

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Az elektronikus tulajdonságok finomhangolása platinatartalmú hidroformilező katalizátorrendszerekben

Készítette:

Papp Tamara
vegyész MSc. II.

Témavezető:

Dr. Kégl Tamás
tudományos főmunkatárs



PTE TTK

Szervetlen Kémia Tanszék

Pécs, 2014

Tartalomjegyzék

Rövidítések	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. A platinakatalizált hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos irodalmi előzmények	6
2.2. A szubsztituens hatásának vizsgálatára irányuló korábbi munkák	12
2.3. A foszfin ligandum hatásának korábbi vizsgálatai az irodalomban	13
2.4. Az ón(II)-halogenidek hatásának vizsgálatára irányuló korábbi irodalmi előzmények	14
3. Célkitűzések	17
4. Számítási módszerek	18
5. Eredmények és értékelésük	21
5.1. A szubsztrátum hatásának vizsgálata	21
5.2. A foszfin ligandum hatásának vizsgálata	23
5.3. Az ón(II)-halogenidek hatásának vizsgálata	28
6. Összefoglalás és kitekintés	36
6.1. Összefoglalás	36
6.2. Kitekintés	36
7. Irodalomjegyzék	38
Köszönetnyilvánítás	41

Rövidítések jegyzéke

DFT = Density Functional Theory/Sűrűségfunkcionál elmélet

PBEPBE = Perdew-Burke-Ernzerhof kicserélődési és korrelációs funkcionál

NMR = Nuclear Magnetic Resonance/Mágneses magrezonancia spektroszkópia

IRC = Intristic Reaction Coordinate/Belső reakciókoordináta

NPA = Natural Population Analysis/Természetes populációanalízis

RCP = Ring Critical Point/Gyűrűkritikus pont

BCP = Bond Critical Point/Kötéskritikus pont

CHIRAPOSH = 2,3-(difoszfino)-bután

CHIRAPHOS = 2,3-bisz(difenilfoszfino)-bután

PCM = Polarizable *Continuum* Model/Polarizálható kontinuum modell

CPCM = Conductor-like Polarizable *Continuum* Model/Polarizálható vezetőképességi kontinuum modell

SMD = elektronsűrűsége optimalizált szolvatációs modell

NBO = Natural Bond Orbital/Természetes kötőorbitál

DAFH = Domain-averaged Fermi-hole/Doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis

CDA = Charge Decomposition Analysis/Töltésdekompozíciós analízis

QTAIM = Quantum Theory of Atoms In Molecules

sEDA = s-elektron donor-akceptor tulajdonság

pEDA = p-elektron donor-akceptor tulajdonság

EPN = Electrostatic Potential at Nuclei/Elektrosztatikus potenciál az atommagban

MESP = molekuláris elektrosztatikus potenciál

TEP = Tolman-féle elektronikus paraméter

NLMO = Natural Localized Molecular Orbital/Természetes lokalizált molekulaorbitál

dmpe = 1,2-bisz(dimetilfoszfino)-etán

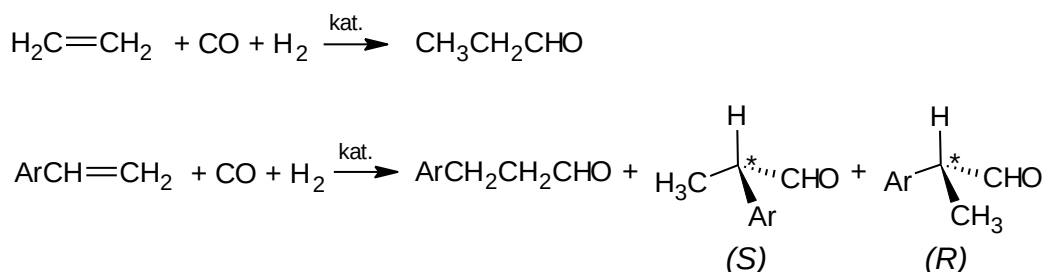
mfmpe = 1,2-bisz(monofluormetilfoszfino)-etán

dfmpe = 1,2-bisz(difluormetilfoszfino)-etán

dtfmpe = 1,2-bisz(trifluormetilfoszfino)-etán

1. Bevezetés

A hidroformilezés – más néven oxosintézis - volt az első olefin karbonilezési reakció, melyet Otto Roelen fedezett fel és szabadalmaztatott 1938-ban. Ez az egyik legjelentősebb homogénkatalitikus eljárás, melynek során alkénekből szén-monoxid és hidrogén hatására aldehidek állíthatók elő átmenetifém katalizátorok jelenlétében. A reakció eredményeképpen általában izomer termékelegyet kapunk, mely tartalmaz lineáris és elágazó aldehideket is. A kettős kötés izomerizációja, nagyobb szénatomszámú olefinok esetében, további termékek képződéséhez vezethet. A legegyszerűbb esetben, az etilén hidroformilezése propionaldehidet eredményez, míg különböző vinil-aromások hidroformilezési reakcióiban királis aldehidek előállítására van lehetőségünk.



1. ábra. Az etilén és különböző vinil-aromások hidroformilezésének egyenlete

Az iparban többnyire a lineáris aldehidek előállítása a cél. A termékek felhasználási területe igen sokrétű. Legnagyobb részüket a műanyagipar hasznosítja, de az illatszer ipar, a gyógyszer- és növényvédőszer-kémia számára is nagy jelentőségű reakcióról van szó. Kiemelendő a vinil-aromások enantioszelektív hidroformilezési reakciója, melynek során farmakológiai szempontból fontos 2-aril-propionsavak intermedierei szintetizálhatók. Ilyen például az ibuprofen, a naproxen, a ketoprofen vagy a fenoprofen, melyek igen jelentős nem szteroid alapú gyulladásgátló szerek.

A hidroformilezési reakcióban kiemelt szereppel rendelkeznek az átmenetifém katalizátorok, melyekben a központi fématom képes kismolekulákat ligandumként a koordinációs övezetében megkötni.

Hidroformilező katalizátor prekursoroként leginkább kobalt- és ródium-, ritkábban platina-, ruténium- és irídium-komplexek szolgálnak. Csak néhány olyan példa ismeretes, ahol vastartalmú komplexek mutatnak katalitikus aktivitást.

Kezdetben csak kobalt-katalizátorokat alkalmaztak viszonylag erélyes körülmények között. Megfelelő ligandumokkal kombinálva azonban a ródium-tartalmú katalizátorok sokkal enyhébb feltételek alkalmazását tették lehetővé. A szakirodalomban a legtöbb példát ezekre a rendszerekre találhatjuk.

A platinatartalmú hidroformilező rendszerek nagy előnye, hogy az esetlegesen fellépő hidrogénezési mellékreakció termékeinek aránya csekélyebb, mint más rendszerek esetében, és bár a platina-komplexek katalitikus aktivitása alacsony, a megfelelő kokatalizátor alkalmazásával ez a hátrány kiküszöbölhető, vagy csökkenthető.

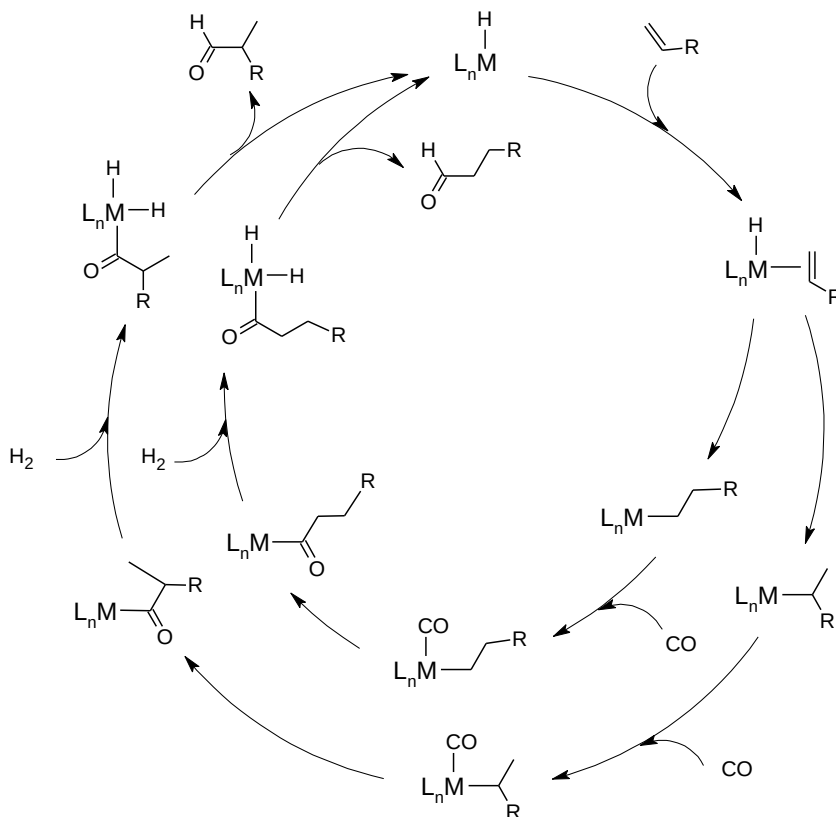
Jelen munkám alapvető célja, minél aktívabb és szelektívebb katalizátorok tervezése. Mivel az aktivitást és a szelektivitást igen sok tényező befolyásolja, ezeket egymástól elkülönítve próbáltam vizsgálni annak érdekében, hogy a különböző hatások szerepét minél egyszerűbben meghatározhasam. Ennél fogva igyekeztem kiküszöbölni a sztérikus effektusokat, és megpróbáltam tisztán az elektronikus hatásokra fókuszálva megvizsgálni platinatartalmú hidroformilező katalizátorrendszerek esetében a szubsztrátum, a foszfin-ligandum és az ón(II)-halogenidek szerepét is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A platinakatalizált hidroformilezés reakciómechanizmusával kapcsolatos irodalmi előzmények

Számos olyan elméleti munkát találhatunk a szakirodalomban, mely a hidroformilezés mechanizmusával foglalkozik, valamint a különböző elemi lépések vizsgálatát taglalja [1-5].

A platinakatalizált hidroformilezés feltételezett mechanizmusa a kobalt és ródium tartalmú rendszerekéhez hasonlítható. Az olefin a koordinatív telítetlen, katalitikusan aktív fém-hidrido komplexhez koordinálódik, ami olefin-komplexet eredményez. Az olefin beékelődése kétféle, egy lineáris és egy elágazó alkil-komplex keletkezésének irányába is megnyithatja a reakcióutat. A következő elemi lépésben ezekhez koordinálódik a CO, ami aztán beékelődik, így az alkil-karbonil-komplexből acil-komplex keletkezik. A hidrogén oxidatív addíciója adja a dihidrido-acil-komplexet, melyből az utolsó lépéssel, vagyis az aldehid reduktív eliminációjával megkapjuk a termék aldehidet, és visszakapjuk a kiindulási fém-hidrido-komplexet.



2. ábra. A hidroformilezés általános reakciómechanizmusa

Már a hatvanas évek eleje óta ismert, hogy platina(II)-komplexek képesek hidrogén aktiválására [6] olefin koordinálására [7-8] és szén-monoxiddal karbonil- majd acil-komplexek képzésére [9-11].

Rocha és de Almeida a platinakatalizált hidroformilezés számos elemi lépését tanulmányozta kvantumkémiai számítások segítségével. Vizsgálták többek között a szén-monoxid beékelődését a $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$ komplex esetében MP4(SDQ)/MP2 elméleti szinten [12]. Az átmeneti állapot szerkezetéből arra következtettek, hogy a beékelődés során a metil-csoport mozdul el a karbonil-ligandum felé, míg az alig változtat a helyzetén. A 26,4 kcal/mol aktiválási energiájú folyamat során a Pt-CH₃ kötés felszakad és acetil-csoport jön létre, míg az SnCl₃-hoz képest *transz*-helyzetű pozíció üresen marad, majd egy torzult trigonális bipiramis szerkezetű intermedier alakul ki. Termékként síknégyzetes geometriájú *cisz*- $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{COMe})$ komplexet kapunk.

A fenti elméleti módszerrel azonos szinten vizsgálták a dihidrogén addícióját és az aldehid eliminációját is [13]. A kiindulási $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CO})(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2$ acil-komplexhez molekuláris hidrogén koordinálódik, ami trigonális bipiramis szerkezetű, $\eta^2\text{-H}_2$ adduktot eredményez. Ennek energiája 11,5 kcal/molal nagyobb, mint a reagenseké. Ebből az adduktból kapjuk meg a dihidrido-komplexet egy alacsony energiagáttal rendelkező átmeneti állapoton keresztül, ami a H-H kötés felbomlását és a két Pt-H kötés létrejöttét írja le. A dihidrido-komplex az adduktnál 10,4 kcal/molal stabilisabb. Megállapították, hogy a hidrogén oxidatív addíciójának rendkívül kicsi az energiagátja a kobalt- illetve a ródium-tartalmú katalizátorrendszerekhez képest.

Górcső alá került az aldehid redukzív eliminációjával járó elemi lépés is, ami a dihidrido-komplexből indul ki [13]. Ebben az esetben az acil-csoport mozdul el, majd ékelődik be valamely Pt-H kötésbe. A két hidrido ligandum különböző helyzetéből kifolyólag a reakció két módon mehet végbe. Ezek során ha az SnCl₃-hoz képest *cisz*-helyzetű H vesz részt a reakcióban *transz*, míg fordított esetben *cisz* konformációban kapjuk vissza az eredeti katalizátort.

Kégl Tamás és munkatársai a propén hidroformilezésének mechanizmusát vizsgálták *cisz*-, illetve *transz*-PtH(SnCl₃)(PH₃)₂ katalizátor modelleket alkalmazva [14]. DFT módszerrel tanulmányozták a katalitikus ciklus valamennyi lépését. Munkájuk során azt találták, hogy az olefin beékelődés határozza meg a regioszelektivitást, melynek értéke szolvatációs korrekciókat alkalmazva a n-butanalra 81 % volt, ami nagyon jó egyezést mutat korábbi kísérletek eredményeivel (83 %) [15].

