



Trifoszfánligandumok koordinációs képességének vizsgálata komplexképzési reakciókban

TDK dolgozat

Készítette: Gál Dalma

II. évf. gyógyszervegyész-mérnök MSc hallgató

Témavezető: Dr. Kovács Ilona

egyetemi docens

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Konzulens: Dr. Kelemen Zsolt

egyetemi adjunktus

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2022

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Kovács Ilonának, és konzulensemnek Dr. Kelemen Zsoltnak a segítségéért és iránymutatásáért.

Köszönettel tartozom Kiss Erzsébetnek az NMR spektrumok felvételéért, valamint Dr. Holczbauer Tamásnak az egykristály röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározásért.

Köszönettel tartozom továbbá a Kasseli Egyetemről Dr. Prof. Rudolf Pietschnignek és a kutatócsoportjának.

A Kulturális és Innovációs és Minisztérium ÚNKP-22-2-III-BME-136 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. Foszfánligandumok	2
2.2. P–C–P–C–P szerkezeti egységet tartalmazó trifoszfánligandumok előállítása.....	6
2.3. Foszfánligandumok komplexképzése.....	8
2.4. Karbonilligandumok.....	13
2.5. Fémkarbonil komplexek vizsgálata IR spektroszkópiával	14
2.6. Foszfánligandumot tartalmazó komplexek vizsgálata ³¹ P NMR spektroszkópiával.....	15
2.7. Foszfánligandumok koordinációs képességének vizsgálata különböző módszerekkel.	16
2.7.1. Koordinációs képesség vizsgálata IR spektroszkópiával.....	16
2.7.2. Koordinációs képesség vizsgálata NMR spektroszkópiával.....	18
3. Kísérleti munka	19
3.1. Trifoszfánligandum előállítása	19
3.2. Trifoszfánligandum koordinációs képességének vizsgálata.....	19
3.3. A trifoszfánligandum komplexképzésének vizsgálata.....	27
3.3.1. Komplexképzés vizsgálata Cr(CO) ₆ vegyülettel.....	28
3.3.2. Komplexképzés vizsgálata Mo(CO) ₆ vegyülettel.....	30
3.3.3. Komplexképzés vas-karbonil vegyületekkel	32
3.4. Kísérletek részletes leírása.....	35
4. Összefoglalás.....	40
5. Irodalomjegyzék.....	42
6. Rövidítések jegyzéke.....	44

1. Bevezetés

Korábbi szakdolgozatban és TDK dolgozatomban a bisz[(di-*tert*-butilfoszfanil)metil]dietil-aminofoszfán vegyület komplexképzését vizsgáltam fémkarbonil vegyületekkel. Eredményeim rámutattak arra, hogy a téma jelentős potenciállal rendelkezik, viszont a komplexképzések során több termék is keletkezett, illetve mellékreakciók is lejátszódtak, melyek sok esetben nehézkessé tették a reakciók feldolgozását, a termékek tisztítását, így azok karakterizálását is. Ezért jelenlegi munkám során célul tűztem ki a vizsgált trifoszfánligandum komplexképzési tulajdonságainak alaposabb megismerését, amihez felhasználtam mind a kísérleti és számításos kémia, mind pedig a spektroszkópia eszköztárát. Jelen TDK dolgozatban a 2021-ben beadott szakdolgozat óta eltelt időben elért új eredményeimet mutatom be.

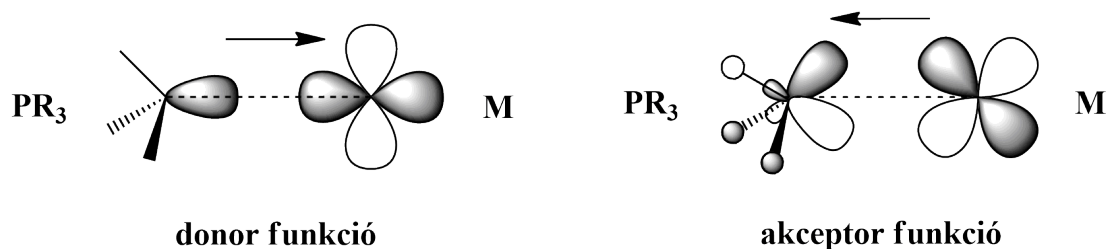
2. Irodalmi áttekintés

A fémorganikus kémiában a komplexek kialakulását a ligandumok koordinációs képessége határozza meg. A ligandumok Lewis-bázisként viselkednek, amelyek a kötés kialakításának szempontjából csoportosíthatók. A gyakorlati szempontból jelentős ligandumok legtöbbször σ -donor/ π -donor, melyek elektronpár donáció mellett π -akceptor képességgel is rendelkeznek, ami erősíti a fém–ligandum kötetést a visszadonációnak köszönhetően. Ilyen ligandumok például a foszfán- és karbonilligandumok, melyek jelentős szerepet játszanak átmenetifém katalizált szerves kémiai reakciókban. [1]

2.1. Foszfánligandumok

A foszfánligandumok (PR_3) jelentős szerepet játszanak az átmenetifém katalizált keresztkapcsolási reakciókban. Bár a foszfánok közvetlenül nem vesznek részt a reakciókban, de jelentősen befolyásolják a katalizátor központi fématomjának szterikus és elektronikus tulajdonságait. A legtöbb esetben a szelektivitásra is hatással vannak.

A foszfánligandumok a koordinatív kötés kialakításának szempontjából σ -donorként és π -akceptorként viselkednek. A donor funkció kialakításában a foszfor magános elektronpárja játszik szerepet, amely koordinálódik a központi fémhez, ezzel kialakítva egy σ -kötést. Az akceptor kötés kialakulása során a fém d-pályáján lévő elektronok visszadonálódnak a foszfán σ^* -lazító molekulapályájára, így erősítve a már meglévő foszfor–fém kötetést (1. ábra). [1–3]

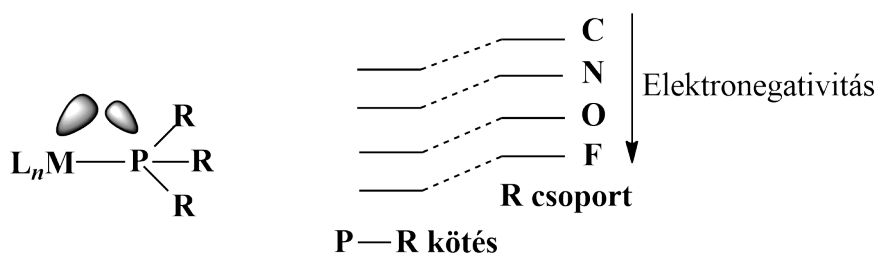


1. ábra: A foszfánligandum koordinációja a központi fématomhoz

A π karakterű kötés kialakulása során az elektronok lazítópályára kerülnek, emiatt csökken a P–R kötés erőssége, és nő a kötéshossz. A kötéshossznövekedés azonban nem jelentős, mivel a σ -kötés kialakulása miatt a magános elektronpárok és a P–R kötés kialakításában résztvevő elektronok taszítása csökken. [1]

A foszfánon lévő R szubsztituensek nagymértékben befolyásolják a ligandum tulajdonságait. Ezen csoportok változtatásával a ligandum tulajdonságai finom-hangolhatók, amivel befolyásolni lehet a komplexképzést is.

Az egyik jelentős tényező az R szubsztituens elektronegativitása, amivel a ligandum π -akceptor képességét lehet megváltoztatni. Minél elektronegatívabb az R-csoport annál nagyobb a ligandum π -akceptor képessége is, aminek hatására stabilabb komplexet tud képezni a fémmel. Így például, ha alkilcsoportok helyett dialkilamin, aril, alkoxi vagy halogenid szubsztituenseket használunk akkor a π -akceptor képesség növelhető. Halogenid ligandumokkal ez a képesség a legerősebb, ami azzal magyarázható, hogy egy elektronegatívabb szubsztituens esetén a ligandum kötő (σ P–R) és lazító (σ^* P–R) molekulapályája is alacsonyabb energiaszinten van, így erősebb kötés tud kialakulni a fém és a ligandum között. (2. ábra) [1]



2. ábra: Az R-csoport elektronegativitásának hatása a P–R kötésre

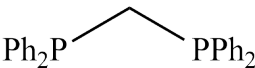
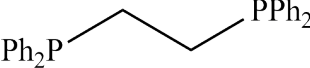
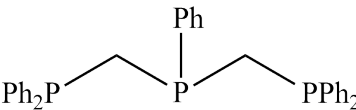
Az elektronegativitás mellett az R szubsztituens szterikus tulajdonsága is fontos szerepet játszik. A legtöbb foszfánligandum levegőre érzékeny, ezért a velük való munkavégzés inert atmoszférát igényel, viszont nagy térigényű szubsztituensekkel a foszfánok inertté tehetők. Már a klasszikusan nem nagy térkitöltésű fenilcsoport is képes olyan mértékben leárnyékolni a foszforon lévő nemkötő elektronpárt, hogy a trifenilfoszfánligandum oxidációra és hidrolízisre nem érzékeny.

Az R szubsztituensek szterikus tulajdonsága nemcsak a ligandum érzékenységét képes befolyásolni, hanem a ligandumdisszociációs folyamat sebességét is képes megváltoztatni. A szubsztituensek hatással a ^{31}P NMR eltolódások és csatolási állandók értékeiben is megmutatkozik. Vizsgálták, hogy hasonló elektronegativitású szubsztituensek esetén a foszforatom centrumú kúpszögek nagyságának növekedésével a ligandumhoz tartozó ^{31}P NMR jel a kisebb térerő felé tolódik el. [4]

Attól függően, hogy hány foszforatomot tartalmaz a ligandum, beszélhetünk egyfogú (monodentát), illetve többfogú (multidentát) ligandumokról. Többfogú ligandumok esetén lehetőség nyílik arra, hogy egyszerre több koordinatív kötés is kialakulhasson a központi fématom és ligandum között, ami a kelát hatás miatt stabilizálni képes a kialakult komplexet. A többfogú ligandumok szabályos IUPAC szerinti neve általában összetettebb azok bonyolultabb szerkezete miatt, ezért e ligandumok szabályos nevük helyett legtöbb esetben

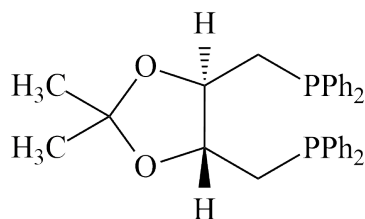
rövidített, sokszor fantázia nevekkkel szerepelnek az irodalomban. Miután ez általánosan elfogadott, így dolgozatomban én is e rövidítéseket használom (1. táblázat)

1. táblázat: Néhány foszfánligandum elnevezése és rövidítése

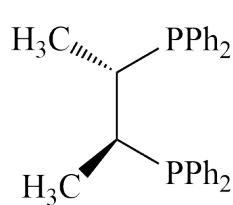
Rövidítés	Foszfánligandum	Elnevezés
dppm		bisz(difenilfoszfánil)metán
dppe		bisz(difenilfoszfánil)etán
dpmp		bisz[(difenilfoszfánil)metil]fenilfoszfán

Gyakorlati szempontból a foszfánligandumok alkalmazása az átmenetifém katalizált keresztkapcsolási reakciókban vált elterjedté. Az első jelentős áttörés 1965-ben Wilkinson felfedezése volt, aki egy három trifenilfoszfánligandumot tartalmazó ródium(I) komplexszel $[(PPh_3)_3RhCl]$ valósította meg az olefinek homogénfázisú hidrogénezési reakcióját. Ez a felfedezés azért volt jelentős, mert a reakció során az oxidatív addíciós lépésben a hidrogén addíció minden esetben cisz irányban történik. Wilkinson ezért a felfedezésért kémiai Nobel-díjat kapott 1973-ban, a reakcióban használt ródium komplex pedig azóta a nevét viseli, Wilkinson-katalizátorként ismert. [5]

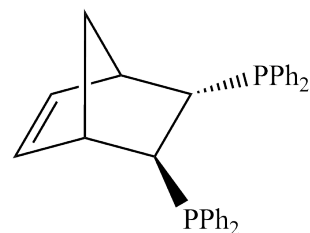
Ez a felfedezés fellendítette a foszfánligandum tartalmú katalizátorok fejlesztését. Előtérbe kerültek a két-, illetve többfogú ligandumok, hiszen ezek a keláthatás miatt stabilabb komplexet képeznek. Fontos szempont volt, hogy a katalizátor enantiomerszelektív szintéziseket is lehetővé tudjon tenni, ehhez viszont királis katalizátorra van szükség. A bidentát foszfánligandumok fémkomplexei jobb enantioszelektivitást biztosítanak, mint a monodentát ligandum tartalmú katalizátorok. Ilyen királis kétfogú ligandumok a DIOP, DIPAMP, NORPHOS, CHIRAPHOS, és a BINAP. (3. ábra)



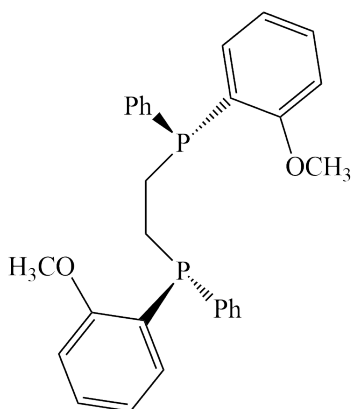
DIOP



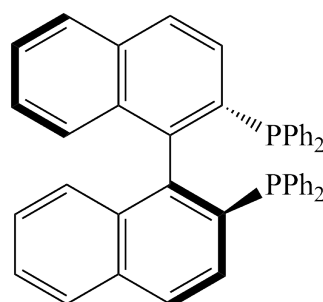
CHIRAPHOS



NORPHOS



DIPAMP



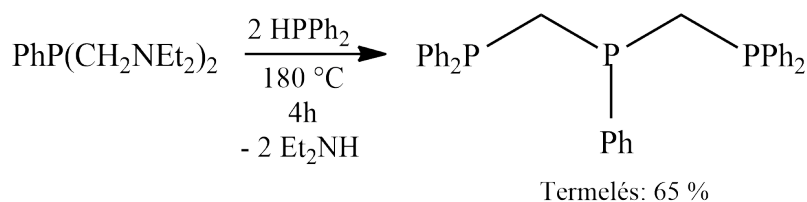
BINAP

3. ábra: Királis kétfogú ligandumok

A DIOP királis difoszfánligandum ródium komplexével dehidroaminosav-származékok aszimmetrikus redukcióját katalizálták. [6] A DIPAMP ligandum ródium komplexe a gyógyszerkutatóban is jelentős szerepet játszott, mivel 97% enantioszelektivitással az L-DOPA szintézisét katalizálja, ami a Parkinson-kór elleni terápiás szerek egyike. [7] Az egyik legjelentősebb kétfogú királis foszfánligandum a BINAP, ami a szerkezetének köszönhetően előnyös tulajdonságokkal rendelkezik. A foszforatomok egy aromás binaftil egységhez kapcsolódnak. A binaftil egység aromássága miatt kémiaiilag stabilabb ligandum, mint az alifás foszfánok, illetve jelentős szterikus tulajdonságának köszönhetően a ligandum átmenetifémekkel alkotott komplexeinek Lewis-savassága erősebb. [8] Kiemelkedő fontosságú a ruténiummal komplexek, a Noyori-katalizátor, ami széles körben alkalmazható és sok esetben hatékonyabb, mint a ródium komplexek, mivel katalizátorként közel 100%-os enantioszelektivitást mutat. Ezt a komplexet használják katalizátorként α,β -telítetlen savak [9] és funkcionált ketonok aszimmetrikus redukciójában [10], illetve olefinek aszimmetrikus hidroformilezési reakciójában is [8]. Noyori 2001-ben munkásságáért megkapta a kémiai Nobel-díjat.

