő még az utolsó energia, a reakció-elektronenergia értéke is (6α a HCA termék). Az aktiválási gátakban nincs különbség. Ezzel szemben a hidrid transzfert követő szerkezetek (2α, 5α, TS_{5α-6α}, 6α) relatív energiái nagyban különböznek a referencia szerkezethez (1) képest a három csoportot tekintve. Ennek lehetséges oka, hogy az üresen maradt koordinációs helyet eltérő módon írják le (stabilizálják).

Az oldószerhatást a PCM modellel vizsgáltuk, melyek szintén „single point” számítások formájában történtek. Itt a változás nem olyan látványos, mint az előző esetben, és általános tendenciák se figyelhetők meg, csupán az átmeneti állapotok relatív energiái változnak meg jelentősebben (5-10 kJ/mol).



28. ábra. A C=C kettőskötés hidrogénezésének általunk javasolt mechanizmusa.

5. Összefoglalás

A diákköri munka keretein belül a fahéjaldehid C=C kötésének telítését vizsgáltam DFT módszerrel $\text{Ru}^{\text{II}}\text{H}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ jelenlétében, mely komplex katalitikusan aktív *transz* formáját számos elméleti és kísérleti irodalmi eredmény alapján választottuk ki.

Az eddigi cikkekben a *cisz* dihidrido komplexet vizsgálták, és magyarázták a szelektivitást. Számításaik PH_3 ligandumokkal történtek, így a szterikus hatások nagy részét nem tapasztalták. A mi rendszerünkben az egyszerűsítés kisebb mértékű, a *mtpms* helyett PPh_3 ligandumokkal számoltunk, vagyis csupán a szulfocsoportokat hanyagoljuk el.

A kutatócsoportban NMR mérésekkel formiát ionok (mint hidrogénforrás) jelenlétében a *transz* dihidrido komplexet azonosították.

A C=C hidrogénezéshez a fahéjaldehidnek mindenképpen koordinálnia kell, ami úgy valósulhat meg, hogy a kiindulási komplexből egy PPh_3 ligandum távozik.

A reakcióra két lehetséges utat találtunk, melyek egyike alfa, másik pedig béta hidrid (enolát) intermediéren keresztül valósul meg. A folyamat két fő lépése egy hidrid-, majd egy protontranszfer, melyeket kis energiájú belső forgások kötik össze. Mindkét útvonalon a proton-átmenet lépése a sebesség-meghatározó. A C=C kötés hidrogénezésének energiaprofilja a 28. ábrán látható.

A protontranszfer a béta hidrid útvonalon kétféleképp lehetséges. A koordinált víz átbillenése (inverziója) az alfa szénatom (HCA kialakulása), míg forgása a formil oxigénatom protonálódásához (enol kialakulása) vezet. Ez utóbbi sebesség meghatározó lépése a tautomerizáció, ami a szubsztrát disszociációját követően valósulhat meg. Ennek energiagátja jelentős (+84,7 kJ/mol), s így összességében előnytelenné teszi ezt a reakcióutat.

A C=O telítéséhez képest minden esetben magasabb aktiválási energiákat találtunk, ami összhangban van a kísérleti tapasztalatokkal, vagyis modellünk képes magyarázatot adni a fahéjaldehid szelektív hidrogénezését illetően.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Jerome Joubert and Francoise Delbecq: "Understanding the Selectivity in Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes: A Water-Assisted Mechanism", *Organometallics* 25(4):854-861 (2006) DOI: [10.1021/om050782a](https://doi.org/10.1021/om050782a)
- [2] G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó: "Theoretical investigation of the selective C=C hydrogenation of unsaturated aldehydes catalyzed by [$\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2$] in acidic media.", *Organometallics* 2006, 25, 862-872 (Article) DOI: [10.1021/om050929y](https://doi.org/10.1021/om050929y)
- [3] A. Rossin, G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó: "Regioselective C=O hydrogenation of trans-cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with the water-soluble complexes $[\text{RuH}_2(\text{mtppps})_x]$ ($x=3,4$; mtppps=(meta-sulphonatophenyl)diphenylphosphine). A theoretical study of the reaction mechanism and selectivity." *Organometallics* 2006, 25, 5010 - 5023. (Article) DOI:[10.1021/om060353s](https://doi.org/10.1021/om060353s)
- [4] Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 2201.
- [5] Szatmári Imre: Fahéjaldehid szelektív redukciója Ru(II)-katalizátorral i-propanol-víz elegyekben, *Diplomamunka*, 2005.
- [6] Veszprémi Tamás és Fehér Miklós: A kvantumkémia alapjai és alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó (2002).
- [7] Császár Attila: Sűrűségfüggő elméletek,
http://theop11.chem.elte.hu/main_index_files/SzK_DFT_PartI.pdf
- [8] Density Functional Theory: A Practical Introduction - David S. Sholl, Janice A. Steckel (2009)
- [9] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [11] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.
- [12] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.

- [13] **a)** H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, **b)** Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **62**, 2921 (1975). **c)** Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982) **d)** K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, *J. Chem. Phys.* **109**, 1223 (1998)
- [14] **a)** H - Ne: T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 2, H. F. Schaefer III, ed., PLENUM PRESS (1977) **b)** Na - Hg: P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985). **c)** P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985). **d)** P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [15] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J., *J. Comput. Chem.*, **17**, (1996) 49–56.
- [16] Peng, C.; Schlegel, H. B. *Isr. J. Chem.*, **33**, (1994) 449–454.
- [17] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2027–2094.
- [18] Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997) 3210-3221.
- [19] ORGANIC CHEMISTRY 4th ed - Francis A. Carey (**2006**).

7. Köszönetnyilvánítás

A kutatás az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007), (TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024) valamint az OTKA (K 101372) támogatásával valósult meg.