Nagynyomású NMR vizsgálatokra alapozva feltételezték, hogy néhány foszfin esetében a platinakatalizált hidroformilezés ionos mechanizmuson keresztül megy végbe. Ilyenkor a triklorosztannáto-ligandum, mint jó távozó csoport, anionként viselkedik, így könnyen helyettesíthető egyéb ligandumokkal, mint például a hidroformilezési körülmények között jelen lévő szén-monoxid [16].

Az etilén beékelődését a kationos $[\text{HPt}(\text{PX}_3)_2]^+$ komplexbe (ahol $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$) HF, MP2, BLYP és BPW91 elméleti szinteken tanulmányozták [17]. Az olefin beékelődés energiagátját alacsonynak találták, ami arra utalhat, hogy a kationos rendszer esetében nem ez a reakció sebesség-meghatározó lépése. Car-Parrinello molekuladinamikai számítások alapján azt a következtetést vonták le, hogy a beékelődés az $\text{X} = \text{H}$ esetben nem azonnal megy végbe, PCl_3 és PMe_3 jelenlétében pedig megközelítőleg 100 fs alatt zajlik le. Ez jól összeegyeztethető a statikus számítások eredményeivel, amik ezekben az esetekben kisebb energiagátat jeleztek.

Creve és munkatársai vizsgálták a propén beékelődését a $[\text{HPt}(\text{PX}_3)_2]^+$ kationos komplex Pt-H kötésebe (ahol $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Me}$) HF, MP2 és B3PW91 elméleti szinteken [18]. A hidrogén- és a metil-ligandumot tartalmazó foszfinok esetében 2,5 kcal/molnál alacsonyabb energiagátat számítottak, míg a PF_3 tartalmú rendszerénél semmilyen energiagáttal nem kellett számolni. A HF módszerrel kapott eredmények magasabb aktiválási energiát jósoltak, ami a korrelációs hatások hiányának tulajdonítható.

Korábbi munkánk során tanulmányoztuk a sztirol hidroformilezését $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)[(2S,4S)\text{-BDPP}]$ prekursor jelenlétében, és erős hőmérsékletfüggést tapasztaltunk [19]. Az alacsony hőmérséklet az *(S)*-2-fenil-propanal, míg a magas hőmérséklet az *R*-enantiomer képződésének kedvez. Létezik egy olyan hőmérséklet érték, ahol az optikai hozam nulla. Ez függ a sztirolon *para*-helyzetben lévő szubsztituens Hammett-konstans értékétől. Annak érdekében, hogy mindezt tisztázzuk, egyszerű modellvegyületként $\text{HPt}(\text{PH}_3)_2(\text{SnCl}_3)(\text{olefin})$ komplexet használtunk, a számítások során pedig PBEPBE funkcionált alkalmaztunk. Kvantumkémiai deskriptorként az atommagban számított elektrosztatikus potenciál érték szolgált, amit a következő egyenlet definiál:

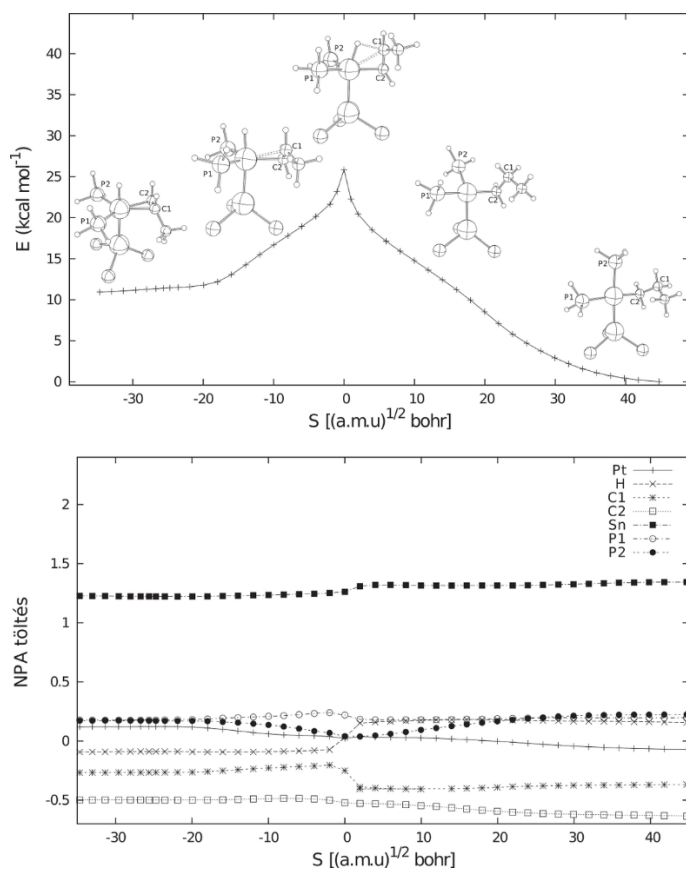
$$V_Y \equiv V(R_Y) = \sum_{A \neq Y} \frac{Z_A}{|R_Y - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|R_Y - r'|} dr' \quad (1)$$

ahol Z_A az A atom magtöltése, R_Y a sugara, a $\rho(r')$ pedig a molekula elektronsűrűsége. Kiváló lineáris korrelációt figyeltünk meg a szubsztituens konstans és a platina, valamint a koordinációs

övezetében lévő egyéb atomok atommagjában számított elektrosztatikus potenciál értékek között. A szubsztituensek közül, egyedül az acetoxi-csoport viselkedett rendhagyó módon, ezért Hammett-értékének felülvizsgálatára és új állandó javaslatára került sor [20].

A propén hidroformilezésének teljes katalitikus ciklusát vizsgálta Rocha a munkatársaival DFT módszerek segítségével [21]. Az olefin beékelődés energetikájának tanulmányozása céljából számos GGA, hibrid GGA és meta-GGA funkcionált teszteltek és hasonlítottak össze a CCSD(T) referencia számításokkal. A BP86 és GPW91 funkcionálok esetében kapták a legjobb becslést az etilén koordinációs energiát, habár az összes DFT módszer némileg alábecsülte a beékelődés energiáját. A BP86/cc-pVTZ/SBKJC szinten számított eredmények azt mutatják, hogy a lineáris aldehid termék keletkezése preferált a reakció során.

Annak érdekében, hogy mélyebb betekintést nyerjenek az olefin beékelődés komplexeinek elektronikus szerkezetébe a reakció során, Bedekovits és munkatársai IRC számításokat végeztek [14]. Az IRC számítások diagramját a 3. ábrán láthatjuk.



3. ábra. Az olefin beékelődés belső reakciókoordináta (IRC) diagramja

A platina központi atom NPA töltése fokozatos csökken, mialatt a hidrido-ligandumról elektronsűrűséget vesz el. A hidrogénatom töltése egészen az átmeneti állapot eléréséig nem változik, de a szénatomhoz történő vándorlása során hirtelen növekedés tapasztalható. A hidrido-ligandum elektronsűrűségének nagy része a C-H kötés kialakulása közben a metin szénre (C1) tevődik át. Az átmeneti állapot közelében az egyik foszforatom (P1) elektronsűrűsége csökken, miközben a másiké (P2) növekszik, így a két ligandum a platina koordinációs övezetében töltés kiegyenlítő hatást gyakorol.

A QTAIM analízis során kiderült, hogy minden Pt-olefin addukt rendelkezik gyűrűkritikus ponttal (RCP) [14]. A Pt-C-C síkban az elektronsűrűség töltéseloszlását az SnCl_3 -ligandum erősen befolyásolja. Vizsgálták az SnCl_3 -ligandum hatását dihidrido-acil komplexekben. Az acil-csoport és az SnCl_3 *transz* elrendeződése igen egyenletes elektronsűrűség eloszlást eredményez, amit jól tükröz a *transz*-komplex javára megmutatkozó nagy energiakülönbség is.

Dias és Rocha a propén hidroformilezésének mechanizmusát $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ komplex jelenlétében is tanulmányozták BP86 funkcionállal, solvatációs korrekciók alkalmazása mellett. Következtetéseik szerint a regioszelektivitást az olefin beékelődésének lépése határozza meg. A lineáris regioszelektivitásra 95 %-os értéket kaptak, ami magasabb a kísérleti értékekhez képest [22].

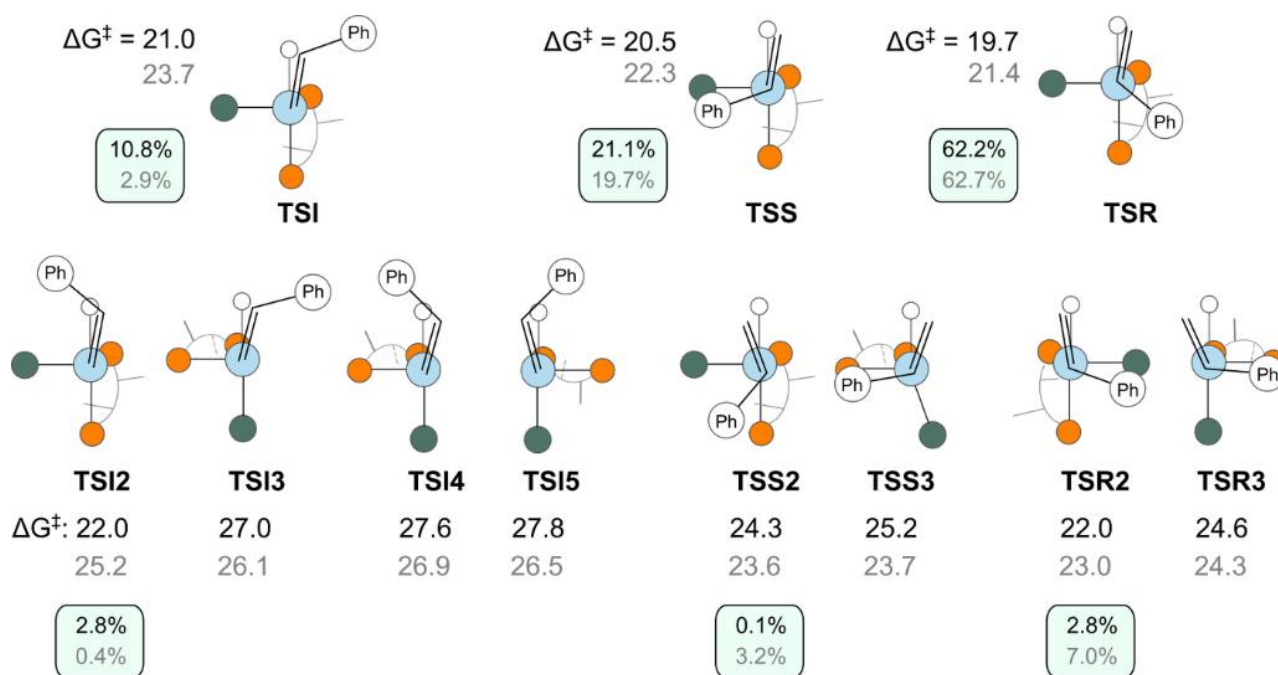
A sztirol Pt/Sn katalizált aszimmetrikus hidroformilezése is górcső alá került, $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{chiraphosH})$ ($\text{chiraphosH} = (2S,3S)\text{-(2,3)-(difoszfinobután)}$) modellvegyület alkalmazása mellett [23]. A számítások során PBEPBE funkcionált használtunk, az oldószerhatást pedig CPCM módszerrel vettük figyelembe. A három preferált reakciócsatorna potenciális energia hiperfelületének vizsgálata azt mutatta, hogy minden esetben az olefin koordináció, majd az azt követő olefin beékelődés a sebesség-meghatározó lépés. Az aktiválási energiáját a lineáris, *S*, illetve *R* reakcióutakra 21,0; 20,5 és 19,7 kcal/mol. Az alkil-komplexek egy gyors, exoterm folyamat során lépnek reakcióba a szén-monoxiddal acil-komplext eredményezve. Az aldehid redukzív eliminációja pedig egy meglehetősen lassú lépés.

A hidrogén oxidatív addíciója két átmeneti állapoton keresztül mehet végbe. Az egyik esetben a koordinált hidrogének a Pt-C_{acil} kötéshez képest merőleges pozícióban helyezkednek el (merőleges elrendeződés), a másik alternatíva szerint a hidrogénatomok és az acil-szén egy síkban találhatóak (parallel elrendeződés). Az oktaéderes komplexekben a hidrido-ligandumok nagyon hasonló orientációval rendelkeznek, mint a megfelelő átmeneti állapotokban. A két átmeneti állapot

közi különbség megmarad, ami jelzi, hogy a merőleges elrendeződés energetikai szempontból kedvezőbb.

Az aldehid redukív eliminációja a sokkal stabilisabb dihidrido-komplexből két lehetséges útvonalon mehet végbe, attól függően, hogy a hidrido-ligandum az SnCl_3 -hoz képest *cisz* vagy *transz* pozícióban helyezkedik-e el. Az első reakcióút energiagátja éppen fele a második lehetséges reakcióútnak. Ez utóbbi során az axiális helyzetű H koordinálódik az acil-szénhez (26,2 kcal/mol).