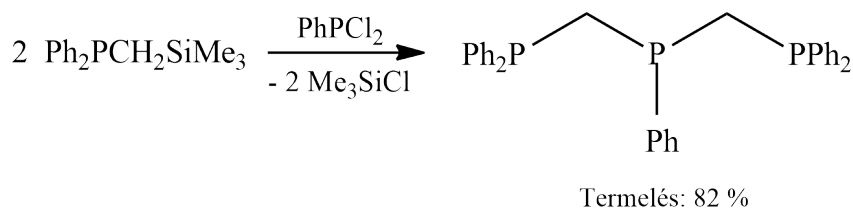
2.2. P–C–P–C–P szerkezeti egységet tartalmazó trifoszfánligandumok előállítása

Kutatási munkám során egy P–C–P–C–P szerkezeti egységet tartalmazó trifoszfánligandumok komplexképzési reakcióval foglalkoztam. A ligandumok előállítása több különböző úton is történhet. Minden esetben egy soklépéses szintézisúton lehet eljutni a trifoszfánligandumhoz. Az első előállítást 1965-ben publikálták. Először a középső foszforatomot adó aminometilszubsztituált foszfán építő egységet szintetizálták, majd utolsó lépésben ezt reagáltatták difenilfoszfánnal 180 °C-on, ami kialakította a két terminális foszfán egységet. A reakcióban melléktermékként dietilamin keletkezett, amit desztillációval távolítottak el. A terméket kristályosítással izolálták. (4. ábra) [11]



4. ábra: Trifoszfánligandum előállítása $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2$ intermediereken keresztül

Ugyanezt a fenil-szubsztituált trifoszfánligandumot állították elő egy szililmetil-foszfán intermediereken keresztül. A középső foszforatomot ebben az esetben a fenildiklórfoszfán biztosítja. A kiindulási anyagokat oldószer nélkül, reflux hőmérsékleten reagáltatták, a reakció során melléktermékként keletkező trimetil-klórszilán eltávolítása után a terméket ebben az esetben is kristályosítással nyerték. (5. ábra) [12]



5. ábra: Trifoszfánligandum előállítása $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$ intermediereken keresztül

Egy további előállítási módszer során klórozott intermediereken keresztül állították elő a metil-szubsztituált foszfánligandumot. A klórozott trifoszfán vegyületet alumínium intermediereken keresztül nyerték, amit ezután Grignard-reagenssel reagáltatva megkapták a metilezett terméket. A reakció hátránya, hogy sok melléktermék keletkezik, a klórozott trifoszfán előállítása nem szelektív, a reakcióban inkább difoszfánok keletkeznek, illetve az

$4 \text{ Al} + 3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \left[\text{Cl}_2\text{Al}-\text{CH}_2-\text{AlCl}_2 \right]_{2/n} \left[\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_2 \right]_n$

$\xrightarrow[\text{KCl}]{\text{PCl}_3, \text{P}(\text{O})\text{Cl}_3}$

$\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2 + \text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2$

Termelés: 32,6 %

$+ \text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2$

Termelés: 7,3 %

$\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Cl})_2 \xrightarrow{5 \text{ MeMgCl}} \text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Me})_2$

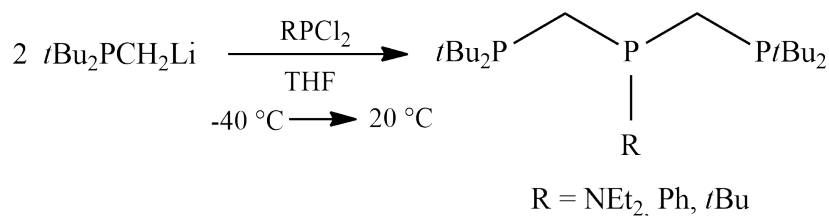
Termelés: 43 %

A következő két előállítási módszerben azonos, hogy az utolsó lépés egy lítiált intermedieren keresztül megy végbe, melléktermékként lítium-klorid keletkezik. Mindkét reakcióban lehetővé válik, hogy a középső foszforatomon lévő szubsztituens különbözzön a két terminális foszforon lévőktől.

$$\begin{array}{c}
 \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li} \xrightarrow{\text{tBu}_2\text{PCl}} \text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PtBu}_2 \xrightarrow[\text{-PMe}_3]{\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li}} \text{Li}^+ \text{ } ^-\text{CH}_2\text{P}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{PtBu}_2 \\
 \downarrow \text{tBu}_2\text{PCl} \\
 \text{tBu}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{PtBu}_2
 \end{array}$$
 Termelés: 30 %

7. ábra: Trifoszfánligandum előállítás Me₂PCH₂Li intermedieren keresztül

Ehhez hasonló módszerrel, a lítiált di-*terc*-butil-metil-foszfán és diklórfoszfán reakciójával egységes terméket nyertek. A középső foszforatom szubsztituensét a diklórfoszfán határozta meg. A trifoszfán vegyületet szublimációval tisztították. (8. ábra) [15]

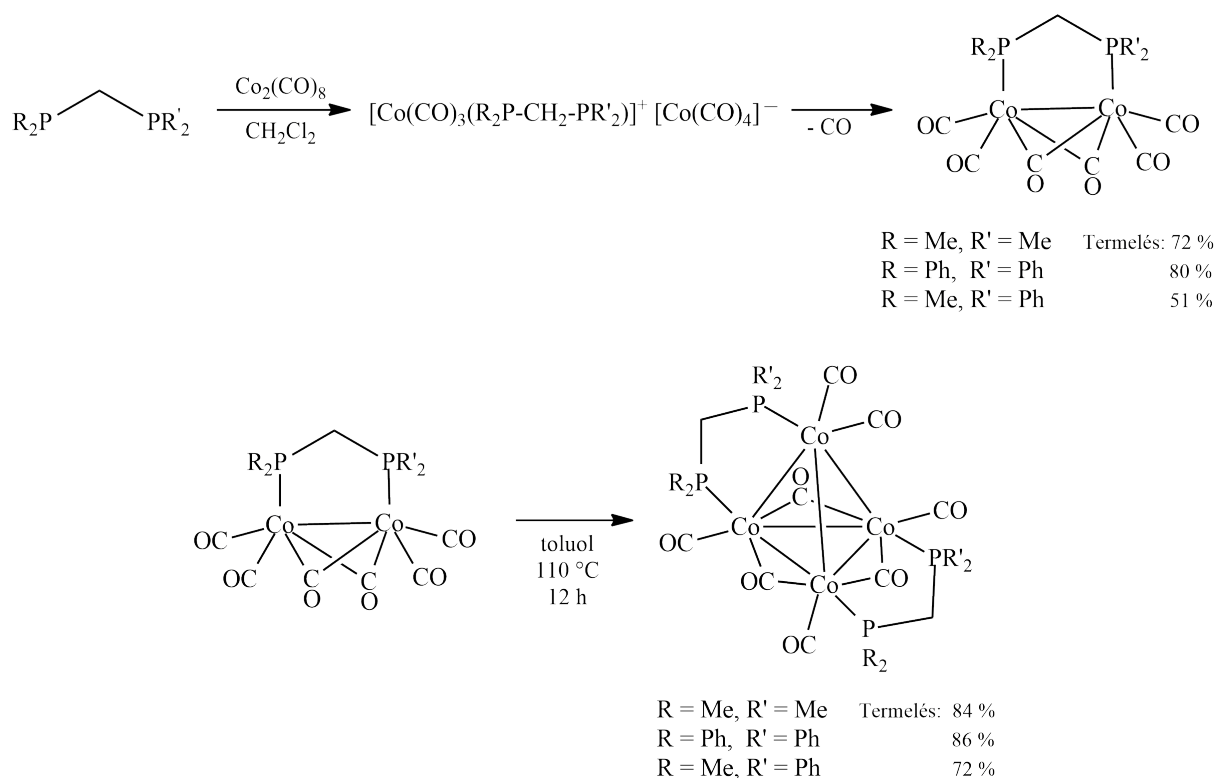


8. ábra: Trifoszfánligandum előállítása Me₂PCH₂Li intermediereken keresztül

2.3. Foszfánligandumok komplexképzése

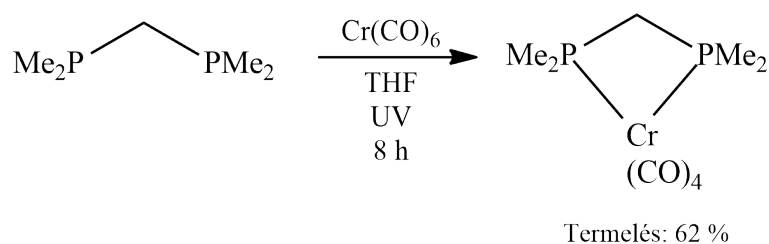
Az eddig tárgyalt trifoszfánligandumok komplexképzésével keveset foglalkoztak az irodalomban. Ezzel szemben a P–C–P egységet tartalmazó difoszfán komplexek vizsgálatáról sok tanulmány jelent meg. Ezek közül csak néhányat szeretnék bemutatni.

A foszforon különböző csoportokkal szubsztituált difoszfánligandumok komplexképzését vizsgálták kétmagvú Co₂(CO)₈ vegyülettel. IR spektroszkópiával követték a reakció menetét. Azt tapasztalták, hogy a komplexképzés egy gyors reakcióban keletkező ionos intermediereken keresztül játszódott le, ami végül egy CO távozásával átrendeződik semleges komplex vegyületté. Összehasonlítva a különböző difoszfánok viselkedését a reakcióban, azt az eredményt kapták, hogy a dmpm ligandum stabilizálja legjobban az intermediert, amit izolálni is tudtak. Ennek oka a ligandum erősebb bázikussága lehet. A tiszta terméket kristályosítással nyerték, ami toluolban forralva négymagvú kobaltkarbonil komplexszé alakul át. (9. ábra) [16]



9. ábra: Különböző difoszfánligandumok komplexképzése $Co_2(CO)_8$ vegyülettel

Karsch és csoportja a dmpm ligandum komplexképzését $Cr(CO)_6$ vegyülettel vizsgálta. A reakciót UV-reaktorban végezték. UV sugárzás hatására kettő CO-csoport távozása mellett a difoszfán koordinálódott a krómhoz. A terméket oszlopkromatográfiával tisztították és a tiszta komplex vegyületet kristályosítással nyerték. (10. ábra) [17]

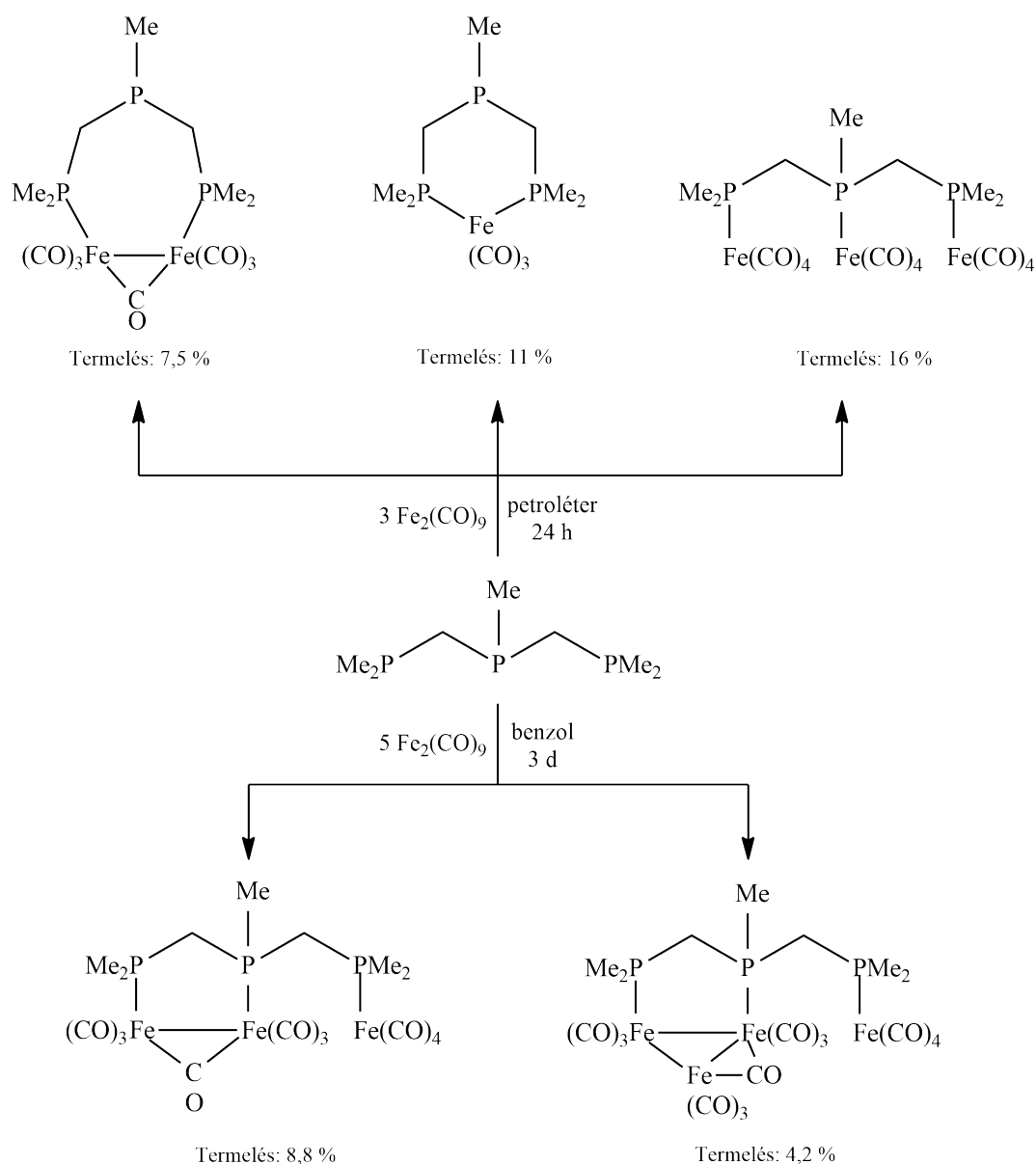


10. ábra: Dmpm ligandum komplexképzése $Cr(CO)_6$ vegyülettel

A P–C–P–C–P típusú trifoszfánligandumok komplexképzése során rendkívül változatos szerkezetű komplex vegyületet lehet nyerni a három foszforatom jelenléte miatt.

