



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Kertész Erik

II. évfolyam, Vegyészmérnök MSc

*Nehezebb pniktogén elemek kelátkomplexei: szerkezet,
tautoméria, redoxi és optikai tulajdonságok*

TDK dolgozat

Témavezető:

Dr. Benkő Zoltán

egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2022

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Benkő Zoltánnak fáradhatatlan segítségéért, végtelen türelméért, tudásáért és tanácsaiért mellyel munkámat mindig segítette.

Továbbá köszönettel tartozom a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék munkatársainak, különös tekintettel Dr. Kelemen Zsoltnak szakmai és oktatói tanácsaiért, illetve Dr. Buzsáki Dánielnek és Dr. Szieberth Dénesnek a számítógépek zavartalan működéséért.

Külön köszönettel tartozom Gál Dalmának, Árvai Csabának és Lőrincz Balázsnak, akik mindig segítettek mind jóbaráti, mind szakmai tanácsaikkal.

Köszönet illeti Dr. Libor Dostált és kutatócsoportját az értékes kísérleti munkáért és a kiváló kutatói együttműködésért, mely nélkül ez a munka sem születhetett volna meg.

Továbbá köszönetet mondok a Kulturális és Innovációs Minisztériumnak az ÚNKP-22-2-III-BME-143 pályázat útján nyújtott anyagi támogatásért.

Végül köszönöm Családomnak és Barátaimnak a biztatást, türelmüket és támogató szavaikat kiváltképp e nehéz időkben.

Munkámat szeretett Nagymamám emlékének ajánlom.

Tartalomjegyzék

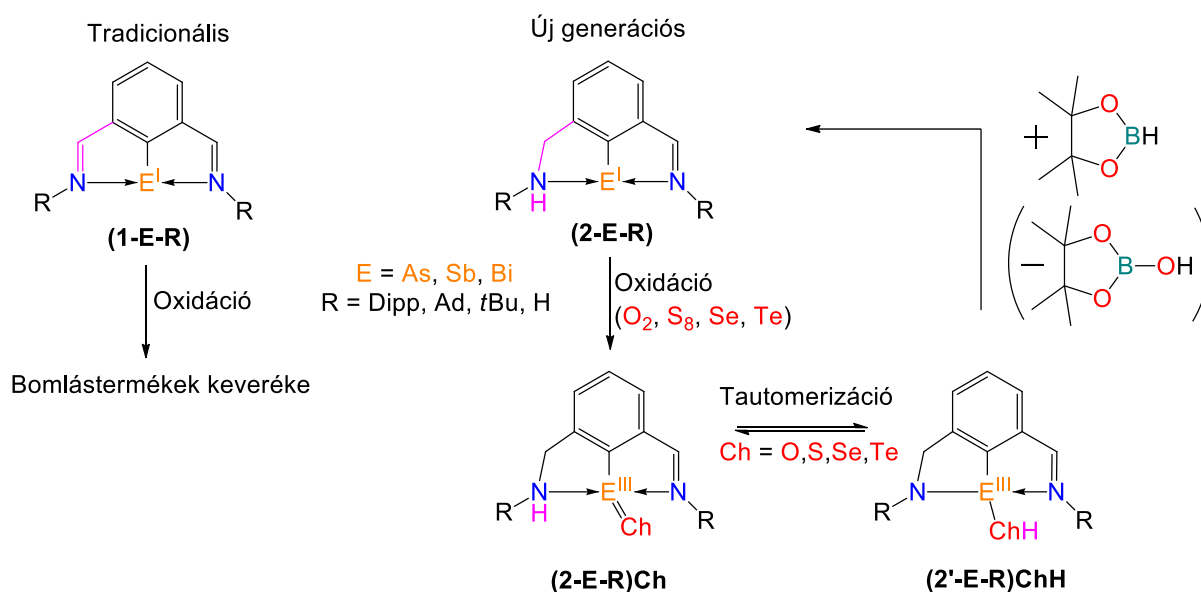
<i>I. Bevezetés</i>	4
<i>II. Irodalmi áttekintés</i>	6
<i>II.1. Komplex vegyületek és kelátkomplexek</i>	6
<i>II.2. Pirazol, azafoszfol és azaarzol származékai</i>	6
<i>II.3. Pniktinidének, azapniktolok, dipnikténok (E=Sb, Bi)</i>	10
<i>II.4. Bizmutinidének alkalmazása a homogén katalízisben</i>	18
<i>II.5. Kísérleti eredmények</i>	20
<i>III. A kvantumkémiai számítások elméleti háttere és alkalmazott módszerek</i>	25
<i>III.1. A közelítések hierarchiája</i>	25
<i>III.2. A Hartree–Fock–Roothaan-módszer</i>	27
<i>III.3. A sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló módszerek</i>	29
<i>III.4. Gerjesztett állapotok számítása DFT-módszerekkel</i>	33
<i>III.5. Báziskészletek a kvantumkémiaiában</i>	36
<i>III.6. A természetes kötőpályák (NBO-analízis)</i>	38
<i>III.7. A Bader-féle kötésanalízis</i>	39
<i>III.8. Az alkalmazott kvantumkémiai számítások</i>	41
<i>IV. Számítások és eredmények</i>	43
<i>IV.1. Célkitűzések</i>	43
<i>IV.2. Kelátkomplexek szerkezete</i>	44
<i>IV.3. Kelátkomplexek optikai tulajdonságai</i>	52
<i>IV.4. Oxidatív addíció és tautomerizáció</i>	57
<i>V. Összefoglalás</i>	61
<i>VI. Irodalomjegyzék</i>	63
<i>VII. Függelék</i>	74

I. Bevezetés

Közel fél évszázada a nemesfém katalízis forradalmasította a kémiai szintéziseket.[1] Azonban ezen, jellemzően d-mezőbeli fémek iránti hatalmas igény az évtizedek során nagymértékben kimerítette a gazdaságosan kitermelhető lelőhelyeket, ami jelentős dráguláshoz vezetett. Napjainkban így egyre nagyobb figyelem vetődik a könnyebben elérhető negyedik periódusbeli átmeneti fémekre [2], illetve a főcsoportbeli elemekre: alkáli- és alkáliföldfémekre [3], valamint a p-mező fémeire, és nemfémeire [4], melyek alternatívát nyújthatnak az átmeneti fémekkel szemben. Azonban a nagyszámú irodalom ellenére, a főcsoportbeli elemek átmeneti fémekre jellemző katalitikus tulajdonságainak vizsgálata még gyerekcipőben jár.[5,6] Kiemelendő, hogy a pniktogén elemek (15. csoport) változatos oxidációs állapotai ígéretesek lehetnek katalitikus szempontból.[7-10] Ennek következtében már elkezdődött a nehezebb pniktogének (arzén, antimon és bizmut) virágkorának kialakulása, elsősorban könnyebb hozzáférhetőségük, kedvezőbb áruknak és a főcsoportban igen ritka, potens katalitikus tulajdonságaiknak köszönhetően.

A főcsoportbeli elemek fémorganikus és komplexkémiájának egyik legérdekesebb és ígéretes kutatási területe a pniktogén elemeket formálisan +I-es oxidációs állapotban tartalmazó vegyületek, a Lewis-bázisokkal stabilizált, formális pniktinidének ($R-E$, ahol $E = P, As, Sb$ vagy Bi).[11,12] Fontos megjegyezni, hogy ezen vegyületek számos rezonanciaszerkezettel rendelkeznek, mely felírások közül az irodalomban a pniktinidén elnevezés honosodott meg, ezért a dolgozatomban is ilyen néven hivatkozom rájuk. A pniktinidének igen reaktív, elektronhiányos molekulák, így szintézisük sem egyszerű, s mivel sokáig nem sikerült őket izolálni, jellemzően rövid életartamú köztitermékeként [13,14] vagy különböző átmeneti fémek érdekes reaktivitást mutató ligandumaként tartották őket számon.[15-17]

2010-ben Dostál és munkatársai monomer formában sikeresen előállították az antimon (I) és bizmut (I) vegyületeket egy *imino/imino* kelátképző ligandum segítségével, melyeket a továbbiakban „tradicionális” komplexeknek nevezek.[18] A monomer pniktinidén elnevezés is erre a munkára vezethető vissza, és fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy ezen vegyületek tulajdonságai jelentősen eltérnek a konvencionális, stabilizálatlan pniktinidénekétől.



1. ábra A vizsgálat tárgyát képező komplex vegyületek

Míg a tradicionális, szimmetrikus, két imino-csoportot tartalmazó vegyületekről sok információ áll rendelkezésre az irodalomban ($1-E-R$), [9,10,18-22] addig az egyik imino- helyett amino-csoportot tartalmazó új generációs vegyületekről ($2-E-R$, $(2-E-R)Ch$, $(2'-E-R)ChH$) kevés lelhető fel, [10,19] és a már elérhető kísérleti eredmények elméleti háttérét számítási kémia módszerekkel eddig még nem vizsgálták. Az $1-E-R$ és $2-E-R$ típusú vegyületek reaktivitása jelentősen eltér a kalkogén elemekkel történő oxidációs reakciókban. Kiemelendő, hogy az új generációs kelátkomplexek formálisan E^I-E^{III} oxidációs állapotú pniktogén centrumai alkalmasak lehetnek katalitikus ciklus létesítésére, hasonlóan a legtöbb átmeneti fémhez. Ezen vegyületek oxidálószerekkel való reakcióját követően idáig precedens nélküli tautomerizációt figyeltek meg, melynek megértésére alkalmas a számítási kémia eszköztára. Az oxidáció során a (formálisan) E^I centrum E^{III} -má oxidálódik, míg megfelelő redukáló ágenssel (például pinakolboránnal), a pniktogén centrum visszaredukálható.

Dolgozatom témája a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén Dr. Benkő Zoltán és a Pardubicei Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Tanszékén Dr. Libor Dostál között fennálló szoros együttműködés folytán, a preparatív munka során előállított új pniktinidén kelátkomplexek szerkezetének és elektronszerkezetének tanulmányozása, valamint a vegyületek optikai és redoxi tulajdonságainak vizsgálata. Célkitűzéseimet a IV. Számítások és eredmények fejezet elején fogom részletesen bemutatni.

II. Irodalmi áttekintés

Az irodalmi áttekintés során először röviden a komplex vegyületeket, illetve a kelátkomplexeket ismertetem. Ezt követi a dolgozatom témája szempontjából fontos pniktogén, azaz 15. csoportbeli elemek bizonyos vegyületeinek (azapniktolok, pniktinidének és dipniktinek bemutatása, valamint a pniktinidének ismertetése szerkezetük, már sikeresen szintetizált komplexeik és gyakorlati alkalmazásuk szempontjából. Végül pedig a munkám számításait megalapozó kísérleti munka eredményeit ismertetem részletesen.

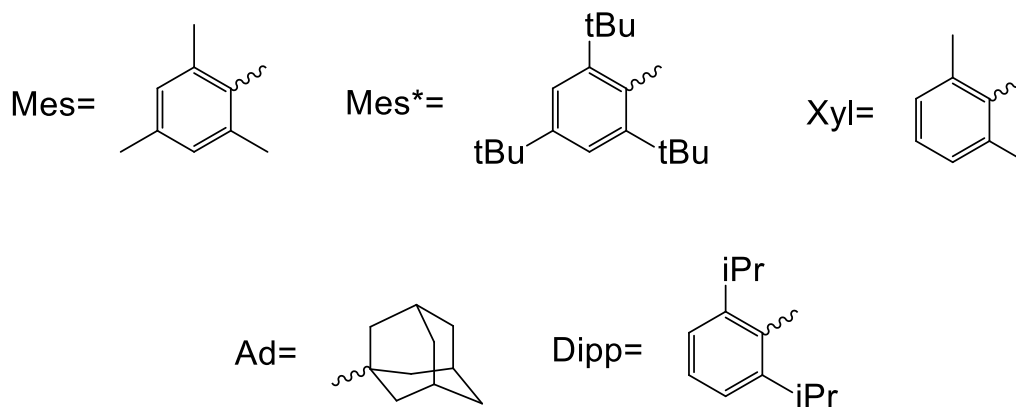
II.1. Komplex vegyületek és kelátkomplexek

A komplex vegyületek szerkezeti értelmezésének problémája egészen a XIX. századig nyúlik vissza. Alfred Werner 1893-as cikkében [23] egy új elméletet javasolt ezen vegyületek tárgyalására, melyek kisebb módosításokkal (datív jellegű kölcsönhatással értelmezett stabilitás) mind a mai napig használunk. A komplexek (ionok vagy semleges részecskék) központi centrumból (vagy centrumokból) és a hozzájuk datív (koordinációs kovalens) kötéssel vagy kötésekkel kapcsolódó ligandumokból épülnek fel. Egy komplex központi centruma legtöbbször egy fématom vagy fémion, amely elektronpár hiánnyal rendelkezik (koordinatív telítetlen). Ehhez datív vagy koordinációs kovalens kötéssel kapcsolódik egy vagy több ligandum (melyek szintén lehetnek ionok vagy dipólus molekulák). A komplex vegyületek képződése a Lewis-féle sav-bázis elmélettel értelmezhető. A ligandum legalább egy nemkötő elektronpárral rendelkezik és egyfogú ligandumokról beszélünk, ha a ligandumok a központi atomhoz pontosan egy elektronpárral kötődnek. Egyes ligandumok (pl. etiléndiamin=en, etiléndiamin-tetraecetsav=EDTE) azonban két vagy több kötéssel képesek koordinálódni a központi atomhoz, azzal gyűrű formájú szerkezeteket létrehozva (lásd fentebb **1-E-R** és **2-E-R**). Az ilyen komplexeket kelátkomplexeknek nevezzük, különösen kedvező 5 és 6 tagú gyűrűk keletkezése. Egy adott központi atom kelátkomplexének kialakulása az egyfogú ligandumokat tartalmazó komplex megfelelőjéhez képest jelentősen kezdeményezett.

II.2. Pirazol, azafozfol és azaarzol származékok

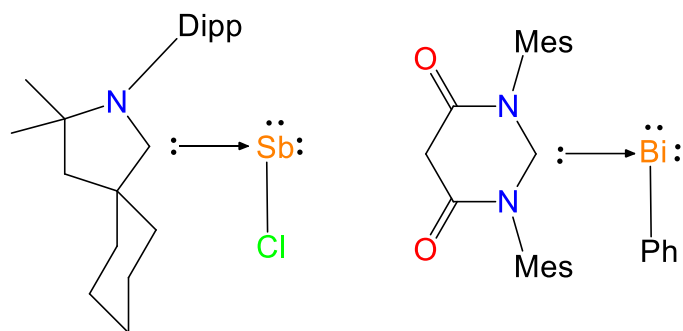
Amennyiben egy molekula központi atomjának vegyértékhéján nem teljesül a Lewis-féle oktett-szabály, azaz, ha a központi atom körül nyolcnál kevesebb elektron helyezkedik el a vegyértékhéjon, akkor hipovalens vegyületről beszélünk. Az ilyen főcsoportbeli vegyületek

vegyértékhéján jellemzően 6 elektron, valamint egy üres p-pálya található a központi atomon. Ilyen hipovalens vegyületek a 15. csoportban a pniktinidén vegyületcsalád tagjai. A szingulett állapotú pniktinidének jellemző tulajdonsága két darab magános elektrópárjuk, így igen érdekes tulajdonságokat mutatnak átmeneti fémek koordinációjában.[15] Megjegyzendő, hogy a pniktinidének alapállapota tipikusan tripllett, ám stabilizálásuk jellemzően a szingulett állapotban történik. Azonban ezen elektronhiányos szerkezetükből kifolyólag, monomer szerkezetű pniktinidének előállítása rendkívül nehéz és ezért erősen korlátozott. Azaz szerkezetükből adódóan elektrópár donorként viselkedhetnek nemkötő elektrópárjaik révén, illetve oxidatív addíciós reakcióba vihetők üres p-pályájuk miatt. A 15. csoportban lefelé haladva, a növekvő atommérettel az alacsonyabb oxidációs állapotú, hipovalens vegyületek előállítása során egyre nagyobb szerepet kap a stabilizáció, mely egyrészt termodinamikai, másrészt kinetikai stabilitást jelent. Antimon- és bizmuttartalmú vegyületek esetén különösen érdekes a +I és +II oxidációs állapotú pniktogént tartalmazó vegyületeik, mivel hibridizáció helyett megtartják ns^2np^3 vegyértékelektronszerkezetüket (inert s-pálya hatás). A kinetikai stabilitást biztosítható nagy térkitöltésű, szterikus védelmet biztosító csoportok alkalmazásával, mint mezitil- (Mes), szupermezitil- (Mes*), xilil- (Xyl), adamantil- (Ad) és diizopropil-fenil (Dipp)-csoportok:



2. ábra Gyakori nagy térkitöltésű csoportok elnevezései

Bizonyos oxidációfokok stabilizálására alkalmasak lehetnek a különböző elektronikus tulajdonságokkal rendelkező ligandumok, így például a karbének, melyekben a szénatom kettes koordinációjú ($:CR_2$). A karbének Lewis-bázikus tulajdonságuk miatt kiváló ligandumok átmeneti- és főcsoportbeli fémek komplexeiben. Néhány antimon- és bizmuttartalmú karbén-komplex szerkezete a 3. ábrán látható [24-27]:



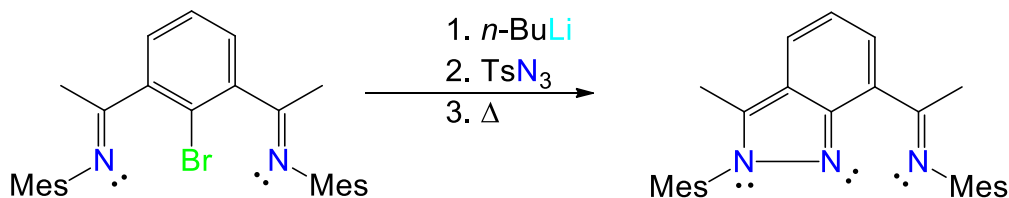
3. ábra Formálisan +I oxidációs állapotú karbén stabilizált bizmut és antimon komplexek

További lehetőség a hipovalens vegyületek stabilizációjára a Bevezetőben említett *N,C,N*-ligandum, mely igen alkalmasnak bizonyult pniktinidének monomer formában történő előállítására, melyre az irodalomban igen kevés példa található.



4. ábra *N,C,N*- és *N,C*-ligandumok szerkezete

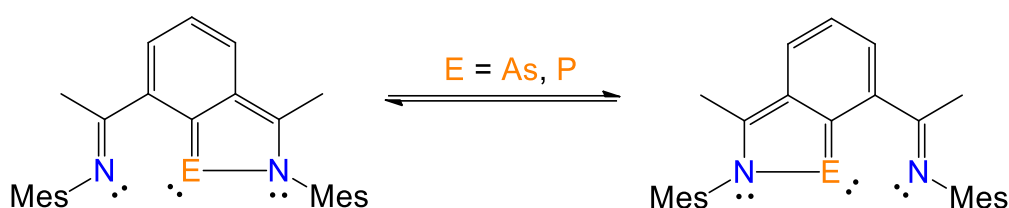
Az 15. csoport első elemének, a nitrogénnek többféle oxidációs állapotú vegyülete ismert, munkám szempontjából a pniktinidéneknek megfelelő vegyületcsalád a nitrének. Történt próbálkozás az antimon(I) és bizmut(I) kelátkomplexszel (pl. **1-Sb-Dipp**) analóg „nitrén” vegyület előállítására is (5. ábra), a megfelelő savazid melegítésével, azonban N_2 -vesztést követően gyűrűzáródás ment végbe és egy benzanellált pirazol származékot kaptak terméknek:[20]



5. ábra **1(Me)-N-Mes** előállítása

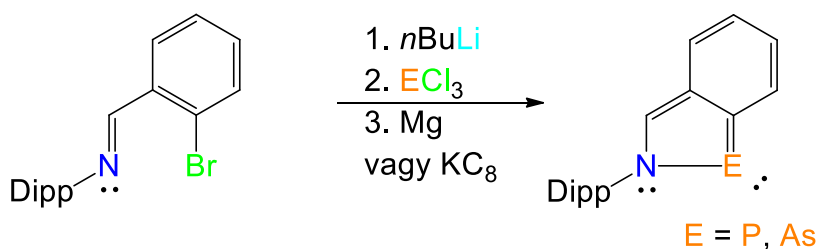
Foszfinidének [28-32] és arzinidének [33-35] jól ismertek az irodalomban, mint igen reaktív vegyületek. Foszfinidéneknél ez azzal magyarázható, hogy alapállapotuk jellemzően triplétt (a szingulett állapot közel 20 kcal/mol-lal kevésbé stabil, bár kinetikai stabilizálhatóság

szempontjából a szingulett alapállapot lenne kívánatos). Ennek következtében szintézisük sem egyszerű és sokszor úgy tartják őket számon, mint igen reakcióképes, rövid élettartamú közttermékek.[36] Többféle lehetőség is van a monomer, szingulett állapotú foszfinidének stabilizációjára, így például karbén ligandumok alkalmazása, ezáltal a foszfor körül teljesül a Lewis-féle oktett-szabály, mely így stabilizálja a szingulett állapotot.[28,29] Különösen alkalmasnak bizonyultak az NHC-karbének (N-heterociklusos karbén), melyek elektronikus tulajdonságaiktól függően foszfinidénként vagy foszfaalkénként stabilizálják a hipovalens foszforvegyületet.[31,32] *N,C,N*-ligandummal is sikerült analóg foszfortartalmú és arzéntartalmú vegyületet előállítani.[20]



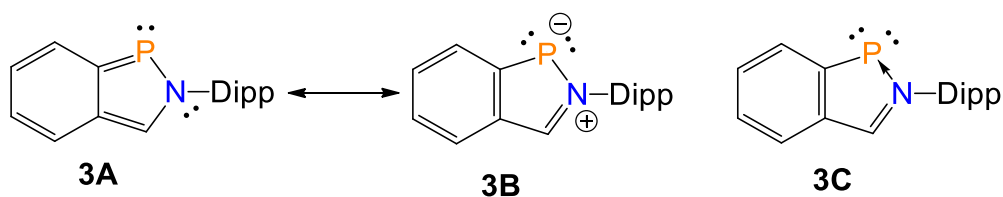
6. ábra 1(Me)-P-Mes és 1(Me)-As-Mes intramolekuláris egyensúlya

Ezen vegyületek érdekessége, hogy egy „harangnyelv” típusú egyensúlyt mutatnak, attól függően, hogy a foszfor vagy arzén centrum melyik nitrogén atomhoz kapcsolódik. (6. ábra) Emiatt pniktinidének helyett, benzanelállt azaarzolnak és azafoszfolnak tekinthetők ezek a vegyületek. Szemben a nehezebb analógokkal, ezen vegyületek stabilizálhatók egy *N,C*-ligandummal is. (7. ábra)



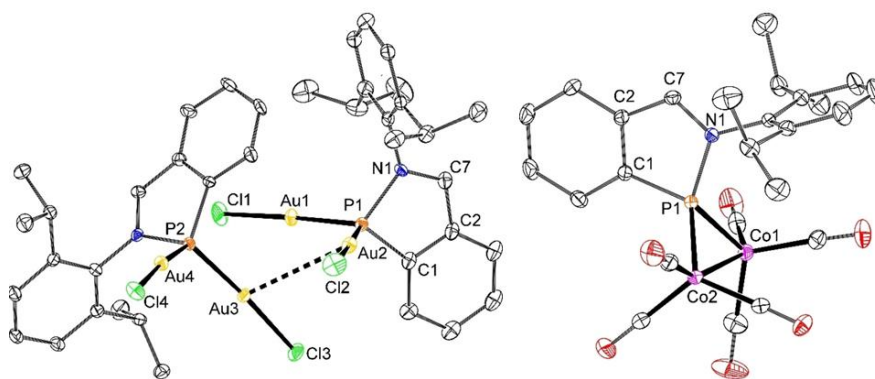
7. ábra *N,C*-ligandum stabilizálta könnyebb azapniktol vegyületek előállítása

Az így keletkezett a 2,1-benzazafoszfol mind foszfinidén (precízen fogalmazva foszfid anion jellegű), mind heterodién típusú tulajdonságokat mutat a megfelelő reakciópartnerrel szemben (8. ábra), mint azt egy tavaly megjelent közleményemben is alátámasztottam számítási kémiai tanulmányaimmal.[17] A **3A** rezonancia határszerkezettel a heterodién tulajdonságok, míg **3B**-vel (illetve ennek egy analóg felírási módjával, **3C**-vel) a foszfidion/foszfinidén tulajdonságok értelmezhetők.