Munkánk során azt találtuk, hogy az aldehid termékek eloszlását egyértelműen a sztirol beékelődése határozza meg, tehát a regio- és enantioszelektivitás értékeinek meghatározása megvalósítható a konkurens olefin beékelődések útvonalainak segítségével. A sztirol koordinációja nyolc különböző, trigonális bipiramis szerkezetű olefin addukt létrejöttét eredményezi. Az egyes komplexek különbözősége a triklorosztannáto-ligandum két lehetséges pozíciójából és a sztirol fenil-csoportjának eltérő orientációjából adódik, ami négy különböző kvadránsban foglalhat helyet, meghatározva ezzel a hidrogén-, az ón- és a foszforatomok pozícióját is. Az egyes alkil-komplexek elvileg összesen 16 átmeneti állapoton keresztül alakulhatnak ki, ám néhány esetben szerkezetük megegyező, így valójában 11 egymástól különböző átmeneti állapot írja le a sztirol beékelődésének folyamatát. Ezeket a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra. Az alkil-komplexek kialakulásához vezető különböző átmeneti állapotok sematikus váza

Mivel az olefin inzerció a sebesség-meghatározó lépés, továbbá irreverzibilis, ezért az alkil-komplexek képződési sebességének arányából következtetni lehet a termék aldehidek arányára, ebből pedig meghatározható a reakció regio- valamint enantioszelektivitása (2. egyenlet).

$$\frac{R_R}{R_S} = \frac{\sum_i k_{R,i}}{\sum_j k_{S,j}} = \frac{\sum_i e^{-\Delta G_{R,i}^\ddagger / RT}}{\sum_j e^{-\Delta G_{S,j}^\ddagger / RT}} \quad (2)$$

Az enantioszelektivitás értékére PBEPBE funkcionállal 51 % (R) adódott, de sor került a számítások finomítására is MP4(SDQ) szinten, s így 47 %-ot (R) kaptunk. Kísérleti úton, Consiglio és munkatársai 45 %-os (R) értéket állapítottak meg. A regioszelektivitás 86 % lett az elágazó izomerek javára, szemben a 62 %-os kísérleti eredményekkel [24].

2.2. A szubsztituens hatásának vizsgálatára irányuló korábbi munkák

Különböző *meta*- és *para*-szubsztituált benzoésavakat, mint alapvető modellvegyületeket vizsgált Exner és Böhm DFT-módszerek segítségével. Relatív savasságukat izodezmikus reakciókkal határozták meg [25].

A szubsztituens-hatást σ - és π -komponensekre osztotta Osminski és Dobrowolski gyűrűs szénatomok természetes populációi alapján [26]. Így olyan sEDA és pEDA deskriptorokhoz jutottak, melyek a szubsztitensek hatását írják le. Ezek a deskriptorok 32 monoszubsztituált benzol molekula, nagy molekuláris rendszerekre is könnyedén alkalmazható, B3LYP/6-31G** elméleti szinten számított paraméterén alapul.

Popelier Bader-analízis segítségével szubsztituált benzoésavakra különböző deskriptorokat választott ki, amiket *para*- és *meta*-szigmákkal hasonlított össze. Mindezekből absztrakt matematikai teret hozott létre [27]. Az új módszer gyakorlati alkalmazhatósága *para*- és *meta*-szubsztituált benzoésavak Hammett-egyenletén keresztül kitűnően szemléltethető, ugyanis lehetőség nyílik a kísérleti sáverősségek reprodukálására. Munkájuk folytatásaként további karbonsavakat is megvizsgáltak, és az egyéb Hammett-értékekre is egészen jó egyezést kaptak [28].

Schaefer és munkatársai sűrűségfunkcionál elméleten alapuló számításokat végeztek B3LYP/6-311+G(2d,2p) és BPW91/6-311G(d,p) szinteken összesen 15 monoszubsztituált benzol

származékra [29]. Munkájuk során egy olyan közelítést vázoltak fel, aminek segítségével meghatározható a σ^0 szubsztituens konstans szubsztituált benzol rendszerek esetében. Ez a konstans az adott szubsztituens izolált hatása, elkülönítve a molekula esetleges egyéb szubsztituenseinek hatásától. Munkájuk alapja a kísérleti reaktivitás konstansok és a *para*- , illetve *meta*-pozícióban elhelyezkedő szénatom elméleti elektrosztatikus potenciál értéke (EPN) közti kiváló lineáris korreláció volt, ami nagyon jól kiemeli az elektrosztatikus potenciál, mint lokális reaktivitás deskriptor hasznosságát, jelentőségét. Eredményeik rámutatnak arra, hogy a σ^0 relatív értékét leginkább az intramolekuláris kölcsönhatások szabják meg.

2.3. A foszfin-ligandum hatásának korábbi vizsgálata az irodalomban

Az átmenetifém-karbonil-kompleksek IR-spektrumában a $\nu(\text{CO})$ helyzete függ a fém elektronszerkezetétől. A karbonil-ligandum a magános elektronpárjának köszönhetően elektronsűrűsége át a fém központi atom felé. A fém a d-pályáin keresztül elektronsűrűsége jutat vissza a CO-ligandum π^* -pályájára. Ezzel gyengíti a CO-kötést, és a $\nu(\text{CO})$ értékeket az alacsonyabb hullámszám értékek irányába tolja el. Ha a karbonil-ligandumot egy tercier foszfinnal helyettesítjük, a foszfin a CO-hoz képest a magános elektronpárja által erősebb σ -donor sajátságokat, és gyengébb π -akceptor sajátságokat mutat. A fémen így megnövekedő elektronsűrűség továbbadhat a foszfin-, valamint a fémen levő egyéb ligandumok felé. A $\nu(\text{CO})$ -n mérhető viszontkoordináció lehetővé teszi, hogy kifejezzük különböző ligandumok π -akceptor erősségét [30].

Tolman javaslatára a különböző tercier foszfínokat ($\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) egy sztérikus és egy elektronikus paraméterrel (TEP) jellemezhetjük [31]. A sztérikus paraméter a kúpszög, míg az elektronikus paramétereket következő egyenlet írja le:

$$\nu\text{CO}(A_1) = 2056.1 + \sum \chi_i, \quad (3)$$

ahol a $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ komplex esetében ($\text{L} = \text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$) a $\nu(\text{CO})(A_1)$ az A_1 sávot jelöli az IR-spektrumban a $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{tBu})_3)]$ komplexhez képest, ahol $2056,1 \text{ cm}^{-1}$ -nél találjuk az A_1 sávot, míg a χ_i paraméterek a foszforon levő szubsztituensek elektronikus hatásait jeleníti meg. Az elektronikus paraméter korrelál a ligandumok bázicitásával.

Crabtree *cisz*-[Mo(CO)₄L-L] komplexeket vizsgált, melyekben L-L-ként vagy egy kétfogú foszfin-, vagy pedig két egyfogú foszfin-ligandumot alkalmazott [32]. Tanulmányozta az adott rendszer és az adott TEP-értékek közti korrelációt, és a következő egyenletet írta fel:

$$\nu\text{CO}_{\text{Ni}} = 0,593 \nu\text{CO}_{\text{Mo}} + 871 \quad (R = 0,996) \quad (4)$$

Suresh és Koga szubsztituált foszfin-ligandumok elektronikus hatásának számszerűsítésével is foglalkozott a molekuláris elektrosztatikus potenciál értékek felhasználásával [33]. DFT-számításokat alkalmazva (B3LYP/6-31G(d,p)) azt tapasztalták, hogy számos szubsztituált foszfin-ligandum (PR₃) esetében a molekuláris elektrosztatikus potenciál minimuma (V_{min}) a magános pár régióján belül található. A V_{min}-érték segítségével számszerűsíthető a PR₃-ligandumok bázikussága, és jó korrelációt mutat a foszfinok Tolman-féle elektronikus paramétereivel is.

Suresh kétrétegű ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) elméleti módszerrel vizsgált különböző foszfin-ligandumokat, ahol a QM-réteg a PH₃-ra épült [34]. Az elektroneloszlásban mutatkozó apró eltérések a sztérikus hatásokból és a szubsztituensek konformációjának változásaiból erednek, melyet jól tükröz a QM-régióban az elektrosztatikus potenciál értéke. A szabad PH₃-molekula és a PR₃-ligandum QM-rétegében megmutatkozó V_{min} értékek közti különbség a PR₃-ligandum sztérikus hatásának egyfajta mérőszáma. Ez a MESP_{steric} érték jó lineáris korrelációt mutat a QM-régió kúpszög értékeivel, és a HPH szögek átlagával is.

2.4. Az ón(II)-halogenidek hatásának vizsgálatára irányuló irodalmi előzmények

A platina/ón-katalizált hidroformilezési reakcióról először Hsu és Orchin írt 1975-ben [35], majd egy évvel később, 1976-ban Schwager és Knifton különböző donor ligandumokkal stabilizált, másodfajú fém halogenidet is tartalmazó platina(II)-komplexek hidroformilezési reakciókban mutatott katalitikus aktivitását írták le. A kokatalizátorok közül az ón(II)-klorid adta a legjobb eredményeket [15]. Bár a platinatartalmú katalizátorok aktivitása elmaradt a ródium-tartalmú rendszerekéhez képest, de kiváló optikai hozamuk miatt egyre nagyobb jelentőséggel és népszerűséggel bírnak.

Sikeresen alkalmazták a királis foszfin tartalmú katalitikus rendszereket enantioszelektív hidroformilezés során. Figyelemre méltó szelektivitást tapasztaltak mind a PtCl(SnCl₃)(difoszfin)-, mind pedig a PtCl₂(difoszfin) + ón(II)-klorid-rendszerek esetében [36-37]. Az SnCl₂ mellett az ón(II)-fluoridot is eredményesen alkalmazták kokatalizátorként, mely alacsonyabb aktivitás mellett

nagyobb enantioszelektivitást mutatott [38]. A platina/ón rendszerek funkcionáliszt alkének regioszelektív hidroformilezésére is alkalmasnak mutatkoztak [5]. Általánosan elfogadott, hogy a reakció kezdeti lépése az olefin hidrido-komplexhez történő koordinációja. A hidrido-komplexet az analóg kloro-komplexből, hidrogén atmoszféra alatt állították elő. E vegyület a SnCl_3 ligandumot közvetlenül a platínához koordinálódva tartalmazza. Mivel igen gyakran a kloro-komplexet használják prekursorak a katalitikus reakcióban, nem lehet meglepetés az, hogy az első számítási tanulmány célja a $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2]$ modellrendszer szerkezetének és izomerizációjának megismerése volt [39].

Számos további tanulmányt találhatunk az irodalomban, ami az SnCl_2 szerepére fókuszál, ami azonban még nem teljesen tisztázott. A triklorosztannát viselkedhet ellenionként (SnCl_3^-), viselkedhet Lewis savként, és közvetlenül kapcsolódva a platínához ligandumként is. Elősegítheti az egyes elemi lépések lezajlását a pentakoordinált köztitermékek stabilizálásával és/vagy a *transz* pozícióban lévő kötés gyengítésével. Spektroszkópai vizsgálatok alapján difoszfink esetében valószínűsíthető, hogy a reakciómechanizmusban ionos alkil-karbonil komplexek vesznek részt SnCl_3^- ellenionnal [16].

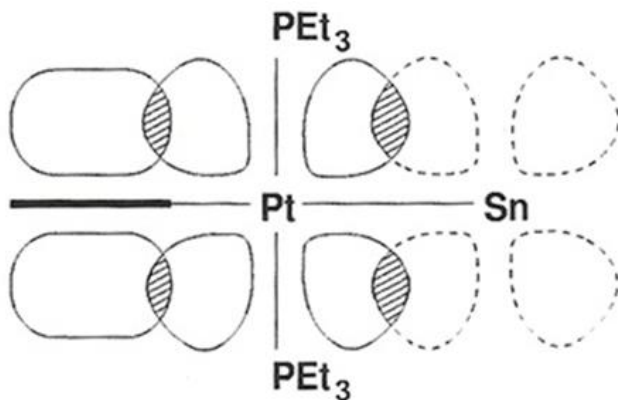
Az ón(II)-klorid Pt-Cl kötésbe történő beékelődéses reakcióját Rocha és de Almeida vizsgálta [39]. A geometria optimalizálását Hartree-Fock, míg az egyes energiák számítását MP2 szinten végezték. Lejegyezték továbbá, hogy az egyik Pt-Cl kötés felszakadásával és a Pt-Sn kötés kialakulásával létrejövő átmeneti állapot energiája 4,4 kcal/mollal alacsonyabb, mint a reaktánsok energiájának az összege. Az SnCl_3 *transz*-aktiváló hatását bizonyítja, hogy a hosszabb Pt-P kötést kapunk, ha a foszfink-ligandum az SnCl_3 -hoz képest *transz* pozícióban van.

A *cisz-transz* izomerizáció mechanizmusát is megvizsgálták MP4(SDQ)/MP2 módszerrel [40]. A *transz*- $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2]$ komplexet összehasonlítva a *cisz*-kompleksszel megállapították, hogy az SnCl_3 ligandum *transz* hatása miatt az 7,0 kcal/mollal stabilabb. Amikor az oldószerhatást is górcső alá vették, a töltéspolarizáció miatt a *cisz*-izomer bizonyult stabilabbnak 2,1 kcal/mollal, MP2 elméleti szinten, IPCM szolvatációs módszer alkalmazása mellett. Mindezek nagyon jó egyezést mutattak Chatt és Wilkins kísérleti eredményeivel [41].

B3LYP/LANL2DZp szinten tanulmányozták a *cisz*- $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2]$ komplexet annak érdekében, hogy megfejtsek a triklorosztannáto-aniont tartalmazó imidazolium-alapú ionfolyadékok szerepét és hatását [42]. Az átmeneti állapot energiája 2,8 kcal/mollal alacsonyabb bizonyult, mint a $[\text{PtCl}(\text{PH}_3)_2]$ és az SnCl_2 reaktánsok energiájának összege. Ez a megállapítás megegyezik a HF/MP2 szintű számítások eredményével. Az ón(II)-klorid egyik kloro-ligandum

felé történő koordinációja a Pt-Cl kötés enyhe megnyúlását eredményezi. A beékelődés egy háromcentrumos átmeneti állapoton keresztül megy végbe 15,9 kcal/molos energiagáttal, továbbá megállapították, hogy a folyamat exoterm (-13,2 kcal/mol).