Az első ilyen komplexképzést Stelzer és csoportja vizsgálta, amely során a metil-szubsztituált trifoszfánligandumot reagáltatták különböző fémkarbonil vegyületekkel $\{Ni(CO)_4, Fe_2(CO)_9, Fe_3(CO)_{12}\}$. A reakciók szobahőmérsékleten játszódtak le. A termékek tisztítását kromatográfiás módszerrel végezték. A trifoszfán $Fe_2(CO)_9$ -al való reakciójában a kiindulási anyagok sztöchiometriájának és az oldószernek a hatását is vizsgálták. A kétmagvú

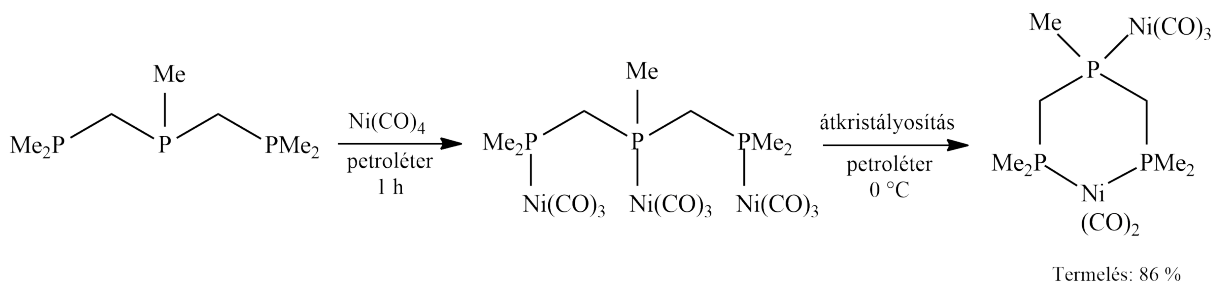
fémkarbonilt feleslegben alkalmazva különböző szerkezetű komplexeket nyertek. A reakcióban sok esetben olyan terméket kaptak, amiben mind a három foszforatom koordinálódott egy fémhez. Ez arra utal, hogy a foszforokon lévő metil szubsztituensek sztérikusan nem akadályozták a komplexképzést. (11. ábra) [13]



11. ábra: Metil-szubsztituált tífoszfanligandum komplexképzése $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vegyülettel

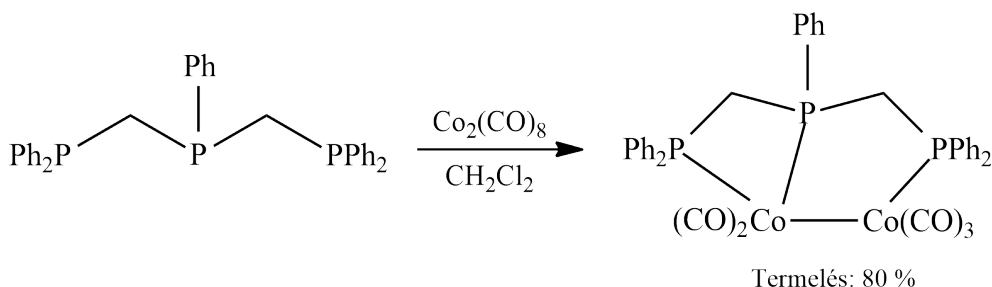
Az előzőekben említett dmpm ligandum egymagvú $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -al végzett reakciójával (10. ábra) ellentétben, ebben az esetben a $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -al végzett komplexképzés során nem volt szükség UV fényre a reakció lejátszódásához. Ez a $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nagyobb reaktivásával magyarázható. A reakcióban csak egy nyerterméket izoláltak, ami átkristályosítás során

átrendeződött egy CO-csoport távozása mellett, mivel az így keletkező hattagú kelátgyűrű stabilabb szerkezetet biztosított. (12. ábra) [13]



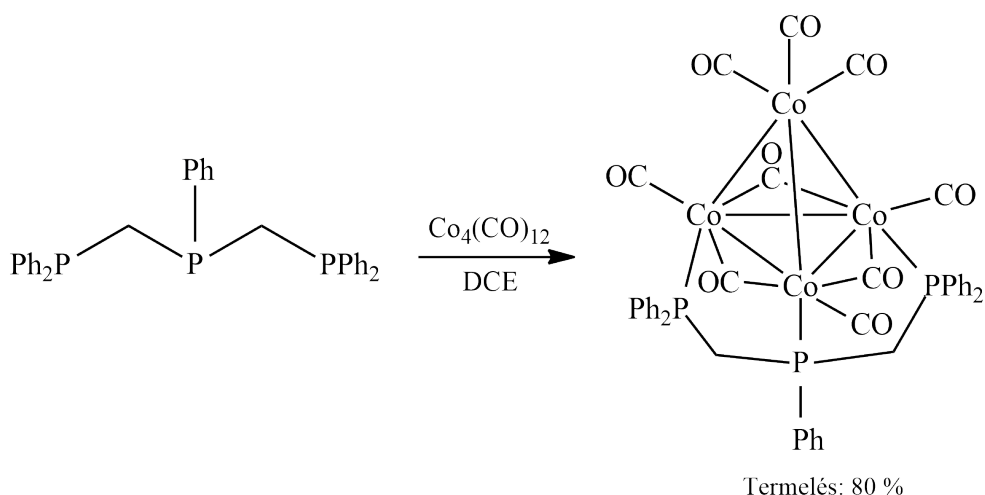
12. ábra: Metil-szubsztituált tífoszfanligandum komplexképzése $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vegyülettel

Delgado csoportja a fenil-szubsztituált trifoszfán (dpmp) komplexképzését vizsgálta többmagvú kobaltkarbonil vegyületekkel $\{\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}\}$. A kétmagvú karbonilok reaktivitása nagyobb, mint az egymagvú vegyületeké, ezért reagensként alkalmazva nem szükséges őket aktiválni. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -al végzett reakció során egy termék keletkezett, a dikobalt-oktakarbonil nem fragmentálódott, így a keletkezett komplexben is megmaradt a Co–Co kötés. Mind a három foszforatom koordinálódott a kobalthoz, közülük kettő az egyik, míg a terminális foszforatom a másik kobaltatommal alakított ki kötést. (13. ábra) [18]



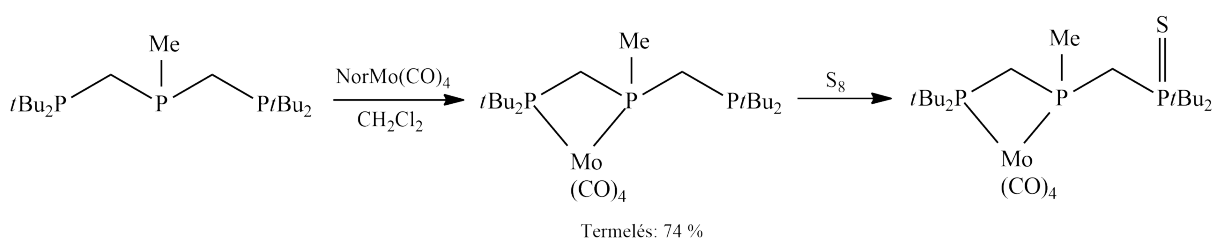
13. ábra: Dpmp ligandum komplexképzése $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vegyülettel

A $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ -al végzett reakció során a dpmp ligandum mindhárom foszforatomja különböző kobaltatomhoz kapcsolódott. A reakció termékét a kiindulási anyagok sztöchiometriája befolyásolja; kétszeres feleslegben lévő foszfánligandum esetén két dpmp ligandum is képes koordinálódni a négymagvú karbonilhoz. (14. ábra) [19]



14. ábra: Dpmp ligandum komplexképzése $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ vegyülettel

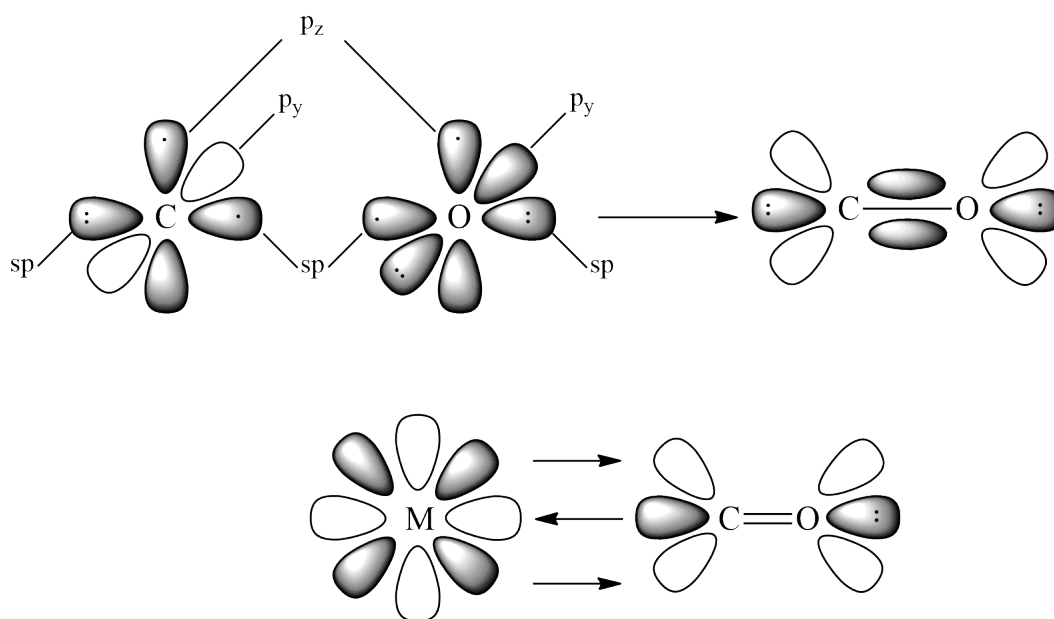
A ligandumok szubsztituensei befolyásolhatják a ligandum elektronikai és sztérikus tulajdonságait. Az irodalomból csak egy olyan példa ismert, ahol a foszforatomokon különböző szubsztituenseket tartalmazó trifoszfánligandum komplexképzési reakcióját vizsgálták. Schmutzler és csoportja azt tapasztalta, hogy a bisz[(di-*tert*-butilfoszfánil)metil]metilfoszfán $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -al nem reagál. Ennek oka az lehet, hogy a vegyület sztérikusan zsúfolt. Így $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -al vizsgálták a komplexképzést. A $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -hoz hasonló egymagvú vegyület, aminek kicsi a reaktivitása, így ebből norbornadiénnel egy reaktívabb reagenst állítottak elő. A norbornadién a CO-csoporthoz képest jobb távozó csoport. A reakcióban keletkezett komplexben a trifoszfán kétfogú ligandumként viselkedett. A terméket oszlopkromatográfiás módszerrel tisztították, majd kénnel szulfidálták. (15. ábra) [14]



15. ábra: Bisz[(di-*tert*-butilfoszfánil)metil]metilfoszfán komplexképzése $\text{NorMo}(\text{CO})_4$ vegyülettel

2.4. Karbonilligandumok

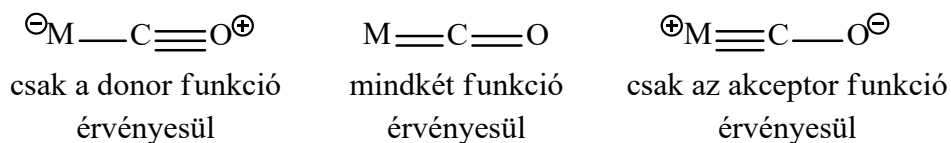
A karbonilligandum a foszfánligandumokhoz hasonlóan σ -donor és π -akceptor. Emellett telítetlen ligandum, hiszen a szén, mint donoratom többszörös kötést alakít ki az oxigénnel. A szabad CO molekulában mindkét atom sp hibridállapotú, σ kötést az sp pályák, a π kötést pedig a p_z pályák alakítják ki. A második π kötés egy datív kötés, ami az oxigénatom p_y pályájának (két elektront tartalmaz) és a szénatom üres p_y pályájának átfedésével jön létre, így hármas kötés alakul ki. A CO molekula dipólusmomentuma közel nulla. A fémkomplexek kialakulása során a karbonilcsoport szénatomján lévő magános elektrópár donálódik a fémhez, míg a fém d_π pályáján lévő elektronok viszontkoordinálódnak a CO ligandum π^* -lazító molekulapályájára, ami gyengíti a C–O kötés erősségét. Ha ez a visszakoordináció erős, akkor a C–O közötti kötés gyengébb, mint egy hármaskötés, míg a fém–szén kötés erősödik és egyszeres helyett inkább kettőskötésnek tekinthető. (16. ábra) [1]



16. ábra: A karbonil ligandum felépítése és viselkedése komplexképzés során

A karbonil komplexekben a CO-ligandum szénatomján parciális pozitív töltés jön létre a koordinatív kötés lévén a szabad CO-molekulájához képest. A karbonilcsoport szénatomja parciálisan pozitív töltésű növekszik, ha a fémhez további erős π akceptor képességű ligandum kapcsolódik, mivel ebben az esetben a karbonilcsoport σ -donációja erősebb, mint a viszontkoordináció a fém részéről. Ha a fémhez kapcsolódó ligandum erős donor képességgel rendelkezik, akkor a karbonilcsoport C-atomján gyengül ez a parciálisan pozitív töltés, míg az O-atom parciálisan töltése negatívabb lesz, a viszontkoordináció miatt. [1]

Három határszerkezetet lehet felrajzolni a M–CO kötés kialakulására. Az első esetben a CO-ligandum csak σ -donor, második esetben σ -donor és π -akceptor, és a harmadik határszerkezetben csak a π -akceptor funkció játszik szerepet a kötés kialakításában. A valós szerkezet leginkább az első két határszerkezettel írható le. (17. ábra) [1]

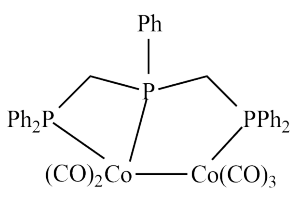
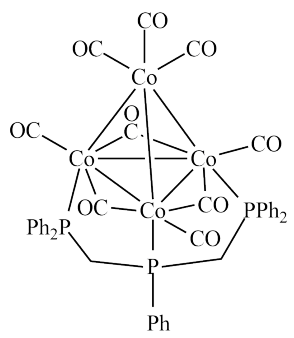
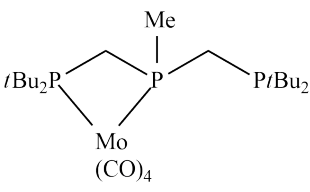


17. ábra: A karbonil ligandum határszerkezetei

2.5. Fémkarbonil komplexek vizsgálata IR spektroszkópiával

Az egymagvú $\text{M}(\text{CO})_6$ összetételű fémkarbonil vegyületekben mind a hat M–CO kötés erőssége megegyezik, így IR spektroszkópiával vizsgálva egy CO vegyértékrezgést látunk. Ha legalább egy karbonilligandumot más ligandumra cserélünk, változik a ligandummal transz helyzetben levő CO vegyértékrezgés frekvenciája, ami annál nagyobb hullámszámnál jelenik meg a spektrumban, minél erősebb a CO-ligandumot helyettesítő ligandum π -akceptor képessége. Ilyen esetben a fém kevesebb elektront képes donálni a CO d_{π}^* -lazító molekulapályájára, így a C–O kötés erősebb lesz. Így összehasonlítható monofoszfánligandumok π -akceptor képessége monofoszfánligandumot tartalmazó karbonil komplexek IR spektrumainak segítségével. Az előzőekben említett difoszfán-, és trifoszfánligandumokkal képzett fémkomplexekben is megfigyelhető ez a frekvencianövekedés. (2. táblázat) [20]

2. táblázat: Néhány trifoszfánt tartalmazó komplex CO vegyértékrezgésének frekvenciája