8. ábra 2,1-benzazafoszfol főbb rezonancia határszerkezetei

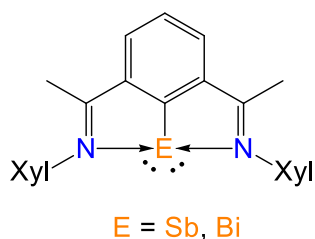
Ilyen heterodién tulajdonságot mutat Diels–Alder reakciókban alkinekkel szemben, ahol 1-foszfá-1,4-dihidro-iminonaftalin keletkezik, illetve ehhez hasonlóan N-alkil/N-aril-maleimidekkel is reakcióba vihető. Ezzel ellentétben átmeneti fémek vegyületeivel, mint $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ és $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, foszfídon típusú koordinációs tulajdonságokat mutat $[\mu\text{-ArP}(\text{AuCl})_2]$ és $[\mu\text{-ArP}(\text{Co}_2(\text{CO})_6)]$ komplex vegyületeket képezve. (9. ábra)



9. ábra $[\mu\text{-ArP}(\text{AuCl})_2]$ (balra) és $[\mu\text{-ArP}(\text{Co}_2(\text{CO})_6)]$ (jobbra) egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete (A hidrogének nincsenek feltüntetve.)[17]

II.3. Pniktinidének, azapniktolok és dipniktének ($E=\text{Sb}$, Bi)

A főcsoport nehezebb elemeit tartalmazó, antimon és bizmuttartalmú N,C,N kelátkomplexek szintén értelmezhetők pniktinidénként, melyet erős intramolekuláris $N\rightarrow E$ kölcsönhatásoknak stabilizálnak.

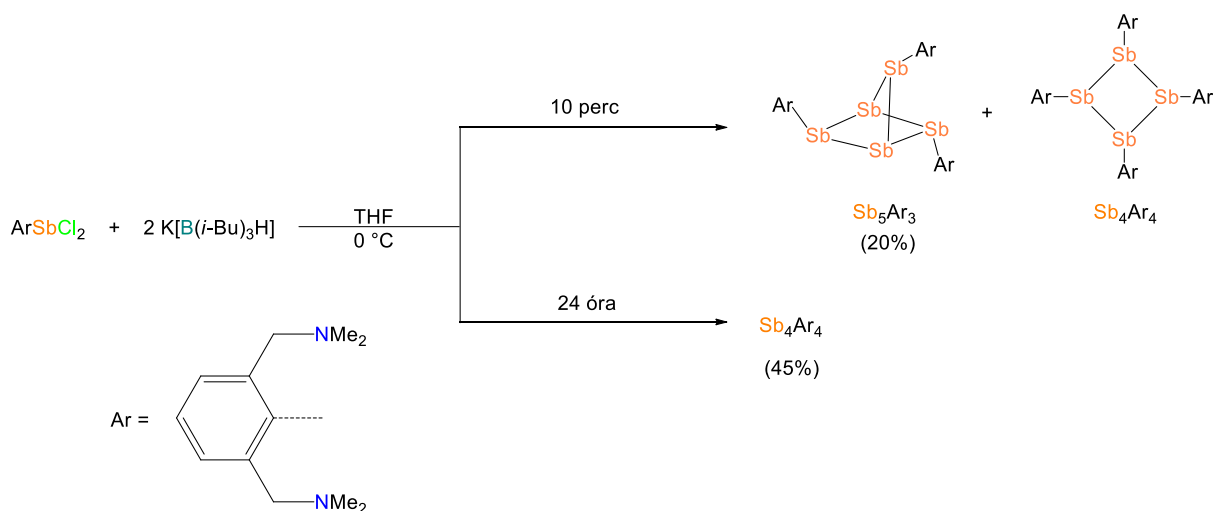


10. ábra $1(\text{Me})\text{-Sb-Xyl}$ és $1(\text{Me})\text{-Bi-Xyl}$ szerkezete

Habár ezen vegyületek termodinamikai stabilitása az erős intramolekuláris N→E kölcsönhatásoknak köszönhető, mely jelentősen befolyásolja a központi pniktogén centrum körül kialakuló kötésviszonyokat, kémiai viselkedésüket tekintve pniktinidéneknek is tekinthetők. Lefelé haladva a főcsoportban a nagyobb p-pályák miatti gyengébb átlapolást jelent a N-donoratomokkal. Az **1(Me)–Sb–Xyl** és **1(Me)–Bi–Xyl** (**10. ábra**) esetén egy 3 centrumos 4 elektronos kötés alakul ki, melyet a két sp^2 hibridállapotú nitrogén atomok hibridpályái és az Sb/Bi tiszta p-pályáinak átlapolása hoz létre. Ezen megállapítást támasztják alá a természetes kötőpályákon (Natural Bond Orbital-NBO) végzett számítások is.[20]

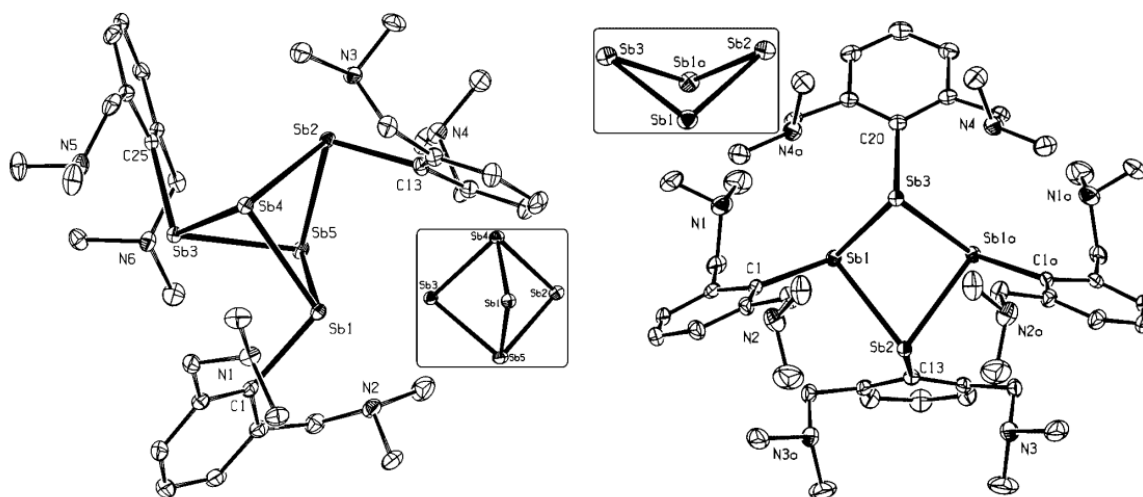
Korábbi számítások alapján a kialakuló $C_{\text{ipszo}}\text{--Sb/Bi}$ σ -kötést a gyűrű szénatomja a pniktogén centrum egyik p-pályájával alakítja ki, azonban az elektroneloszlás nem szimmetrikus a kötésben, hanem a szén felé polarizálódik. A pniktogén centrum megőrzi ns^2np^3 hibridállapotát és egy s-típusú magános elektronpár lokalizálódik a pniktogén atomon a gyűrű síkjában. A vegyértékelektronszerkezetből következően a pniktogén centrum egy p-típusú magános elektronpárral is rendelkezik, mely merőleges a gyűrűk síkjára. Továbbá egy üres p-pálya található a központi gyűrű síkjában, a C–E σ -kötésre merőlegesen, amely akceptorként viselkedik a két imino nitrogén donorral. Tehát mindenképpen lényeges a kiváló elektrondonor tulajdonságokkal bíró N-tartalmú funkciós csoport (imino-csoport).

Érdekes, hogy 2008-ban Dostál és munkatársai két amino-csoportot tartalmazó ligandummal próbáltak monomer sztibinidént előállítani, ehelyett azonban egy ciklikus sztibint kaptak terméknek, melyek ciklooligomerizációval keletkeznek. (sztibin: trifunkciós antimonvegyület, SbR_3).[22] (**11. ábra**) Az irodalomban ismertek monociklikus (R_nSb_n), illetve policiklikus sztibinek is (R_nSb_m ahol $n < m$).[37, 38]



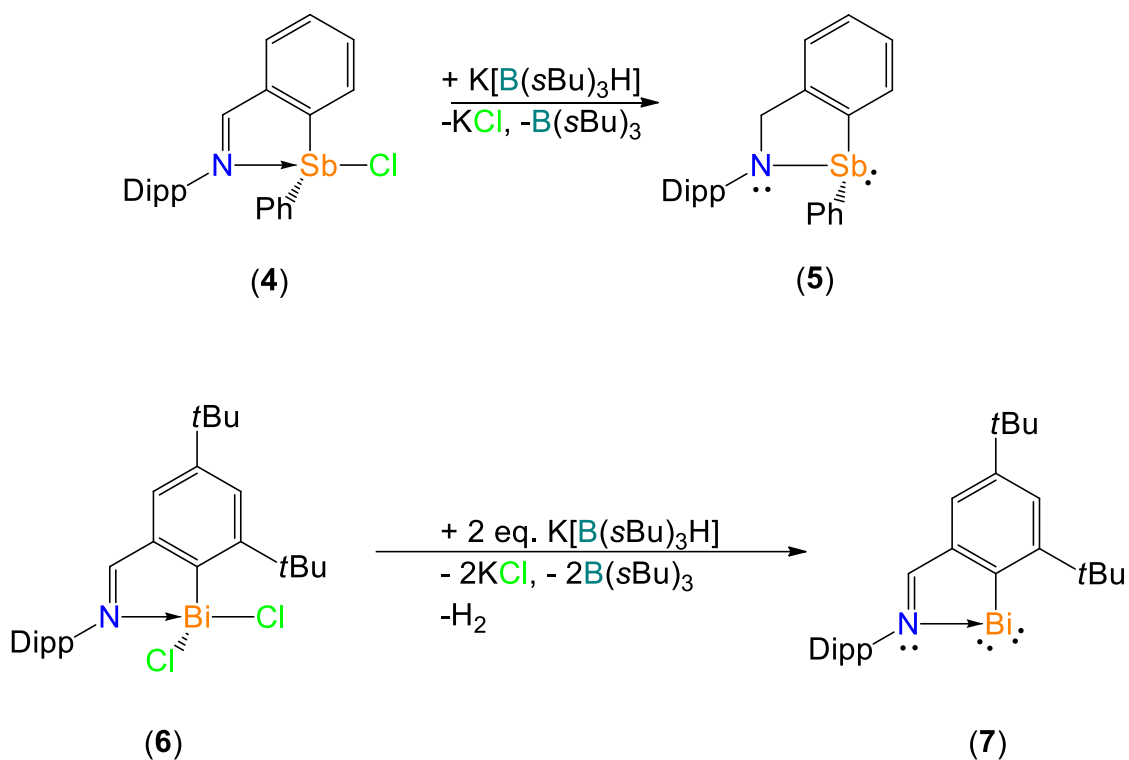
11. ábra Mono- és policiklikus sztibinek szintézise[22]

A termékek közül Sb_5Ar_3 trigonális bipiramisos térszerkezetet vesz fel, míg Sb_4Ar_4 tetramer szerkezetű, előbbiben az aril-csoport amino-csoportjai gyenge intramolekuláris kölcsönhatást képesek kialakítani az antimon atomokkal. Ezzel ellentétben a monociklikus klaszter esetén csupán két aril ligandum alakít ki gyenge, másodlagos kölcsönhatást az antimon és nitrogén atomok között, a két másik N,C,N -ligandumnak csak az egyik amino-csoportja koordinálódik az antimon felé.



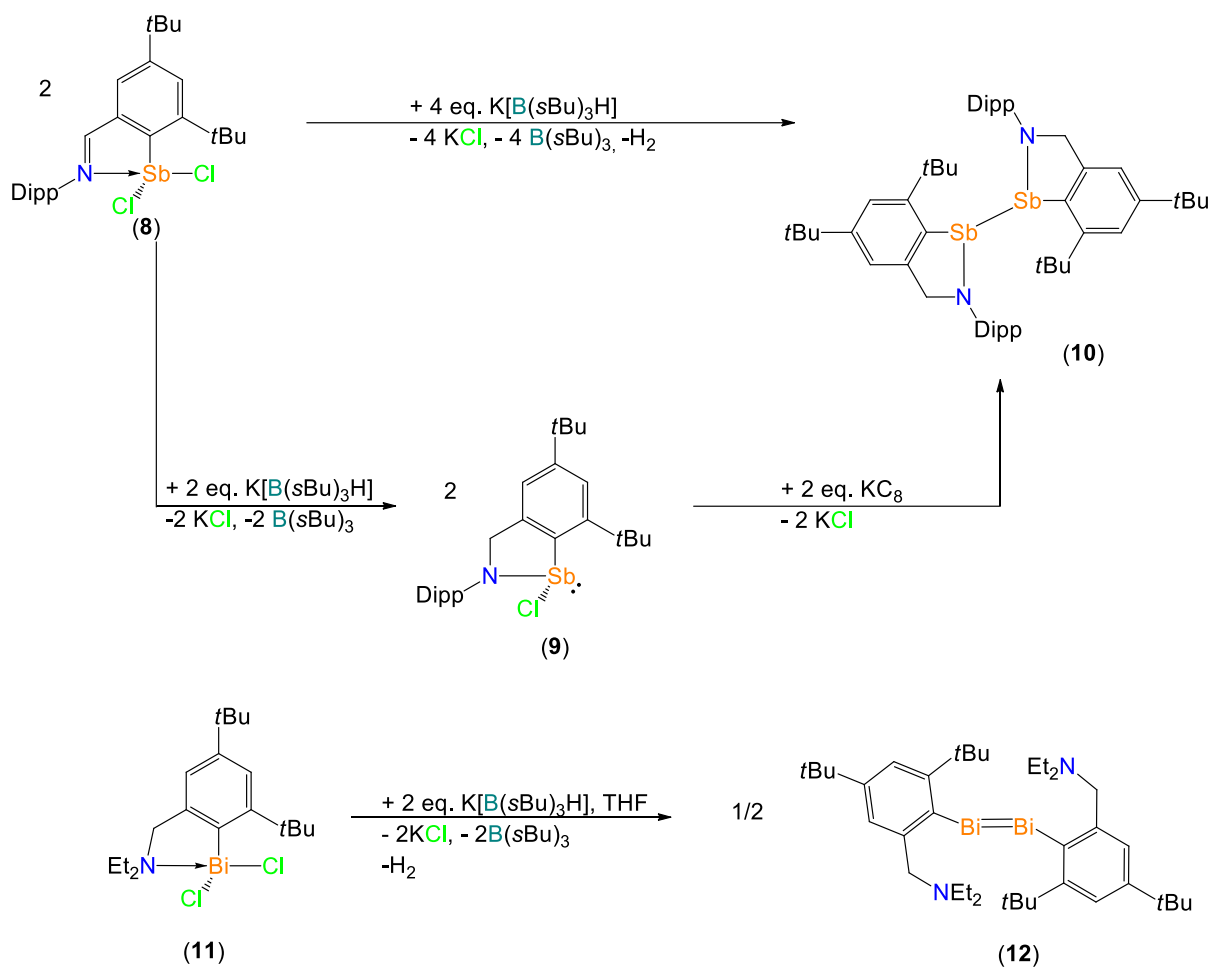
12. ábra Sb_5Ar_3 (balra) és Sb_4Ar_4 (jobbra) egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete
(A hidrogének nincsenek feltüntetve.)[22]

Történt kísérlet N,C -ligandum által stabilizált antimon és bizmut vegyületek előállítására is, azonban ezek nem monomer szerkezetű vegyületet eredményeztek és csak megfelelő sztérikus védelmet biztosító csoportok esetén jutottak a megfelelő azasztibol és azabizmol vegyülethez.[19-21] Egy organoantimon(III) (4) vegyületből kiindulva K-szelektrid ($\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3]\text{H}$, sBu: *szek*-butil) redukáló ágenssel, szubsztituált Sb(III) centrumot tartalmazó azasztibol vegyülethez (5) jutottak, mely eddig az egyetlen N,C -ligandum által stabilizált azasztibol származék az irodalomban. (13. ábra) Érdekes módon a megfelelő N,C -bizmutinidén komplex (7), mely *terc*-butil helyettesítőt tartalmaz a benzol gyűrű *orto* és *para* pozíciójában, lehetővé teszi a stabil bizmutinidén komplex izolálását. Ez utóbbi vegyület természetesen tekinthető azabizmolnak is, ám az irodalomban az előbbi elnevezés terjedt el.



13. ábra N,C-ligandumot tartalmazó antimon és bizmut komplexek

Mivel ezen vegyületeket tipikusan redukcióval állítják elő, a megfelelő sztérikus és intramolekuláris stabilizáció mellett lényeges a hidridforrás hozzáférhetősége a redukálandó pniktogén vegyülethez. Ha a **6** organobizmut(III) vegyület antimon analógiát (**8**) K-szelektriddel reagáltatják, a hidrid mennyiségétől függően szubsztituált azasztibol (**9**) vagy disztibin (**10**) a termék. Amennyiben **8**-t 2 ekvivalens K-szelektriddel reagáltatták viszonylag gyenge termeléssel (25%) és számos melléktermékkel kísérve kapták a disztibint. Míg, ha csak 1 ekvivalens K-szelektriddel történt a redukció, 72%-os termeléssel jutottak az azasztibol származékhoz, melyet 1 ekvivalens KC_8 -cal redukálva 50%-os termeléssel juttattak ugyanahhoz a disztibinhez. Azaz a hidridforrás teszi lehetővé mind az imino-csoport, mind az antimon centrum redukcióját. Azonban a sztérikusan zsúfolt organoantimon(III) vegyület (**8**) esetén a szintén sztérikusan zsúfolt redukáló ágens nem tud megfelelően hozzáférni a redukálandó vegyülethez, emiatt melléktermékekkel szennyezve kapták a disztibint a K-szelektrid feleslege esetén. Sztöchiometrikus mennyiségű hidridforrás esetén először az imino funkció redukciója megy végbe, majd KC_8 alkalmazásával melléktermékek nélkül izolálható a disztibin. (14. ábra)

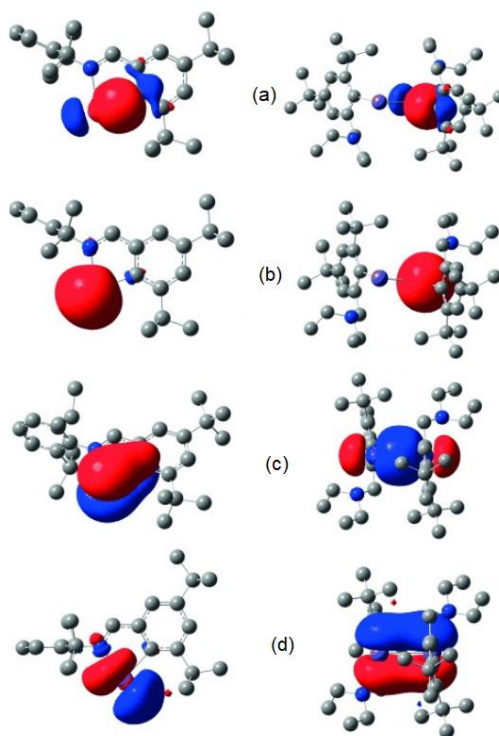


14. ábra Disztibin és dibizmutin képződése

Bizmut(I) vegyületekkel kevésbé behatóan foglalkoztak az irodalomban, ennek oka jellemzően kis mértékű stabilitásuk és asszociációs hajlamuk. Kinetikai stabilizációjukhoz elengedhetetlen nagy térkitöltésű csoportok alkalmazása, míg termodinamikai stabilizációjukhoz, ahogy fent láthattuk, egy vagy két imino N-donor szükséges. Amennyiben az *N,C*-ligandum csupán egy amino-csoportot tartalmaz, akkor az organobizmut(III) vegyület (11) redukciója esetén dibizmutin származékhoz (12) vezetett.