Parshall többek között ^{19}F -NMR spektroszkópiával vizsgálta az SnCl_3 és más ligandumok π -akceptor tulajdonságát *meta*- illetve *para*-fluorfenil-platina komplexek esetében [43]. Munkája során igazolta, hogy a ^{19}F -NMR kémiai eltolódás által jellemzett árnyékolási paraméter és a *transz* helyzetű ligandum sajátságai között összefüggés van. A *meta*-szubsztituált származékoknál mért $\Delta\delta_m$ értékek az X ligandumok induktív hatásának mérőszámai. A *para*-szubsztituált sorozat esetében a $\Delta\delta_m$ paramétereknél nagyobb $\Delta\delta_p$ értékei az induktív effektuson kívül a platina 5d-orbitáljának a fluorofenil gyűrű és az X ligandum π -elektronrendszerével történő lehetséges kölcsönhatására utalhat.



5. ábra. Feltételezett π -kölcsönhatás a platina betöltött 5d-orbitálja és az aromás gyűrű, valamint az ón d-orbitáljai között

Spektroszkópiai eredményeiket összegezve megállapították, hogy a platina komplexekben az SnCl_3^- ligandum gyenge σ -donorként és erős π -akceptorként működik, nagyon hasonló módon viselkedik, mint a CN^- ligandum. Arra következtettek, hogy ezen tulajdonságokból kifolyólag a ligandum nagy *transz* effektussal rendelkezik, ami a *transz* helyzetű ligandum labilitását eredményezi. Mindezek mellett az SnCl_3^- képes csökkenteni az elektronsűrűséget a platinán, így lehetővé téve egy nukleofil ágens támadását.

3. Célkitűzések

Ródiom és platina katalizátorok esetében is találhatunk olyan irodalmi előzményeket, melyek hidroformilező katalizátorok szelektivitásának elméleti számítások segítségével történő előrejelzésére vagy reprodukálására fókuszálnak [14, 22-23, 44-47].

Munkám célja a katalizátorok elektronszerkezete és az aktivitásuk, valamint a szelektivitásuk közti kapcsolat alapos megismerése, annak érdekében, hogy lehetővé váljon egy, az adott feladatnak megfelelő, hatékony katalizátorrendszer megtervezése vagy kiválasztása. Az aktivitás és a szelektivitás számos tényezőtől függ, úgy mint a hőmérséklet, a nyomás, az oldószer, a szubsztrátum, az alkalmazott kokatalizátor, a hidrogén valamint a szén-monoxid parciális nyomásainak aránya, de leginkább a foszfor-donor ligandumok sztérikus valamint elektronikus jellemzői.

Célom továbbá olyan DFT módszerek kiválasztása, esetleg módosítása, melyekkel megfelelő pontossággal reprodukálhatók a kísérleti szelektivitás értékek P-donor ligandumok széles skálájának alkalmazása mellett is.

Tervezem még a katalitikus folyamat számára kulcsfontosságú közti termékek elektronszerkezetének feltérképezését is annak érdekében, hogy az aktivitást és a szelektivitás becsülni tudjam.

Mindezekhez számos elméleti kémiai eszköz áll rendelkezésemre (NBO módszer, doménen átlagolt Fermi-lyuk analízis (DAFH), töltésdekompozíciós analízis (CDA), Bader-analízis). Célom, hogy az ezek segítségével nyert adatokból következtetéseket tudjak levonni az adott katalizátorrendszerről, és megvalósíthatóvá váljon a legmegfelelőbb katalizátor célzatos kiválasztása egy adott termék tisztán történő előállítása során.

4. Számítási módszerek

Az elméleti kémiai számítások során kiemelkedő szerepe van a különböző átmeneti állapot szerkezeteknek. Ezeknek az állapotoknak a potenciálfelület egy elsőrendű nyeregpontja felel meg, ahol az erőállandóknak, tehát lényegében a harmonikus rezgési frekvenciáknak egy kivételével pozitívnak kell lenniük. Vibrációs analízis segítségével igazoltam, hogy az optimált geometria a potenciál energiafelületen valódi minimum vagy átmeneti állapot-e, hisz az első esetben nincs imaginárius frekvencia, míg az utóbbinál egy imaginárius frekvencia jelentkezik.

A számításaim során PBEPBE funkcionált használtam [48]. A geometriaszámításokat a platina esetében def2-TZVP, míg az összes többi atom esetében def2-SVP báziskészlet alkalmazása mellett végeztem el [49]. Jelen vizsgálataim során azért a PBEPBE funkcionált használtam, mert ez egy olyan gradiens korrigált, tiszta, nem hibrid DFT módszer, amely képes reprodukálni a kísérleti frekvenciákat, kevésbé számításigényes, és átmenetifém-komplexek számítására általában megbízható eredményt nyújt.

Az elektronszerkezeti számításokat minden atomra def2-TZVP bázissal hajtottam végre, a platínára a $(8s, 7p, 6d, 1f) \rightarrow [6s, 4p, 3d, 1f]$, az ónra pedig a $(10s, 9p, 8d, 2f) \rightarrow [6s, 5p, 3d, 2f]$ kontrakciós sémával, a megfelelő pszeudopotenciálok alkalmazásával.

A számításokat a Gaussian 09 programmal végeztem [50].

Munkám során a Dapprich és Frenking által bevezetett töltésdekompozíciós analízist (CDA) is végeztem az általunk módosított CDA 2.2 program segítségével [51]. A módszer leginkább átmenetifém-komplexek kötésviszonyainak vizsgálatára szolgál. Lényege az, hogy a kötések a fragmensek molekulaorbitáljainak kölcsönhatásaként írja le. Fragmens lehet például a fémkomplex és a hozzá kapcsolódó ligandum, az ezek között létrejövő kölcsönhatások pedig alapvetően négy típusba sorolhatók: elektron-donor kölcsönhatás a ligandum betöltött és a fémkomplex betöltetlen orbitálja között; viszontkoordináció, vagyis elektron-akceptor kölcsönhatás a fémkomplex betöltött és a ligandum betöltetlen orbitálja között; taszító jellegű polarizáció a fragmensek betöltött orbitáljai között; végül pedig a maradék tag, amely a két fragmens üres orbitáljainak kölcsönhatásából, kombinációjából eredeztethető. A maradék tag értéke egy donor-akceptor jellegű kapcsolat esetében 0 körüli, ellenkező esetben a vegyület inkább kovalens tulajdonságú. Ennél fogva a CDA kitűnő módszer a kétféle kötéstípus megkülönböztetésére, sőt akár a koordináció és a viszontkoordináció erősségének számszerű jellemzésére is.

Az AIMAll szoftver segítségével Bader-féle QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) analízist is végeztem, ami a háromváltozós $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség-függvény topológiai vizsgálatán alapul [52]. Lényege a kritikus pontok keresése, amik a $\rho(\mathbf{r})$ függvény szélsőértékei, tehát azok a pontok, ahol a $\nabla \rho(\mathbf{r}) = (0, 0, 0)$. Megkülönböztethetünk kötés-, gyűrű- és kalitkakritikus pontokat is. A kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség a kötés erősségére enged következtetni, főként akkor, ha hasonló jellegű kötésekkel hasonlítunk össze. A kötésútvonalak szintén informálnak minket a kötések erősségéről, illetve azok formájáról. Olyan útvonalakat is találhatunk, amelyek az elektronsűrűség gradiensét követik. Ezek határolják el egymástól az atomi medencéket, segítségükkel pedig az egyes atomok vonzáskörzete válik megismerhetővé.

Munkám során, a WinFermi szoftver segítségével DAFH számításokat is végeztem [53-56]. A Ponc által kidolgozott doménon átlagolt Fermi-lyuk kiváló módszer a triviálistól eltérő kötésviszonyok értelmezésére. Maga a DAFH az ún. párkorrelációs függvényből kapható meg, ami a véletlenszerű eloszláshoz képest annak a valószínűsége, hogy adott részecskesűrűség mellett a két részecske egymáshoz képest pontosan r távolságban helyezkedik el. Ha a párkorrelációs függvényt integráljuk egy megfelelően kiválasztott tértartományon, vagyis doménon, megkapjuk a q_ω doménon átlagolt Fermi-lyukat:

$$C(r_1, r_2) = 2\rho(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2) \quad (5)$$

$$g_\omega(r_1) = -\int C(r_1, r_2) dr_2 = \rho(r_1) \int \rho(r_2) dr_2 - 2\int \rho(r_1, r_2) dr_2 \quad (6)$$

Az egyenletben a $\rho(r_1)$ az első-, míg a $\rho(r_1, r_2)$ a másodrendű sűrűségfüggvényt jelöli. Ha a domén egy atom vagy a molekulán belül egy fragmens, akkor komplett elektronpárok azonosítására, adott fragmensek közti megoszlásának kvantitatív megadására is alkalmassá válik a módszer, ez utóbbi az egyes sajátértékek arányából becsülhető.

Számításaim során NBO (Natural Bond Orbital) analízist is végeztem a GENNBO 5.0 program segítségével [57]. A természetes kötőpályák vizsgálata egy adott kötés természetéről ad információt, és az elsőrendű sűrűségoperátor sajátérték egyenletén alapul. A természetes pályák teljesen ortonormált bázist alkotnak. Az egyes pályák populációja megegyezik az illető NAO-hoz (Natural Atom Orbital) tartozó betöltési számmal, egy atom teljes töltése pedig a megfelelő mátrixblokk diagonális elemeinek összege. Egy ϕ_i donor és egy ϕ_j^* akceptor természetes kötőpálya közti kölcsönhatás energianyeresége a 7-es egyenlettel fejezhető ki.

$$E_{i \rightarrow j^*} = -2 \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_{j^*} \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i} \quad (7)$$

Vizsgáltam az oldószerhatást is diklórmétánban ($\epsilon = 8,93$) és toluolban ($\epsilon = 2,37$) a Truhlar és munkatársai által kifejlesztett SMD módszer segítségével [58], ami egy olyan univerzális szolvatációs módszer, amely az oldott anyag elektronsűrűségén, illetve az oldószer dielektromos állandóján és felületi feszültségén alapul. Az elterjedt polarizált kontinuum-moddal (PCM) [59] megegyezően az SMD módszer az oldott anyag és az oldószerközeg közti elektrosztatikus kölcsönhatásra épül, azonban figyelembe veszi az oldott anyag és az oldószer közti nem elektrosztatikus jellegű, diszperziós kölcsönhatásokat is.

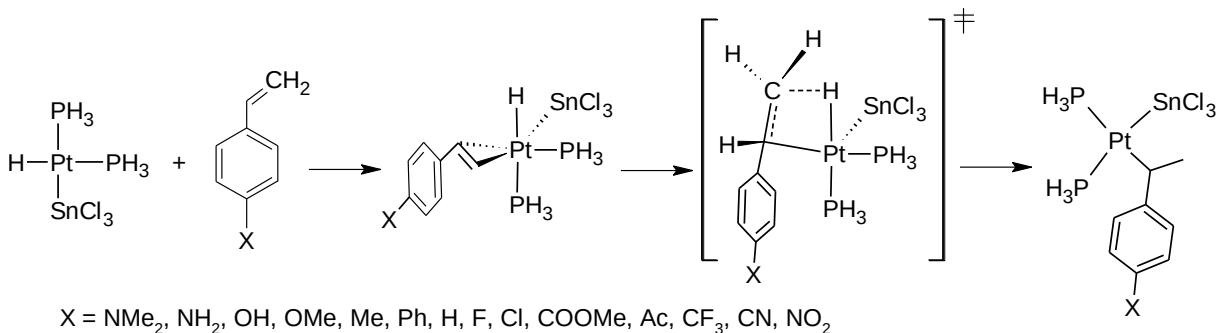
5. Eredmények és értékelésük

Diákköri munkám során alapvető célul tűztem ki minél aktívabb és szelektívebb katalizátorok tervezését. Ezen katalizátor tulajdonságok igen sok tényezőtől függenek, így ezeket egymástól elkülönítve próbáltam tanulmányozni abból a célból, hogy a különböző hatások szerepét minél egyszerűbben meghatározhassam.

Platinatartalmú hidroformilező katalizátorokat vizsgáltam a sztérikus hatásokat kiküszöbölve, tisztán az elektronikus tényezőkre fókuszálva. Így görcső alá vettem a szubsztituens, a foszfin és az ón(II)-halogenidek hatását is.

5.1. A szubsztrátum hatásának vizsgálata

Korábbi munkám során már vizsgáltam *para*-szubsztituált sztirol származékok platina-komplexeinek különféle elektronszerkezeti paramétereit (Wiberg-féle kötési index, kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség, parciális töltés, atommagban számított elektrosztatikus potenciál) a *para* helyzetű szubsztituens Hammett-konstans értékének függvényében [19]. Kiváló lineáris összefüggést figyeltem meg nemcsak a platina, hanem az összes többi, a platina koordinációs övezetében elhelyezkedő többi atom, úgy mint az ón, az axiális, valamint az ekvatoriális pozíciójú foszforatomok, a terminális szén és a hidrogén esetében is. A szubsztituens hatása a központi atomon túl, az ahhoz kapcsolódó összes többi atomon is érzékelhető és kimutatható, tehát a változtatás centrumától viszonylag nagy távolságban is érvényesül.