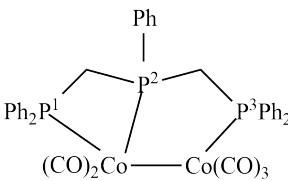
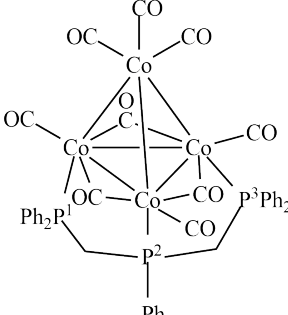
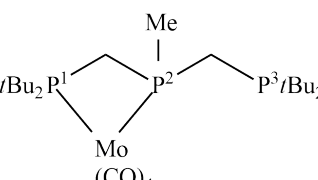
Komplex	v(CO) [cm ⁻¹]			Irodalom
	vCO _t	v(CO) _{sb}	v(CO) _b	
	2001 1960 1938 1923			[18]
	2046 2037 1994 1975	1961	1827 1783	[19]
	2013 1920 1897			[14]

t: terminal; sb: semibridging; b: bridge

2.6. Foszfánligandumot tartalmazó komplexek vizsgálata ³¹P NMR spektroszkópiával

A foszfánligandumokat tartalmazó komplexek szerkezetéről fontos információt lehet nyerni a ³¹P NMR spektroszkópia segítségével. A kémiai eltolódásból és a csatolási állandókból következtetni lehet arra, hogy a ligandum hogyan koordinálódott a fémhez, azaz milyen szerkezetű komplex képződött a reakcióban. Mind a két jellemzőt befolyásolja a foszfánligandum szubsztituensének elektronegativitása és a ligandum térkitöltése. A komplexképzés hatására a kémiai eltolódás ($\Delta = \delta_{\text{komplex}} - \delta_{\text{ligandum}}$) általában nagymértékben megváltozik, ami függ a fém jellegétől és a R–P–R szög változásától. Nagyobb térkitöltésű R-csoportot tartalmazó monofoszfánok esetén az eltolódás mértéke kisebb, mint kisebb szubsztituensek esetén. Difoszfánok esetén az eltolódás mértékét a kialakult kelátgyűrű mérete befolyásolja, például egy öttagú kelátgyűrűt tartalmazó komplexhez tartozó NMR jel általában nagyobb térerőnél jelenik meg. (3. táblázat) [4]

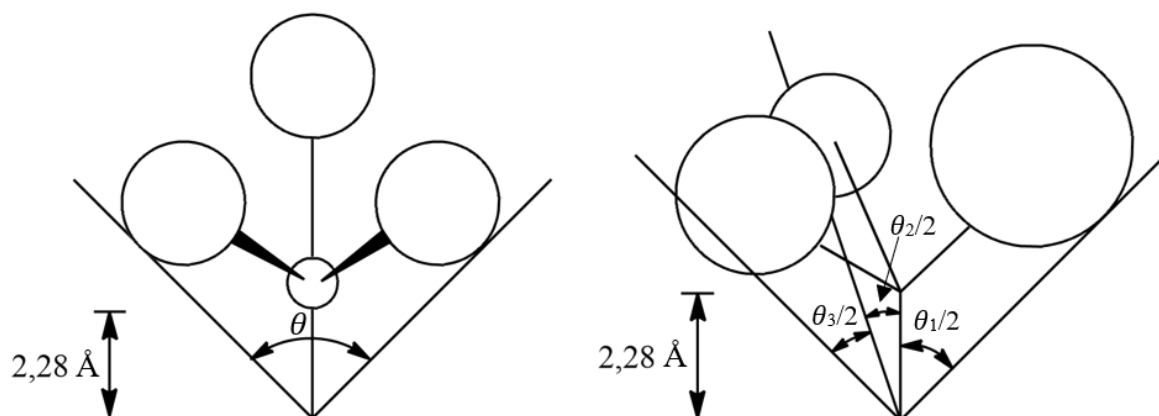
3. táblázat: Néhány komplexhez tartozó ^{31}P NMR kémiai eltolódások

Komplex	δ [ppm]	Irodalom
	22,3 (d) [P^1 , P^3] 28,6 (t) [P^2]	[18]
	26,0 (m) [P^1 , P^3] 29,1 (m) [P^2]	[19]
	-18,99 (dd) [P^2] 18,82 (d) [P^3] 42,39 (d) [P^1]	[14]

2.7. Foszfánligandumok koordinációs képességének vizsgálata különböző módszerekkel

2.7.1. Koordinációs képesség vizsgálata IR spektroszkópiával

A foszfánligandumok koordinációs képességét több tényező is befolyásolja. Az egyik ilyen tényező a foszforatomokon lévő szubsztituensek szterikus tulajdonsága. Az R-csoport térigényének jellemzésére Tolman bevezette a θ kúpszöget. Ennek a kúpnek a csúcsa a központi foszforatomtól mért 2,28 Å távolságra helyezkedik el és a kúp palástja a R-csoportot alkotó legkülső atomok van der Waals-sugara közé rajzolható. (18. ábra) [4]



18. ábra: A kúpszög definíciója azonos, illetve különböző szubsztituensek esetén

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ és monofoszfánok komplexképzését vizsgálva megállapítható, hogy ha nagyobb térkitöltésű szubsztituens található a foszforatomon, akkor a keletkezett $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ komplex stabilitása kisebb lesz. Trifenilfoszfánnal végzett kísérlet során $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ komplexet nem is detektáltak a reakcióelegyben. [4]

A foszfánok ligandumként való viselkedését a sztérikus hatások mellett az elektronikus hatások is befolyásolják, ami szintén a foszfánok szubsztituenseitől függ. Először az 1960-as években Strohmeier tanulmányozta [21] a foszfánligandumok elektronikus tulajdonságát. Monofoszfán és karbonil ligandumokat vegyesen tartalmazó komplexekben a CO vegyértékrezgés frekvenciáját mérte. Megállapította, hogy a nagyobb elektronsűrűséggel rendelkező ligandumok növelik a fém elektronsűrűségét, ezáltal növelik a visszakoordináció mértékét, melynek hatására a CO vegyértékrezgés frekvenciája csökken. Tolman ennek a hatásnak a számszerűsítésére bevezetett egy úgynevezett elektronikus paramétert (TEP), amivel felállított egy skálát a monofoszfánok jellemzésére. Minden esetben $\text{Ni}(\text{CO})_4$ és a foszfán 1:1 arányú reakciójából keletkező $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$) komplexek CO vegyértékrezgésének frekvenciáját vizsgálta. (19. ábra) [21]

$$\nu_{\text{CO}_{\text{Ni}}} = 2056,1 + \sum \chi_j$$

19. ábra: A TEP-egyenlet (χ_j : szubsztituenshatás az R_j foszforatomon)

A skála referenciájaként a $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PtBu}_3)$ komplexet választotta, mivel a PtBu_3 ligandum volt a Tolman által ismert legjobb σ -donor és legrosszabb π -akceptor. Ezeket a rendszereket alkalmazni lehetett átmenetifém-katalizátorok tervezésénél. A hátránya, hogy csak a monofoszfánligandumok leírására alkalmasak. Ezt a rendszert Crabtree kiterjesztette a kelátképző difoszfánokra is, amely során korrelálta a meglévő TEP-egyenletet. [21]

2.7.2. Koordinációs képesség vizsgálata NMR spektroszkópiával

Az IR spektroszkópia mellett más kísérleti módszerrel is vizsgálhatók a foszfánligandumok elektronikus tulajdonságai. Erre alkalmas módszer a ligandum platinával képzett komplexeinek vagy szelenideknek vizsgálata NMR spektroszkópiával. A ^{195}Pt ($I = 1/2$, természetes izotóp előfordulás 33,8 %) és ^{77}Se ($I = 1/2$, természetes izotóp előfordulás 7,62 %) NMR aktív magok, így a ^{31}P NMR spektrumban felhasítják a jeleket, szatellitek jelennek meg és a $^1J_{\text{PX}}$ ($X = \text{Pt}, \text{Se}$) spin-spin csatolási állandó értékéből következtetni lehet a foszfán koordinációs képességére. A szelénnel végzett reakció fő előnye, hogy szelektív, így termékként csak foszfán-szelenid keletkezik. A csatolási állandó függ a foszforatom szubsztituenseitől. Elektronszívó szubsztituens növeli, míg elektrondonor, illetve sztérikusan nagytérkitöltésű csoport csökkenti a csatolási állandó értékét. Ennek oka, hogy az elektronszívó csoportok növelik, míg az elektrondonor csoportok csökkentik a foszfor magános elektronpárjának s -karakterét, ami nagymértékben befolyásolja a koordinációs képességet. Minél nagyobb a foszforatom s -karaktere, annál gyengébben koordinálódik a fématom felé. (4. táblázat) [22, 23]

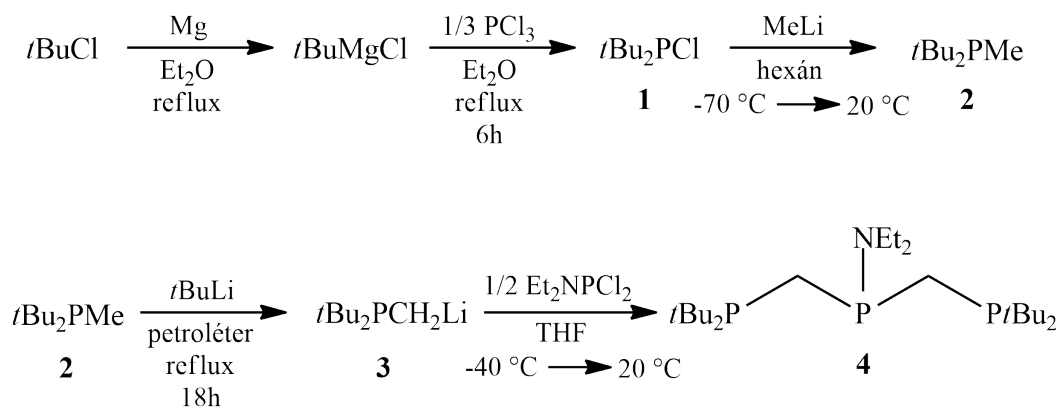
4. táblázat: Néhány monofoszfánligandum csatolási állandója

Monofoszfán	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]
PMe_3	684
PEt_3	691
PtBu_3	692
PPh_3	732
Ph_2PMe	725
PhPMe_2	710

3. Kísérleti munka

3.1. Trifoszfánligandum előállítása

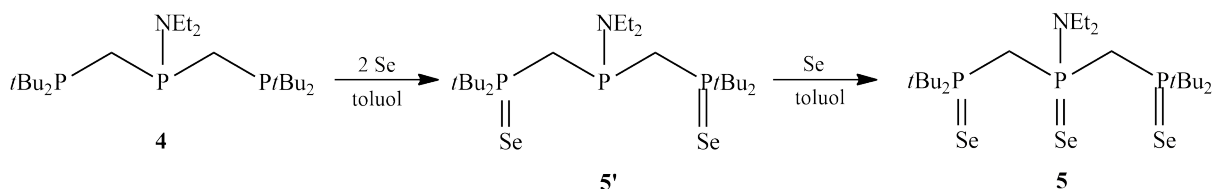
A munkám során vizsgált bisz[(di-*terc*-butilfoszfanyl)metil]dietil-aminofoszfán ligandumot a [15] irodalomból ismert úton szintetizáltam egy többlépéses reakcióban. Első lépésben *terc*-butil-kloridból Grignard-reakcióval *t*BuMgCl-ot állítottam elő, amit PCl_3 éteres oldatához csepegtettem. Az így keletkezett reakcióelegyet 6 órán keresztül refluxáltattam, majd szűrés után a tiszta *t*Bu₂PCl-t vákuumdesztillációval nyertem. A következő lépésben a di-*terc*-butil-klórfoszfánt metil-lítiummal reagáltatva di-*terc*-butil-metil-foszfán(**2**) keletkezett. A desztillációval kapott foszfánt *terc*-butil-lítiummal lítiáltam metaniddá (**3**), amely vegyület dietil-amino-klórfoszfánnal adta a kívánt trifoszfánt. (20. ábra)



20. ábra: Trifoszfánligandum szintézise

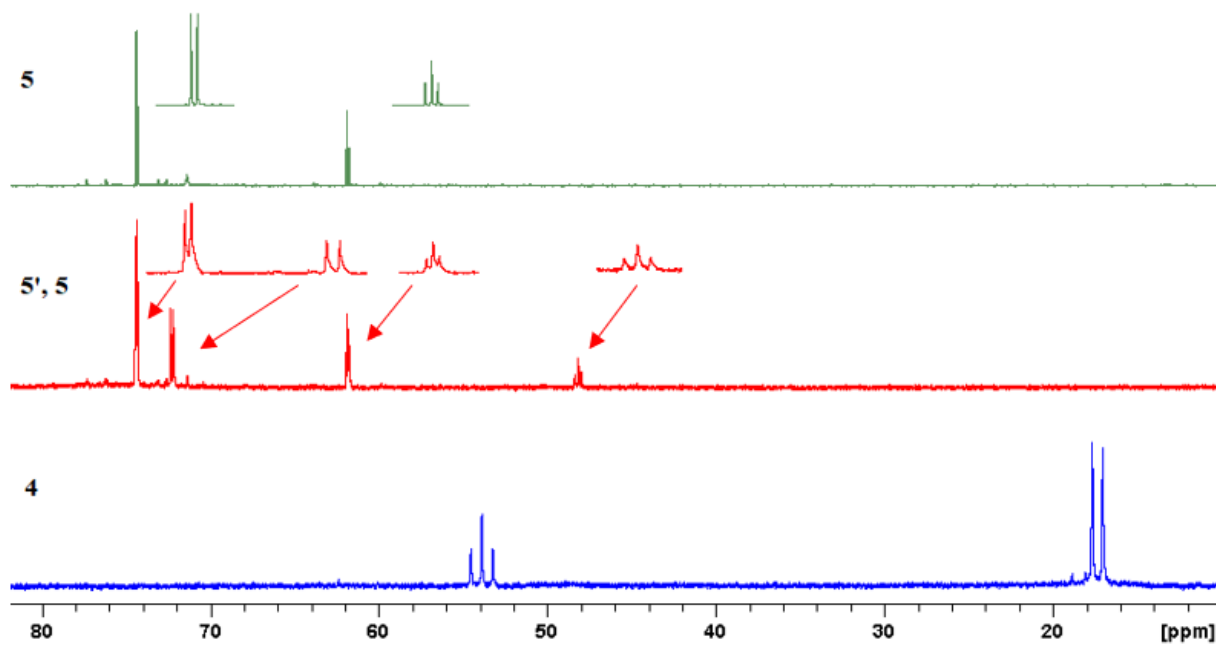
3.2. Trifoszfánligandum koordinációs képességének vizsgálata

Ahhoz, hogy általános képet kapjunk e ligandum koordinációs képességéről, érdemes megvizsgálni a foszforatomok magános párjának *s*-karakterét. Erre mind spektroszkópai, mind számításhoz kémiai eszközök rendelkezésünkre állnak. Ahogy az irodalmi áttekintés részben említettem, számos esetben megmutatták, hogy a háromértékű foszfort tartalmazó vegyületek szelenidjeinek $^1J_{\text{PSe}}$ spin-spin csatolási állandó értékei jellemzik a foszfor atom *s*-karakterét, ezért a bisz[(di-*terc*-butilfoszfanyl)metil]dietil-aminofoszfán (**4**) koordinációs képességének kísérleti vizsgálatához a ligandumot szelénnel reagáltattam. (21. ábra)