A kettes koordinációjú Bi(I) *N,C* kelátkomplexek szerkezete sok hasonlóságot mutat a hármas koordinációjú Bi(I) *N,C,N*-ligandumot tartalmazó komplexek szerkezetéhez. Ha összevetjük **1(Me)–Bi–Xyl** és **7** (15. ábra bal oldal) természetes kötőpályáit, akkor mindkét esetben a szén irányába polarizált $\sigma(\text{C}–\text{Bi})$ -kötés mellett egy s-karakterű magános elektronpár lokalizálódik a pniktogén atomon. Ezzel ellentétben az *N,C* kelátkomplexben a p-típusú magános elektronpár része $\sigma(\text{C}–\text{Bi})$ -kötésnek, ami jelentős delokalizációt eredményez (15. ábra/c bal oldal). Az *N,C,N* kelátkomplexhez hasonlóan **7** üres p-pályája a központi gyűrű síkjában helyezkedik el, így megfelelő átlapolást biztosítva a nitrogén magános elektronpárjával (15. ábra/d bal oldal).

Ezzel szemben a dibizmutin szerkezete jelentős különbséget mutat az N,C és N,C,N kelátkomplexekhez képest. A $\sigma(C-Bi)$ -kötések (15. *ábra/a jobb oldal*) és a bizmut centrumok magános, s-jellegű elektronpárjai mellett (15. *ábra/b jobb oldal*), a bizmut atomok p-pályáiból egy $\sigma(Bi-Bi)$ -kötés (15. *ábra/c jobb oldal*) és egy $\pi(Bi-Bi)$ -kötés (15. *ábra/d jobb oldal*) alakul ki úgy, hogy az aromás gyűrűk merőlegesek a $Bi=Bi$ kötésre.

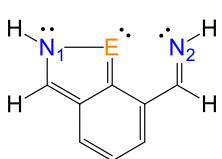


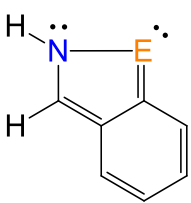
15. *ábra* N,C kelátkomplex (7) (bal oldal) és dibizmutin (12) (jobb oldal) fontosabb természetes kötőpályái[21]

NBO-analízissel jól leírható az intramolekuláris $N \rightarrow E$ kölcsönhatások erőssége (1. *táblázat*), illetve az esetleges további stabilizációt biztosító aromaticitás az öttagú heterociklusos gyűrűben a NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift, Atommagfüggetlen kémiai eltolódás)-értékekkel (illetve még precízebben NICS(1)_{zz} számértékével) számszerűsíthető. (2. *táblázat*). Elmondható, hogy N,C,N pniktogén komplexek esetén a pniktogén centrum magános elektronpárjának s-karaktere a főcsoportban lefelé haladva nő, ahogy $\sigma(N1-E)$ kötés p-karaktere is a pniktogén centrum felől. Az $N1$ magános elektronpár $\pi^*(E-C_{Ar})$ molekulapályával történő π -delokalizációjának mértéke a főcsoportban lefelé haladva drasztikusan csökken, ezzel együtt pedig az $N1$ magános elektronpár kölcsönhatása a $\pi^*(C=C)$ molekulapályával jelentősen nő. Azonos következtetések vonhatók le N,C pniktogén komplexek esetén is. Azonban a jelentős eltérés a különböző intramolekuláris $N \rightarrow E$ kölcsönhatás mértékében nyilvánul meg, mely kölcsönhatási energia nagysága bizmuttartalmú

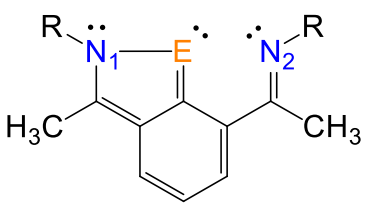
kelátkomplexekben *N,C,N*-ligandum esetén közel 90 kcal/mol másodrendű perturbációs számítások alapján ($n_N \rightarrow p^*_{Bi}$, mindkét nitrogén donoratomot beleértve), míg *N,C*-ligandum esetén közel 110 kcal/mol ($n_N \rightarrow p^*_{Bi}$), dibizmutin esetén pedig alig 20 kcal/mol ($n_N \rightarrow \pi^*_{Bi-Bi}$).[21]

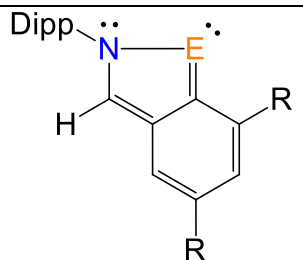
1. táblázat Kettes és hármas koordinációjú pniktogén komplexek delokalizációs energiái ($E^{(2)}$ -másodrendű perturbációs energia, B3LYP-D3/6-311G**++)[20]

 $E =$	Hibridállapot		Delokalizációs energia $N1_{(magános)}$ $elektronpár) \rightarrow$ $\pi^*(E-C_{Ar})$ [kcal/mol]	Delokalizációs energia $N1_{(magános)}$ $elektronpár) \rightarrow$ $\pi^*(C=C)$ [kcal/mol]	Delokalizációs energia $N2_{(magános)}$ $elektronpár) \rightarrow$ $\pi^*(E-N1)$ [kcal/mol]
	$E_{(magános elektronpár)}$	$\sigma(E-N)$			
<i>N</i>	$sp^{1,5}$	$sp^{2,1}$	28,6	37,0	0,0
<i>P</i>	$sp^{0,4}$	$sp^{12,7}$	10,2	45,4	10,0
<i>As</i>	$sp^{0,2}$	sp^{65}	4,0	66,9	30,6
<i>Sb</i>	$sp^{0,2}$	sp^{100}	2,0	79,2	37,8
<i>Bi</i>	$sp^{0,1}$	sp^{100}	1,5	83,1	36,9

 $E =$	Hibridállapot		Delokalizációs energia $N1_{(magános)}$ $elektronpár) \rightarrow$ $\pi^*(E-C_{Ar})$ [kcal/mol]	Delokalizációs energia $N1_{(magános)}$ $elektronpár) \rightarrow$ $\pi^*(C=C)$ [kcal/mol]	
	$E_{(magános elektronpár)}$	$\sigma(E-N)$			
<i>N</i>	$sp^{1,5}$	$sp^{3,5}$	27,2	38,6	
<i>P</i>	$sp^{0,4}$	$sp^{7,7}$	11,7	40,8	
<i>As</i>	$sp^{0,3}$	$sp^{13,6}$	6,9	48,5	
<i>Sb</i>	$sp^{0,2}$	$sp^{17,7}$	4,0	54,6	
<i>Bi</i>	$sp^{0,1}$	$sp^{27,2}$	3,1	59,1	

2. táblázat Kettes és hármas koordinációjú pniktogén komplexek NICS(1)_{zz} értékei
(GIAO/M06/cc-pVTZ(-PP))[20]

 E =	<i>C</i> ₃ NE gyűrű	<i>C</i> ₆ gyűrű
	NICS(1) _{zz} [ppm]	NICS(1) _{zz} [ppm]
Benzol (referencia)	–	–29,8
<i>N</i> (R=Mes)	–34,4	–21,6
<i>P</i> (R=Mes)	–26,8	–21,1
<i>As</i> (R=Mes)	–20,7	–21,6
<i>Sb</i> (R=Xyl)	–8,8	–22,8
<i>Bi</i> (R=Xyl)	–7,3	–23,0

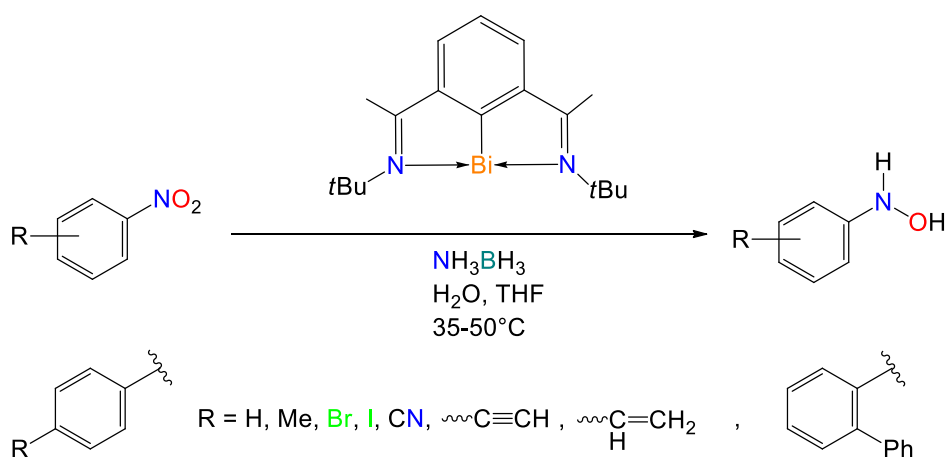
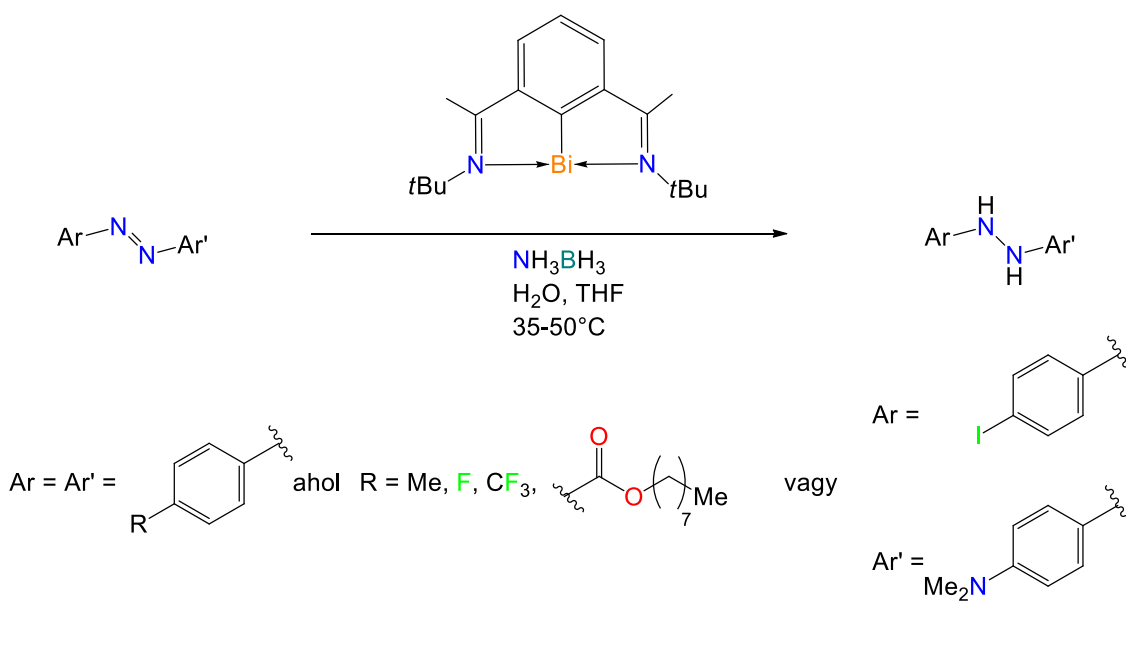
 E =	<i>C</i> ₃ NE gyűrű	<i>C</i> ₆ gyűrű
	NICS(1) _{zz} [ppm]	NICS(1) _{zz} [ppm]
<i>P</i> (R=H)	–31,9	–24,0
<i>As</i> (R=H)	–29,4	–23,6
<i>Sb</i> (R=CH ₂ NHDipp)	–21,5	–22,0
<i>Bi</i> (R=tBu)	–17,5	–21,2

Az NBO-analízis és a NICS értékek alapján megállapítható, hogy *N,C,N*-ligandumot tartalmazó kelát komplexek szerkezete nitrogén esetében benzanellált pirazol származékként írható le, mely jelentős aromás karakterrel rendelkezik (NICS(1)_{zz} érték negatívabb, mint a benzol esetén). Foszfor- és arzéntartalmú megfelelők esetén benzanelállt azafoszfol és azaarzol származékokról beszélhetünk, melyek valamivel gyengébb aromás jelleggel rendelkeznek, mint a benzol. Míg az antimon és bizmut kelátkomplexek pniktinidénnek nevezhetők, mely egy 3 centrumos 4 elektronos N–Pn–E kötést tartalmaz, s az így létrejövő datív kötések stabilizálják

az E^I centrumot. A NICS értékek alapján látható, hogy a hibridizáció hiánya miatt igen kicsiny az aromás jellegük. Ezzel szemben az N,C -ligandumot tartalmazó kelát komplexek szerkezete foszfor és arzén esetén egyértelműen azapniktolként írható le, igen jelentős aromás karakterrel. Azonban még az antimon és bizmut analógok is azasztibol és azabizmol vegyületnek tekinthetők pniktinidének helyett. Ezek aromás jellege kisebb, mint foszfor és arzén esetén, ám nagyobb, mint az N,C,N kelátkomplexek esetén. Az aromás stabilitás magyarázatot ad továbbá a nagyobb kölcsönhatási $E^{(2)}$ stabilizációs energiákra a N,C -komplexek esetén. Noha itt csupán egy N -donor található a molekulában, ez az aromás karakterrel nagyobb stabilitást biztosít ($N \rightarrow E$ kölcsönhatási energiákat tekintve), mint N,C,N -komplexek esetén a két $N \rightarrow E$ datív kötés, elhanyagolható aromássággal.

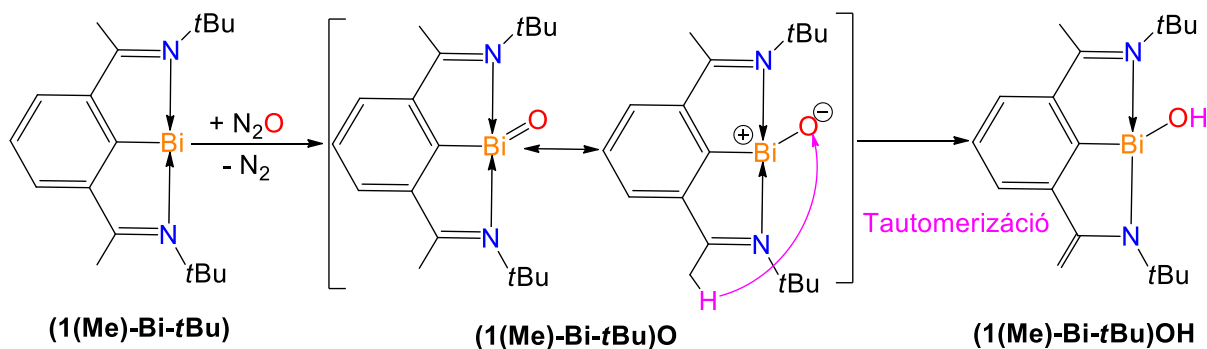
II.4. Bizmutinidének alkalmazása homogén katalízisben

A pniktogén centrum két magános elektronpárjának köszönhetően a pniktinidének alkalmasak átmeneti fémek új típusú ligandumjainak.[39] A koordinációs lehetőségeken túl, szén-szén többszörös kötés addíciójára képesek, valamint a bizmutinidének alkalmazhatók sp^3-X (ahol $X=I$ vagy OTf) kötés oxidatív addíciójában is.[40] Az N,C,N kelált bizmutinidének katalitikus szempontból is érdekesek: alkalmazhatók egyrészt polifluorarének dehidrofluorozásában [41], másrészt azo-, illetve nitrovegyületek aminoboránnal történő transzfer hidrogénezésében is (**16. ábra**), mely reakció termékként rendre szubsztituált hidrazoarént és szubsztituált N -fenilhidroxilamint szolgáltat.[9] Kiemelendő, hogy a bizmut (I) N,C,N kelátkomplex igen nagy toleranciát mutat funkciós csoportokkal szemben, mint katalizátor: Azovegyületek redukciója, mind elektronszívó ($-F$, $-I$, $-CF_3$ és észter), mind elektronküldő ($-Me$) szubsztituenszt tartalmazó arének esetén végbemegy. Hasonlóképpen nitrovegyületek átalakítása N -fenilhidroxilaminná számos szubsztituens jelenlétében lejátszódik (elektronszívó: $-Br$, $-I$, elektronküldő: alkén és alkil, illetve sztérikusán árnyékoló: $-Ph$ csoportok).



16. ábra Azoarének (fent) és nitroarének (lent) redukciója **1(Me)-Bi-tBu** katalizátorral

A **1(Me)-Bi-tBu** vegyület az **1. ábrán** látható katalitikus ciklusban, pinakolboránnak N_2O -dal történő oxidációjában, mint oxigén transzfer ágens vesz részt. A bizmutinidénen végbemenő hidrogéntanszfer (tautomerizáció) az alábbi ábrán látható részletesebben:



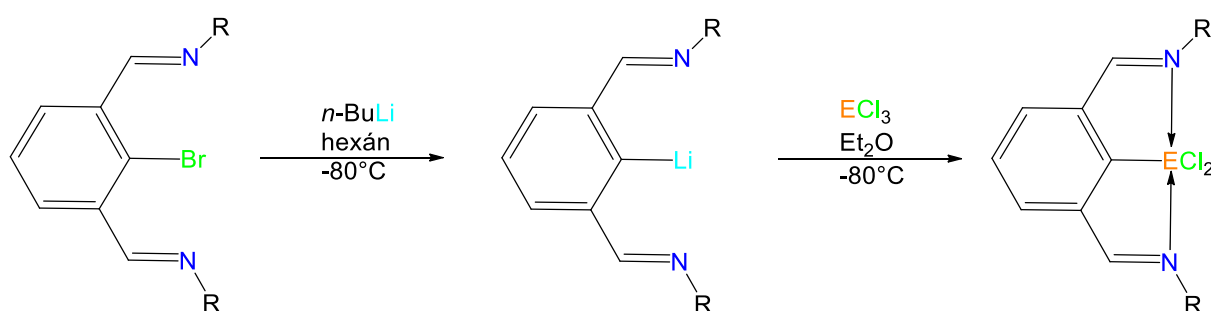
17. ábra N_2O transzfer deoxigéneződése **1(Me)-Bi-tBu** katalizátorral

A hidrogén a metil-csoportról kerül át a formálisan kettős Bi=O kötésre, miközben Bi–OH kötés mellett egy új, Bi–N kovalens kötés is kialakul a korábbi datív jellegű kölcsönhatás helyett. Figyelemreméltó, hogy 25°C-on THF-*d*₈ oldószerben **1(Me)–Bi-*t*Bu** katalizátort 0,01 mol%-ban alkalmazva 97%-os konverziót értek el 11 óra alatt, 6700-as katalitikus ciklusszám (TON) és 52 min⁻¹ katalitikus ciklusfrekvencia (TOF) értékek mellett. A kelát ligandum megfelelő megválasztásával lehetséges terminális Bi=O kötés kialakítása, azonban nehezebb pniktogén tartalmú megfelelők izolálására kevés példa található az irodalomban, s ezen esetekben is valamely Lewis-sav (például B(C₆F₅)₃) koordinációja [42] vagy erős Brønsted-sav (HOTf) által történő protonálás szükséges.[43] Mindazonáltal a fentebb látható intramolekuláris tautomerizációs folyamat igen ígéretesnek tűnik monomer pniktogén-oxid vegyületeinek stabilizálására.