6. ábra. A szubsztituens-hatás vizsgálatához alkalmazott egyszerű modellreakció

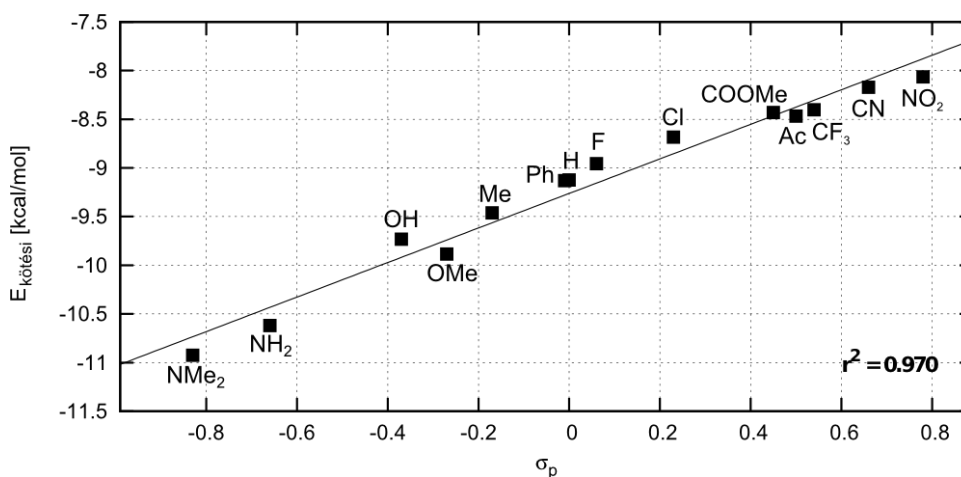
A 6. ábrán látható egyszerű modellreakció esetében tanulmányoztam, hogy milyen összefüggés fedezhető fel a σ_p értékek és a sztirolok kötési energiája, valamint az olefin beékelődés aktiválási szabadentalpiája között. Mind a két paraméter nagyon jó lineáris korrelációt adott a vizsgált szubsztituensek σ_p konstansaival. A kapott egyeneseket a 7., illetve a 8. ábráim szemléltetik.

1. táblázat. A dolgozatban vizsgált szubsztituensek σ_p Hammett-konstans értékei

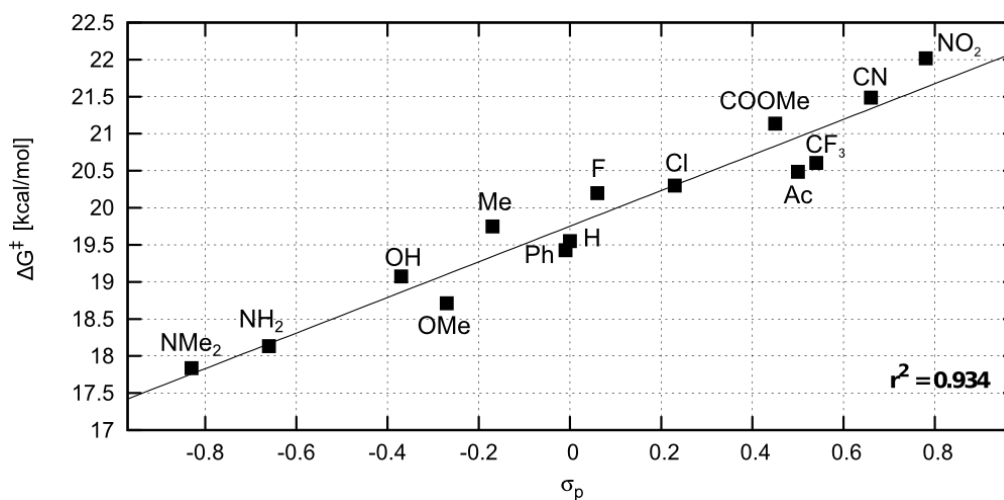
X	σ_p	X	σ_p
NMe ₂	-0,83	F	0,06
NH ₂	-0,66	Cl	0,23
OMe	-0,37	COOMe	0,45
OH	-0,27	Ac	0,5
CH ₃	-0,17	CF ₃	0,54
Ph	-0,01	CN	0,66
H	0	NO ₂	0,78

A kötési energiák az elektronküldő csoportok esetében nagyobbak mutatkoztak, mint az elektronszívó szubsztituenseknél. Mindez azzal magyarázható, hogy az elektronküldő csoportoknál jobban érvényesül az olefin donor jellege.

Az olefin beékelődésének aktiválási szabadentalpia értékei és a σ_p közti lineáris kapcsolat azt mutatja, hogy ha növeljük a vinil-csoporton az elektronsűrűséget, a beékelődés gyorsabban megy végbe.



7. ábra. A Hammett σ_p konstans változása a sztirol kötési energiájának függvényében az alkalmazott egyszerű modellvegyület esetében



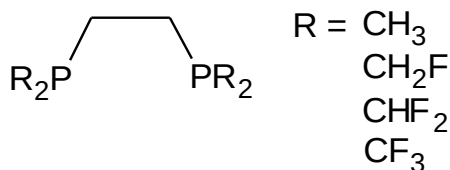
8. ábra. A Hammett σ_p konstans változása az olefin beékelődésének aktiválási szabadentalpia értékeinek függvényében az alkalmazott egyszerű modellvegyület esetében

A töltésdekompozíciós analízis alapján (CDA) $r^2 = 0,934$ lineáris korrelációt találtunk a σ_p és a platináról a koordinált olefin felé számított viszontkoordináció mértéke között. A viszontkoordináció 0,258 elektron értéknek adódott az OMe szubsztituensre és 0,279 elektron volt az elektronszívó CF₃ esetében.

Ezen eredmények rámutatnak arra, hogy a szubsztrátum elektronikus hatásainak vizsgálata is fontos, noha az elektronszerkezeti tanulmányok általában a foszfinokra és más *P*-donor ligandumokra szorítkoznak.

5.2. A foszfin ligandum hatásának vizsgálata

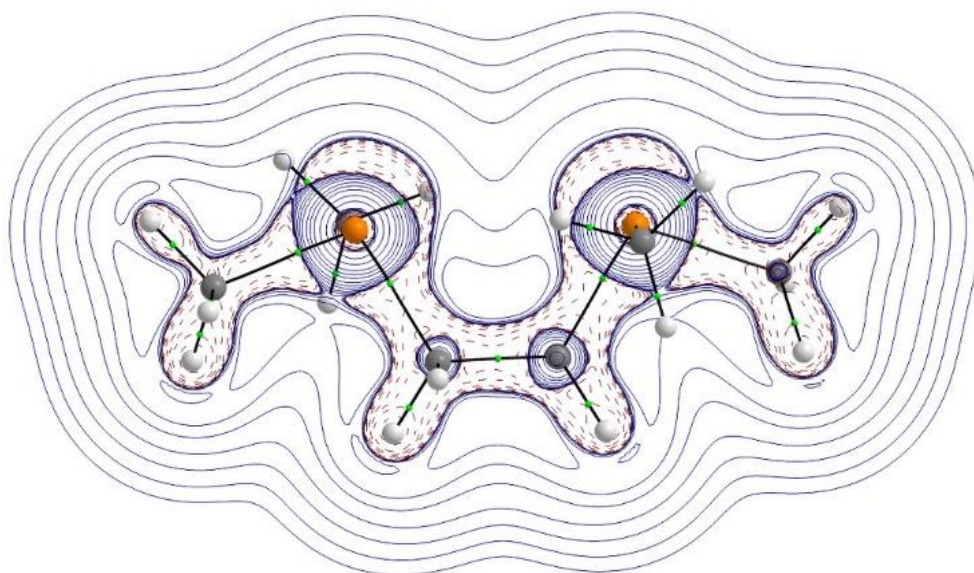
Munkám során igyekeztem a 9. ábrán látható egyszerű difoszfin modellvegyületek elektronikus hatásának tanulmányozása segítségével megvizsgálni, hogyan változik a katalizátor aktivitása az egyes esetekben.



9. ábra. Az alkalmazott egyszerű etándifosz modellvegyületek

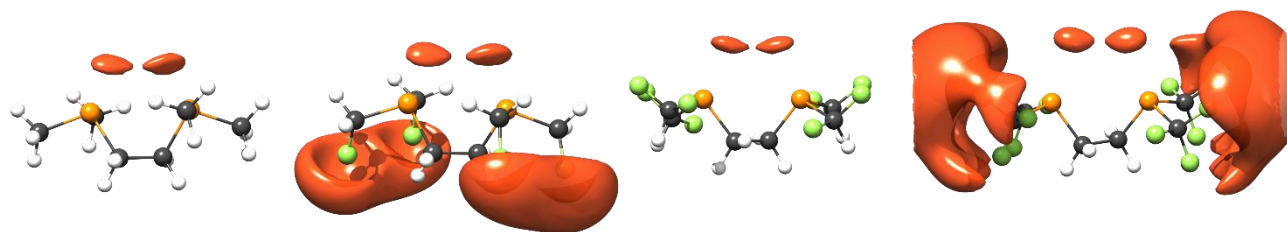
A vizsgált etándifosz ligandumok közül a dmpe Laplace-térképét ábrázoltam a 10. ábrán. A Laplace-térkép, azaz az elektronsűrűség térkoordináták szerinti második deriváltja, a molekulán belüli töltéeloszlásról informál minket. Azon részek, ahol $\nabla^2 > 0$ töltésritkulás áll fenn, ezen részeket folytonos vonallal tüntettem fel. Ahol $\nabla^2 < 0$, ott töltéssűrűsödések találhatók, ezek szaggatott vonallal vannak jelölve.

A dmpe-ben a nagyobb elektronsűrűségű régiók a σ -kötések mentén találhatók, de a fémhez történő koordináció szempontjából sokkal lényegesebbek a magános pár régiói, melyek szintén a töltéssűrűsödéses térfogatrészekhez sorolandók. Utóbbi területek szemléletesek abból a szempontból, hogy előrejelzik számunkra azt, hogy egy adott ligandum esetében a fém felé irányuló σ -donor kölcsönhatások miként alakulnak.



10. ábra. Az 1,2-bisz(dimetilfoszfino)-etán Laplace-térképe

Feltételezve, hogy esetünkben az olefin, vagyis az etilén beékelődése a sebesség-meghatározó, tanulmányoztam annak sebességét. A difoszfín elektronszerkezetét változtattam úgy, hogy a metil-csoportok hidrogénjeit fokozatosan fluor atomokra cseréltem le. Tehát a foszfinon keresztül igyekeztem szabályozni, hangolni az etilén-beékelődés sebességét. Hogy tisztázzam az oldószerhatás szerepét, a számításokat mind toluol, mind diklórmétán oldószer figyelembevételével elvégeztem. Az SMD implicit módszert így már a geometriaszámítások során is alkalmaztam.



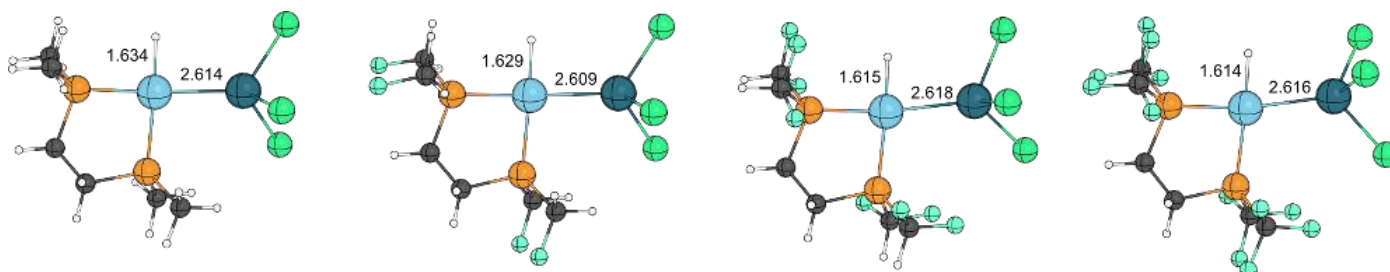
11. ábra. Az elektrosztatikus potenciál burkolófelületei ($V = -47,7; -16,6; -23,8; -3,1$ kcal/mol) az etándifosz ligandumok magános párjai helyén

Mindenek előtt tanulmányoztam az egyes difoszfin ligandumok esetében az elektrosztatikus potenciált a donorpárok környezetében, mivel a foszfinok bázicitása kitűnően nyomon követhető a potenciál negatív szélsőértékeivel a magános párok régióiban. Az elektrosztatikus potenciál burkolófelületeket a 11. ábrán szemléltetem, a 2. táblázatban pedig számszerűen tüntetem fel az adott potenciálértékeket toluolban, illetve diklórmétánban. A táblázat adataiból kiolvasható, hogy ha nincs fluor szubsztituens a foszforon, akkor nagy a potenciál értéke. Nem tapasztalunk jelentős különbséget azokban az esetekben, ahol monofluor-, vagy difluormetil csoportot helyezünk a P-atomokra, míg CF_3 szubsztituensnél jelentős mértékben lecsökken a difoszfin donor erőssége. Fontos megjegyezni, hogy különböző elektronszerkezeti vizsgálatok során igen lényeges az oldószerhatás figyelembevétele. Esetünkben a dmpe ligandumnál a legszembetűnőbb, hogy polárosabb oldószerben nő a ligandum bázikussága.

2. táblázat. Az elektrosztatikus potenciál (V) szélsőértékei (kcal/mol) a foszforatomok magános párjai helyén toluol és diklórmétán oldószerekben

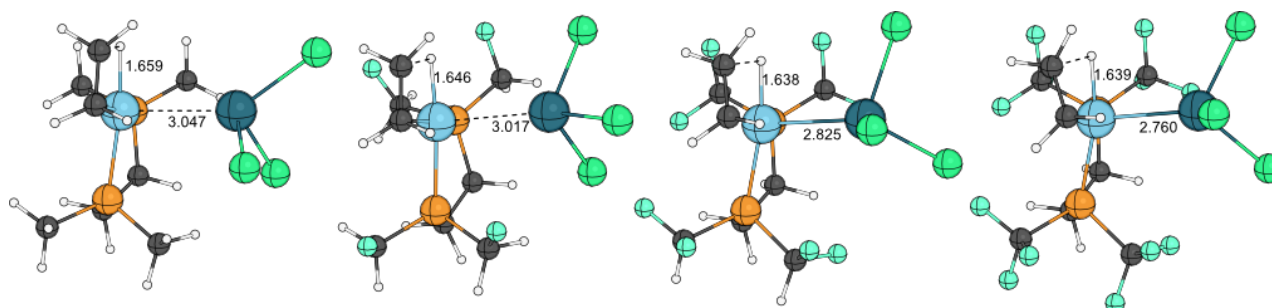
	$V_{(\text{toluolban})}$	$V_{(\text{diklórmétánban})}$
dmpe	-44,0	-53,0
mfmpe	-19,8	-21,2
dfmpe	-19,3	-25,8
dtfmpe	-4,5	-4,8

Az etilén-inzerciós lépés sebességének vizsgálata során a 12. ábrán látható fém-hidrido komplexekből indultam ki.