21. ábra: Trifoszfánligandum reakciója szelénnel

A reakciót toluolban végeztem, amelyben a ligandum és a termék is jól oldódott, a szelén por viszont rosszul, így a reakciót a szelén por fogyásával nyomon lehetett követni. 12 óra múlva a reakcióelegyből mért ^{31}P NMR alapján a reakció még nem játszódott le teljesen. A kiindulási ligandum jelei már nem találhatók meg a spektrumban, de a termék (**5**) jelei mellett a köztitermék (**5'**) jeleit még láthatjuk a spektrumban. Az **5'** és az **5** vegyületekhez is egy triplett és egy dublett jel tartozik különböző csatolási állandóval. Ez arra utal, hogy a két terminális foszforatom (P^1 , P^3) mindkét esetben azonosan viselkedett és a hozzájuk tartozó jel kisebb térerő felé tolódott. A középső foszforatomhoz (P^2) tartozó triplett jel a köztitermék esetében nagyobb, viszont a termék esetében kisebb térerő felé tolódott. A köztitermék a két terminális foszforon (P^1 , P^3) szelénezett ligandum lehet. A reakció tovább haladtával már csak a termék jelei látszódtak a spektrumban. (22. ábra) (5. táblázat)



22. ábra: A kiindulási ligandum (**4**), a köztitermék (**5'**) és a termék (**5**) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumai

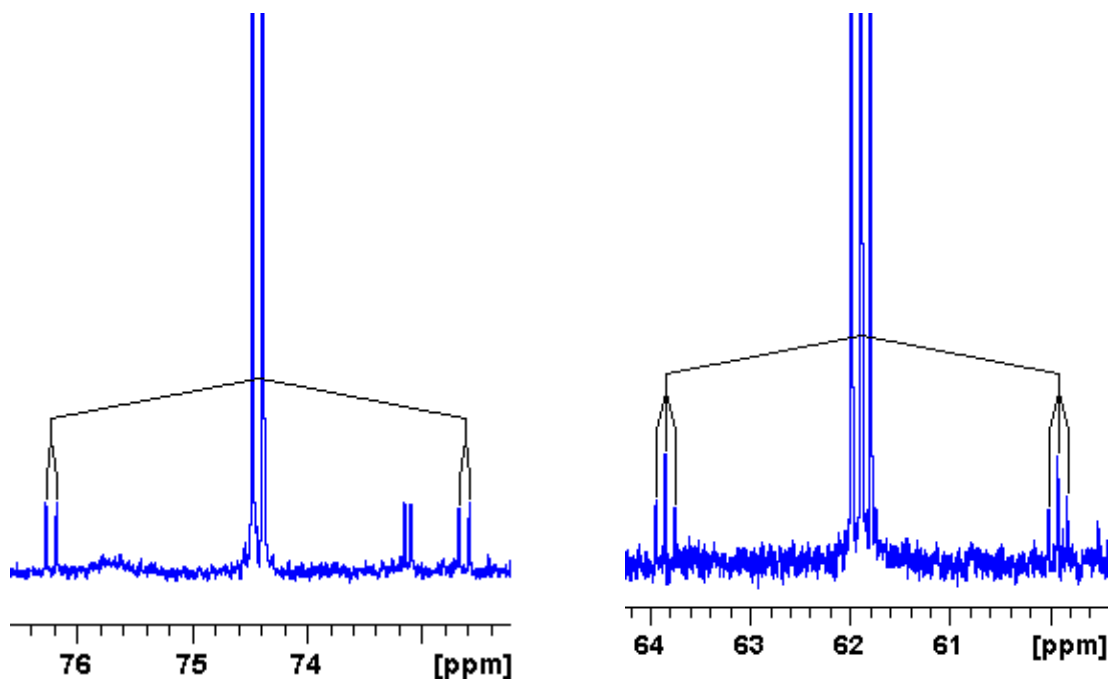
5. táblázat: A szelenidek (**5'**, **5**) ^{31}P NMR spektroszkópai adatai

	4	5'	5
δ [ppm]	17,4 (d) [P^1 , P^3] 53,9 (t) [P^2]	72,3 (d) [P^1 , P^3] 48,2 (t) [P^2]	74,4 (d) [P^1 , P^3] 61,9 (t) [P^2]
$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	130,3	39,2	19,1

Az **5** termék ^{31}P NMR spektrumában láthatóak a szelén szatellitek. A terminális foszforatomoknál (P^1 , P^3) a szatellitek dublettként, a középső foszforatomnál (P^2) triplettként jelennek meg. A szatellitek csatolási állandója utal a foszforatomok koordinációs képességre. (23. ábra) (6. táblázat)

6. táblázat: A $^1J_{\text{PSe}}$ spin-spin csatolási állandók értékei

	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]
P^1 , P^3	727,1
P^2	794,5



23. ábra: Az **5** vegyület $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumában látható ^{77}Se szatellitek

A ^{31}P – ^{77}Se spin-spin csatolás a vegyület ^{77}Se NMR spektrumában is megfigyelhető, mivel két dublett jelet látunk. A középső foszforatomhoz kapcsolódó szelén (Se^2) dublett jele $-170,5$ ppm-nél, a terminális foszforatomokhoz kapcsolódó szelének ($\text{Se}^1 = \text{Se}^3$) dublett jele $-401,8$ ppm-nél jelenik meg.

A $^1J_{\text{PSe}}$ spin-spin csatolási állandók értékei alapján a két terminális foszforatom (P^1 , P^3) jobban képes koordinálódni, mint a középső foszfor (P^2), mivel minél nagyobb a csatolási állandó értéke annál kisebb koordinációs készség várható.

Ezt a koordinációs képességet vizsgáltam DFT számításokkal (B3LYP/6-31+G* szinten), NBO analízissel, ami megmutatja a foszforatomokon lévő magános elektronpár *s*-karakterét. (7. táblázat)

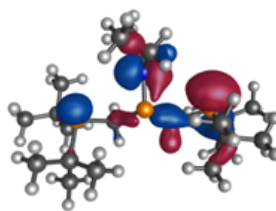
7. táblázat: A trifoszfán (4) foszforatomjainak *s*-karaktere

	A trifoszfán foszforatomjainak <i>s</i> -karaktere [%]
P^1	53,4
P^2	54,2
P^3	53,6

A két terminális foszforatom (P^1 , P^3) *s*-karaktere nagyjából azonos, ezzel szemben a középső foszforatomnál (P^2) valamelyest nagyobb ez az érték. A különbség a két érték között kicsi, de az eredmény összhangban van a kísérleti eredménnyel, mivel minél nagyobb a magános elektronpár *s*-karaktere, annál kevésbé képes koordinálódni a fématom felé. A két terminális foszforatom közötti eltérés a *t*Bu-csoportok különböző térállása miatt van, így nem teljesen szimmetrikus a molekula.

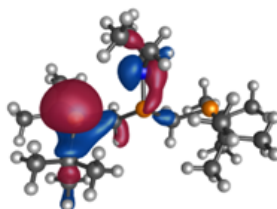
A ligandum molekulapályáit megvizsgálva megállapítható, hogy a középső foszforatomon lévő magános elektronpárnak a HOMO-3-hoz van jelentős hozzájárulása, míg a terminális foszforatomok magános elektronpárjai döntően a HOMO és HOMO-1 pályákhoz járulnak hozzá. Ez utóbbi esetben a középső foszforatomhoz kapcsolódó nitrogénatom magános elektronpárja is jelentősen hozzájárul a molekulapályához. Mivel a középső foszforatom magános elektronpárja alacsonyabb energiaszinten található, ezért ez esetben kisebb affinitást várunk koordináció tekintetében. Ez összhangban van a kísérleti és az NBO analízissel kapott eredményekkel, miszerint a két terminális foszforatom nagyobb koordinációs készséget fog mutatni. (24. ábra)

HOMO



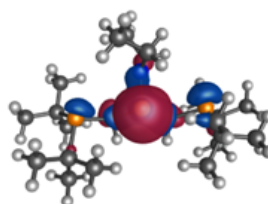
-5,80 eV

HOMO-1



-5,82 eV

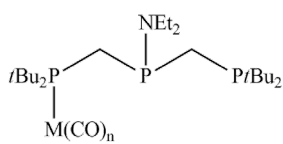
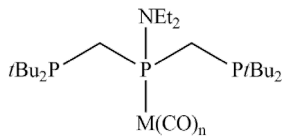
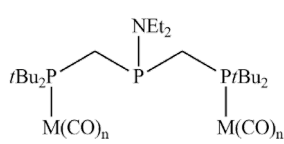
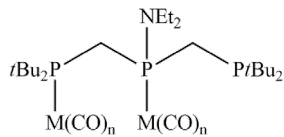
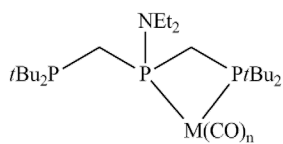
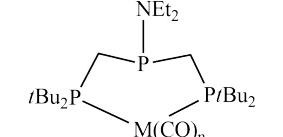
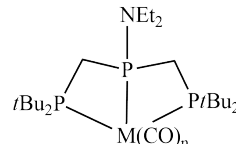
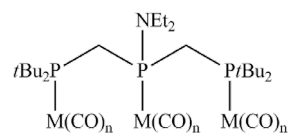
HOMO-3



-6,20 eV

24. ábra: A trifoszfánligandum (4) foszforatomjainak magános elektronpárjai

A komplexképzés feltérképezése során három lehetőséget vizsgáltam. Olyan komplex stabilitását néztem, melyekben először csak egy, majd két és végül három foszforatom is koordinálódik a fém fragmensekhez, így a trifoszfán egy-, két- vagy háromfogú ligandumként viselkedik. (25. ábra)

Egyfogú ligandum**A****B****Kétfogú ligandum****C****D****E****F****Háromfogú ligandum****G****H****25. ábra:** Lehetséges szerkezetek (M = Cr, Mo, W, Fe)

Megvizsgáltam a lehetséges komplex vegyületek keletkezéséhez szükséges szabadentalpiaértékeket A számításokat B3LYP/6-31+G* számítási szinten, Mo, W esetében LANL2DZ bázist alkalmazva 25 °C-on és légköri nyomáson végeztem. Kiindulási pontnak minden esetben a ligandumot és az egymagvú fémkarbonil vegyületet {Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆, Fe(CO)₅} vettem. Minden esetben pozitív szabadentalpia értékeket kaptam, ami nem meglepő a fémkarbonilokra jellemző nagy stabilitás ismeretében. Ugyanakkor a karbonil vegyületek UV fénnel való besugárzás hatására szénmonoxid vesztes mellett aktiválódnak, aminek következtében képesek reakcióba lépni a ligandummal. Az általam vizsgált esetekben a koordináció kialakulásához legalább egy CO-csoport távozása szükséges, ami elősegíti a komplexképzést. A kapott szabadentalpiaértékeket a 8. táblázatban foglalom össze.

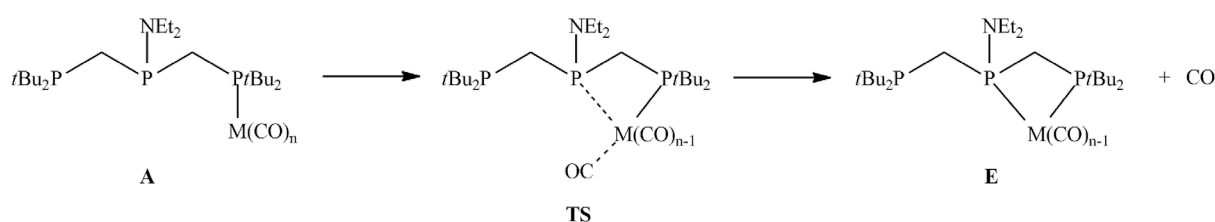
8. táblázat: A komplexek keletkezéséhez szükséges szabadentalpiaértékek

Lehetséges szerkezetek		ΔG [kcal/mol]			
		[Cr]	[Mo]	[W]	[Fe]
A		25,4	28,7	35,5	14,3
B		23,2	33,1	35,1	19,6
C		44,5	51,5	54,4	34,6
D		59,7	67,0	70,8	41,1
E		21,1	28,8	32,2	13,2
F		28,8	32,7	37,4	25,3
G		-	48,6	58,1	35,6
H		-	-	-	-

Minden esetben a **D** szerkezetű komplex a legkevésbé stabil, ahol a terminális és középső foszforatom koordinálódik két fémkarbonil fragmenshez, emiatt az ilyen szerkezetű vegyület a keletkezése a legkevésbé valószínű. Ennek oka az lehet, hogy a két fémkarbonil fragmens rész túl közel kerül egymáshoz, így sztérikusan zsúfolt lesz a molekula. Szintén emiatt valószínű, hogy olyan komplex, amelyben mind a három foszforatom egy-egy külön fémkarbonil fragmenshez kapcsolódik (**H** szerkezetű komplex) sem tud keletkezni. Ebben az esetben a molekula optimálása során a középső foszforatomtól eltávolodik a fémkarbonil fragmens rész, ami nem követi a 18 elektron szabályt, hanem egy 16 elektronos szerkezetet vesz fel. A **H** szerkezetű komplex csak a metil-szubsztituált trifoszfanligandumot tartalmazó komplex esetében ismert. [13] A ligandumok különböző viselkedése azzal magyarázható, hogy a bisz[(di-*terc*-butilfoszfanil)metil]dietil-aminofoszfan ligandum szubsztituensei a metilcsoporthoz képest nagyobb térkitöltésű csoportok, ami miatt sztérikusan akadályozzák a **H** szerkezetű komplex képződését.

Mind a négy fémkomplexeinél az **E** szerkezet a legstabilabb, ami a keláthatással magyarázható. Számítások alapján a króm esetében az **G** szerkezet termodinamikailag nem stabil, az optimálás során az egyik terminális foszforatom eltávolodik a fémtől és átrendeződik az **E** szerkezetbe. Ennek oka az lehet, hogy a krómatom túl kicsi ahhoz, hogy mind a három foszfor hozzá tudjon kötődni.

Az **E** szerkezet kialakulásának reakciómechanizmusát vizsgáltam a 26. ábrán bemutatott egyenlet szerint. A kiindulópont az **A** szerkezet volt, ami képes átalakulni az **E** szerkezetbe egy CO-csoport távozása mellett.



26. ábra: Az **E** szerkezet kialakulásának reakciómechanizmusa

A két szerkezet közötti átmeneti állapothoz tartozó gátak szabadentalpiaértékét a 9. táblázatban foglaltam össze, melyeket a kiindulási **A** szerkezethez viszonyítottam.

9. táblázat: Az átmeneti állapothoz tartozó gátak szabadentalpiaértékei

TS	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	ΔG [kcal/mol]
M = Cr	16,6	-4,3
M = Mo	24,4	0,1
M = W	25,8	-3,3
M = Fe	30,4	-6,4

Az átmeneti állapothoz szükséges szabadentalpia különbségek a szobahőmérsékleten lejátszódó reakciók felső határa. Viszont a komplexképzési reakcióban UV fény hatására a fémkarbonil kötés gyengíthető, így a karbonilcsoport könnyebben eltávolítható. Ez a körülmény elősegíti a reakció lejátszódását, amely során egy termodinamikailag stabilabb komplex keletkezik.