II.5. Kísérleti eredmények

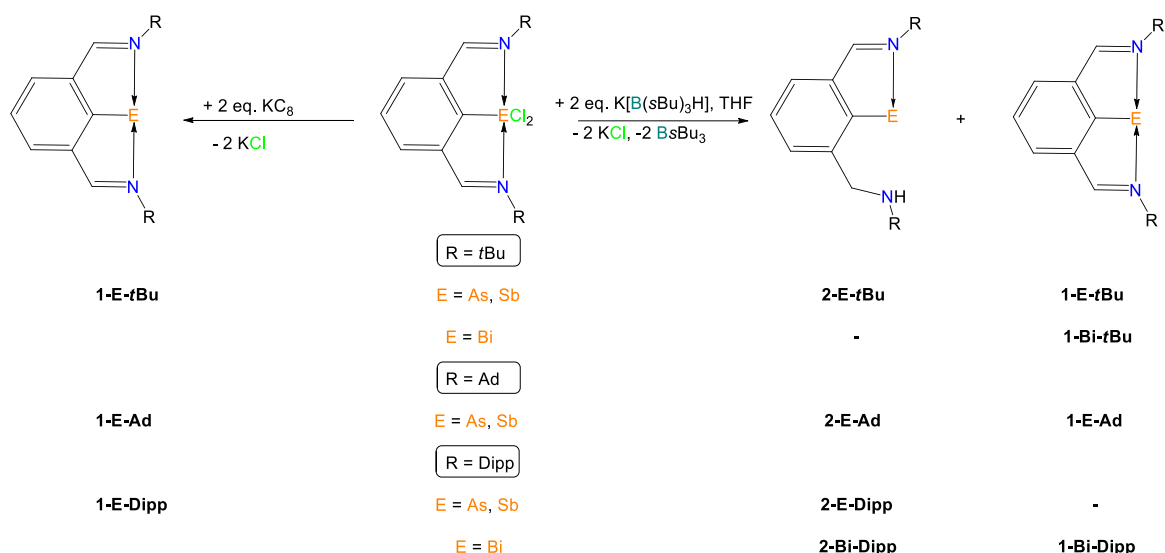
A kutatói együttműködésben Dr. Libor Dostál és munkatársai kísérleti vizsgálatokat végeztek (Pardubicei Egyetem), melynek célja új típusú (2) arzén-, antimon- és bizmuttartalmú *N,C,N* kelátkomplexek előállítása, illetve ezen vegyületek szerkezeti, optikai és redoxi tulajdonságainak vizsgálata volt. Az alábbiakban a munkámhoz elengedhetetlen kísérleti eredményeket foglalom össze.

Első lépésben a diklór pniktogén prekuzort állították elő, mely a megfelelő brómtartalmú származék lítiálását követően, pniktogén(III)-kloriddal történő metatézissel nyerhető:



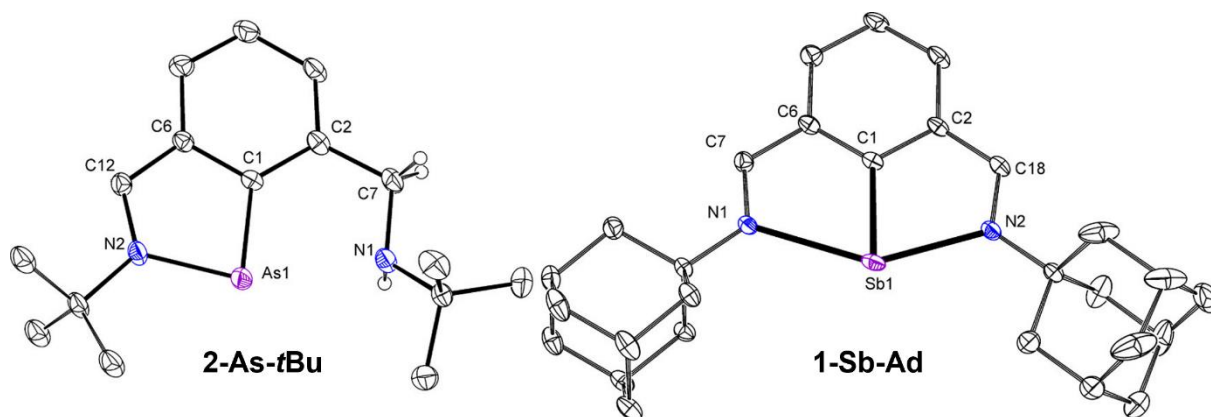
18. ábra Organopniktogén(III) vegyület előállítása

Hogy tradicionális (1) avagy új generációs (2) kelátkomplex keletkezik a reakció során, azt befolyásolja mind a hidridforrás, mind a N-atomokon található szubsztituens minősége.



19. ábra Különböző R-szubsztituensekkel és különböző redukálószerekkel kapott termékek

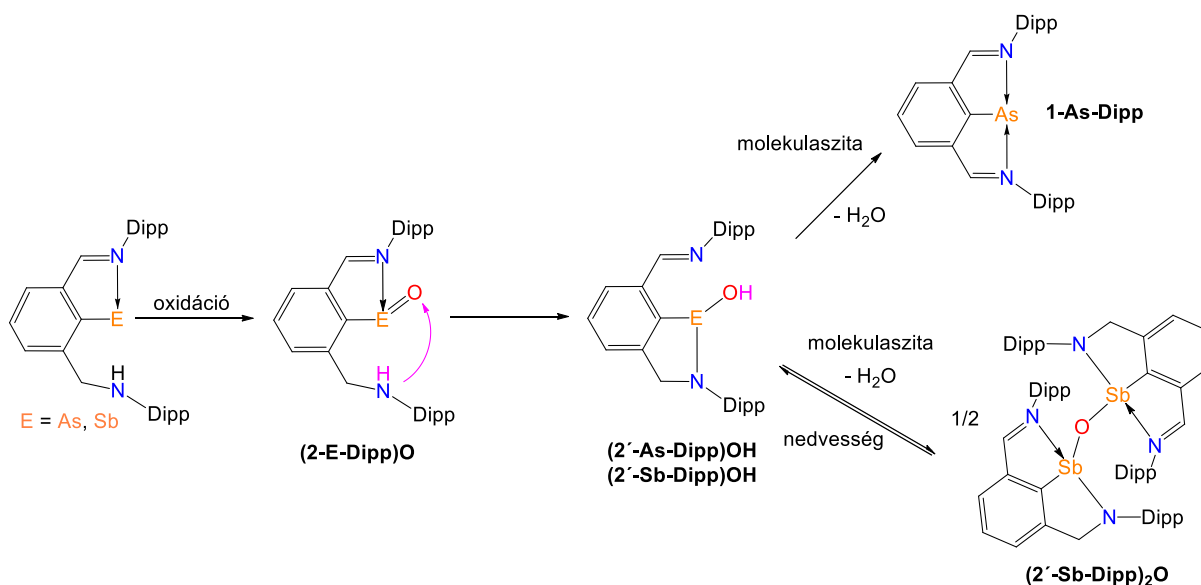
K-grafit (KC_8) esetén **1-E-R** a termék, függetlenül R szubsztituenstől (R=tBu, Ad, Dipp). Azonban K-szelektrid ($\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$) esetén igen változatos a termékelegy: A viszonylag kisebb méretű *tert*-butil csoport esetén E=As és Sb esetén **1-E-tBu** (bisz-(aldimino) komplex) és **2-E-tBu** (amino-aldimino komplex) keverékét kapták, míg E=Bi esetén csupán **1-Bi-tBu** keletkezett. A szelektivitás növelése végett az arzén- és antimontartalmúak esetén a nitrogének a *tert*-butil csoportokat adamantil csoportokkal helyettesítették, viszont ezen organopniktogén(III) vegyületek redukciója szintén **1-E-Ad** és **2-E-Ad** keverékéhez vezetett.(19. és 20. ábrák)



20. ábra **2-As-tBu** és **1-Sb-Ad** egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete (A hidrogének nincsenek feltüntetve, **2-As-tBu** esetén az CH_2NH csoport kivételével.)

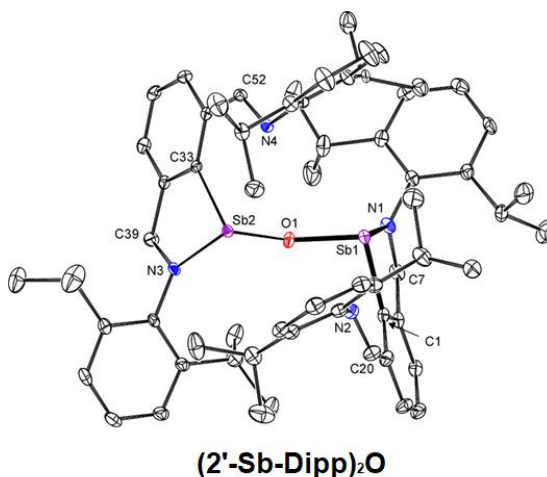
Azonban nagy térigényű Dipp-csoportok alkalmazásával tisztán az új generációs **2-As-Dipp** és **2-Sb-Dipp** kelátkomplexeket kapták, bizmut esetén pedig **1-Bi-Dipp** és **2-Bi-Dipp** termékek elegyét.(21. ábra)

antimontartalmú vegyület esetén alig 3 perc alatt a $(2'\text{-As-Dipp})\text{OH}$ és $(2'\text{-Sb-Dipp})\text{OH}$ kapták termékként, bár utóbbit $(2'\text{-Sb-Dipp})_2\text{O}$ -dal szennyezve. $(2'\text{-As-Dipp})\text{OH}$ és $(2'\text{-Sb-Dipp})\text{OH}$ hidroxidokból azonban egykristályt nem sikerült növesztetni. (23. ábra)



23. ábra Organopniktogén(III)-oxid és organopniktogén(III)-hidroxidok reakciói

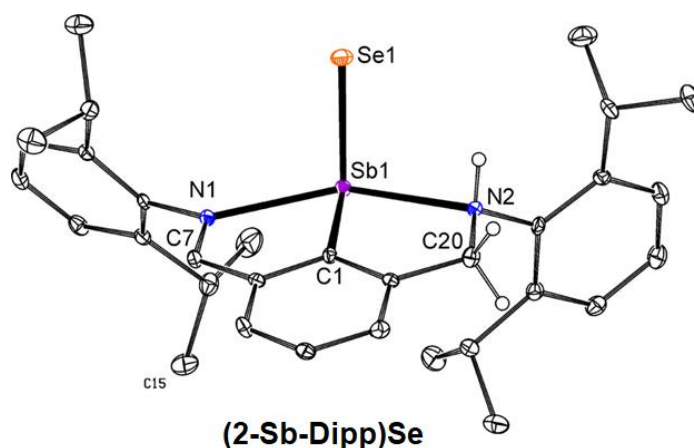
Feltehetően az oxidáció során organopniktogén(III)-oxid keletkezik, mely igen gyorsan organopniktogén(III)-hidroxiddá alakul át. Azonban míg az arzén analóg hetekig stabil inert atmoszférában, addig a megfelelő antimon vegyület víz eliminációt követően egyensúlyra vezető folyamatban a 24. ábrán látható $(2'\text{-Sb-Dipp})_2\text{O}$ oxiddá alakul.



24. ábra $(2'\text{-Sb-Dipp})_2\text{O}$ egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete (A hidrogének nincsenek feltüntetve.)

Meglepő módon ha a $(2'\text{-As-Dipp})\text{OH}$ hidroxidot próbálták vízeliminációra bírni az 1-As-Dipp kelátkomplex keletkezett, s 24 óra alatt a teljes anyagmennyiség átalakult. Tehát

az arzén centrum redukcióját vízelemináció kíséri. Az oxidáció reverzibilitásának vizsgálata végett a kapott hidroxidokat pinakolboránnal reagáltatták benzolban. Az arzéntartalmú komplex esetén a reakció igen lassú volt és jelentős mennyiségű melléktermék keletkezett, míg az antimon analóg esetén gyors redukciót követően **2-Sb-Dipp** komplexet kaptak termékként. Hasonlóképpen, ha a **(2'-Sb-Dipp)₂O** oxidot reagáltatták 2 ekvivalens pinakolboránnal, a reakció bár lassabban és kevés melléktermék keletkezése mellett szolgáltatva a **2-Sb-Dipp** komplexet. A tautomerizációs reakciót arzén- és antimontartalmú komplexekkel vizsgálták a többi kalkogén elemre is. Azonban kénrel való reakció esetén a reakció nem szelektív és számos, ismeretlen szerkezetű terméket eredményez. A **2-As-Dipp** kelát elemi tellúrral még magasabb hőmérsékleten sem reagált, s a szelénrel való oxidáció is igen lassú volt, mely termékkeveréket eredményezett. Ezzel ellentétben a **2-Sb-Dipp** kelát lassan reagált mind szelénrel, mind tellúrral (Te esetén 65°C felett) eközben **(2-Sb-Dipp)Se** és **(2-Sb-Dipp)Te** komplexeket szolgáltatva (**25. ábra**), bár egyik termék sem mutatott tautomerizációs hajlamot sem szobahőmérsékleten, sem hosszabb ideig benzolban melegítve.



25. ábra **(2-Sb-Dipp)Se** egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezete (A hidrogének nincsenek feltüntetve a CH₂NH csoport kivételével.)

A termékek szerkezetazonosítása ¹H- és ¹³C-NMR spektroszkópiával történt, illetve ahol lehetséges volt egykristály röntgendiffrakciós mérést is végeztek (XRD). Az optikai tulajdonságok felderítésére UV-Vis spektroszkópiát alkalmaztak, míg a redoxi folyamatokat ciklikus voltammetriával (CV) követték nyomon. Az ezekhez kapcsolódó kísérleti eredményeket a *IV. fejezetben* fogom részletesen ismertetni, az elméleti úton kapott eredményekkel együtt.

A fentebb ismertetett kísérleti eredmények alapján célkitűzéseimet a *IV.1. alfejezetben* foglalom össze.

III. A kvantumkémiai számítások elméleti háttere és az alkalmazott módszerek

A kvantumkémiai számítások elméleti kiindulópontját a XX. század első felének kvantummechanikai felfedezései jelentették, melyet ugrásszerű fejlődés követett a következő évtizedekben annak köszönhetően, hogy sorra dolgozták ki a mai kvantumkémia eszköztárául szolgáló alapelveket és módszereket. Azonban a kvantummechanika széleskörű alkalmazhatósága a számítástechnika fejlődésének köszönhetően az 1980-as évektől bontakozott ki a szerkezeti és fizikai-kémia jellemzők egyre pontosabb meghatározásával. A kvantumkémia fejlődése manapság is töretlen, s leginkább a számítógép-kapacitások jelentenek számára korlátot, így napjainkban elsősorban a meglévő módszerek sebességének növelése a cél.

A kvantummechanika első axiómája szerint minden mikrorendszer állapotát egy egyértelmű állapotfüggvény (hullámfüggvény) írja le. A hullámfüggvény közvetlenül azonban nem mérhető, de a Dirac-egyenletet (a kvantummechanika relativisztikus állapotegyenletét) megoldva elméletileg megkaphatjuk a mérhető fizikai mennyiségek várható értékét.[44] Ennek megoldásával az összes, kémiai szempontból is releváns fizikai mennyiség lehetséges értékét megkapjuk, azonban a reális rendszerek esetén elengedhetetlen, hogy közelítéseket alkalmazzunk a számítások során. Ezen egyszerűsítések természetesen hibákhoz vezetnek, melyek csökkenthetők a közelítések a finomításával. A jobb közelítés azonban nem felétlenül szolgáltat jobb eredményt, de általánosságban elmondható, hogy a magasabb szinten végzett számítások pontosabb eredményt szolgáltatnak. Az alkalmazott számításaink mérőfokának az tekinthető, hogyha növeljük a számítási szintet, akkor a számított mennyiség egy határértékhez tart.

III.1. A közelítések hierarchiája

A kvantumkémiai rendszerek numerikus leírására használt egyik közelítés a relativisztikus effektusok elhanyagolása. Így jutunk az időfüggetlen Schrödinger-egyenlethez (stacionárius rendszerekre) (1), amely azonban nem oldható meg analitikusan a hidrogénszerű atomoknál bonyolultabb rendszerekre és ezek esetén csak numerikus megoldás lehetséges:[45]

$$\hat{H}(\tau)\Psi(\tau)=E\Psi(\tau) \quad (1)$$

Ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, amely tartalmazza a kinetikus energia operátorát, a mag-mag és az elektron-elektron közötti taszító, illetve a mag-elektron közötti vonzó kölcsönhatás operátorát. Ψ a hullámfüggvény vagy állapotfüggvény, amelynek változói a magok és elektronok térkoordinátáinak halmaza (τ), valamint E a rendszer teljes energiája.

Amíg a Dirac-egyenletből szükségszerűen következik a spin fogalma, addig ez a Schrödinger-egyenletből hiányzik. Azért, hogy az egyenlet a fizikai valósággal összhangban maradjon, az állapotfüggvényt egy spinfüggvénnyel megszorozva írjuk fel. A relativisztikusok hatások, mint a spin-pálya csatolás elhanyagolása azonban csak nehezebb atomoknál okoz problémát, a periódusos rendszer első három periódusába tartozó elemek esetén ezek a relativisztikus hatások általában elhanyagolhatók.

Nagyobb rendszerek pontos leírásához további egyszerűsítések szükségesek, így a második közelítés a Born–Oppenheimer-tétel, mellyel az atommagok és az elektronok mozgását választjuk szét szorzat formájában.[46,47] Tekintve, hogy az atommagok tömege három nagyságrenddel nagyobb, mint az elektronoké, ezért a legtöbb esetben kézenfekvő ezen elhanyagolás.

$$\Psi(r,R)= \Psi_e(r,R) \Psi_n(R) \quad (2)$$

$$\hat{H}_e\Psi_e(r)= E_e\Psi_e(r) \quad (2a)$$

$$\hat{H}_n\Psi_n(R)= E_n\Psi_n(R) \quad (2b)$$

A szétválasztást elvégezve (2) két egymástól független egyenletet kapunk, az elektron (2a) és magmozgás Schrödinger-egyenletét (2b). Az $E_e(r)$ elektronenergia függvényt, amelyben r az adott elektron három térkoordinátáját jelöli, mely függ a rögzített magok helyzetétől (R), potenciális energia hiperfelületnek vagy potenciálfelületnek nevezik. (Míg $E_n(R)$ a magenergia függvény, ahol R az adott atommag három térkoordinátája). Az E_e-R függvény kémiai szempontból igen jelentős, mivel ezen a potenciálfelületen található minimumok egyensúlyi geometriához tartoznak, míg az elsőrendű nyeregponatok az átmeneti állapotot (TS, transition state) jelentik. Két minimumpont közötti elsőrendű nyeregponat megkeresésével megismerhető a reakcióút, ugyanis az elsőrendű nyeregponat lesz a két stabil szerkezet között a maximális energiájú állapot, amely minden más irányból minimális energiájú. Ez matematikai szempontból egyértelműen definiálható, így egy adott reakcióút is egyértelműen megadható.

A harmadik közelítés az ún. függetlenrészecske-modell (egyelektron közelítés), amelyben az elektronok között fellépő taszító kölcsönhatásának explicit figyelembevételétől eltekintünk oly módon, hogy az elektron a többi elektron által generált átlagos erőterben mozog. Ez természetesen egy jelentős elhanyagolás, hiszen egy adott elektron elmozdulása hatással van a többi elektronéra, ami a térerősséget is változtatja. Ezen egyszerűsítés folytán az állapotfüggvény ismét szétválaszthatóvá válik egy-egy elektronhoz tartozó függvények szorzatára (3):

$$\Psi_e(r) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (3)$$

A függetlenrészecske-modell jelentős elhanyagolással bír, így további közelítéseket szükséges alkalmazni. Problémát jelent, hogy a szorzat hullámfüggvény ebben a formában nem felel meg a Pauli-elvnek, ezért az állapotfüggvényt az ún. Slater-determináns alakjában célszerű felírni, ezáltal az elektronok felcserélése antiszimmetrikussá válik.

Az elektron-korreláció elhanyagolásának az alkalmazásával iterációval megoldható egyenleteket kapunk (kanonikus Hartree–Fock-egyenletek), amelyek már alkalmasak lehetnek kémiai releváns rendszerek leírására is.[48,49]

III.2. A Hartree–Fock–Roothaan-módszer

A független részecske modell alkalmazásával a Hamilton-operátor potenciális energia operátor tagja felírható egyelektronos tagok összegeként, ugyanis az egyes elektronokra vonatkozó tagok a többi által keltett átlagos erőteret tartalmazzák. Ezáltal a sokelektron probléma megoldása több egyelektron probléma megoldására választható szét. A megoldás iterációs úton nyerhető, azonban –átlagos teret feltételezve– jelentős hiba lép fel. A Hartree–Fock energia ennek következtében nem tartalmazza az ún. korrelációs energiát (ez az ún. Hartree–Fock-limit, mely a végtelen bázissal számított Hartree–Fock energia, és a nemrelativisztikus Schrödinger egyenlet egzakt megoldása közötti különbség), mely az összenergiának általában néhány százalékát teszi ki. Míg egyensúlyi geometriák számítására viszonylag jól alkalmazható ez a módszer, addig a kémiai problémák szempontjából, így például a reakcióenergiák számításakor, ahol energiakülönbségeket számítunk, már igen jelentős hatása lehet a korrelációs energiának.

A (4a, 4b) sajátérték-egyenleteket kanonikus Hartree–Fock (HF)-egyenleteknek nevezzük (mátrix forma):

$$\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4a)$$

$$\hat{h}_i \varphi_i + \hat{V}_{eff} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4b)$$

amelyekben $\hat{F}_i$ az ún. Fock-operátor, $i = 1, 2, \dots, n$, ahol n az elektronok száma, $\hat{h}_i$ a Hamilton-operátor és $\hat{V}_{eff}$ az effektív potenciál operátor, ε_i pedig a φ_i egyelektron-függvényhez tartozó várható érték. A fenti egyenletrendszer egyes paraméterei iterációval számíthatók, felvéve egy kiindulási $\varphi_1^0, \varphi_2^0, \dots, \varphi_n^0$ függvényhalmazt, kapunk egy kiindulási $\hat{F}^0$ operátort, amelyből az egyelektron-függvények újabb sorozata számítható, így jutunk egy iterációs ciklushoz. Amennyiben az iteráció során a ciklusosok közötti eltérések a kívánt tűréshatáron belülre ért, a rendszert önmagához következetesnek, angolul self-consistent field (SCF)-nek nevezzük.