12. ábra. Az etilén-inzerciós lépés sebességének tanulmányozásához használt kiindulási komplexek

Az egyes etil-komplexek a 13. ábrán feltüntetett átmeneti állapotokon keresztül alakulnak ki. Ha megfigyeljük ezen szerkezeteket, megállapíthatjuk, hogy azokban az esetekben, mikor nagyobb a platinán az elektronsűrűség, a triklorosztannáto-ligandum eltávolodik a koordinációs övezetből ikerionos szerkezetű átmeneti állapotot eredményezve. A difluormetil csoportokat tartalmazó ligandumok esetében érjük el azt az optimális elektronszerkezetet, ahol az aktiválási szabadentalpia a legkisebb értéket veszi fel. A Pt-Sn távolság alapján megállapítható, hogy az átmeneti állapot itt már inkább kovalens karakterű.



13. ábra. Az alkil-komplexekhez vezető etilén-inzerciós átmeneti állapotok különböző számú fluoratomokat tartalmazó etándifosz-tartalmú Pt-Sn rendszerek esetében

Az egyes aktiválási szabadentalpia értékeket, valamint a kiindulási komplexek Bader-analízissel toluolban, valamint diklórmetánban számított jellemző paramétereit a 3. táblázat foglalja magában. Az oldószerhatás szerepe abban nyilvánul meg, hogy a monofluor- szubsztituált foszfin kivételével, diklórmetánban gyorsabb az etilén beékelődése, kivéve az mfmpe esetében, ahol az aktiválási szabadentalpia 1,2 kcal/molal nagyobbak adódott a diklórmetán oldószerre. A Pt parciális töltésének értékei arra engednek következtetni, hogy minél kisebb az elektronsűrűség, annál hangsúlyosabbá válik az oldószer hatása, vagyis ha a foszfin bázicitása kicsi, jobban érvényesül az oldószerhatás a platinán. A hidrogén esetében kevésbé dominál a foszfin bázicitása az oldószerhatás tanulmányozása során. Az ön parciális pozitív töltése annál nagyobb lesz, minél elektronszívóbb ligandum van a foszforatomokon.

A kiindulási katalizátor komplex Bader paramétereit (kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség (ρ_{BCP}) és delokalizációs index (δ)) megvizsgálva az etilénnel szemben mutatott reaktivással lényeges összefüggéseket találhatunk. A delokalizációs index két atomi medence között delokalizált elektronpárok számát adja meg, közvetve információt ad a kötéserősségről [60]. Ahogy az aktiválási szabadentalpiának növekedése megtöri a monofluormetil, és a difluormetil eset között, úgy következik be a változás a Pt-Sn kötés kritikus pontjában kapott elektronsűrűség és a $\delta(\text{Pt},\text{Sn})$ delokalizációs index értékekben is. Lineáris kapcsolat ugyanakkor nem állapítható meg, mivel a trifluormetil csoportokat tartalmazó ligandumok esetében az erős elektronszívó hatás erőteljesebben érvényesül és csökkenti a mind a $\delta(\text{Pt},\text{Sn})$, mind a $\delta(\text{Pt},\text{H})$ delokalizációs indexeket.

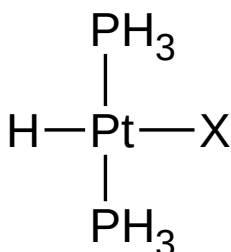
3. táblázat. PtH(PP)(SnCl₃) komplexek etilén-inzerciós aktiválási szabadentalpiái, valamint lényegesebb QTAIM adatai

	dmpe	mfmpe	dfmpe	dtfmpe
$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol] (toluol)	11,4	12,0	8,0	11,4
$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol] (diklórmétán)	10,7	13,2	6,2	8,8
q(Pt) (toluol)	-0,2772	-0,2699	-0,2196	-0,2118
q(Pt) (diklórmétán)	-0,2792	-0,2755	-0,2279	-0,1768
q(H) (toluol)	-0,1721	-0,1454	-0,1017	-0,0912
q(H) (diklórmétán)	-0,1965	-0,1756	-0,1336	-0,0916
q(Sn) (toluol)	1,3924	1,4152	1,4483	1,4654
q(Sn) (diklórmétán)	1,3738	1,3283	1,3509	1,4538
$Q_{\text{BCP(Pt-H)}}$ (toluol)	0,1461	0,1489	0,1522	0,1525
$Q_{\text{BCP(Pt-H)}}$ (diklórmétán)	0,1441	0,1464	0,1514	0,1525
$Q_{\text{BCP(Pt-Sn)}}$ (toluol)	0,0705	0,0717	0,0716	0,0723
$Q_{\text{BCP(Pt-Sn)}}$ (diklórmétán)	0,0692	0,0701	0,0698	0,0715
$\delta(\text{Pt},\text{H})$ (toluol)	0,9375	0,9386	0,9188	0,9124
$\delta(\text{Pt},\text{H})$ (diklórmétán)	0,9390	0,9452	0,9305	0,9086
$\delta(\text{Pt},\text{Sn})$ (toluol)	0,8265	0,8286	0,8159	0,8140
$\delta(\text{Pt},\text{Sn})$ (diklórmétán)	0,8254	0,8274	0,8153	0,8150

5.3. Az ón(II)-halogenidek hatásának vizsgálata

Ahogy azt már korábban, az irodalmi előzmények taglalása során említettem [43], az 1960-as évektől, különböző spektroszkópiai megfontolások alapján az a hiedelem élt az irodalomban, hogy az SnCl_3 , hasonlóan például a ciano-csoporthoz, gyenge σ -donor és erős π -akceptor jellegű.

A ligandum *transz*-hatását hidrid modellvegyületet alkalmazva (14. ábra) kísérletileg is nyomon követték a Pt-H kötés vegyértékrezgésének mérésével.



14. ábra. A *transz*-hatás vizsgálatára alkalmazott hidrid modellvegyület

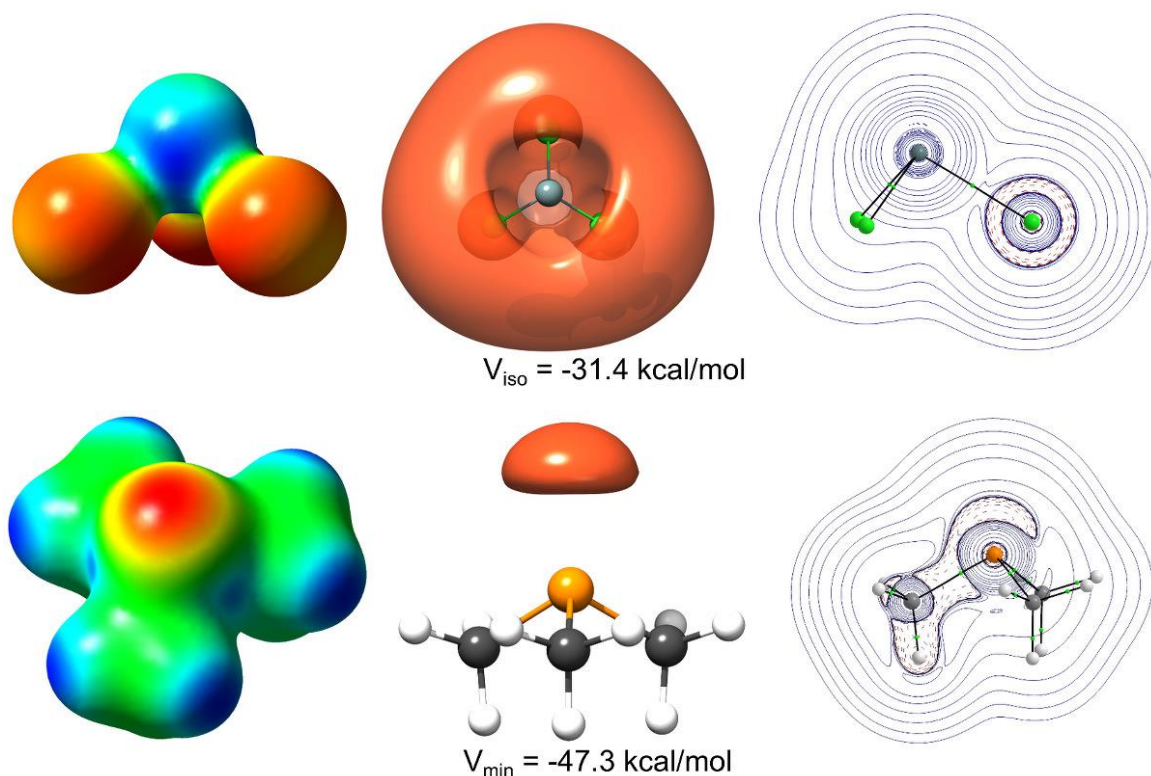
Munkám során néhány kiválasztott ligandum esetében számoltam a $\nu(\text{Pt-H})$ értékeket, és Bader-analízis segítségével tanulmányoztam az elektronsűrűséget. Az eredményeimet a 4. táblázat foglalja magában.

4. táblázat. Ligandumok *transz*-hatásának jellemzése a Pt-H vegyértékrezgés valamint a Pt-H kötés távolsága és a kötéskritikus pontban mért elektronsűrűség alapján

X	$\nu(\text{Pt-H}) [\text{cm}^{-1}]$	$R(\text{Pt-H}) [\text{\AA}]$	$\rho(\text{BCP}_{\text{Pt-H}})$
SnF_3	2064	1,605	0,1540
SnCl_3	2057	1,607	0,1537
SnBr_3	2049	1,608	0,1524
SnI_3	2036	1,611	0,1514
Cl	2181	1,579	0,1629
CH_3	1928	1,651	0,1365
Ph	1946	1,651	0,1375

Az ón(II)-halogenidek *transz*-hatása erősebb, mint a klór esetében tapasztalt érték, de még így is elmaradnak a metil és fenil ligandumokhoz képest. Mindez a Pt-CH₃ σ -pálya és a Pt-H σ^* -pálya kölcsönhatásával magyarázható, melynek során elektronsűrűség adódik át a lazító pályára. A donor-akceptor kölcsönhatás erősödése a Pt-H kötés gyengülését és a *transz*-hatás erősödését vonja maga után.

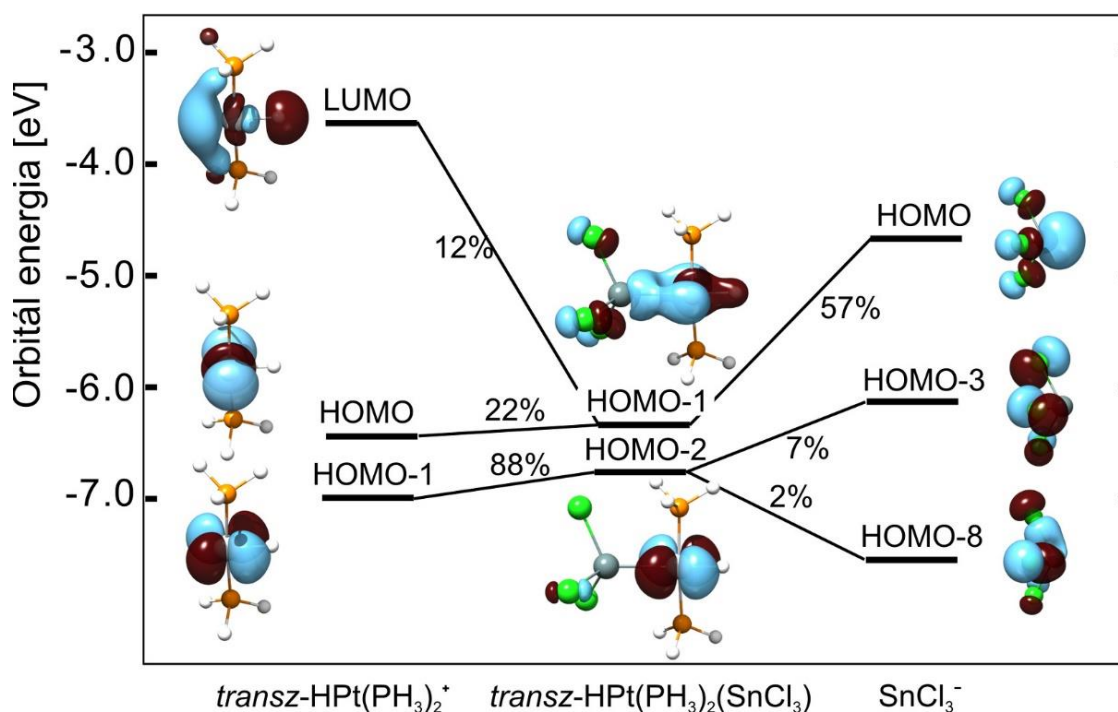
Megvizsgáltam a különálló az SnCl₃⁻ ion elektronszerkezetét is a donor sajátság tisztázásának céljából. Ennél fogva összehasonlítottam egy jellemzően erős σ -donor karakterű ligandummal, a trimetil-foszfínnal. Mindkét esetben tanulmányoztam a molekulák elektrosztatikus potenciálját, elektronsűrűségét valamint a Laplace-térképét.