3.3. A trifoszfánligandum komplexképzésének vizsgálata

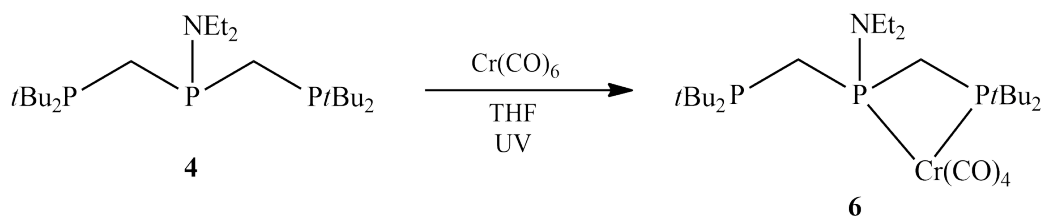
Kísérleti úton is vizsgáltam a komplexképzési reakciókat. Az egymagvú fémkarbonil vegyületek a kétmagvúakhoz képest kevésbé reaktívak, ezért a reakció lejátszódásához aktiválni kell őket. A fémkarbonil vegyület aktiválását több módon lehet végezni. Az egyik ilyen lehetőség, hogy UV fény besugárzásával a CO-csoportot jobb távozó csoportra cseréljük. Ilyen csoport lehet az oldószer is (pl. THF), illetve olyan vegyület (pl.: 1,5-ciklooktadién), amely több CO-csoportot tud helyettesíteni a központi fématommon. Ezek a csoportok a reakció során eltávolíthatók, így megkapjuk az aktív reagenst. Kísérleti munkám során mindkét helyettesítő molekulát használtam. Az UV fénnel történő besugárzáshoz szükség volt egy UV reaktorra, amit inert atmoszférában is alkalmazni lehet. Az UV reaktort kutatócsoportunk tervezése alapján az üvegtechnika segítségével építettünk meg. (27. ábra)



27. ábra: UV reaktor

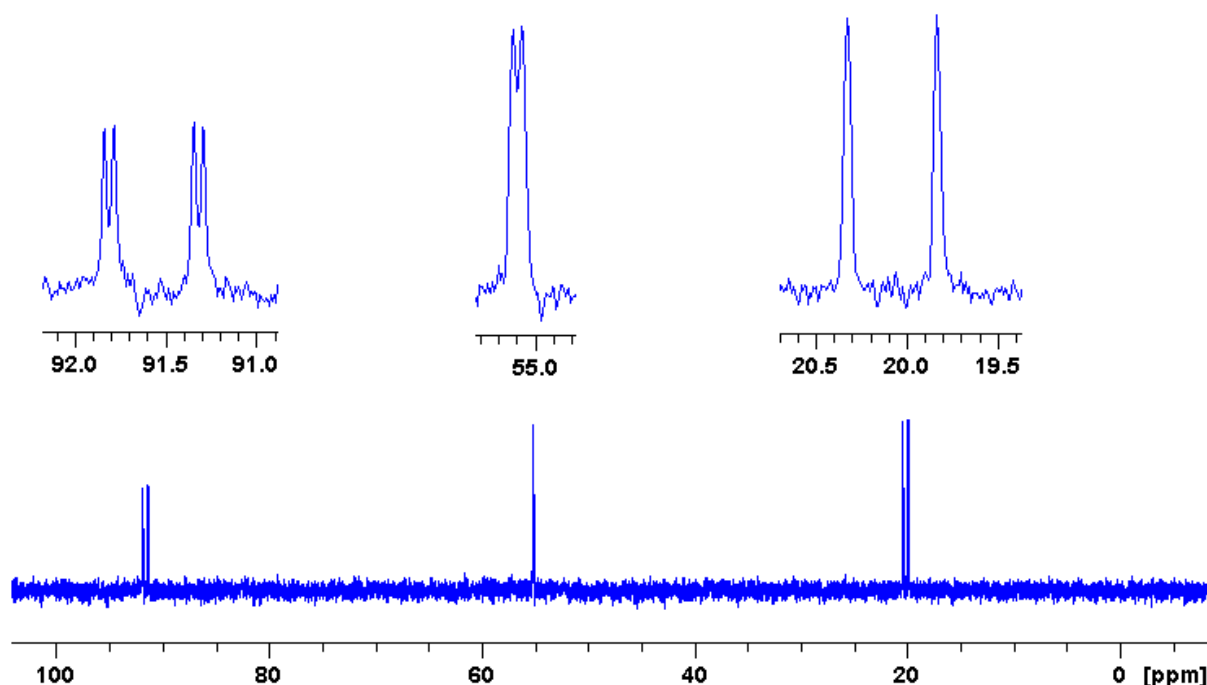
3.3.1. Komplexképzés vizsgálata $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vegyülettel

A trifoszfánligandum komplexképzését $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vegyülettel THF oldószerben UV reaktorban végeztem. Először a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vegyületet egy órán keresztül besugároztam, hogy létrejöjjön az aktív reagens, majd ehhez az oldathoz hozzácsepegtettem a ligandum THF-es oldatát. Az így kapott reakcióelegyből mért ^{31}P NMR spektrum alapján a reakció még nem játszódott le teljesen, ezért még fél óráig UV fénnel besugároztam. (28. ábra)



28. ábra: A trifoszfánligandum (4) reakciója $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vegyülettel

A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül kevertetem. A reakcióelegyből mért ^{31}P NMR spektrum alapján az **E** szerkezetű komplex a főtermék, mivel a spektrumban két különböző terminális foszforatomhoz tartozó dublett jelet látunk és a középső foszforatomhoz tartozik egy dublett duplettje (dd). Az **E** szerkezetre utal, hogy a két terminális foszforatom közül az egyik (P^3) jel a kiindulási anyaghoz képest csak kismértékben tolódott el, míg a másik terminális foszforatom (P^1) dublett jele és a középső foszforatomhoz (P^2) tartozó dd jel jelentősen a kis térerő felé tolódott. (10. táblázat) A terméket megpróbáltam kristályosítani különböző oldószerekből, de sikertelenül, ezért oszlopkromatográfiával tisztítottam. Szárított szilikagélen inert atmoszférában végeztem az elválasztást CH_2Cl_2 és 1 % THF oldószerkelegy eluenssel, ami során tiszta terméket nyertem. (29. ábra)



29. ábra: A **6** komplex $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma

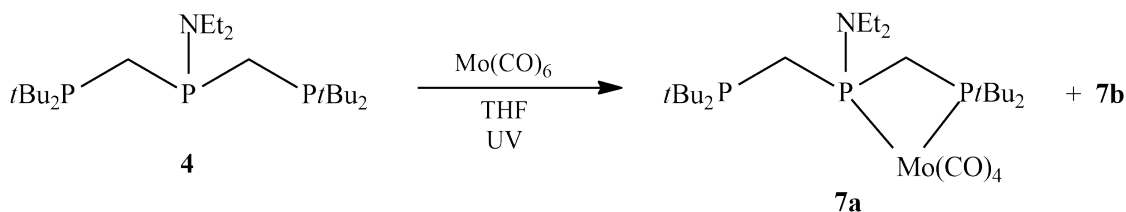
11. táblázat: A **6** komplex ^{31}P NMR spektrum adatai

	4	6
δ [ppm]	17,4 (d) [P^1 , P^3] 53,9 (t) [P^2]	20,1 (d) [P^3] 55,1 (d) [P^1] 91,6 (dd) [P^2]
$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	130,3	6,7 60,2

Mivel a reakció során a ligandum (4) hozzáadása után is besugároztam a reakcióelegyet, ezért megvizsgáltam, hogy befolyásolja-e a komplexképzést, ha a fémkarbonil vegyület aktiválását a trifoszfán jelenlétében végzem. Azt tapasztaltam, hogy ebben az esetben is ugyanaz a komplex (6) keletkezett.

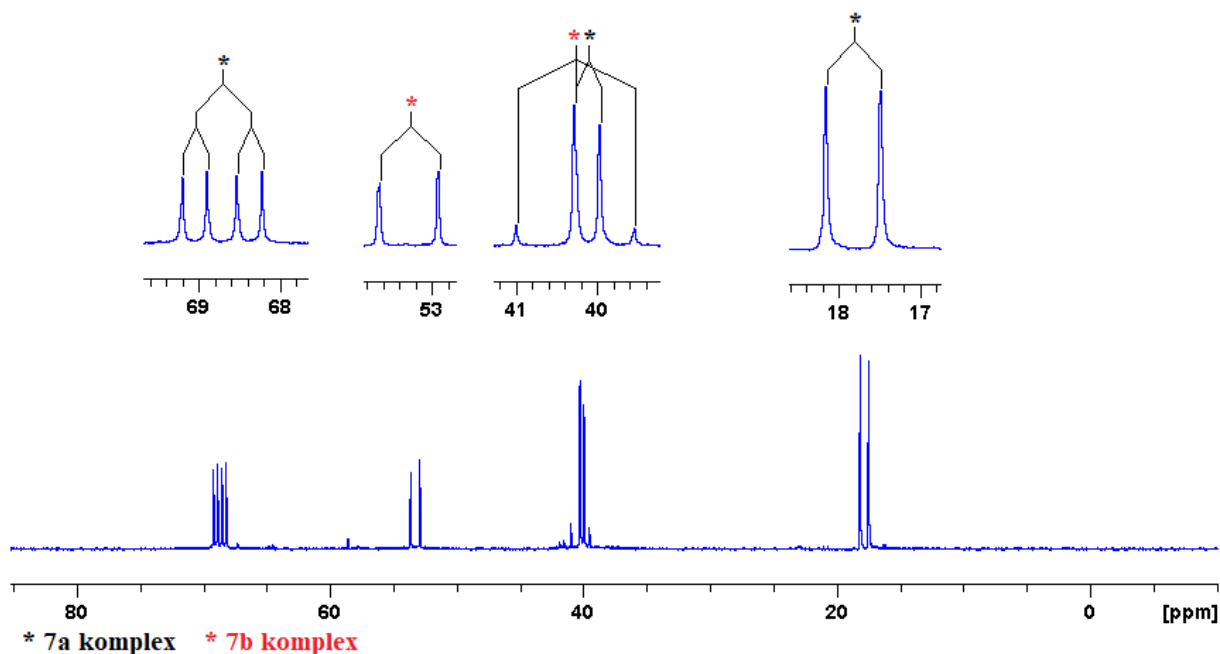
3.3.2. Komplexképzés vizsgálata Mo(CO)₆ vegyülettel

A komplexképzést vizsgáltam Mo(CO)₆ vegyülettel is, mivel feltételeztem, hogy a molibdénatom nagyobb mérete miatt az E szerkezettől eltérő komplex is keletkezhet. A reakciót három különböző reakciókörülmény mellett vizsgáltam. Először a Cr(CO)₆-al végzett reakcióhoz hasonlóan UV-reaktorban THF oldószerben végeztem a kísérletet. A Mo(CO)₆ THF-es oldatát egy órán keresztül besugároztam, majd ehhez az oldathoz csepegtettem a ligandum THF-es oldatát. Az így kapott reakcióelegyből mért ³¹P NMR spektrum alapján a reakció még nem játszódott le teljesen, ezért még fél óráig UV fénnel besugároztam. (30. ábra)



30. ábra: A trifoszfánligandum (4) reakciója Cr(CO)₆ vegyülettel

A reakcióelegyből mért ³¹P NMR spektrum alapján ebben az esetben is keletkezett az E szerkezetű komplex, viszont egy további termék jelei is megjelentek a spektrumban, ellentétben a Cr(CO)₆-al végzett reakcióval. A ³¹P NMR jelek integrálja alapján a termékarány: 75 % **7a** és 25 % **7b**. Kristályosítani a keletkező termékeket ebben az esetben sem sikerült, ezért oszlopkromatográfiás módszerrel tisztítottam, amely során szárított szilikagélen és inert atmoszférában végeztem az elválasztást CH₂Cl₂ – THF (99 : 1) eluenssel. A melléktermékektől sikerült elválasztani a termékeket, viszont a két terméket nem vált szét, mivel közel azonos retenciós idővel rendelkeznek. (31. ábra) (12. táblázat)



31. ábra: A **7a** és **7b** komplexek $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektruma

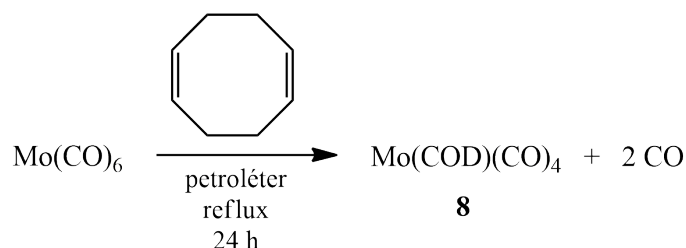
12. táblázat: A **7a** és **7b** komplexek ^{31}P NMR adatai

	4	7a	7b
δ [ppm]	17,4 (d) [P^1 , P^3] 53,9 (t) [P^2]	17,8 (d) [P^3] 40,1 (d) [P^1] 68,9 (dd) [P^2]	40,2 (t) [P^2] 53,2 (d) [P^1 , P^3]
$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	130,3	37,9 82,4	87,9

A **7a** termék a ^{31}P NMR spektrum alapján az **E** szerkezetű komplex, mint a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -al végzett reakcióban kapott komplex, mivel a két terminális foszforatomhoz (P^1 , P^3) különböző kémiai eltolódású jelek tartoznak, és az egyik dublett jel (P^3) a kiindulási anyaghoz képest csak kismértékben változott. A középső foszforatom (P^2) jele egy dd jel, mivel két különböző foszforatommal csatol. A **7b** típusú termék viszont a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -al vizsgált reakcióban nem keletkezett. Ehhez a komplexhez tartozik egy dublett és egy tripllett jel. A tripllett jel átlapol a másik komplex dublett jelével. A jelek alapján arra lehet következtetni, hogy egy szimmetrikus komplex keletkezett, mivel a két terminális foszforatom kémiai eltolódása azonos. A dublett jel (P^1 , P^3) a kiindulási ligandumhoz képest kisebb térerő felé tolódott, ami arra utal, hogy mindkét terminális foszforatom koordinálódott. A lehetséges szerkezetek közül a **C** és az **G** komplex

keletkezhetett, viszont a középső foszforatom (P²) kémiai eltolódása nem változott a kiindulási anyaghoz képest, így valószínűbb a **C** szerkezet.

A komplexképzési reakciót más reakciókörülmények mellett is megismételtem. A Mo(CO)₆ aktiválását feleslegben használt 1,5-ciklooktadién jelenlétében petroléter oldószerben végeztem, ami során kettő CO-ligandumot helyettesített egy ciklooktadién molekula. A reakcióelegy feldolgozása után kristályosítással nyertem tiszta Mo(COD)(CO)₄ reagenst.

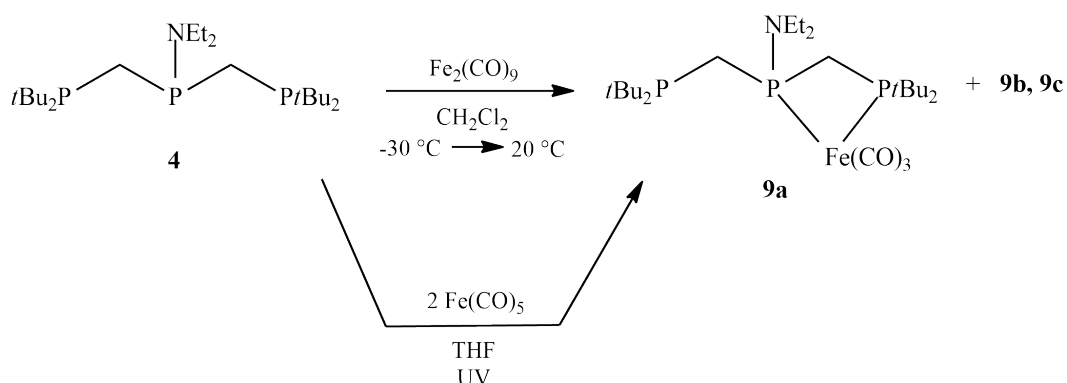


32. ábra: Mo(COD)(CO)₄ vegyület szintézise

A **4** trifoszfánligandum komplexképzési reakciója Mo(COD)(CO)₄ vegyülettel szobahőmérsékleten lejártsódott, nem volt szükség UV besugárzásra. A reakció során 1,5-ciklooktadién távozik, ami feldolgozás során eltávolítható, így két aktív hely szabadul fel a fémcentrumon, ami alapján arra számítanánk, hogy ez a körülmény az **E** szerkezet keletkezését segíti elő. Viszont ebben a reakcióban is az előző reakcióval azonos két termék, **7a** és **7b** keletkezett.