Mivel a Hartree–Fock-egyenletek megoldása igen bonyolult és időigényes, a variációs elven alapuló Hartree–Fock–Roothaan-módszert célszerű használni.[50,51] Az ún. bázisfüggvényeket atompályaszerű függvényeiből hozzuk létre. A molekulapályafüggvényeket a gyakorlatban véges számú bázisfüggvény lineáris kombinációjaként kapjuk, amelyben a φ_i egyelektronos pályafüggvényeket egy megfelelő χ_μ bázis és annak lineárkoefficiensei (c_i) segítségével fejezzük ki az alábbi módon (5):

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_\mu \quad i = 1, 2 \dots n \quad (5)$$

A megoldáshoz a lineárkoefficienseket kell variálni, amely így iterációs módszerrel számítható. Mivel a módszer csupán alapvető fizikai állandókat tartalmaz, *ab initio*-nak tekinthető. Azonban mivel az elektronkorrelációt elhanyagoljuk, a legnagyobb méretű bázist alkalmazva sem kaphatjuk meg a rendszer pontos energiáját. Ezen hiba csökkentésére számos korrelációs módszert kifejlesztettek (például a configuration interaction és coupled-cluster módszerek).[52] Ezen ún. post-Hartree–Fock-módszerek közül csupán az általam is használt többtest perturbációs módszert (MBPT, Many Body Perturbation Theory) vagy másnéven a Møller–Plesset (MP)-perturbációs elméletet ismertetem röviden.[53] Ennek alapja az a feltételezés, hogy a vizsgált rendszerünk kismértékben különbözik egy ismert megoldással rendelkező rendszertől, így a Hamilton-operátort a Fock-operátor és egy perturbáció összegeként származtatjuk. A módszer pontossága függ attól, hogy hányadrendig fejtjük ki a perturbációs sorfejtést (pl. MP2, MP3). Ezek közül a leggyakrabban alkalmazott módszer az

MP2, mert általában a korrelációs energia jelentős részét figyelembe veszi, míg számítási igénye a többi korrelációs módszerhez képest viszonylag kisebb.

III.3. A sűrűségfunkcionál–elméleten alapuló módszerek

Az eddig ismertetett módszerek alapja a hullámfüggvény, azonban az első Hohenberg–Kohn-tétel szerint egy molekula alapállapotú elektronsűrűsége és az alapállapotú hullámfüggvény kölcsönösen megfeleltethetők egymásnak.[54] Az elektronsűrűség azt szamszerűsíti, hogy a tér egyes pontjaiban mekkora az elektron megtalálási valószínűsége, így ezt a három változós térbeli függvényt az egész térre integrálva a három térkoordináta szerint az elektronok számát kapjuk. A rendszer energiájának meghatározásának lehetőségét a második Hohenberg–Kohn-tétel nyújtja, e szerint egy molekula alapállapotú tulajdonságai leírhatók az alapállapot elektronsűrűségének funkcionáljaként, azaz egy kvantummechanikai rendszerben minden megfelelő mennyiséget egyértelműen meghatároz az alapállapot elektronsűrűsége. Így a Hartree–Fock-módszerhez hasonló, hullámfüggvényen alapuló iteratív megoldásra nyílik lehetőség. Az ezekre a tételekre épülő számításokat DFT (Density Functional Theory), azaz sűrűségfunkcionál elméleten alapuló számításoknak hívják.[55,56]

Az első Hohenberg–Kohn-tétel következményeként, a rendszer összenergiája, mint az elektronsűrűség egyértelmű funkcionálja, kiszámítható az elektronok kinetikus (T), az elektron-mag Coulomb-kölcsönhatás (V_{en}), egy elektron és a többi elektron közötti Coulomb-kölcsönhatás (V_{ee}), valamint a mag-mag taszítás (V_{nn}) járulékaiból (6):

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{nn}[\rho] \quad (6)$$

Rögzített geometrián az egyenletben V_{nn} értéke konstans, V_{en} értéke kifejezhető az elektronsűrűség és a külső potenciál, $v(r)$ segítségével (7):

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (7)$$

Bevezetve az elektronok kinetikus energia funkcionálját és az elektron-elektron közötti taszítási funkcionált tartalmazó, $F[\rho]$ ún. Hohenberg–Kohn-funkcionált, egy a külső potenciáltól független, csupán a részecskeszámától függő kifejezés állítható elő, ami adott részecskeszám mellett univerzális mennyiség. Amennyiben $F[\rho]$ ismert lenne, egzakt megoldáshoz juthatnánk.

A Kohn–Sham-elméletnek köszönhetően vált az elmélet használható módszerré. A módszer lényege, hogy egy olyan referencia rendszerhez hasonlítjuk az eredeti rendszert, melyben az

elektronok között semmiféle kölcsönhatás nincs, azonban az alapállapothoz tartozó elektronsűrűség ennek ellenére azonos a kölcsönható rendszerével. Tehát létezik egy olyan $E_{HK}[\rho]$ energiafunkcionál, melyre teljesül, hogy amennyiben $\rho_0(r)$ az adott rendszer alapállapotú elektronsűrűsége, és az ehhez tartozó energia értéke E_0 , akkor $E[\rho] > E_0$, bármely $\rho \neq \rho_0$ esetben. Az ilyen rendszer Schrödinger-egyenlete szétesik egyelektronos egyenletekre (mivel nincs közöttük kölcsönhatás), ezért a hullámfüggvényét egy determináns-hullámfüggvény egzaktul leírja. Így a variációs elv alapján olyan egyelektronos függvényeket keresünk, ahol az energia várható értéke minimális. A determinánsban szereplő egyelektronos hullámfüggvényekkel pedig az elektronsűrűség kifejezhető. Ekkor a T kinetikus energia funkcionál T_S funkcionállal közelíthető, és $E_c = T_S[\rho] - T[\rho]$ különbséget nevezzük korrelációs funkcionálnak, mely az elektronkorreláció egy részét tartalmazza. Így $F[\rho]$ Hohenberg–Kohn-funkcionál felírható:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (8)$$

Ahol $J[\rho]$ jelenti a V_{ee} -ből származó klasszikus Coulomb-tagot, $E_{xc}[\rho]$ pedig az ún. kicserélődési-korrelációs funkcionál, ezen tagok közül $T_S[\rho]$ és $J[\rho]$ értéke számítható. Tehát az alábbi (9) összefüggés azon egyelektronos függvényeket keresi, amelyekre az energia várható értéke minimális.

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + V_{en}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (9)$$

Ebből a variációs elv alapján kapjuk a (10), Kohn–Sham-egyenleteket:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (10)$$

Ahol $\hbar$ a Dirac-állandó, m az elektron tömege és v_{eff} effektív potenciál, mely a $E_{xc}[\rho]$ funkcionálból származtatható. (10) egyenlet az SCF-módszer szerint kezelhető és iteratív úton megoldható. A megoldás során kapott Kohn–Sham-pályákhoz szigorúan véve semmilyen fizikai kép nem rendelhető, és a pályae energiáknak sincs valós fizikai tartalmuk. Mivel a pályák alakja nagyon hasonlít a kanonikus molekulapályák alakjára, szimmetriájuk is megegyezik, illetve az energiák is hasonló tendenciákat adnak, alkalmazásuk elfogadott. A Kohn–Sham-egyenletből természetesen az elektronsűrűség is megkapható, melyhez már rendelhető kísérletileg is mérhető tartalom.

Sajnálatos módon az $E_{xc}[\rho]$ funkcionál egzakt értéke nem ismert, csak közelítő leírások elérhetők, amelyek felbontják $E_x[\rho]$ kicserélődési és $E_c[\rho]$ korrelációs funkcionálokra.

Többféle megoldás is létezik közelítő funkcionálok létrehozására, melyek pontosságában jelentős eltérés mutatkozik.

A legelső közelítés, hogy $E_{xc}[\rho]$ funkcionált elhagyjuk, ekkor azonban a végtelenben az elektronsűrűség nem zérus, illetve az atommagokban végtelen értéket vesz fel. Végtelen számú elektront tartalmazó rendszerek leírására pontos, viszont molekuláris rendszerekre nem alkalmazható.

A legegyszerűbb közelítő funkcionál a lokális sűrűség közelítés (LDA, Local Density Approximation), amelyben már elkülönül a kicserélődési és a korrelációs tag. A kicserélődési funkcionálra a homogén elektrongázra pontosan levezetett alakot használják, míg a korrelációt többféleképpen helyettesítik, azonban nagy hátránya, hogy a homogén elektrongáz alkalmazása súlyos egyszerűsítés, hiszen egy molekulában az elektronfelhő közel sem homogén.

A következő hierarchikus közelítés az elektronfelhő inhomogenitásának figyelembevétele, amely a funkcionál elektronsűrűség szerinti sorba fejtésével érhető el. Ezáltal további változóként az elektronsűrűség első ($\nabla\rho$), második ($\nabla^2\rho$), stb. deriváltját is felhasználják. Így kapják az ún. általánosított gradiens-korrigált (GGA, Generalized Gradient Approximation) funkcionált, mely legfeljebb az elektronsűrűség első deriváltját tartalmazza, ilyen például a B97X. Az előzőhöz kapcsolódó, de annál pontosabb közelítést alkalmazó módszerek a meta-GGA funkcionálok, amelyekben már az elektronsűrűség második deriváltjait is felhasználják a számításokban. A funkcionálban található integrálok számítása analitikusan nem megoldható, helyette különböző numerikus módszerek alkalmazhatók. Ilyen gradiens-korrigált funkcionál például a Becke által 1988-ban kidolgozott formula (mely egy empirikusan illesztett paramétert tartalmaz a kicserélődési funkcionál leírására) vagy a Lee, Yang és Parr által javasolt LYP-korrelációs funkcionál.

Azonban a második deriváltak csak korlátozott javulást okoznak az eredményekben, ezért újabb deriváltakat bevezetése helyett, már az egzakt kicserélődési tagot használják. Ezek az ún. hibridfunkcionál módszerek, melyek arra épülnek, hogy a Hartree–Fock-módszerből számított kicserélődési tagot alkalmazzák, és a két funkcionál lineáris kombinációjából képzik, a koefficienseket pedig empirikus megfontolásokkal határozzák meg.

$$E_{xc}^{hyb} = c_x E_x^{DFT} + (1 - c_x) E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (11)$$

A hibridfunkcionálok közül talán a legismertebb a B3LYP-módszer (Becke 3 paraméteres hibrid LYP funkcionál), mely széles körben alkalmazott kisméretű szerves molekulák

számításakor, illetve UV-Vis spektrumok számítására is.[57,58] Ebben a funkcionálban az empirikus állandók a kísérleti ionizációs energiákhoz, a protonaffinitásokhoz és atomizációs energiákhoz illesztettek. A hibrid meta-GGA funkcionálok közül gyakran alkalmazott a M06 család különböző tagjai, így az M06, mely 27%, az M06-2X, mely 54%, illetve az M06-HF mely 100% HF-kicserélődési tagot tartalmaz.[59] A megfelelő funkcionál kiválasztása a vizsgált molekuláris rendszer és a kérdéses tulajdonságoktól függ.

További lehetőség a HF-kicserélődési tag mellett egy perturbációval számított korrelációs tag beépítése is a funkcionálba, ezen ún. kettős hibrid (double-hibrid) funkcionálok közé tartozik például a B2PLYP funkcionál. Ezen funkcionálok legnagyobb problémája a hagyományos DFT-módszerekhez képest a jelentősen magasabb számítási időigény.

A DFT-módszer komoly hibája, hogy általánosságban a távoli kölcsönhatásokat igen pontatlanul írja le, amelynek mértéke egyes rendszerekben összemérhető lehet a kémiai reakciók energiájával. Az eddig ismertetett LDA-, GGA- és meta-GGA funkcionálok mind az elektronsűrűség lokális mennyiségeit használták fel, azaz az így számított elektronsűrűség az atommagtól való távolodás függvényében túl gyorsan konvergál a nullához. Ennek javítására lehetőség nem lokális függvények alkalmazása a funkcionálban, azonban nehéz olyan funkcionált alkotni, ami a távoli és a közeli kölcsönhatásokat egyformán jól leírja (azonban már léteznek ilyen funkcionálok is: van der Waals funkcionálok). A kapott eredmények empirikusan is javíthatók, így például a Grimme és munkatársai által javasolt módszer a másodlagos kölcsönhatások leírására, mely Lennard–Jones-potenciálokhoz hasonló függvényeket használ atompárok (D2), illetve atomhármak (D3) közötti diszperziókorrekcióra. Így jutunk például a B3LYP-D3 módszerhez. Jelentős pontosságnövekedés érhető el az ún. távolságszeparált hibrid (RSH, range separated hybrid) funkcionálokkal. A hosszú távú kölcsönhatások az elektron-elektron diszperziós kölcsönhatásra vezethetők vissza. A hosszútávú korrekciót (long range correction) magában hordozó funkcionálok esetén a Coulomb-kölcsönhatást szétbontják egy rövid (SR) és egy hosszútávú tagra (LR), majd a kölcsönhatások arányát az ún. ω paraméterrel súlyozzák. Minél nagyobb ez az ω paraméter, annál kisebb távolságnál cseng le a rövid távú és annál gyorsabban nő a hosszú távú kölcsönhatás. A távolságszeparált hibrid funkcionálokban a rövid és hosszú távú kölcsönhatásokat leíró tagokat még egy c_x paraméterrel is skálázzák.

$$E_{xc}^{DFT,RSH} = c_x E_x^{DFT,SR} + (1 - c_x) E_x^{DFT,LR} + c_c E_c^{DFT} \quad (12)$$

Ilyen funkcionálra példa a CAM-B3LYP, illetve a ω B97X-D funkcionál, ahol a D a pontosság további növelése érdekében alkalmazott empirikus diszperziókorrekcióra utal.[60,61]

III.4. Gerjesztett állapotok számítása DFT-módszerekkel

Számos kvantumkémiai módszer alkalmas gerjesztett elektronállapotok számítására, és ezáltal UV-Vis (ultraibolya-látható) spektrumok becslésére. Léteznek ugyan félempirikus módszerek, amelyekkel akár többszáz atomos molekulák spektruma is számítható, de ezek a módszerek rendkívül pontatlanok emiatt a gyakorlatban nem igazán alkalmazhatóak. A CIS (egyszeres konfigurációs kölcsönhatások) módszere az elektronkorreláció elhanyagolása miatt a gerjesztési energiákat jellemzően túlbecsüli. Az egydeterminánsos hullámfüggvényen alapuló módszerek közül gyakran alkalmazott a CC2 (kétszeres gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter módszer), az ADC(2) (Algebraic diagrammatic construction) valamint az EOM-CCSD (Equation-of-motion CCSD) módszerek, utóbbi ugyan pontos becslést ad az UV-Vis spektrumra, de komoly számítási igénye miatt csak korlátozottan alkalmazható.[62,63]

Az elektrongerjesztések az átmenet energiájával és intenzitásával jellemezhetőek. Az elektronátmenet intenzitása az átmeneti momentum segítségével definiálható (M), mely általában jó közelítéssel élve felbontható egy elektronikus és egy rezgési tagra.

$$M_{lv' \rightarrow mv''} = \langle \Psi_m v' | \hat{\mu} \Psi_l v'' \rangle = \langle \Psi_m | \hat{\mu} \Psi_l \rangle \langle v' | v'' \rangle + \langle \Psi_m | \Psi_l \rangle \langle v' | \hat{\mu} v'' \rangle \quad (13)$$

Ahol Ψ_l és Ψ_m az l -edik és az m -edik elektronállapothoz tartozó hullámfüggvény, v' és v'' pedig a kiindulási és a végállapothoz tartozó rezgési hullámfüggvények, míg $\hat{\mu}$ a dipólusmomentum operátor.

Az átmeneti momentum vektormennyiség, ennek négyzete az ún. átmeneti valószínűség, melynek segítségével kifejezhető az indukált abszorpció Einstein-féle koefficiense (B_{lm}), ahol h a Planck-állandó:

$$B_{lm} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{lm}|^2 \quad (14)$$

Egy UV-Vis spektroszkópiai mérés során a besugárzó fény egy részét a minta elnyeli, s így kezdeti I_0 intenzitása lecsökken I -re. A mérésből abszorbanciát (A) határozzuk meg. Az összefüggést a Bouguer–Lambert–Beer-törvény adja meg:

$$A = lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c_0 \quad (15)$$

Ahol c_0 a koncentráció (mol/dm³), l az optikai úthossz (tipikusan cm), míg ε a moláris elnyelési együttható. A spektrum egyes sávjait a csúcshoz tartozó hullámhosszal és ε_{max} értékekkel szokás jellemezni. Azonban az átmenet intenzitása jobban jellemezhető a megfelelő görbe alatti területtel:

$$\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{N h \tilde{\nu}_{lm} B_{lm}}{2,303} \quad (16)$$

Ahol $\tilde{\nu}_{lm}$ az átmenet hullámszáma, N az Avogadro-szám. Az elektronállapotok közötti átmenet jellemzésére használható a dimenziómentes oszcillátorerősség (f) is:

$$f = \frac{2,303 m c^2}{\pi e N} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (17)$$

Ahol m az elektron tömege, e pedig az elektron töltése, c pedig a fénysebesség. Az oszcillátorerősség számítható az átmeneti valószínűség segítségével is, így a sávok mért és számított intenzitásai összehasonlíthatók:

$$f = \frac{4\pi m \tilde{\nu}_{lm}}{3 e^2 h} |M_{lm}|^2 \quad (18)$$

Gerjesztési folyamat során az elektronokon kívül általánosságban a molekularezgések is gerjesztődnek, s ezen két folyamat eredőjét látjuk. Adott elektronátmenet során a rezgési finomszerkezet intenzitáseloszlása a kiindulási és a végállapot rezgési hullámfüggvényének átfedési integráljától, az ún. Franck–Condon-faktortól függ. A kísérleti spektrumokban a legvalószínűbb, azaz legnagyobb intenzitású átmenet, az ún. vertikális átmenet, amely a legnagyobb Franck–Condon-faktorú átmenet. Ennek magyarázata, hogy az elektronátmenet több nagyságrenddel gyorsabb folyamat, mint a molekularezgések, így feltételezhető, hogy az elektronátmenet közben a molekula geometriája nem változik. Ez az ún. Franck–Condon-elv, melynek értelmében az alapállapothoz tartozó potenciálfelületről vertikálisan elmozdulva jutunk a gerjesztett állapothoz tartozó potenciálfelülethez.[64,65] A vertikális átmenet mellett megkülönböztetjük az adiabatikus átmenetet, ahol az alapállapot rezgési alapállapotából a gerjesztett állapot rezgési alapállapotába jutunk. A vertikális átmenethez tartozó gerjesztési energia megkapható, ha a gerjesztett állapot energiáját az alapállapot geometriáján számítjuk, míg az adiabatikus átmenethez tartozó gerjesztési energia jó közelítéssel a gerjesztett állapotú egyensúlyi geometriához tartozó energiájának és az alapállapotú egyensúlyi geometriához tartozó energiájának a különbsége.

Gerjesztési spektrumok leírására a molekulák külső elektromos térrel való kölcsönhatását modellezzük. A molekulák lokális töltésszétválása a dipólusmomentum vektorral ($\bar{\mu}$) jellemezhető:

$$\bar{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \bar{r}_i \quad (19)$$

Ahol q_i az i -edik töltés, $\bar{r}_i$ az i -edik töltés távolsága a koordináta-rendszer középpontjától, N pedig a töltéssel rendelkező részecskék száma. Azaz a dipólusmomentum a molekuláris töltéseloszlás aszimmetriáját mutatja meg. Mikrorendszerek esetén a dipólusmomentum a dipólusmomentum operátor várható értéke.

Az egyes gerjesztési energiákhoz tartozó frekvenciák (ν_i) és a megfelelő oszcillátorerősségek (f_i) segítségével felírható a dinamikus polarizálhatóság ($\alpha(\nu)$):

$$\alpha(\nu) = \sum_i \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (20)$$

Lévén, hogy egy kvantumrendszer minden megfigyelhető mennyiségét meghatározza az alapállapot elektronsűrűsége, így DFT-módszerekkel lehetséges a gerjesztett állapotok számítása is. Azonban ennek leírásához az időfüggő Schrödinger-egyenletből kell kiindulni, ugyanis a fénynek a molekulával való kölcsönhatás potenciális energiája (V) az időben változó függvény.

$$V(t) = \hat{\mu} \bar{E} \cos(\omega t) \quad (21)$$

Ahol $\hat{\mu}$ a dipólusmomentum operátor, $\bar{E}$ a fény polarizációját leíró vektor, ω a fény hullámszáma, míg t az idő. Az így nyert időfüggő Schrödinger-egyenletet megoldva leírható a gerjesztési folyamat. Az egyenlet megoldása az Runge–Gross-tétel alapján lehetséges, mely a Hohenberg–Kohn-tétel időfüggő folyamatokra történő általánosítását tartalmazza, azaz az időfüggő elektronsűrűség és az időfüggő külső potenciál között egyértelmű megfeleltetés létezik. Tehát az időfüggő elektronsűrűség ugyanazt az információt hordozza, mint az időfüggő külső potenciál.[66] Így nyerhető a Kohn–Sham-egyenlet időfüggő megfelelője, amit a valós idő szerinti időfüggő sűrűségfukcionál-elmélet, RT–TDDFT (real time dependent density functional theory) alapja:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{xc}(r) + v(t) \right] \psi \quad (22)$$

Ahol $v_{xc}(r)$ a kicserélődési és korrelációs potenciál, míg $v(t)$ az időben változó kölcsönhatási potenciál. Az így nyert időfüggő Schrödinger-egyenlet segítségével meghatározható $\alpha(t)$

polarizáció, ennek Fourier-transzformáltja szolgáltatja $\alpha(\nu)$ dinamikus polarizációt, ebből pedig megkapható a gerjesztési spektrum. A gyakorlatban a gerjesztési energiák számítása általában lineáris válaszelmélet alapú időfüggő DFT-vel történik (LR-TD-DFT).