15. ábra. Az elektrosztatikus potenciál az elektronsűrűség felületre vetítve, az elektronsűrűség és a Laplace-térkép az SnCl₃ és a PMe₃ ligandumok esetében

A 15. ábrán látható, hogy a nagyobb töltéskoncentráció a klóratomok közelében található, a ligandum negatívabb potenciállal jellemezhető részei is abban a régióban találhatók. Szöges ellentétben a trimetilfoszfínnal, a koordinálódó atom (Sn) környezetében egyáltalán nem találunk olyan töltéskoncentrációt, mely egy erős σ -donor kölcsönhatásnak előfeltétele lenne.

Annak érdekében, hogy feltérképezsem a Pt-Sn kötés természetét, töltésdekompozíciós analízist (CDA) végeztem. A 16. ábrán láthatjuk, hogy az SnCl_3^- -ről a platinatartalmú fragmensre történő elektronátvitelért, vagyis a donor kölcsönhatásért a HOMO-1 orbitál felelős. Ebben 57 %-ban az SnCl_3^- HOMO-ja, 12 %-ban a másik fragmens LUMO-ja és 22 %-ban pedig annak HOMO-ja vesz részt. A viszontkoordinációért a HOMO-2 felel, amit nagyrészt, 88 %-ban a platinatartalmú fragmens HOMO-1 pályája, vagyis a d_{xz} orbitál alkot. Az akceptor nagyobb részben az SnCl_3^- HOMO-3 orbitálja, ami a klóratomok egy-egy magános elektronpárjának kombinációja. Megállapítható, hogy az ön d-pályáinak a korábbi feltételezésekkel ellentétben semmilyen szerepe sincs a viszontkoordinációban. A virtuális fragmens orbitálok kölcsönhatásából származtatható maradéktag (Δ) értéke minden esetben kicsi, ami arra enged következtetni, hogy ezen vegyületek inkább donor-akceptor komplexként, mintsem kovalens vegyületként írhatók le.



16. ábra. A töltésdekompozíciós analízis (CDA) orbitál energia diagramja

Töltésdekompozíciós analízissel megvizsgáltam a triklorosztannáto ligandumhoz rendelhető donor-akceptor kölcsönhatást néhány monotercier és ditercier foszfin esetében, az oldószerhatás figyelembevételével. A CDA-val kapott eredményeket az 5. táblázat foglalja magában.

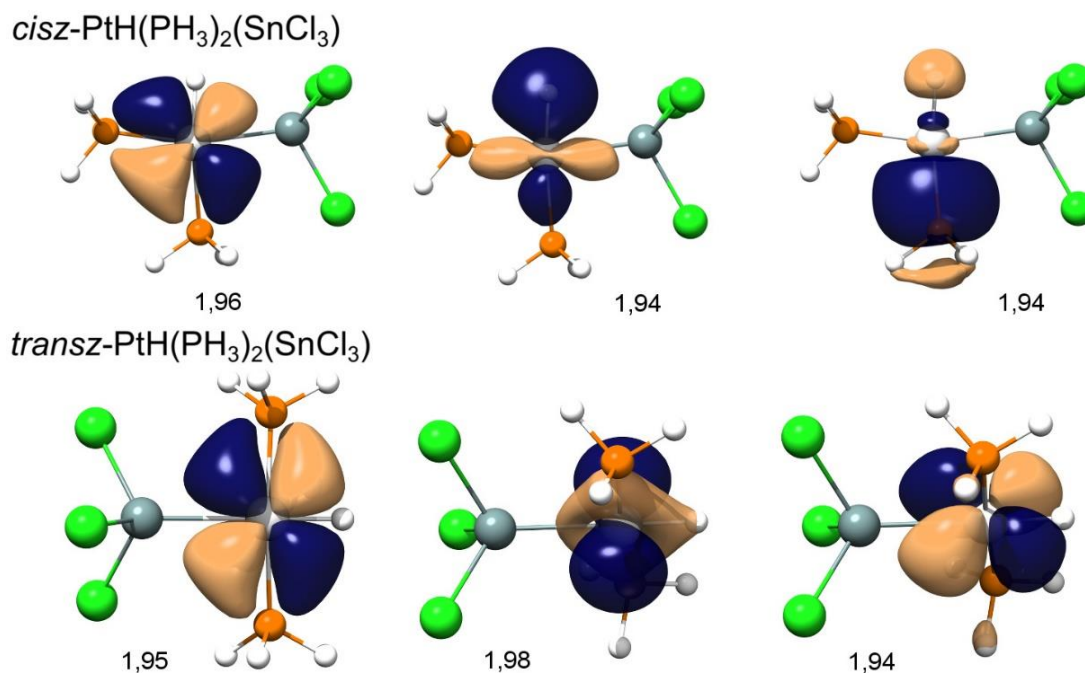
5. táblázat. PtH(PP)(SnCl₃) komplexek CDA adatai (a toluolban számított értékeket szürke, a diklórmétános eredményeket fekete színnel jelöltem)

	d	b	r	Δ	E [B]
<i>transz</i> -PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,350	0,128	-0,371	0,037	65,3
<i>transz</i> -PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,302	0,133	-0,355	0,032	36,6
<i>cisz</i> -PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,434	0,144	-0,282	0,016	81,7
<i>cisz</i> -PtH(PH ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,427	0,148	-0,299	0,009	56,5
<i>transz</i> -PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,476	0,206	-0,385	0,009	58,2
<i>transz</i> -PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,416	0,204	-0,380	0,009	33,4
<i>cisz</i> -PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,484	0,212	-0,324	0,000	65,9
<i>cisz</i> -PtH(PMe ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,422	0,217	-0,359	-0,001	38,0
<i>transz</i> -PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,460	0,215	-0,395	-0,021	51,0
<i>transz</i> -PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,395	0,213	-0,365	-0,023	30,9
<i>cisz</i> -PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,421	0,230	-0,323	-0,014	59,4
<i>cisz</i> -PtH(PPh ₃) ₂ (SnCl ₃)	0,398	0,236	-0,308	-0,020	41,5
PtH(dpe)(SnCl ₃)	0,438	0,134	-0,272	0,007	76,3
PtH(dpe)(SnCl ₃)	0,403	0,144	-0,271	0,004	48,3
PtH(dmpe)(SnCl ₃)	0,476	0,161	-0,293	-0,007	66,6
PtH(dmpe)(SnCl ₃)	0,432	0,168	-0,289	-0,009	41,4
PtH(dtfmpe)(SnCl ₃)	0,431	0,130	-0,239	0,008	85,3
PtH(dtfmpe)(SnCl ₃)	0,409	0,129	-0,242	-0,004	55,0
PtH(dppe)(SnCl ₃)	0,478	0,174	-0,291	-0,021	64,7
PtH(dppe)(SnCl ₃)	0,440	0,176	-0,291	-0,024	41,8

Megállapítható, hogy az oldószerhatás elsősorban a donor kölcsönhatást, azaz a triklorosztannató fragmensről a platinatartalmú fragmensre történő elektronátmenetet befolyásolja. Ennek mértéke csökken, ha toluol oldószerről a polárisabb diklórmétánra térünk át. Hasonlóképpen, monotercier foszfinoknál a *cisz* és *transz* izomerek elsősorban a donor kölcsönhatás mértékében térnek el egymástól. Ha azonban az analóg *cisz* komplexeket hasonlítjuk össze a megfelelő difoszfinokkal (azaz a PMe₃ és dmpe, valamint a PPh₃ és dppe ligandumokat tartalmazó komplexeket), azt tapasztaljuk, hogy a viszontkoordináció érezhetően csökken a kelátképző ligandumokat tartalmazó komplexekben. A donor kölcsönhatásban mutatkozó trend

nem ilyen egyértelmű, mivel a foszforokon fenil szubsztituenseket tartalmazó ligandumok közül a difoszfín eredményez nagyobb mértékű elektronátvitelt a platinatartamú fragmensre. Metil szubsztituensek esetében a különbség lényegesen kisebb.

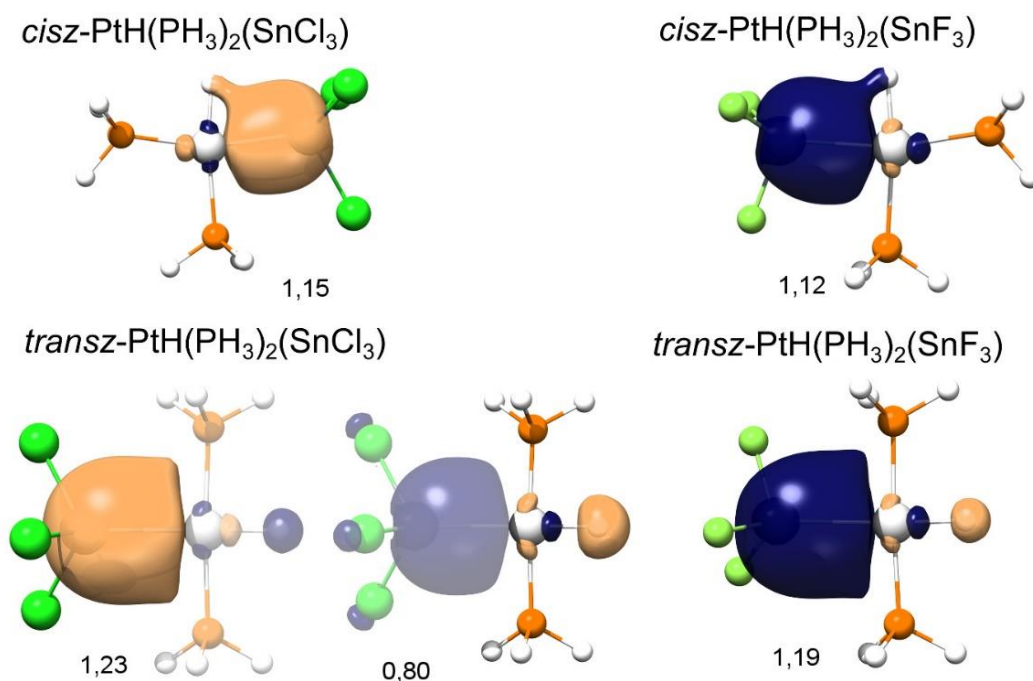
A kötésviszonyok további vizsgálata céljából doménen átlagolt Fermi-lyuk analízist (DAFH) is végeztem. A módszerrel kapott sajátvektorok egy-egy elektronpárt reprezentálnak, a sajátértékek pedig az adott elektronok egyes fragmensek közti megoszlását szemléltetik.



17. ábra. A PtH(PH₃)₂⁺ fragmens néhány DAFH sajátvektora

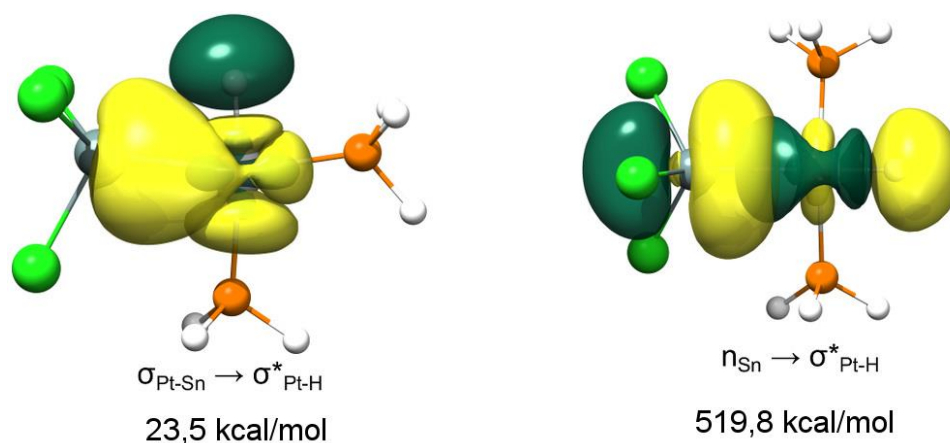
A 17. ábrán a *cisz*, valamint *transz* helyzetű SnCl₃ esetében ábrázolom a platinatartalmú fragmens azon sajátvektorait, amelyek az SnCl₃ irányába történő elektronátvitelért (azaz a viszontkoordinációért) felelősek lehetnek. Egyik esetben sem találunk 2-nél lényegesen kisebb sajátvektort. A *cisz*-PtH(PH₃)₂(SnCl₃) komplexnél a d_{xy} orbitálhoz rendelhető magános párt láthatjuk, valamint a Pt-H σ -kötést és a Pt-P kölcsönhatást, amit lényegében a foszfín donorpárja alakít ki. A *transz* komplex esetében először szintén a d_{xy} orbitálhoz rendelhető magános párt láthatjuk, majd a d_{z²} orbitált, végül pedig a d_{xz} pályát. Mindegyik esetben láthatóak az egyes sajátértékek is, amelyekből leolvasható, hogy a *cisz* komplexnél 98 %-ban, a *transz*nál pedig 97 %-ban a platinatartalmú fragmens felel a viszontkoordinációért.

Az triklorosztannáto fragmensek DAFH sajátvektorait mutatja be a 18. ábra a trifluorosztannáto fragmensekkel összehasonlítva. Az 1-hez viszonylag közeli sajátértékek arra engednek következtetni, hogy a donor kölcsönhatásért felelős elektronpár majdnem egyforma valószínűséggel rendelhető a két fragmenshez. A *transz*-PtH(PH₃)₂(SnCl₃) esetében mind a két sajátvektort feltüntettem, ugyanis ezek azt mutatják, hogy az elektronpár a két fragmens között 60 : 40 arányban oszlik meg, az óntartalmú fragmens javára. Az SnF₃ tartalmú komplexnél jóval kiegyensúlyozottabb az elektronpár megoszlása az egyes esetekben.