3.3.3. Komplexképzés vas-karbonil vegyületekkel

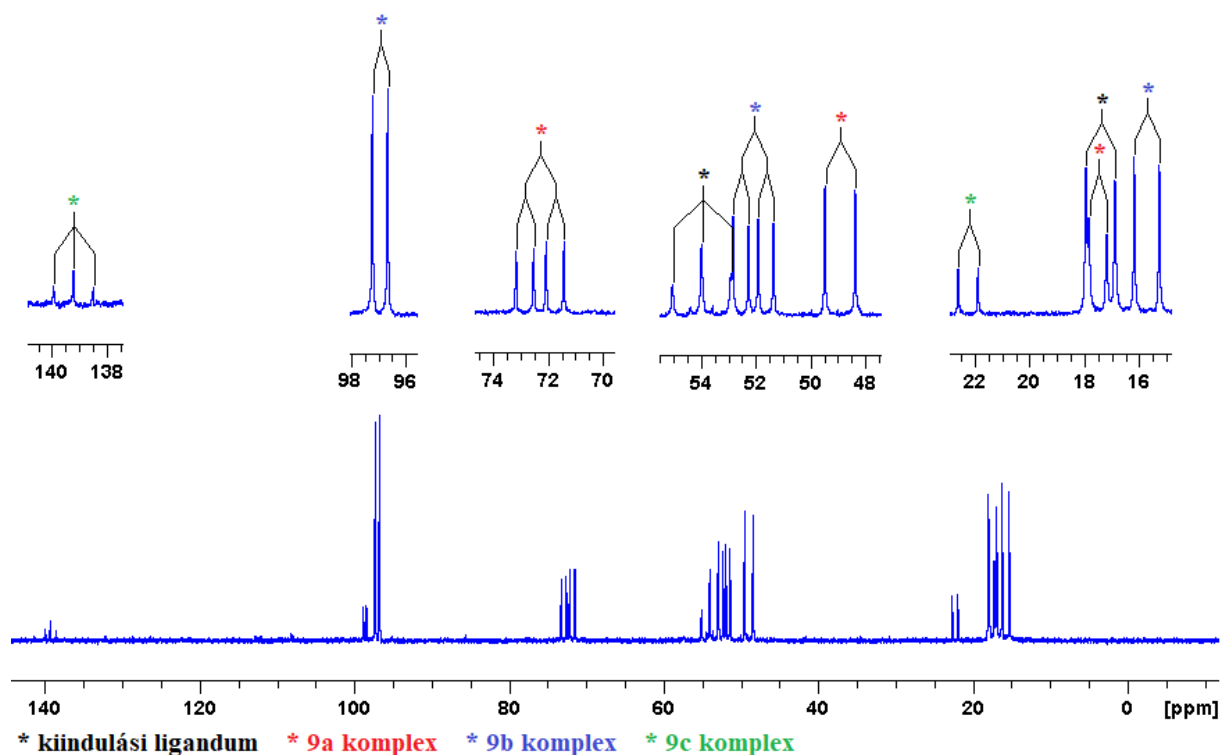
Vizsgáltam a komplexképzést Fe₂(CO)₉-lal és Fe(CO)₅-lal. A Fe(CO)₅-lal a reakciót UV besugárzás mellett végeztem.



33. ábra: A **4** trifoszfánligandum reakciója vas-karbonil vegyületekkel

A reakcióelegyből mért ³¹P NMR spektrumok alapján mindkét fémkarbonillal azonos termékek keletkeztek. A króm-, molibdénkarbonilokkal való reakciókkal ellentétben vas-

karbonilokkal három különböző komplex keletkezett. Mindkét esetben maradt kiindulási ligandum is az elegyben, aminek az lehet oka, hogy egy ligandum több fém fragmens részhez is koordinálódott. (34. ábra) (13. táblázat)



34. ábra: A reakcióelegyből mért $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum

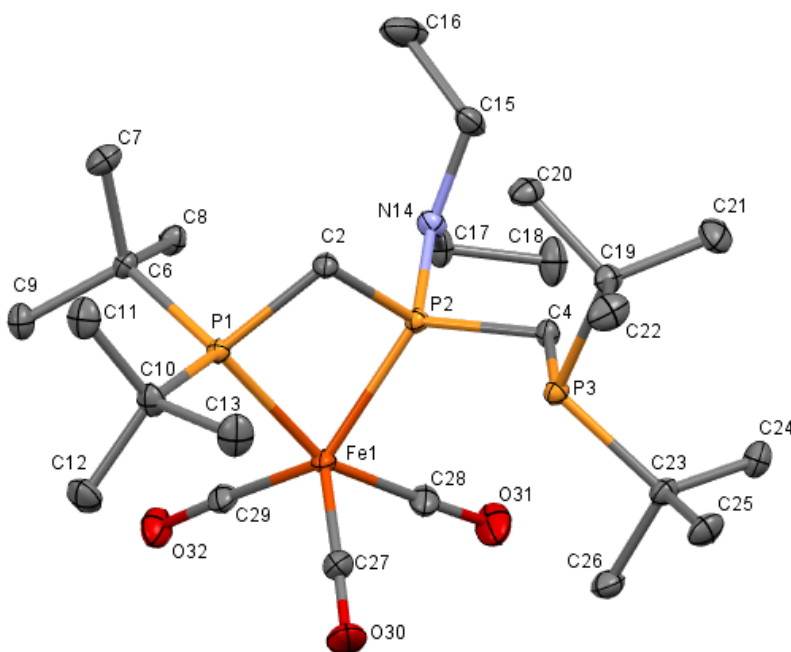
13. táblázat: A reakcióelegyből mért ^{31}P NMR spektrum adatai

	4	9a	9b	9c
δ [ppm]	17,4 (d) [P^1 , P^3] 53,9 (t) [P^2]	17,5 (d) [P^3] 48,9 (d) [P^1] 72,3 (dd) [P^2]	15,7 (d) [P^1] 52,1 (dd) [P^2] 96,9 (d) [P^3]	22,2 (d) [P^1 , P^3] 139,2 (t) [P^2]
$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	130,3	78,0 133,6	67,9 111,4	88,0

A kémiai eltolódások alapján az egyik termék egy **E** szerkezetű komplex (**9a**). A **9b** komplexben a középső (P^2) és az egyik terminális (P^1) foszforatomhoz tartozó jel kémiai eltolódása nem változott sokat a szabad ligandumhoz képest, míg a másik terminális foszforatom (P^3) jele jelentősen eltolódott a kis térerő felé. Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy csak a P^3 koordinálódott a fémhez. A **9c** szerkezetű komplexhez tartozó NMR jelek alapján a két terminális foszforatom azonosan viselkedik, mivel a spektrumban egy

dublett (P^1 , P^3) és egy tripllett (P^2) jelet látunk. A kémiai eltolódások arra utalnak, hogy csak a középső foszforatom vesz részt a koordinációban. A lehetséges szerkezetek közül a **9b** az **A**, a **9c** a **B** szerkezetű komplexek lehetnek, amik a számítások alapján termodinamikailag is kedvezőek lehetnek. A ^{31}P NMR jelek integrálja alapján a termékarány: 35 % **9a**, 55 % **9b**, és 10 % **9c**.

A reakcióelegy feldolgozása után CH_2Cl_2 –hexán oldószerkelegyből kristályosítással a **9a** terméket izoláltam. Az egykristály röntgendiffrakciós mérés alapján az **E** szerkezetű komplexet kaptam. Az egykristály röntgendiffrakciós mérést Dr. Holczbauer Tamás végezte. (35. ábra)



35. ábra: A **9a** komplex egykristály röntgendiffrakcióval mért szerkezete

Az egykristály röntgendiffrakciós mérés igazolta a ^{31}P NMR spektrum alapján várt **E** szerkezetet, melyben a trifoszfán kétfogú ligandumként viselkedik. A vegyület egy négytagú kondenzált kelátgyűrűt tartalmaz, melyben a P1-Fe1-P2 kötésszög ($72,4^\circ$) miatt nagy a gyűrűfeszültség. A középső P-Fe kötéshossz rövidebb, mint a terminális P-Fe kötéshossz ($d_{\text{P1-Fe1}} = 2,270 \text{ \AA}$, $d_{\text{P2-Fe1}} = 2,216 \text{ \AA}$), a különbséget a foszforatomokon lévő különböző szubsztituensek hatása okozza.

3.4. Kísérletek részletes leírása

A preparatív munka során a vegyületek levegő- és vízérzékenysége miatt standard Schlenk-technikát alkalmaztam, szárított nitrogén vagy argon atmoszférában dolgoztam. A használt oldószereket irodalmi leírások alapján szárítottam (CH_2Cl_2 -t foszfor-pentoxiddal, *n*-hexánt LiAlH_4 -del, THF és Et_2O oldószereket nátrium-benzofenonnal). A szárítás után az oldószereket nitrogén atmoszférában desztilláltam és tároltam. Az NMR minták készítése során használt oldószereket aktivált molekulaszitán vízmentesítettem. A műveletek során használt üvegeszközöket szárítószekrényben hevítettem ki. A szilárd anyagokat felhasználás előtt vákuumban szárítottam. A termékek tisztítását szublimálással, átkristályosítással és oszlopkromatográfiával végeztem. Az oszlopkromatográfiás elválasztást szárított szilikagélén és inert atmoszférában végeztem. Az előállított vegyületek azonosítása és szerkezetének meghatározása ^1H , ^{13}C , és ^{31}P NMR spektroszkópia, valamint egykristály röntgendiffrakció segítségével történt. Az NMR spektrumok Bruker Av 300 és DRX-500 spektrométereken készültek. A ^{77}Se NMR Varian VNMRs-500 készülélen. Az egykristály röntgendiffrakciós felvétel Rigaku R-AXIS RAPID II diffraktométeren 143(2) K hőmérsékleten készült (grafit monokromátor; $\text{Mo-K}\alpha$). A számítások elvégzéséhez a Gaussian 16 kvantumkémiai programcsomagot alkalmaztam. [24] A szerkezetekhez és kiértékeléshez a Molden 4.0 programot [25] használtam, a molekulapályák ábrázolását az IQmol program segítségével végeztem el. [26] A szerkezetek optimálására B3LYP funkcionált használtam 6-31+G* bázissal.

Di-*terc*-butil-klórfoszfán (1) [27]

Egy gömblombikba bemértem 18,0 g (0,74 mol) magnéziumforgácsot, amit vákuumban kihevítettem, hogy a felületén lévő víznyomokat eltávolítsam, majd nitrogén atmoszféra alatt jóddal aktiváltam. A jód eltávolítása után dietil-étert adtam hozzá oldószerként. Csepegtetőtölcsérbe kimértem 82 ml (0,74 mol) *terc*-butil-kloridot, amit kezdetben hígítás nélkül adagoltam, hogy elinduljon a reakció, majd Et_2O oldószerrel kétszeresére hígítva csepegtettem olyan sebességgel, hogy a reakcióelegy állandó refluxhőmérsékleten legyen. Csepegtetés után a reakcióelegyet 1,5 órán keresztül forráshőmérsékleten kevertettem. Az el nem reagált szilárd magnéziumot szűrővel eltávolítottam és a Grignard-reagenst hozzácsepegtettem 19,4 ml (0,22 mol) PCl_3 dietil-éteres oldatához (100 ml). A reakcióelegyet 6 órán keresztül forraltam. A reakcióelegy feldolgozása során kiszűrtem a keletkező

csapadékot, amit többször petroléterrel mostam. A szűrletből az oldószert desztillációval eltávolítottam, a tiszta terméket vákuumdesztillációval nyertem (70 °C/20 Hgmm).

Termelés: 21,83 g (55%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 146,2$ ppm (s)

Di-*terc*-butil-metil-foszfán (2) [28]

7,59 g (0,042 mol) $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ 40 ml hexánnal készült oldatát –70 °C-ra lehűtöttem, majd ehhez csepegtettem 30,0 ml (0,048 mol, 1,6 M) metil-lítium dietiléteres oldatát. Ezt követően a reakcióelegyet hagytam felmelegedni szobahőmérsékletre, és ezen hőmérsékleten egy éjszakán át kevertettem. Másnap a hexános oldatot NH_4Cl vizes oldatára öntöttem, a két fázist szétválasztottam, a vizes fázist 3 x 10 ml hexánnal mostam. Az egyesített szerves fázist MgSO_4 -on szárítottam. Az oldószert desztillációval eltávolítottam és a tiszta terméket vákuumdesztillációval nyertem (58 °C/12 Hgmm).

Termelés: 4,77 g (71%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 11,5$ ppm (s)

$t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ (3) [29]

Egy 100 ml-es kétnyakú gömblombikba bemértem 21 ml (0,035 mol, 1,7 M) $t\text{BuLi}$ pentános oldatát, az oldószert vákuumban eltávolítottam, majd a maradékhoz 25 ml hexánban oldottam. Ehhez az oldathoz csepegtettem 4,77 g (0,02 mol) $t\text{Bu}_2\text{PMe}$ 15 ml hexánnal készült oldatát. A reakcióelegyet 18 órán át 70 °C-on forraltam. A narancssárga színű oldatból fehér porszerű anyag vált ki. A csapadékot kiszűrtem a reakcióelegyből, és 3 x 20 ml hexánnal mostam. A terméket vákuumban szárítottam.

Termelés: 3,42 g (70%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 44,4$ ppm (s)

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfanil)metil]dietil-aminofoszfán (4) [15]

2,69 g (16,2 mmol) $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ -ot feloldottam 40 ml THF-ben, és az oldatot –40 °C-ra hűtöttem. Ehhez hozzácsepegtettem 1,49 g (8,6 mmol) Et_2NPCl_2 THF-es oldatát (20 ml). Ezt követően hagytam a reakcióelegyet lassan felmelegedni szobahőmérsékletre, további 3 órát kevertettem, majd az oldószert vákuumban eltávolítottam. A maradékhoz 30 ml toluolt adtam, és a kivált LiCl -ot szűrővel eltávolítottam. Az oldószert vákuumban eltávolítottam, majd szublimálással tisztítottam a terméket.