III.5. Báziskészletek a kvantumkémiaiában

Az ún. elméleti szintet egyrészt az alkalmazott módszer pontossága, másrészt az alkalmazott bázis minősége szabja meg. A számítások pontosságát a bázisfüggvények számának növelésével tudjuk javítani, elviekben pedig végtelen nagy bázissal kellene dolgozzunk. Azonban csak véges számú bázisfüggvényt tudunk alkalmazni, így fontos a bázisfüggvények számának és minőségének jó megválasztása.

A számításokhoz először Slater-típusú pályákat (Slater type orbital, STO) használtak, amelyeknek az alapja a hidrogénatom hullámfüggvényének egyszerűsítése volt. Ezután terjedtek el a Gauss-típusú pályák (Gaussian type orbital, GTO). Habár minőségük alapvetően rosszabbnak tekinthető, mint a Slater-pályáké, számítástechnikailag könnyebben kezelhetőek. A Gauss-típusú pályák esetében az integrálok kifejtése egyszerűbb, illetve további nagy előnyük, hogy bármely két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény. Hátrányuk azonban, hogy egy adott Slater-típusú pálya minőségének eléréséhez több GTO-ra van szükség, azonban a számítási sebesség még így is nagyobb, mint az STO-k esetén.

Ilyen GTO-típusú bázis például a Pople és munkatársai által kifejlesztett ún. felhasított vegyérték (split valence) bázis.[67] Mivel a kémiai reakciókban a vegyértékhéj elektronjai vesznek részt, ezeket a belső héjaktól külön kezelik, és több bázisfüggvénnyel közelítik. Leggyakrabban kétszeres vagy háromszoros mennyiségű függvényt alkalmaznak a vegyértékhéjon (double zeta és triple zeta minőségű, DZ és TZ bázisok), de természetesen vannak ennél jóval nagyobb méretű báziskészletek is. Továbbá használhatunk polarizációs, függvényeket is, ezeket a bázis neve mögé írt csillaggal, illetve zárójelben P betűvel jelöljük, míg a diffúz függvényeket + jellel vagy aug- előtaggal, vagy D jelöléssel tüntetjük fel. Gyakran alkalmazott még a Dunning által kifejlesztett korreláció-konzisztens (correlation consistent) báziskészlet, amelyek már alapértelmezetten tartalmazzák a polarizációs függvényeket is.[68] Az előző bázishoz hasonlóan itt is beszélhetünk különböző minőségről. (pl. cc-pVDZ/cc-pVTZ correlation-consistent, polarized, valence double/triple zeta). A negyedik periódusbeli atomoktól kezdve a relativisztikus hatásokat figyelembevételére kidolgoztak pszeudopotenciálokat tartalmazó bázisokat is (cc-pVTZ-PP).

További típus az ún. Karlsruhe-báziskészlet, mely a Dunning-féle bázishoz hasonlóan szisztematikusan épül fel, a polarizációs függvényeket beépítve tartalmazza, viszont a Dunning-féle báziskészletnél valamelyest kisebb.[69] Munkám során a def2-SVP és def2-TZVP báziskészleteket használtam.[70-72] A def2-SVP kétszeres zéta minőségű báziskészlet, míg a def2-TZVP háromszoros zéta minőségű polarizációt tartalmazó báziskészlet. A báziskészlethez további sorozat polarizációs és diffúz függvényeket adhatunk, így rendre például a def2-TZVPP és def2-TZVPD bázisokat kapjuk. Az antimon, tellúr és a bizmut esetén ezen bázisok effektív törzspotenciált (pszeudopotenciált) alkalmaznak.

A legtöbb szerves, illetve könnyű elemeket tartalmazó vegyület számítása során a relativisztikus hatások elhanyagolása nem eredményez számottevő eltérést. Azonban, ha nehéz atomokat is tartalmaz a rendszer (például antimon, tellúr és bizmut) a relativisztikus hatások elhagyása igen nagy hibát okozhat, hatással lehet a fizikai-kémiai tulajdonságra (kötéstávolságok, kötésszögek, kötési energiák stb.). A relativisztikus hatások figyelembevétele többféle úton történhet. A Dirac-egyenleten alapuló számítások igen időigényesek, ehelyett költséghatékonyabb a nem relativisztikus kvantummechanikából kiindulni, s a relativisztikus hatásokat különböző módon figyelembe venni. A leggyakrabban alkalmazott módszerek az effektív törzspotenciálok (ECP, effective core potential) vagy más elnevezéssel pszeudopotenciálok alkalmazásával, illetve különböző rendű Douglas–Kroll–Hess (DKH) korrekcióval all-electron bázisok esetén.[73]

A legegyszerűbb és leggyakrabban használt közelítés a relativisztikus pszeudopotenciálok alkalmazása. Ekkor feltételezzük, hogy az atom belső héjainak elektronjai a molekulában is változatlanok maradnak (frozen core, azaz befagyasztott atomtörzs-közelítés), és hatásukat az egyes atomokhoz megfelelően illesztett empirikus függvényekkel, effektív atomi potenciálokkal helyettesítjük. Ezért nevezik ezt a módszert effektív törzspotenciálok módszerének is. Az atomok belső elektronszerkezetére felírt relativisztikus hatásokat figyelembe vevő Dirac-egyenletéből kapott függvényeket alkalmazzuk a nemrelativisztikus számításokban a molekulára, ami rövidebb számítás igényt jelent, így akár könnyebb atomok esetén is alkalmazható ez a módszer. A pszeudopotenciál magában foglalja a külső elektronok és a belső törzs (relativisztikus) kölcsönhatását, valamint a vegyérték- és belső elektronok Coulomb- és kicserélődési kölcsönhatásait is. Amikor a nehéz atomokon pszeudopotenciálokat használunk, külön kell választanunk azokat a pályákat, amelyek a vegyértékhéjat definiálják és így a hagyományos bázisfüggvényekkel írunk le, és azokat, melyek a belső törzs részeként kezelendők. A belső elektronokat leíró pszeudopotenciálok

számítástechnikai előnye az, hogy a nehéz atomokon a bázisfüggvények száma a minőség számottevő romlása nélkül csökken.

III.6. A természetes kötőpályák (NBO-analízis)

A természetes pálya koncepció, eredetileg, ahogy Per-Olov Löwdin megfogalmazta [74], egy olyan matematikai algoritmusra utal, mellyel a lehető legjobb pályákat (optimális a maximális elektronsűrűség tekintetében) magából a rendszer hullámfüggvényéből nyeri, egyéb kiegészítő feltevések nélkül. Az ilyen pályák eredendően biztosítják a legkompaktabb és leghatékonyabb numerikus leírását a sokelektronos molekulahullámfüggvénynek. A természetes pályák módszer lokalizált alkalmazása lehetővé teszi lokalizált elektronpárok, valamint kötések értelmezését, mely legközelebb áll egy vegyész Lewis-féle szerkezeti képéhez. Az ebből eredő természetes kötőpálya analízis ebből egyedileg határozza meg és optimálisan igazítja a rendszer hullámfüggvényét a lokalizált leíráshoz. Az NBO (Natural Bond Orbitals) szerkezeti leírása közvetlenül értelmezhető a kötés-hibridizáció, polarizáció és más alapvető kötésszerkezeti jellemzőkkel, amelyek a modern elektronikus vegyérték- és kötésmélet alapjául szolgálnak. [75]

Az elektronsűrűség $[p(x,y,z)]$ függvénye egyértelműen leírja egy molekula állapotát és a töltéeloszlását is. Kézenfekvő megoldás lenne, hogy a töltésfelhőt „szétosztva”, minden atomhoz hozzárendelhető lenne egy parciális töltés. A természetes kötőpálya (NBO) elemzésének eredménye, hogy a teljes elektronsűrűség felbontható az egyes atomokra jutó inkrementumokra, amelyek természetes töltéseket (NPA, Natural Population Analysis) eredményeznek [76]. Továbbá megfelelő iterációval kötések és magános elektronpárokat lehet lokalizálni, ezáltal a Lewis-szerkezetek meghatározásához vezet. Az irodalomban számos töltésszámítási módszer ismert, melyek gyakran eltérő eredményt adnak. Ezek közül az NPA-töltéseket használtam, melyet széleskörűen alkalmaznak főcsoportbeli elemek vegyületeinek leírására.

A rendszer teljes elektronszáma felírható az ún. sűrűségmátrix adott elemének és az átfedési integrál szorzatának összegeként, ebből részleges átfedési, valamint átfedési populáció definiálható. Az NBO-analízis lehetővé teszi, hogy meghatározhassuk az atompályáknak az adott kötéshez való hozzájárulását, így megadható az adott kötés „kovalens jellege”, mely a két atom közötti elektronpopuláció átfedéséből származtatható. Ilyen mérőszám a Wiberg-féle kötésindex, mely a kötés erősségét a sűrűségmátrix megfelelő elemeinek négyzetösszegeként

definiálja.[77] A Wiberg-kötésrend mellett a kémiai kötések jellemzésére ismert más kötésrend is, például a Mayer-kötésrend, ahol a kötésrend a sűrűségmátrix és az átfedési integrál mátrix szorzatának megfelelő eleme definíció szerint, ez a fajta kötésrend a legtöbb esetben hasonló eredményeket szolgáltat, mint a Wiberg-kötésrend.[78]

III.7. A Bader-féle kötésanalízis

A $\rho(r)$ elektronsűrűség, illetve a belőle kapott elektronsűrűség-eloszlás lehetőség nyújt a molekulaszervezet Bader-féle analízisére (vagy más néven AIM-atoms in molecules), az elektronsűrűség topológiai értelmezésére.[79-82] Ahol az elektronsűrűség gradiense zérus, ott ún. kritikus (vagy stacionárius) pontokat találunk. Az így kapott minimumok, maximumok és nyeregponatok a második derivált mátrix sajátértékei szerint elkülöníthetők. A háromdimenziós térben egy 3×3 -as Hesse-mátrix sajátértékei adják meg az adott kritikus pont jellegét. A kritikus pontok tehát két adattal, a Hesse-mátrix rangjával (hány nem zérus sajátértéke van a mátrixnak) és a sajátértékek előjelével osztályozhatók:

(3, -3) Mindhárom sajátérték negatív az elektronsűrűség lokális maximuma (atommag, de vannak nem atommagi attraktorok is).

(3, -1) Két negatív és egy pozitív sajátérték, ekkor a kritikus pont két egymásra merőleges irányból maximum, míg a harmadik irányból minimum, azaz a kötés mentén az elektronsűrűségnek minimuma, míg a kötésre merőleges irányokból az elektronsűrűségnek maximuma van. Ez a kritikus pont jellemzi a MED (MED=maximum electron density) minimumát, s mivel ezen kötés létezése a kovalens kémiai kötés szükséges feltétele, kötéskritikus pontnak nevezik.

(3, 1) Két pozitív és egy negatív sajátérték, ekkor a kritikus pont két egymásra merőleges térirányból minimum, míg a harmadik irányból maximum. Gyűrűs vegyületek esetén a gyűrűben található ilyen kritikus pont. Az ilyen kritikus pontot, ezért gyűrűkritikus pontnak nevezik.

(3, -3) Mindhárom sajátérték pozitív, ekkor az elektronsűrűségnek lokális minimuma van. Ilyen pont a kalitka típusú vegyületek belsejében található, ezért a kalitka kritikus pontjának nevezik.

Az elektronsűrűség a magokban maximális, két megfelelő, szomszédos maximumot a maximális elektronsűrűségű út köt össze.

Az adott kötéskritikus pontban számított jellemzők alapján következtethetünk a kötés kovalens karakterére. A kritikus pontban az elektronsűrűség értéke a kötés erősségét jellemzi, míg az elektronsűrűség eloszlás anizotrópiája jellemző lehet a π -kötés jelenlétére. Ha a kötéskritikus pontban a Hesse-mátrix két negatív sajátértéke egyenlő ($\lambda_1=\lambda_2$), akkor a kötés hengerszimmetrikus, tehát egyes vagy hármas kötés (utóbbihoz nagyobb elektronsűrűség érték tartozik). Ha pedig λ_1 és λ_2 jelentősen eltért egymástól, a π -kötés mértéke az ε ellipticitással jellemezhető (kettős kötésekre 0,5 körüli érték):

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (23)$$

Az elektronsűrűség térbeli változásai jól leírhatók az elektronsűrűség második deriváltjával, mely az elektronsűrűség „ritkulását” számszerűsíti. Amennyiben a $\nabla^2\rho(r)$ értéke pozitív, a kötéskritikus pontban a kötés nemkovalens jellegű, mely lehet datív, ionos vagy van der Waals-kölcsönhatás. Ezzel ellentétben, ha negatív, akkor a kötés konvencionális, kolligációs kötés. Az előbbieket az irodalom zárthéjú kölcsönhatásnak (closed-shell (CS) interaction) nevezi, ekkor két zárt héjú egység hoz létre egy adduktot, míg az utóbbiakat nyílthéjú kölcsönhatásnak (shell-shell (SS) interaction), ekkor mindkét atom szolgáltat elektront a kovalens kötés létrehozásában. A kötés kovalens jellege leírható további, a kötéskritikus pontban számított paraméterekkel. Ilyen az η -paraméter, amennyiben értéke 1-nél nagyobb, a kötés kovalensnek tekinthető, míg 1-nél kisebb értékek esetén nemkovalens jellegű.

$$\eta = \frac{|\lambda_1|}{\lambda_3} \quad (24)$$

Ahol λ_1 a Hesse-mátrix legkisebb, míg λ_3 a Hesse-mátrix legnagyobb sajátértéke. A kritikus pontban a teljes (totál) energiasűrűség (H) a potenciális energiasűrűség (V) és a kinetikus energiasűrűség (G) összegeként számítható (V értéke mindig negatív, míg G értéke pozitív). A potenciális és kinetikus energiasűrűség tag aránya a kötés kovalens, illetve nemkovalens természetét írja le. Ha $|V|/G$ hányados 1-nél nagyobb, akkor tipikusan SS, míg, ha 1-nél kisebb, CS-kölcsönhatásról beszélhetünk. Ez alapján háromféle kötés-tartományt különböztethetünk meg:

– „Valódi kovalens” jelleg, kolligatív kötés: $\nabla^2\rho < 0$ és $H < 0$

–Átmeneti tartomány: $\nabla^2\rho>0$ és $H<0$ (jellemzően datív kötés, részlegesen kovalens jellegű kötés)

–Nemkovalens kölcsönhatás: $\nabla^2\rho>0$ és $H>0$ (ionos és van der Waals-kölcsönhatás)

III.8 Az alkalmazott kvantumkémiai számítások

Dolgozatomban a számításokat a Gaussian 16 programmal végeztem.[83] Geometriaoptimaláshoz az ω B97X-D/def2-SVP, valamint ω B97X-D/def2-TZVP szintet alkalmaztam, mivel korábbi munkákban is eredményesen alkalmazták analóg rendszerekre (nehezebb pniktogén elemeket tartalmazó kelátkomplexek jellemzésére). Továbbá a geometriai paramétereket az irodalomban gyakran alkalmazott M06-2X funkcionállal is kiszámítottam, szintén def2-TZVP bázissal.[17,21] A két módszer által számított eredmények között nem tapasztalható számottevő különbség. Az ω B97X-D/def2-TZVP szinten számított tautomerizációs reakcióhoz tartozó reakcióhő értékeket MP2/def-TZVP szinten végzett számításokkal ellenőriztem. Az anionokra készített elektrosztatikus potenciáltérkép esetén ω B97X-D/def2-TZVPD szinten végeztem a számításokat.[70-72] Az optimalás végpontját a gradiens és a várható elmozdulás nagyságának határérték alá csökkenése jelentette. Az optimalt geometriákra ún. frekvencia-vizsgálatot végeztem, mivel a második derivált mátrix sajátértékeinek ismeretében eldönthető, hogy az optimalt geometria a potenciális energia hiperfelületen minimumhoz vagy nyeregponthoz tartozik-e. Minimum esetén ugyanis a második derivált mátrix minden sajátértéke pozitív, míg átmeneti állapot esetén pontosan egy negatív sajátérték adódik.

Az optimalást először a kisebb def2-SVP bázissal végeztem el, majd ebből kiindulva a nagyobb def2-TZVP bázissal újabb optimalást végeztem. TD-DFT-módszerrel történő UV-Vis spektrumok számítására több funkcionált is vizsgáltam: ω B97X-D, B3LYP, CAM-B3LYP és M06-2X, minden esetben def2-TZVP bázissal, 30 gerjesztéssel modellezve a UV-Vis spektrumokat. Az oldószer (hexán) hatásának modellezésére PCM-modellt (polarizálható kontinuum modell) alkalmaztam, mely az SCRF (Self-Consistent ReactionField) önkonzisztens reakciómező módszerek közé tartozik.[84-86] Azaz az oldószert egy homogén kontinuum közeg veszi körül, ami egy üregbe helyezett oldott molekula által válik polarizálttá. Az oldott molekula polarizálja a szigetelőt, s az így fellépő dielektromos polarizáció elektrosztatikus teret hozva létre, megváltoztatja az oldott anyag töltéseloszlását is.

Gázfázisú reakciók lévén az entalpia értékek a tökéletes gáztörvény segítségével becsülhetők adott hőmérsékleten: $\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + nRT$. Ahol E az adott molekula elektronikus energiája. A molekula entrópiája ehhez hasonlóan additíve tevődik össze az elektronikus, a vibrációs, a rotációs és a translációs entrópia-járulékokból, melyekhez statisztikus termodinamikai összefüggéseket alkalmazunk. A szabadentalpia megváltozása adott hőmérsékleten az entalpia és az entrópia megváltozásából számítható: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Ismert, hogy a gázfázisú számított szabadentalpia értékek jelentősen eltérnek attól, ami oldatban tapasztalható, ezért elsősorban az elektronikus energia változását tárgyalom.

Az energia értékeket a kvantumkémiai hagyományoknak megfelelően kcal/mol mértékegységben tüntettem fel, kivéve a pályae energiák esetén, melyeket a gyakorlatnak megfelelően eV-ban adtam meg. 1 kcal/mol megfelel 4,18 kJ/mol-nak, $1,59 \cdot 10^{-3}$ atomi energiaegységnek (hartree), illetve 0,043 eV-nak.

A dolgozatban szereplő ábrákat a MOLDEN programmal készítettem el.[87] A Wiberg-kötésrend és az NPA-töltések számítását, valamint a természetes kötőpályák vizsgálatát NBO 5.9. programmal végeztem.[88] A molekulapályákat az AVOGADRO programmal rajzoltattam ki.[89] Bader-analízishez a Multiwfn programot használtam.[90] Az UV-Vis spektrumokat GaussSum 3.0 programmal rajzoltattam ki.[91]

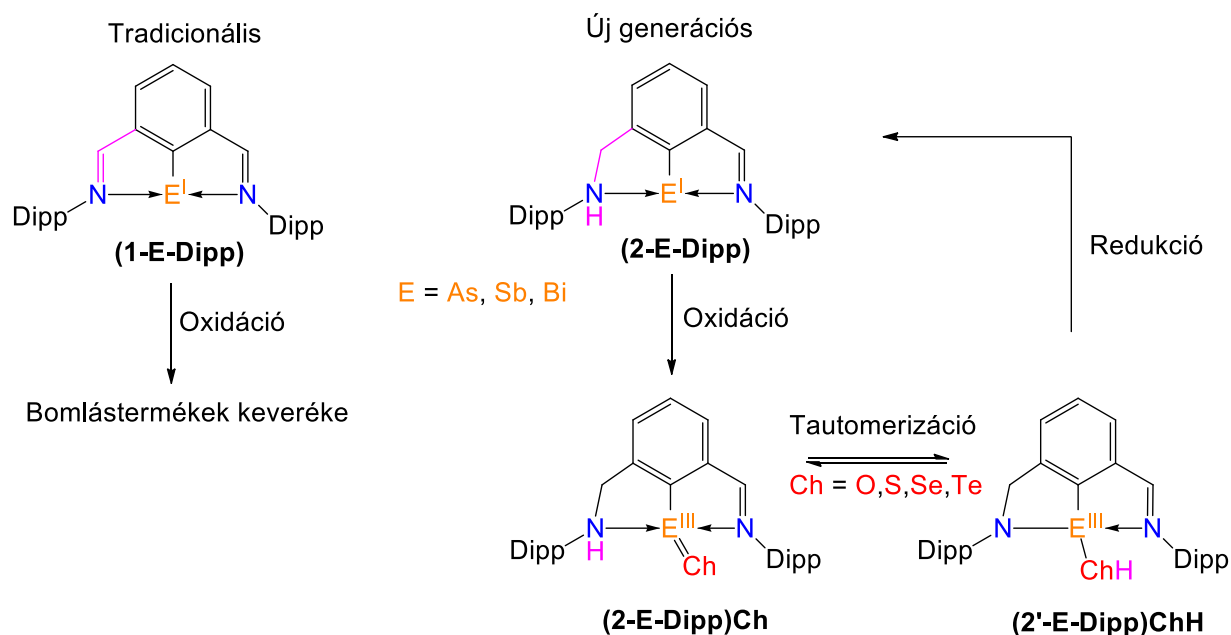
IV. Számítások és eredmények

IV.1. Célkitűzések

A számításaim a *II.5. alfejezetben* ismertetett kísérleti munkához kapcsolódnak. Céлом az elméleti kémia eszköztárát felhasználva olyan számítások és vizsgálatok elvégzése, melyek a kísérleti eredményeket értelmezik, illetve válaszokat adnak olyan kérdésekre is, melyekről a kísérleti módszerek nem nyújtanak információt. Az alkalmazott számítási módszerek helyességét az ismert kísérleti adatok (geometria, kötéshossz, kötésszög stb.) elméleti úton történő reprodukálásával ellenőriztem, majd a számításos kémia módszereivel a kelátkomplexek szerkezetét, optikai tulajdonságait és tautomerizációs hajlamát tanulmányoztam. Az új generációs komplex vegyületek vizsgálata mellett tanulmányom kiterjedt az arzén-, antimon- és bizmuttartalmú tradicionális kelátkomplexre is. Így lehetőség nyílt a különböző pniktogén elemeket tartalmazó kelátkomplexek szerkezetének és töltéseloszlásának jellemzésére, összefüggések keresésére, illetve az esetleges eltérések értelmezésére.