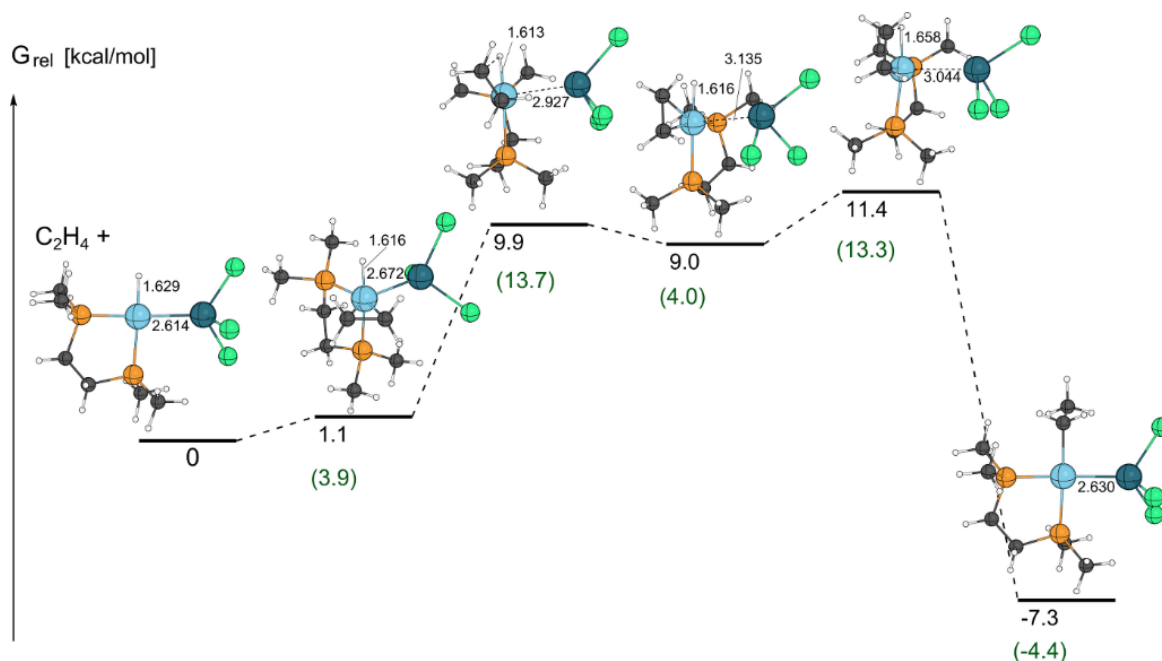


18. ábra. Az SnX₃⁻ fragmens DAFH sajátvektorai

Diákköri munkám során NBO analízist is végeztem, melynek során szembetűnő különbség adódott a *cis* és a *transz* komplex Pt-Sn kötése között. Előbbinél a σ -kötést, utóbbinál pedig donor-akceptor kölcsönhatást tartalmazó Lewis-határszerkezet a valószínűbb (19. ábra). A két energiaérték közti számottevő különbség oka, hogy a *transz* komplex esetében a teljes kötési energiát, míg a *cis* komplexnél csak a másodlagos jellegű, donor-akceptor kölcsönhatásból ($\sigma_{\text{Pt-Sn}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Pt-H}}$) származó energiákat foglalják magukban a feltüntetett értékek.



19. ábra. A Pt-Sn kötés jellegének vizsgálata NBO analízis segítségével



20. ábra. Az etilén beékelődésének mechanizmusa

Tanulmányoztam az etilén beékelődésének mechanizmusát (20. ábra). Ennek során Pt-hidrido komplexből indultam ki, ehhez a Pt-Sn kötéssel párhuzamosan koordinálódik az etilén, ami ezután egy rotációs átmeneti állapoton keresztül a Pt-H kötéssel párhuzamos orientációt vesz fel. Eközben az SnCl_3 ligandum félig disszociál, így egy ikerionos olefin-addukthoz jutunk, melynek szabadentalpiája 9,0 kcal/mollal haladja meg a kiindulási (disszociált) állapotot. A következő lépés az alkil-komplexekhez vezető átmeneti állapot, ami a folyamat sebesség-meghatározó lépése 11,4 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával. Az etil-komplex kialakulása exoterm folyamat, az egyensúly az alkil-komplex irányába tolódik el.

Ha az SnCl_3 ligandumot SnF_3 -ra cseréljük, a mechanizmus egészen másképp alakul. A folyamat sebesség-meghatározó lépése az etilén Pt-H kötéssel párhuzamos pozícióba történő rotációja 13,7 kcal/mol aktiválási szabadentalpiával. Az olefin-inzerció aktiválási szabadentalpia 13,3 kcal/mol, tehát mindkét rész lépés lassabbnak tekinthető a triklorosztannát tartalmú rendszerhez viszonyítva, összhangban a kísérleti tapasztalatokkal [38]. Az SnF_3 tulajdonképpen teljes mértékben disszociál, és a foszfin ligandummal kialakított hidrogén hidak tartják a platinatartalmú fragmens közelében. Az etil-komplex kialakulása kis mértékben endoterm, a folyamat pedig közel egyensúlyi.

6. Összefoglalás és kitekintés

6.1. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám alapvető célja elősegíteni minél aktívabb és szelektívebb katalizátorok kiválasztását és tervezését. Az aktivitást és a szelektivitást számos tényező befolyásolja. Ezeket egymástól elkülönítve igyekeztem vizsgálni, hogy a különböző hatások szerepét minél egyszerűbben meghatározhasam. Megpróbáltam tisztán az elektronikus hatásokra fókuszálva kiküszöbölni a sztérikus effektusokat platinatartalmú hidroformilező katalizátorrendszerek esetében. Munkám eredményeképpen a következő megállapítások tehetők:

1. A sztérikus hatásokat kiküszöbölve megállapítottam, hogy a *para*-szubsztituált sztirol származékok Pt-komplexeinél a szubsztituens σ_p értéke lineáris összefüggést mutat a sztirol kötési energiájával és az olefin beékelődés aktiválási szabadentalpia értékével is.

2. Az etilén-beékelődés sebességét a foszfin ligandum elektronikus hatásainak függvényében vizsgáltam. Megállapítottam, hogy az elektronsűrűség csökkentésével az átmeneti állapot szabadentalpiája csökkenthető egészen addig, míg az ikerionos szerkezet fenntartható.

3. A szakirodalomban fellelhető korábbi eredményekkel ellentétben megállapítottam, hogy az ón(II)-klorid közepes σ - és gyenge π -donor karakterű. A viszontkoordinációban az ón d-orbitáljai helyett a triklorosztannát klóratomjainak magános párjai vesznek részt.

6.2. Kitekintés

Kutatásunk folytatását számos felvetődött és eddig még nem tisztázott kérdés indokolja, így az elkövetkezendő időszakban továbbra is a platina-ón rendszerek elemzését tűztem ki célul. Így tervezem még a következő témák kifejtését, megismerését:

1. Szándékozom megvizsgálni, hogy milyen elektronikus tényezők vezethetnek az aktivitás növekedéséhez, azaz a sebesség-meghatározó lépés aktiválási szabadentalpiájának csökkenéséhez.

2. Górcső alá veszem a sztirol aszimmetrikus hidroformilezését, valamint a reakció regio- és enantioszelektivitását. Ebben az esetben már igencsak komoly szerepük van sztérikus hatásoknak, melyek lehetnek taszító, de vonzó jellegűek is a ligandum és a szubsztrátum aromás gyűrűi között

esetlegesen kialakuló gyenge kölcsönhatások következtében. Mindezek pontos meghatározása céljából az elsődlegesen rendelkezésre álló funkcionálok közül próbálom meg kiválasztani azokat, amelyek a kísérleti szelektivitások értékeit pontosan reprodukálni képesek. Ha mindez nem valósítható meg, akkor a távoli kölcsönhatásokat leíró paraméterek szabályozásával a diszperziós funkcionálok módosításával próbálom elérni a katalitikus rendszerek minél pontosabb leírását.

3. A fenti pontban megfelelőnek bizonyuló elméleti módszer segítségével vizsgálataimat tervezem kiterjeszteni az alap platina-CHIRAPHOS (CHIRAPHOS = 2.3-bisz-difenilfoszfino bután) modellrendszer mellett további Pt-Sn-foszfin rendszerekre is.

4. Bonyolítja a szelektivitás számításos úton történő meghatározását, hogy nem minden esetben a katalitikus ciklus ugyanazon lépése a sebesség-, illetve szelektivitás-meghatározó. Hogy gyorsabban megállapíthassam, hogy mely lépésről van szó, egy új ligandum vizsgálata során deuteroformilezéses, valamint ^2H NMR kísérleteket is tervezek, hisz amennyiben az olefin beékelődése irreverzibilis, úgy nem várható deutérium beépülése a szubsztrátumba, ennél fogva a számításokat elegendő csak erre a lépésre fókuszálva elvégezni.

Reményeim szerint diákköri munkám eredményeként olyan közlemények születhetnek, melyek jó alapul szolgálnak, és segítséget nyújtanak majd minél aktívabb és szelektívebb katalizátorok tervezéséhez, kifejlesztéséhez, ami elvezethet értékes és fontos termékek minimális melléktermék képződésével járó célzott előállításához. Ha nemcsak a szelektivitást, de az aktivitást is sikerülne megnövelni, lehetővé válhatna egyszerűbb technológiák alkalmazása csökkenő energiafelhasználás mellett.

7. Irodalomjegyzék

- (1) Hebrard, F.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272–4282.
- (2) van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., Eds. *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands, 2000.
- (3) Trzeciak, A. M.; Ziðkowski, J. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 883–900.
- (4) Diéguez, M.; Pàmies, O.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2113–2122.
- (5) van Duren, R.; van der Vlugt, J. I.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2007**, 1053–1059.
- (6) Chatt, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* **1962**, 5075–5084.
- (7) Chatt, J.; Coffey, R. S.; Gough, A.; Thompson, D. T. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 190–194.
- (8) Dolcetti, G.; Pietropaolo, R.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 553–555.
- (9) Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Appl. Science Publ., London, 1973.
- (10) Booth, G.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 634–638.
- (11) Garrou, P. E.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4115–4127.
- (12) Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 668–674.
- (13) Rocha, W. R. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *17*, 133–143.
- (14) Bedekovits, A.; Kollár, L.; Kégl, T. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2029–2045.
- (15) Schwager, I.; Knifton, J. *J. Catal.* **1976**, *45*, 256–267.
- (16) Tóth, I.; Kégl, T.; Elsevier, C. J.; Kollár, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5708–5712.
- (17) Coussens, B. B.; Buda, F.; Oevering, H.; Meier, R. *J. Organometallics* **1998**, *17*, 795–801.
- (18) Creve, S.; Oevering, H.; Coussens, B. B. *Organometallics* **1999**, *18*, 1967–1978.
- (19) Pongrácz, P.; Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. *Organometallics* **2014**, *33*, 1389–1396.
- (20) Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *588*, 51–56.
- (21) da Silva, J. C. S.; Dias, R. P.; de Almeida, W. B.; Rocha, W. R. *J. Comput. Chem.*

- 2010, 31, 1986–2000.
- (22) Dias, R. P.; Rocha, W. R. *Organometallics* **2011**, 30, 4257–4268.
 - (23) Papp, T.; Kollár, L.; Kégl, T. *Organometallics* **2013**, 32, 3640–3650.
 - (24) Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 193–202.
 - (25) Exner, O.; Bohm, S. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6320–6327.
 - (26) Oziminski, W. P.; Dobrowolski, J. C. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 769–778.
 - (27) Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2883–2890.
 - (28) Popelier, P. L. A.; Chaudry, U. A.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 7, 1231–1237.
 - (29) Galabov, B.; Ilieva, S.; Schaefer, H. F., III *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6382–6387.
 - (30) Wrighton, M. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 401–430.
 - (31) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
 - (32) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1983**, 2, 621–627.
 - (33) Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1790–1797.
 - (34) Suresh, C. H. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4982–4986.
 - (35) Hsu, C. Y.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553–3553.
 - (36) Kollár, L.; Consiglio, G.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 305–314.
 - (37) Kollár, L.; Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, B. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 277–284.
 - (38) Kollár, L.; Kégl, T.; Bakos, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 155–158.
 - (39) Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 643–650.
 - (40) Rocha, W. R.; de Almeida, W. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **200**, 11, 112–120.
 - (41) Chatt, J.; Wilkins, R. G. *J. Chem. Soc.* **1952**, 273–278.
 - (42) Illner, P.; Zahl, A.; Puchta, R.; van Eikema Hommes, N.; Wasserscheid, P.; van Eldik, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3567–3576.
 - (43) Parshall, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 704–708.
 - (44) Gleich, D.; Schmid, R.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **1998**, 17, 2141–2143.
 - (45) Gleich, D.; Schmid, R.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **1998**, 17, 4828–4834.
 - (46) Alagona, G.; Ghio, C.; Lazzaroni, R.; Settambolo, R. *Organometallics* **2001**, 20, 5394–

5404.

- (47) Lazzaroni, R.; Settambolo, R.; Alagona, G.; Ghio, C. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 696–706.
- (48) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (49) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (50) Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- (51) Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- (52) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- (53) Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323–333.
- (54) Ponec, R.; Duben, A. J. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 760–771.
- (55) Ponec, R.; Lendvay, G.; Chaves, J. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1387–1398.
- (56) Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12463–12473.
- (57) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- (58) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- (59) Miertus, S.; Scrocco, E.; J., T. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
- (60) Bader, R. F. W.; Stephens, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban témavezetőmnek, Dr. Kégl Tamásnak tartozom köszönettel és hálával egész munkámat végigkísítő áldozatkész segítségéért.

Külön szeretnék köszönetet mondani Dr. Kollár László professzor úrnak munkám során nyújtott segítőkészségéért, hasznos tanácsaiért, észrevételeiért.