Termelés: 3,0 g (83%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 17,4$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 130,3$ Hz, P^1 , P^3); $53,9$ ppm (t, $^2J_{\text{PP}} = 130,3$ Hz, P^2)

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfanyl)metil]dietil-aminofoszfán reakciója szelénnel (5)

Egy 50 ml-es gömblombikba bemértem 0,45 mg (0,001 mmol) **4** trifoszfánt és 0,27 mg (0,003 mmol) vörös szelén port, majd hozzáadtam 2 ml toluolt. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertettem. A reakcióelegyet szűrtem, a szűrletből az oldószert vákuumban eltávolítottam, a visszamaradt sárga port szárítottam.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluol- d_8): $\delta = 61,9$ ppm ('t', $^1J_{\text{PSe}} = 794,5$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 19,1$ Hz, P^2); $74,4$ ppm ('d', $^1J_{\text{PSe}} = 727,1$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 19,1$ Hz, P^1 , P^3)

^{77}Se NMR (toluol- d_8): $\delta = -170,5$ ppm (d, $^1J_{\text{PSe}} = 794,5$ Hz, Se^2); $-401,8$ ppm (d, $^1J_{\text{PSe}} = 727,1$ Hz, Se^1 , Se^3)

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfanyl)metil]dietil-aminofoszfán reakciója $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -lal (6)

Az UV reaktorba bemértem 0,1613 g (0,733 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ és hozzáadtam 10 ml THF-et, és egy órán keresztül besugároztam UV-fénnyel (254 nm). A sárga színű oldathoz hozzácepegtettem 0,2628 g (0,624 mmol) trifoszfán (**4**) THF-es oldatát (5 ml). A reakcióelegyet egy éjszakán át kevertettem. Másnap az oldószert vákuumban eltávolítottam, a maradék anyagot oszlopkromatográfiás módszerrel szárított szilikagélen nitrogén atmoszférában CH_2Cl_2 –THF (99 : 1) eluenssel tisztítottam.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 20,1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 60,2$ Hz, P^3); $55,1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 6,7$ Hz, P^1); $91,6$ (dd, $^2J_{\text{PP}} = 60,2$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 6,7$ Hz P^2)

Termékelegyből mért IR spektroszkópiai adatok: $\nu(\text{CO})$: 1992, 1871, 1848 cm^{-1}

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfanyl)metil]dietil-aminofoszfán reakciója $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -lal (7a, 7b)

Az UV reaktorba bemértem 0,1706 g (0,646 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t, hozzáadtam 8 ml THF-et, és egy órán keresztül besugároztam UV-fénnyel (254 nm), a reakcióelegy színe sárga lett. Ehhez az oldathoz hozzácepegtettem 0,2422 g (0,575 mmol) trifoszfán (**4**) THF-es oldatát (3 ml). A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül kevertettem. Másnap az oldószert vákuumban eltávolítottam, a maradék anyagot oszlopkromatográfiás módszerrel szárított szilikagélen inert atmoszférában CH_2Cl_2 –THF (99 : 1) eluenssel próbáltam tisztítani.

7a:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 17,8$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 82,4$ Hz, P^3); $40,1$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 37,9$ Hz, P^1); $68,9$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 82,4$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 37,9$ Hz, P^2)

7b:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 40,2$ ppm (t, $^2J_{\text{PP}} = 87,9$ Hz, P^2); $53,2$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 87,9$ Hz, P^1 , P^3)

Mo(COD)(CO)₄ (8)

Egy 100 ml-es gömblombikba bemértem 1,0 g (3,78 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t, hozzáadtam 2 ml (16,3 mmol) 1,5-ciklooktadiént és 30 ml petrolétert. A reakcióelegyet 24 órán keresztül reflux hőmérsékleten (120°C) melegítettem. Az oldószert és a maradék COD-ot vákuumban eltávolítottam, a maradékhoz 15 ml hexánt adtam, és szűrés után -30°C -on kristályosítottam a tiszta terméket.

Termelés: 0,956 g (87%)

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfánil)metil]dietil-aminofoszfán reakciója Mo(COD)(CO)₄-lal (7a, 7b)

0,2378 g (0,7520 mmol) $\text{Mo}(\text{COD})(\text{CO})_4$ 10 ml THF-fel készült oldathoz -30°C -on hozzácepegtettem 0,2968 g (0,7049 mmol) trifoszfán (4) THF-es oldatát (5ml). Csepegtetés után a reakcióelegyet hagytam felmelegedni szobahőmérsékletre, és egy éjszakán keresztül kevertettem. Ezt követően az oldószert vákuumban eltávolítottam, a visszamaradt anyagot oszlopkromatográfiás módszerrel szárított szilikagélen inert atmoszférában CH_2Cl_2 –THF (99 : 1) eluenssel próbáltam elválasztani. Ebben a reakcióban is a **7a** és **7b** komplex vegyületek keletkeztek.

Termékelegyből mért IR spektroszkópai adatok: $\nu(\text{CO})$: 2005, 1860 cm^{-1}

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfánil)metil]dietil-aminofoszfán reakciója Fe(CO)₅-lal (9a, 9b, 9c)

Az UV reaktorba bemértem 0,2510 g (1,281 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ és hozzáadtam 4 ml THF oldószert, és egy órán keresztül besugároztam UV-fénnyel (254 nm). Ehhez az oldathoz hozzácepegtettem 0,2195 g (0,521 mmol) trifoszfán (4) THF-es oldatát (4 ml). A reakcióelegyet egy éjszakán keresztül kevertettem. Másnap az oldószert vákuumban eltávolítottam, és CH_2Cl_2 –hexán oldószerkelegyből kristályosítottam a **9a** komplexet. A reakcióban keletkezett többi komplex kristályosítása folyamatban van.

9a:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (toluol- d_8): $\delta = 17,5$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 78,0$ Hz, P^3); 48,9 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 133,6$ Hz, P^1); 72,3 ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 78,0$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 133,6$ Hz, P^2)

^1H NMR (toluol- d_8): $\delta = 1,01$ ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, NCH_2CH_3); 1,11 ppm (d, $J_{\text{HP}} = 11,0$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,14 ppm (d, $J_{\text{HP}} = 11,0$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,21 ppm (d, $J_{\text{HP}} = 13,7$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1,26 ppm (d, $J_{\text{HP}} = 13,7$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2,03 ppm (ddd, $J_{\text{AB}} = 15,3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 5,5$ Hz, $J_{\text{HP}} = 2,2$ Hz, 1H, $\text{CH}_3(\text{A})$); 2,32 ppm (dd, $J_{\text{AB}} = 15,3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 8,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_3(\text{B})$); 2,75 ppm (dd, $J_{\text{AB}} = 15,3$ Hz, $J_{\text{HP}} = 9,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_3(\text{A})$); 3,28 ppm (m, $J_{\text{AB}} = 15,3$ Hz, 1H, $\text{CH}_3(\text{B})$); 2,98 ppm (m, 2H, NCH_2CH_3); 3,28 ppm (m, 2H, NCH_2CH_3);

9b:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 15,7$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 111,4$ Hz, P^1); 52,1 ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 111,4$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 67,9$ Hz, P^2); 96,6 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 67,9$ Hz, P^3)

9c:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 22,2$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 88,0$ Hz, P^1 , P^3); 139,2 ppm (t, $^2J_{\text{PP}} = 88,0$ Hz, P^2)

Bisz[(di-*terc*-butilfoszfánil)metil]dietil-aminofoszfán reakciója $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -al (9a, 9b, 9c)

Egy 20 ml-es Schlenkbe kimértem 77,5 mg (0,2130 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -t és hozzáadtam 2 ml CH_2Cl_2 -t. Az oldathoz -30 °C-on hozzácsepegtettem 78,5 mg (0,187 mmol) trifoszfán (4) CH_2Cl_2 -os oldatát (2 ml). A reakcióelegyet hagytam felmelegedni szobahőmérsékletre, és egy éjszakán keresztül kevertettem. Másnap a reakcióelegyből mért ^{31}P NMR spektrum alapján ugyanazok a komplexek keletkeztek mint a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -al végzett reakcióban.

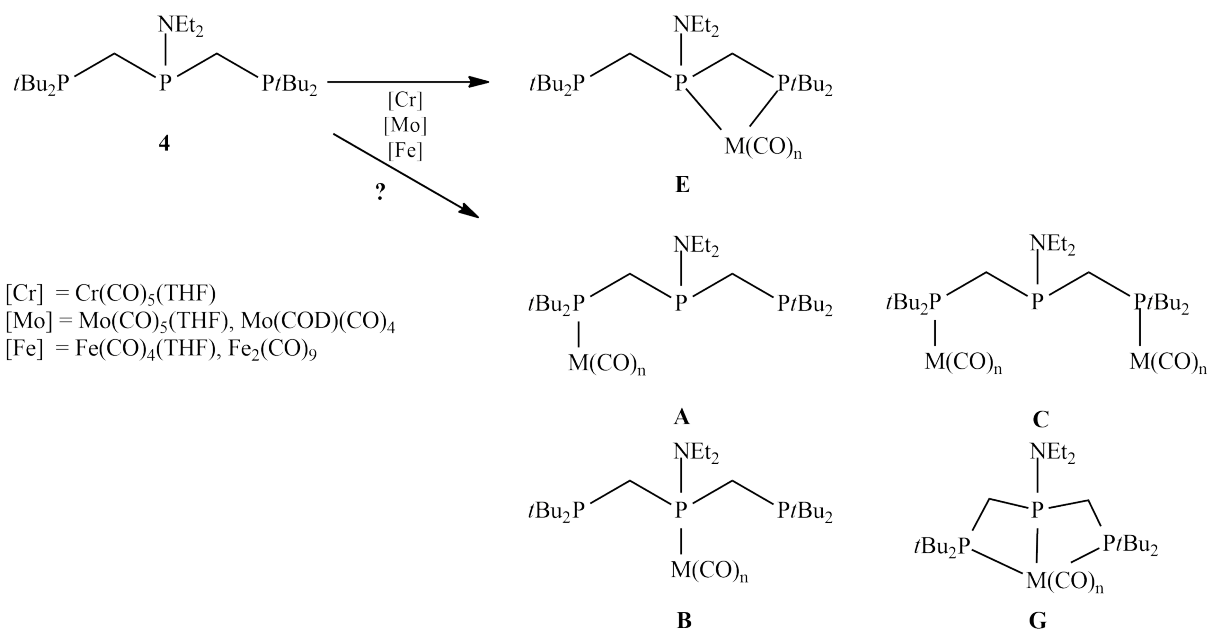
4. Összefoglalás

A foszfánligandumok koordinációs képességeiknek köszönhetően jelentős szerepet játszanak az átmenetifém katalizált keresztkapcsolási reakciókban. Kutatásom során a $t\text{Bu}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{NEt}_2)-\text{CH}_2-\text{P}t\text{Bu}_2$ (**4**) trifoszfánligandum koordinációs tulajdonságait vizsgáltam.

Kísérleti munkám során a **4** vegyületet az irodalomból ismert úton szintetizáltam. A ligandum koordinációs képességét kísérleti és számítási kémia segítségével vizsgáltam. Előállítottam a ligandum szelenidjét (**5**), melynek ^{31}P és ^{77}Se NMR spektrumában látható $^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}$ spin-spin csatolási állandóból következtettem arra, hogy a középső foszforatom kisebb koordinációs készséggel rendelkezik. Ezt az eredményt számítási kémiai módszerekkel (NBO analízis, molekulapálya vizsgálat) is alátámasztottam.

A komplexképzés feltérképezésére először megvizsgáltam a lehetséges komplex vegyületek (**A–H**) keletkezéséhez szükséges szabadentalpiaértékeket, majd vizsgáltam az így kapott termodinamikailag legstabilabb szerkezetű **E** komplex kialakulásának mechanizmusát négy különböző egymagvú fémkarbonil vegyülettel $\{\text{Cr}(\text{CO})_6, \text{Mo}(\text{CO})_6, \text{W}(\text{CO})_6, \text{Fe}(\text{CO})_5\}$.

Kísérleti munkám során először az egymagvú fémkarbonil vegyületeket $\{\text{Cr}(\text{CO})_6, \text{Mo}(\text{CO})_6, \text{Fe}(\text{CO})_5\}$ fotokémiai reakcióban aktiváltam, a CO-ligandumot jobb távozó csoportra cseréltem (THF, COD). Az így kapott aktív reagensekkel vizsgáltam a trifoszfánligandum (**4**) komplexképzését. A reakciókban keletkezett termékeket oszlopkromatográfiás módszerrel és kristályosítással tisztítottam. A termékek szerkezetét ^{31}P , ^1H , ^{13}C NMR spektroszkópiával azonosítottam. Az irodalomból eddig nem ismert **9a** vegyület szerkezetét egykristály röntgendiffrakciós méréssel határoztuk meg.



A vizsgált reakciók során minden esetben főtermékként az **E** szerkezetű vegyület keletkezett. A legtöbb reakcióban a ^{31}P NMR spektrumok alapján a lehetséges komplexek (**A–H**) közül további komplexek is képződtek, melyek pontos szerkezetét a továbbiakban szeretném meghatározni, valamint más fémkarbonil vegyületekkel vizsgálni a komplexképzési reakciót.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Crabtree, R. H.: *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (6th)*, John Wiley & Sons, **2014**, 98–112.
- [2] Kollár, L.; Faigl, F.; Kotschy, A.; Szepes, L.: *Szerves fémvegyületek kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **2001**, 41–42.
- [3] Orpen, A. G.; Connelly, N. G.: *Organometallics*, **1990**, 4, 1206–1207.
- [4] Tolman, C. A.: *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–323.
- [5] Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131.
- [6] Kagan, H. B.; Dang, T. P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 6429–6433.
- [7] Knowles, W. S.: *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112.
- [8] Noyori, R.; Takaya, H.: *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345–350.
- [9] Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Mano, S.; Horiuchi, T.; Takaya, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413–4423.
- [10] Kitamura, M.; Ohkuma, T.; Inoue, S.; Sayo, N.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 629–631.
- [11] Maier, L.: *Helv. Chim. Acta*, **1965**, 48, 1034–1039.
- [12] Appel, R.; Geisler, K.; Schöler, H.-F.: *Chem. Ber.* **1979**, 112, 648–653.
- [13] Brauer, D. J.; Hietkamp, S.; Sommer, H.; Stelzer, O.: *J. Organomet. Chem.* **1985**, 411–433.
- [14] Krill, J.; Shevchenko, I. V.; Fisher, A.; Jones, P. G.; Schmutzler, R.: *Chem. Ber.* **1993**, 2379–2382.
- [15] Matern, E.; Anson, C. E.; Baum, E.; Sattler, E.; Kovács, I.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1311–1318.
- [16] Lisic, E. C.; Hanson, B. E.: *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 812–815.
- [17] Karsch, H. H.: *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 1643–1655.

- [18] Moreno, C.; Macazaga, Ma. J.; Delgado, S.: *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 182, 55–58.
- [19] Moreno, C.; Macazaga, Ma. J.; Delgado, S.: *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 125–133.
- [20] Cotton, F. A.: *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 702–711.
- [21] Kühn, O.: *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 693–704.
- [22] Beckmann, U.; Süslüyan, D.; Kunz, P. C.: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2011**, 186, 2061–2070.
- [23] Allen, D. W.; Taylor, B. F.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1, 51–54.
- [24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [25] Schaftenaar, G.; Noordik, J. H.: *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, **2000**, 14, 123–134.
- [26] Gilbert, A. T. B.: “IQmol molecular viewer. Available at: <http://iqmol.org> (Accessed October, **2012**).”
- [27] Hoffmann, H.; Schellenbeck, P.: *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 1134 – 1142.
- [28] Eisenträger, F.; Göthlich, A.; Gruber, I.; Heiss, H.; Kiener, C. A.; Krüger, C.; Notheis, J. U.; Rominger, F.; Scherhag, G.; Schultz, M.; Straub, B. F.; Volland, M. A. O.; Hofmann, P.: *New J. Chem.* **2003**, 27, 540–550.
- [29] Karsch, H. H.; Schmidbaur, H.: *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32, 762–767.

6. Rövidítések jegyzéke

TEP	– Tolman electronic parameter
DFT	– Density-functional theory
NBO	– Natural Bond Orbital
HOMO	– Legmagasabb energiájú betöltött molekulapálya
TS	– Transition state (átmeneti állapot)
COD	– 1,5-ciklooktadién
IR	– infravörös
THF	– tetrahydrofuran