Ezen fejezetben az ismertetett kísérleti eredményeket felhasználva az alábbi specifikus témaköröket ismertetem:

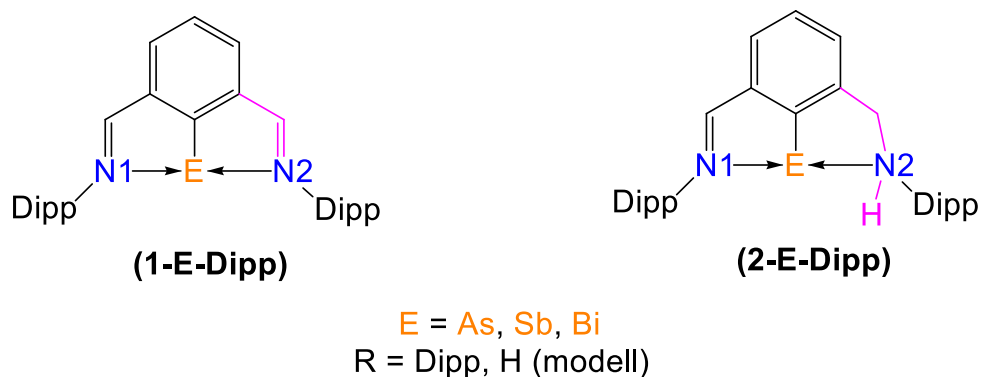
- A tradicionális és új generációs pniktinidén komplexek szerkezetének értelmezése, különös tekintettel a ligandumok közötti különbségekre.
- A kísérleti és számított geometriai jellemzők összehasonlítása és ezek értelmezése, a kötésviszonyokat és töltéseloszlást leíró paraméterek (WBI, NPA töltés) számítása, az esetleges eltérések magyarázata.
- A tradicionális és új generációs pniktinidén komplexek optikai tulajdonságainak vizsgálata, melyek első lépése a UV-Vis spektrumok reprodukálása, majd az elektrongerjesztések értelmezése Kohn–Sham molekulapályák segítségével.
- A **26. ábrán** feltüntetett oxidatív addíciót követő tautomerizáció termodinamikai hátterének értelmezése, a kísérleti eredmények magyarázata.
- A pniktogén és kalkogén elem hatása a komplexek stabilitására és szerepe a tautomerizációra.



26. ábra A vizsgálat kelátkomplexek reakciói

IV.2. Kelátkomplexek szerkezete

A kísérleti eredményekből (egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott geometriák) kiinduló számításaimhoz, először a megfelelő funkcionált választottam ki. Korábbi irodalmi példákban számos funkcionált teszteltek, melyek közül a legnagyobb pontosságot az $\omega\text{B97X-D}$ és az M06-2X funkcionálok esetén tapasztalták.[17,21] Mivel az általam tanulmányozott vegyületek igen hasonlóak a korábban vizsgáltakhoz, ezen két funkcionált alkalmaztam, a korábbihoz hasonló bázisokkal. A kapott kísérleti szerkezetekből kiindulva először geometriaoptimalást végeztem $\omega\text{B97X-D/def2-SVP}$, illetve $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP}$ szinten az **1-E-Dipp** és az **2-E-Dipp** komplexekre (kivéve a **2-Bi-Dipp** komplexre, melyből nem sikerült egykristályt növesztetni, így ezt a **2-Sb-Dipp** komplex röntgenszerkezetéből generáltam).



27. ábra A vizsgálat tárgyát képező kelátkomplexek és modellvegyületek

3. táblázat 1-E-R és 2-E-R (E=As, Sb és R=Dipp, H) komplexek fontosabb kötéshossz értékei¹ egykristály röntgendiffrakciós mérésből (XRD), illetve a számított értékek ω B97X-D/def2-TZVP szinten (zárójelben R=H esetén M06-2X/ def2-TZVP szinten)

		1-As-R	2-As-R	1-Sb-R	2-Sb-R
C-E	d_{XRD} (R=Dipp)	1,842	1,870	2,048	2,070
	d_{DFT} (R=Dipp)	1,858	1,874	2,052	2,079
	d_{DFT} (R=H)	1,858 (1,865)	1,869 (1,875)	2,051 (2,053)	2,072 (2,077)
N1-E ²	d_{XRD} (R=Dipp)	1,933	1,899	2,336	2,254
	d_{DFT} (R=Dipp)	1,907	1,883	2,303	2,123
	d_{DFT} (R=H)	1,891 (1,897)	1,875 (1,884)	2,265 (2,353)	2,122 (2,144)
N2-E ²	d_{XRD} (R=Dipp)	2,469	2,656	2,372	2,534
	d_{DFT} (R=Dipp)	2,704	2,820	2,400	2,810
	d_{DFT} (R=H)	2,770 (2,792)	2,867 (2,861)	2,446 (2,354)	2,788 (2,765)

¹ $d[\text{\AA}]$, 1 $\text{\AA}$ = 10⁻¹⁰m=100 pm, ²27. ábrán látható vegyületek számozásának megfelelően.

Ahogy a 3. táblázatban látható a kísérletileg meghatározott szerkezetből (d_{XRD}) és a számított (d_{DFT}) úton kapott fontosabb kötéshosszak közel azonosak, így az ω B97X-D/def2-TZVP szinten végzett számítások jól reprodukálják a kísérleti eredményeket. A számítások egyszerűsítése és a számítási idő csökkentése végett modellvegyületeken is végeztem számításokat, ahol a kísérleti munka során szterikus védelem miatt alkalmazott, a nitrogén centrumokon lévő nagy térkitöltésű *terc*-butil és Dipp-csoportokat H-ekkel helyettesítettem. (27. ábra) Látható, hogy 1-E-H és 2-E-H modellvegyületek esetén a pniktogén centrum

körüli kötések távolsága nem változnak számottevően a nagy csoportokat tartalmazó vegyületekhez képest. Azonban mindenképp megemlítendő, hogy az eltérések (pl. az N2–E távolságok esetén) fő oka, hogy a kémia környezet az egykristály röntgendiffrakciós mérések és a számítások során eltérő. Ugyanis a kísérleti munka során kapott eredményeket a tömbfázisban jelenlevő kölcsönhatások is befolyásolják, míg a számítással kapott eredmények gázfázisra (vákuumra) vonatkoznak. Továbbá a nitrogénen található funkciós csoport szerepe is módosíthatja elsősorban az N2–E távolságokat. Ezekben a rendszerekben igen jelentős szerepe van a különböző gyenge kölcsönhatásoknak, így a pniktogén centrum kémiai környezetét a nitrogénen található, adott elektronikus tulajdonsággal rendelkező szubsztituens is befolyásolja. Ezen gyenge, másodlagos kölcsönhatások hatással lehetnek a kötéshosszakra is, ahogy a **3. táblázatban** látható (a különböző diszperziós kölcsönhatások minél jobb leírása végett az ω B97X-D távolságszeparált hibrid funkcionált választottam, mely empirikus diszperziókorrekciót is tartalmaz). Mindezeket együttevve a trendek azonosak a ténylegesen előállított, illetve a modellvegyületek között, így a munka további részében elsősorban ezeken a modellvegyületeken végeztem számításokat, azonban minden esetben ismertetem az **1–E–Dipp** és **2–E–Dipp** komplexeket is. Összehasonlításképpen korábbi irodalmi munkákban gyakran alkalmazott M06-2X funkcionállal is összevettem a modellvegyületek geometriai adatait, azonos bázist alkalmazva. Ezek az eredmények a **3. táblázat** zárójelben feltüntetett értékei, melyek szintén jó egyezést adnak az ω B97X-D funkcionállal kapott értékekkel. A továbbiakban az E–N távolságok elemzésével folytatom a diszkussziót.

4. táblázat 1-E-R és 2-E-R E-N kötéseinek irodalmi, kísérleti és számított kötéshossz értékei¹
(ω B97X-D/def2-TZVP)

E		1-E-R		2-E-R	
		E-N1 ²	E-N2 ²	E-N1 ²	E-N2 ²
As	$d_{XRD}(R=Dipp)$	1,933	2,469	1,899	2,656
	$d_{DFT}(R=Dipp)$	1,907	2,704	1,883	2,820
	$d_{DFT}(R=H)$	1,891	2,770	1,875	2,867
Sb ³	$d_{XRD}(R=Dipp)$	2,336	2,372	2,254	2,534
	$d_{DFT}(R=Dipp)$	2,303	2,400	2,123	2,810
	$d_{DFT}(R=H)$	2,265	2,446	2,122	2,788
Bi	$d_{XRD}(R=Dipp)$	2,461/2,469 ⁵	2,561/2,545 ⁵	–	–
	$d_{DFT}(R=Dipp)$	2,448	2,481	2,270 ⁴	2,827 ⁴
	$d_{DFT}(R=H)$	2,460	2,463	2,280	2,796

¹ $d[\text{\AA}]$, ²**27. ábrán** látható vegyületek számozásának megfelelően, ³Egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott kísérleti adatok a [19] hivatkozásból, ⁴**2-Bi-Dipp** komplexre csak elméleti úton számított érték áll rendelkezésre, ⁵Adatok az elemi cellában található második molekulára.

A kísérletileg meghatározott szerkezeti adatokból is látható, hogy E–N kötések hossza jelentősen függ a pniktogén centrum kémiai minőségétől, a főcsoportban lefelé haladva a kötéshossz nő, függetlenül a ligandumtól. Azonban az E–N kötések hossza egy adott pniktogén két különböző ligandummal képzett komplexében már jelentősen eltérnek, mivel szignifikánsan megváltozik a pniktogén centrum körüli kémiai környezet. Ugyanis míg a tradicionális komplexek bisz(aldimino) kelátkomplexnek tekinthetők, addig az új generációs komplexek amino-aldimino kelátkomplexnek. Ahogy a **4. táblázatban** látható, ez az eltérés antimon és bizmut esetén sokkal jelentősebb, mint arzén esetén. Ennek magyarázata egy korábbi irodalmi tanulmány alapján, hogy arzén esetén egy 6π elektronos szextettel rendelkező azaarzról beszélhetünk mind **1-As-Dipp**, mind **2-As-Dipp** esetén.[20] Míg a tradicionális antimon és bizmut kelátkomplexek esetén a két E–N kötéstávolság közel azonos, pniktinidén jellegű a komplex, addig az új generációs komplexekben a jelentősen eltérő E–N kötéstávolságok már gyűrűs azapniktol szerkezetre utalnak. A fent említetteknek megfelelően döntően **1-E-H** és **2-E-H** modellvegyületek diszkutálására hagyatkozom. A tradicionális

komplexek közül **1-As-H** és **1-Sb-H** nem szimmetrikusak (pl. $d_{N-E}(\mathbf{1-As-H}) = 1,891/2,770$ Å, illetve $d_{N-E}(\mathbf{1-Sb-H}) = 2,265/2,446$ Å), amely a két $N \rightarrow E$ datív kölcsönhatás eltérő erősségével magyarázható, bár ez az eltérés a bizmuttartalmú komplex esetén már gyakorlatilag elhanyagolható ($d_{N-E}(\mathbf{1-Bi-H}) = 2,460/2,463$ Å). Az új generációs komplexekben (**2-E-H**) az imino nitrogén rövidebb kötést alakít ki a pniktogén centrummal, mint a megfelelő tradicionális komplexben (**1-E-H**) található legerősebb $N_{\text{imino}}-E$ kötés (pl. $d_{N-E}(\mathbf{1-Sb-H}) = 2,265$ Å, míg $d_{N-E}(\mathbf{2-Sb-H}) = 2,122$ Å).

5. táblázat **1-E-H** és **2-E-H** E-N kötéseinek számított kötэшossz értékei¹ Wiberg-kötэшrendje² és Bader-analízissel számított jellemzői (elektronsűrűség (ρ), illetve teljes energiasűrűség (H) a kötэшkritikus pontban)³ (ω B97X-D/def2-TZVP)

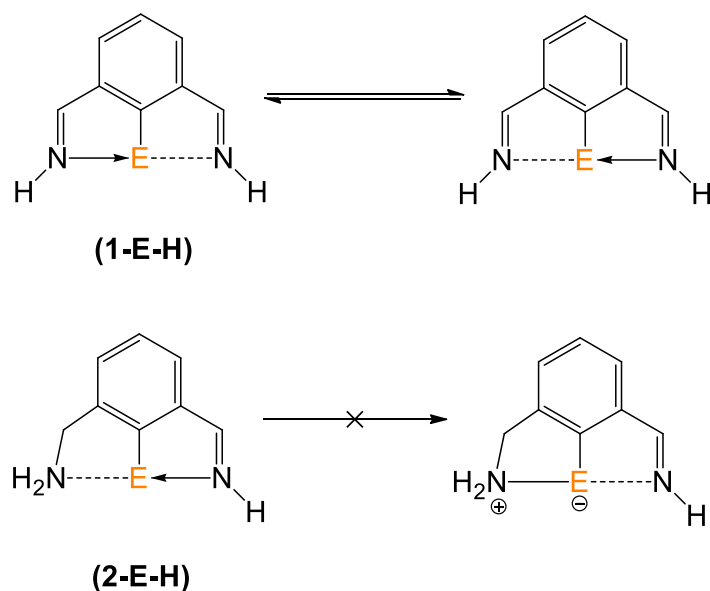
E		1-E-R		2-E-R	
		E-N1 ⁴	E-N2 ⁴	E-N1 ⁴	E-N2 ⁴
As	<i>d</i>	1,891	2,770	1,875	2,867
	WBI	0,79	0,10	0,82	0,07
	ρ	0,129	0,022	0,133	0,019
	<i>H</i>	$-6,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$-6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Sb	<i>d</i>	2,265	2,446	2,122	2,788
	WBI	0,48	0,32	0,66	0,12
	ρ	0,070	0,048	0,095	0,026
	<i>H</i>	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	$-7,3 \cdot 10^{-3}$	$-2,9 \cdot 10^{-2}$	$-1,5 \cdot 10^{-3}$
Bi	<i>d</i>	2,460	2,463	2,280	2,796
	WBI	0,36	0,36	0,56	0,14
	ρ	0,052	0,052	0,076	0,028
	<i>H</i>	$-6,4 \cdot 10^{-3}$	$-6,5 \cdot 10^{-3}$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	$-8,5 \cdot 10^{-4}$

¹*d*[Å], ²WBI [-], ³ ρ [a.e.] és *H* [a.e.] ahol a.e. az atomi egység, ⁴**27. ábrán** látható vegyületek számozásának megfelelően.

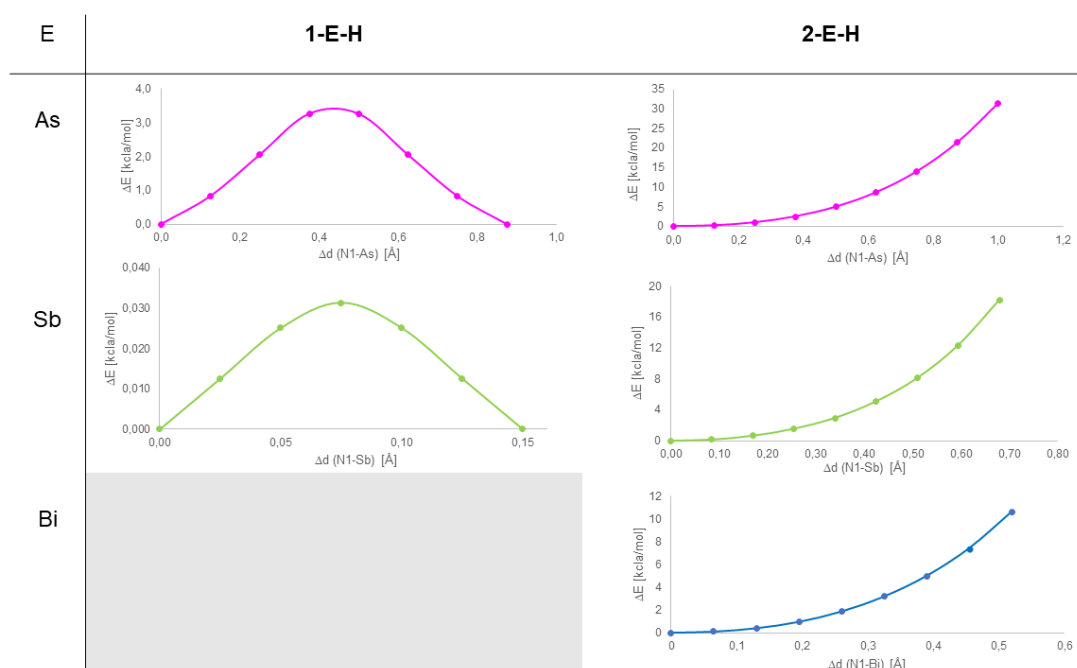
Ezt a szerkezeti értelmezést erősíti a Wiberg-féle kötэшrend is, mely arzén esetében $N_{\text{amino}}-E$ kötэшre közel zérus ($WBI_{N_{\text{amino}}-E}(\mathbf{2-As-H}) = 0,07$), míg az imino N-E kötэшre igen jelentős (**2-As-H** esetén 0,82) ezzel analóg módon a kötэш megnyúlása ($d_{N_{\text{amino}}-E}(\mathbf{1-As-H}) = 2,770$

$\text{\AA} \leftrightarrow d_{\text{Namino-E}}(\mathbf{2-As-H}) = 2,867 \text{ \AA}$) közel 1 $\text{\AA}$ -ös különbséget eredményez a két N–E kötés között. Ha összevetjük egy adott pniktogénre a **1–E–H** és **2–E–H** komplexekben az N–E kötések Wiberg-kötésrendjének összegét, ezek közel azonosak (pl. **1–Sb–H** esetén 0,80, míg **2–Sb–H** esetén 0,78). Tehát amennyivel erősödik az egyik kötés, annyival gyengül a másik, bár ezen összeg a bizmut felé haladva egyre csökken, amire a kötés polarizálódására következtethetünk. (További geometriai paraméterek az **1–E–H** és **2–E–H** komplexekre, valamint a **1–E–Dipp** és **2–E–Dipp** komplexekre végzett Bader-analízis eredményeit a VII. Függelékben találhatók, **F1.**, **F2.** és **F3. táblázatok.**)

Korábbi irodalmi munkában „harangnyelv” típusú dinamikus effektust írtak le a tradicionális foszfor- és arzéntartalmú komplexek esetén.[20] Relaxált szken számítás alapján (**29. ábra**, bal oldal) „harangnyelv” típusú egyensúly (**28. ábra**) írható fel az **1–As–H** és **1–Sb–H** esetén, míg az **1–Bi–H** esetén egy közel szimmetrikus izomert sikerült optimalni. Ezzel ellentétben a **2–E–H** vegyületek esetén ilyen átalakulás nem eredményez lokális minimumot a szken számítások alapján, az energia csupán monoton nő a pniktogén-amino nitrogén távolság csökkentésével (**29. ábra**, jobb oldal).



28. ábra „Harangnyelv” típusú egyensúly és tradicionális (fent) és új generációs (lent) komplexekre

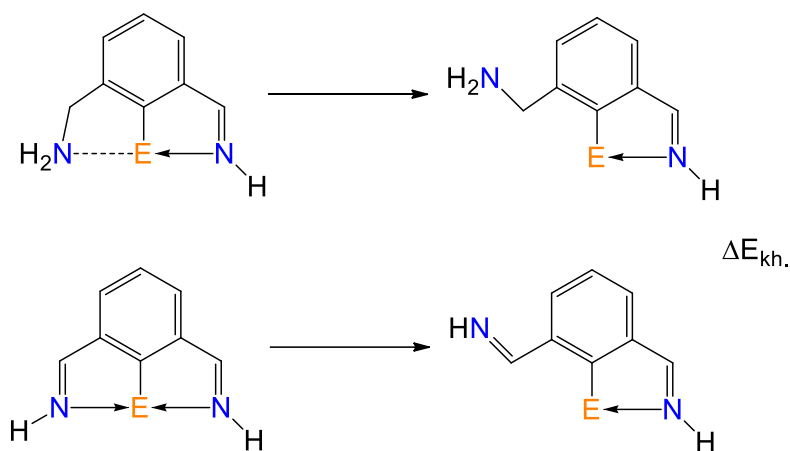


29. ábra Relaxált szken számítások eredményei tradicionális és új generációs komplexekre (ω B97X-D/def2-TZVP)

A Bader-analízis eredményeként kapott elektronsűrűség értékek a kötéskritikus pontban szintén két eltérő erősségű $N \rightarrow E$ datív-kölcsönhatást mutatnak, **1-Bi-H** komplexet kivéve, ahol a két elektronsűrűség érték a közel szimmetrikus szerkezet következtében tulajdonképpen azonosnak tekinthető. Hasonlóképpen a kötéskritikus pontban számított következtethetünk negatív előjelű teljes energiasűrűségről (H) két eltérő erősségű, de alapvetően datív jellegű kötésre (jelentős kovalens jelleggel) következtethetünk az **1-E-H** komplexekben. Az amino csoport egy gyengébb, nemkovalens, ún. pniktogén kölcsönhatást tud csak kialakítani az **2-E-H** komplexekben.¹ Erre utal a pozitív vagy közel zérus teljes energiasűrűség érték (kiváltképp **2-As-H** esetén), míg az $N_{\text{imino}}-E$ kötést a teljes energiasűrűség negatív értéke jellemzi, tehát ez a kölcsönhatás megőrzi datív jellegét. As $\rightarrow$ Sb $\rightarrow$ Bi irányban az $N_{\text{amino}}-E$ pniktogén kölcsönhatás erősödik (növekvő WBI értékek), ami a pniktogén centrum szintén a főcsoportban lefelé haladva növekvő Lewis-savasságával magyarázható.[94-95] A 30. ábrán látható átrendeződési reakció energiájával lehet számszerűen becsülni az **1-E-H** komplexekben a gyengébb $N_{\text{imino}}-E$, míg **2-E-H** komplexekben az $N_{\text{amino}}-E$ kölcsönhatás erősségét, mivel

¹ A pniktogén kölcsönhatás egy gyenge, elem-specifikus, nemkovalens kölcsönhatás, egy elektrofil pniktogén centrum (pniktogén-kötés donor, elektrópár akceptor, azaz Lewis-sav) és egy nukleofil (pniktogén-kötés akceptor, elektrópár donor, azaz Lewis-bázis) között.[92-93]

feltételezhető, hogy a kölcsönhatás megszűnik a N és az E atomok között, ha az amino/imino-csoportot elforgatjuk. (6. táblázat)



30. ábra Tanulmányozott konformerek

Az így számított kölcsönhatási energia értékek egyértelműen nagyobbak a tradicionális kelátkomplexek esetén (7,0-15,0 kcal/mol), szemben az új generációs komplexekkel (1,7-6,8 kcal/mol). A kölcsönhatás erőssége minden esetben As<Sb<Bi irányban nő.

6. táblázat 1-E-H és 2-E-H komplexek kölcsönhatási energia értékei [kcal/mol] (ω B97X-D/def2-TZVP)

E	1-E-R	2-E-R
As	7,0	1,7
Sb	12,2	5,1
Bi	15,0	6,8

Tehát a tradicionális analógok Lewis-bázisok által stabilizált pniktinidén kelátkomplexeknek tekinthetők (1-Sb-H és 1-Bi-H esetén „harangnyelv” komplex), az 1-As-H és 1-Sb-H esetén a szerkezet aszimmetrikus, míg 1-Bi-H esetén gyakorlatilag szimmetrikus. Addig az új generációs vegyületek (az 2-Sb-H és 2-Bi-H) leginkább azapniktól gyűrűnek tekinthetők (az 1-As-H komplexszel együtt), ahol az amino funkciós csoport csupán gyenge, nemkovalens, pniktogén kölcsönhatás kialakítására képes.

IV.3. Kelátkomplexek optikai tulajdonságai

Az **1-E-Dipp**, **1-E-tBu** és **2-E-Dipp** kelátkomplexeket kísérleti úton UV-Vis spektroszkópiával is vizsgálták. (**31.** és **F1. ábrák**) A gerjesztések értelmezéséhez TD-DFT számításokat végeztem, ehhez többféle funkcionált is teszteltem: ω B97X-D, B3LYP, CAM-B3LYP és M06-2X. Ennek célja, hogy megállapítsam, hogy mely módszerekkel reprodukálhatók a kísérleti spektrumok a legpontosabban. A TD-DFT-módszerrel végzett számítások lehetőséget nyújtanak a különböző elektrongerjesztések leírására és értelmezésére. Számszerűsíthetők a legkisebb energiájú átmenethez tartozó maximális abszorpciós hullámhossz értékek, melyek alkalmazás szempontjából a legfontosabbak. A számítások egyszerűsítése végett itt is **1-E-H** és **2-E-H** modellvegyületeket vizsgáltam. A kísérleti spektrumban megfigyelhető trendeket mindegyik funkcionál leírja kvalitatívan, és a legkisebb numerikus eltérést a B3LYP funkcionál szolgáltatta. (**31-33.** és **F2-F4. ábrák**) Itt fontos megjegyezni, hogy a B3LYP funkcionál általánosságban jól leírja a főcsoportbeli elemek vegyületeinek optikai spektrumait.[96-97] A különböző funkcionállal kapott maximális hullámhossz értékek az arzén- és antimontartalmú modellvegyületekre az **7. táblázatban** láthatók.

7. táblázat **1-E-H** és **2-E-H** komplexek (E= As, Sb) számított maximális hullámhossz értékei, $\lambda_{\max}$ [nm] különböző funkcionállal, def2-TZVP bázissal

<i>Funkcionál</i>	1-As-H	2-As-H	1-Sb-H	2-Sb-H
ω B97X-D	411	359	537	422
M06-2X	407	355	538	419
B3LYP	465	381	607	442
CAM-B3LYP	412	360	535	422
Kísérleti (R=Dipp)	500	417	675	513

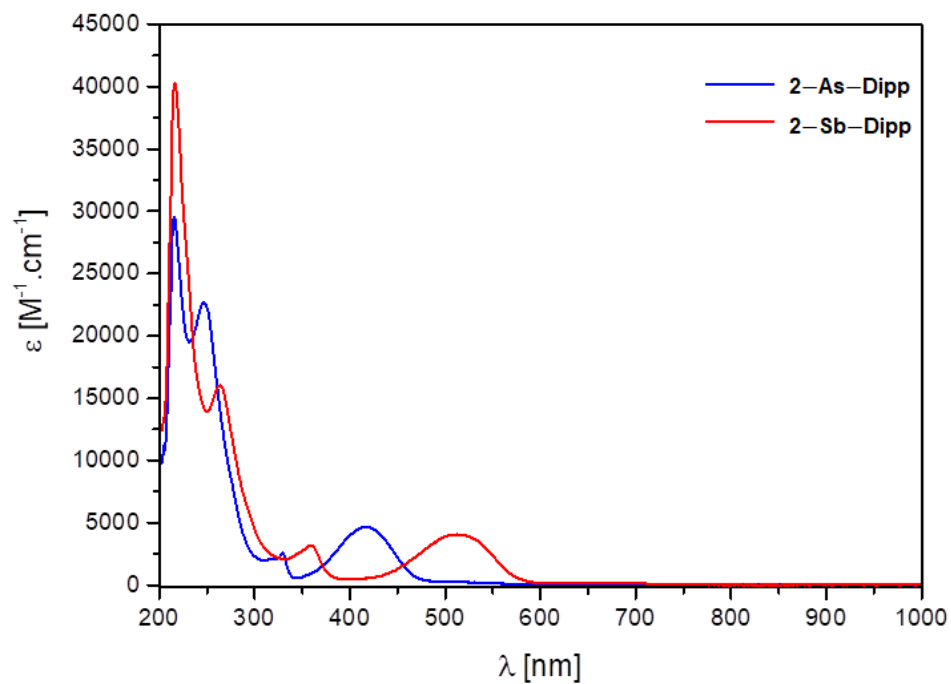
A mérést hexánban végezték, így PCM-modellt alkalmaztam az oldószer hatásának modellezésére. A kísérleti eredményektől való átlagos eltérés 30-50 nm, ami tipikus értéknek

mondható TD-DFT számítások során. Mivel ezen vegyületek színében az $S_0 \rightarrow S_1$ gerjesztés a meghatározó, ezért a továbbiakban ezt tárgyalom részletesen. A kísérleti eredmények pontosabb reprodukálása érdekében az **1-E-Dipp** és **2-E-Dipp** komplexekre is szimuláltam az UV-Vis spektrumokat. Ezek az eredmények (**8. táblázat**), ahogy láthatók, még jobb egyezést adnak, mint a modellvegyületekkel számítottak B3LYP funkcionál esetén. Elmondható, hogy a nagy térkitöltésű csoportoknak (Dipp) is van hatása az optikai tulajdonságokra, viszont a **7. táblázatban** megfigyelhető trendek változatlanok. Ezeket az összefüggéseket az alább látható mért és számított UV-Vis spektrumokat követően ismertetem részletesen.

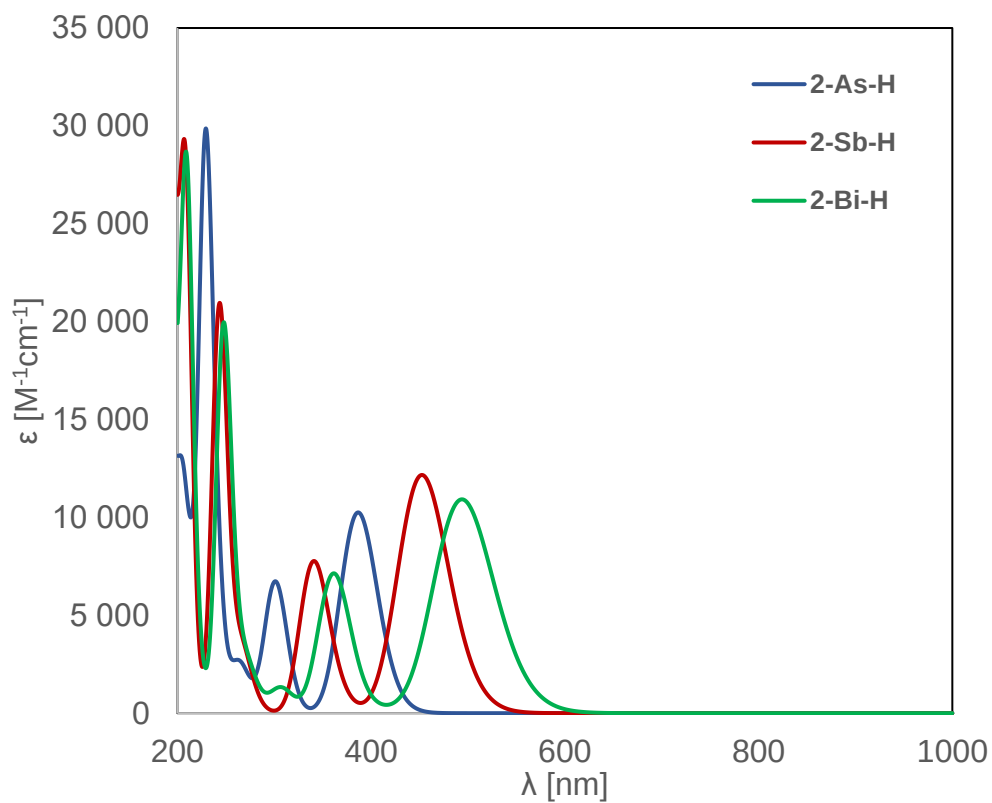
8. táblázat 1-E-Dipp és 2-E-Dipp komplexek mért és számított spektrális jellemzői
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)¹

	1-E-Dipp			2-E-Dipp		
<i>E</i>	As	Sb	Bi	As	Sb	Bi
$\lambda_{max}(kísérleti)$	500	675	712	417	513	2
[nm] / $\log \epsilon_{max}$ [-]	(3,19)	(3,74)	(3,81)	(3,67)	(3,61)	
$\lambda_{max}(számított)$	480	611	649	397	465	508
[nm] / f [a.e.]	(0,126)	(0,102)	(0,092)	(0,148)	(0,151)	(0,136)

¹Maximális abszorpciós hullámhossz (λ_{max} , hexán), moláris elnyelési együttható ($\log \epsilon_{max}$), oszcillátor erősség (f) és a határmolekulapályák energiái (utóbbi csak a modellvegyületekre), ² **2-Bi-Dipp**-re kísérleti adat nem elérhető.



31. ábra 2-As-Dipp és 2-Sb-Dipp komplexek kísérleti UV-Vis spektrumai



32. ábra 2-E-H komplexek számított UV-Vis spektrumai
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ωB97X-D/def2-TZVP)

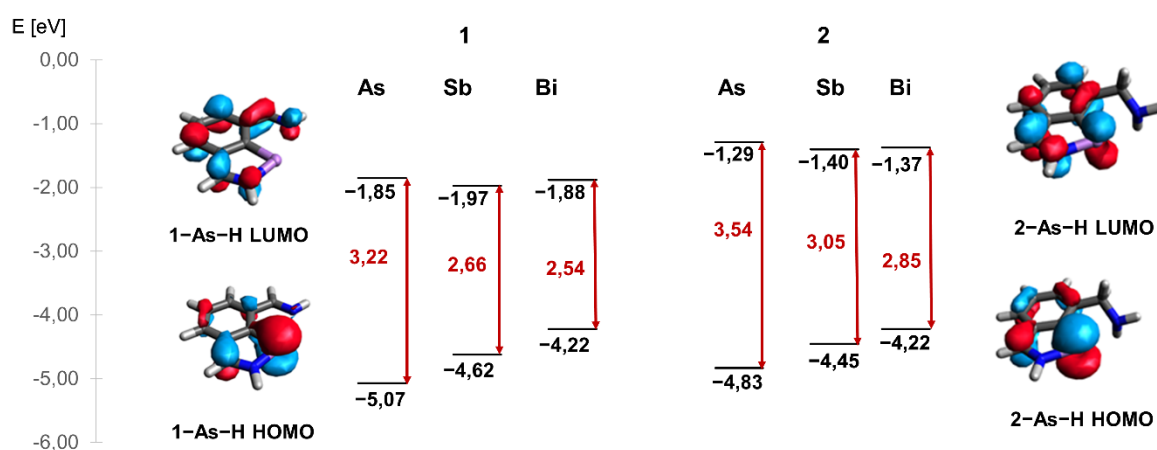
A TD-DFT számítások arról is információt szolgáltatnak, hogy mely pályák közötti kölcsönhatások játszanak meghatározó szerepet az adott gerjesztésben. Minden esetben a legkisebb energiájú gerjesztés gyakorlatilag tiszta HOMO-LUMO átmenetnek felel meg, így a gerjesztések természete a HOMO és LUMO Kohn–Sham-molekulapályák segítségével értelmezhető. Az As→Sb→Bi irányban egyértelmű vöröseltolódás figyelhető meg, azaz $\lambda_{\max}$, maximális abszorpciós hullámhossz értéke a főcsoportban lefelé haladva nő. Ahogy a **31. ábrán** és a **8. táblázatban** látható, a kísérleti spektrumban az új generációs **2-As-Dipp** komplex esetén 417 nm a maximális abszorpciós hullámhossz értéke, míg a **2-Sb-Dipp** analógra 513 nm. Hasonló tendencia figyelhető meg a **32. ábrán** és a **9. táblázatban**, a számított UV-Vis spektrumokban a maximális abszorpciós hullámhossz értékek a **2-E-H** komplexekben As, Sb, Bi sorrendben rendre 386 nm, 452 nm és 493 nm. (a **2-E-Dipp** komplexeknél azonos tendencia figyelhető meg az **F4. ábrán** As→Sb→Bi irányban $\lambda_{\max}$ értékek 397 nm, 465 nm, illetve 508 nm.) Az **1-E-R** tradicionális komplexeknél hasonló vöröseltolódás figyelhető meg, mind a kísérleti (**F1. ábra**), mind a számított UV-Vis spektrumokban R= H (**F2. ábra**) és R= Dipp (**F3. ábra**) funkciós csoportok esetén, ahogy ezek az adatok a **8. és 9. táblázatokban** mutatják. Azonban összehasonlítva az **1-E-H** és **2-E-H** komplexek optikai tulajdonságait, a tradicionális komplexek esetén vöröseltolódás figyelhető meg, az új generációs komplexekhez képest, azaz $\lambda_{\max}$ értékek az **1-E-H** komplexek esetén a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak el (vö. $\lambda_{\max}(\mathbf{1-As-H}) = 465$ nm, $\lambda_{\max}(\mathbf{2-As-H}) = 385$ nm).

9. táblázat 1-E-H és 2-E-H komplexek mért és számított spektrális jellemzői
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)¹

	1-E-H			2-E-H		
<i>E</i>	As	Sb	Bi	As	Sb	Bi
$\lambda_{\max}(\text{mért})$ [nm] / f [a.e.]	465 (0,083)	601 (0,060)	642 (0,052)	386 (0,142)	452 (0,168)	493 (0,151)
$E(\text{HOMO})$ [eV]	−5,07	−4,62	−4,42	−4,83	−4,45	−4,22
$E(\text{LUMO})$ [eV]	−1,85	−1,97	−1,88	−1,29	−1,40	−1,37
$\Delta E(\text{LUMO-HOMO})$ [eV]	3,22	2,66	2,54	3,54	3,05	2,85

¹Maximális abszorpciós hullámhossz ($\lambda_{\max}$, hexán), moláris elnyelési együttható ($\log \epsilon_{\max}$), oszcillátor erősség (f) és a határmolekulapályák energiái (utóbbi csak a modellvegyületekre).

A **33. ábra** és a **9. táblázat** alapján elmondható, hogy egy adott ligandum esetén a HOMO energiája monoton nő az As<Sb<Bi irányban, míg a LUMO energiája gyakorlatilag állandónak tekinthető. A HOMO-LUMO molekulapályák energiakülönbsége ennek következtében csökken As>Sb>Bi irányban, s ezzel párhuzamosan a gerjesztési energia is csökken, ami vöröseltolódáshoz vezet. Az új generációs komplexek esetén a HOMO és LUMO pályae energiák magasabbak, mint a tradicionális komplexek esetén. A különbség azonban sokkal számottevőbb a LUMO energiákat tekintve, mint a HOMO energiák esetén, azaz egy adott pniktogén esetén ez okoz nagyobb HOMO-LUMO pályae energiakülönbséget az új generációs komplexekben. Ennek következtében az új generációs kelátkomplexek esetén nagyobb a gerjesztési energia értéke, ami a tradicionális megfelelőkhöz képest kékelto lódást okoz (pl. 500 nm **1-As-Dipp** esetén, míg **2-As-Dipp**-nél csupán 417 nm).



33. ábra **1-E-H** és **2-E-H** komplexek Kohn–Sham-molekulapályái és pályae energia értékei, valamint a HOMO-LUMO molekulapályák energiakülönbsége (vörös)
 (B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)

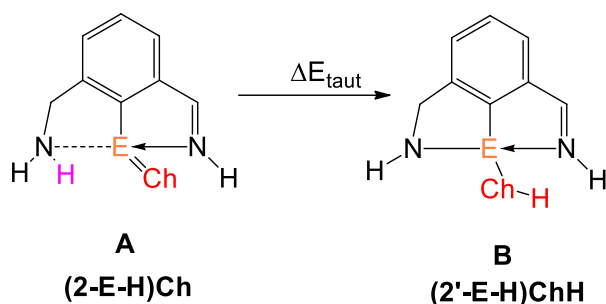
A **33. ábrán** láthatók a tradicionális és új generációs arzéntartalmú komplexek Kohn–Sham-molekulapályái. Mindkét esetben a HOMO-ban a pniktogén centrum p_z -típusú magános elektronpárjának a legnagyobb a részesedése. Ahogy a p_z -pálya energiája nő az As→Sb→Bi irányban, úgy növekszik a HOMO pályae energiája is. A LUMO ezzel szemben π^* -karakterű: a tradicionális komplexekben mindkét imino π -pályát tartalmazza, míg az új generációs komplexek esetén csak az imino csoport vesz részt a LUMO-ban, az amino csoport viszont nem. Mivel a pniktogén centrum hozzájárulása a LUMO-hoz elhanyagolható, emiatt a pniktogén centrum kémiai minőségének alig van hatása a LUMO pályae energiákra. A két típusú

(tradicionális és új generációs) komplexeket összehasonlítva, a tradicionális komplexek esetén az imino csoportok két π -pályájának köszönhetően kiterjedtebb a π -delokalizáció mértéke, stabilizálva a π^* -pályát (vö. az új generációs komplexekben csak egy imino π -kötés van). Ennek következtében a tradicionális komplexek LUMO energiái mélyebben találhatók ($-1,85$ eV/ $-1,97$ eV) az új generációs komplexek LUMO energiákhöz képest ($-1,29$ eV/ $-1,40$ eV), ami az **1-E-R** és **2-E-R** kelátkomplexek között tapasztalható eltolódás fő magyarázata.

Ezen komplexekre rendelkezésre állnak ciklikus voltammetriás mérési eredmények is (**F4. táblázat**). Elmondható, hogy az elméleti eredmények jó összhangban állnak a ciklikus voltammetriával kapott adatokkal. Ahogy haladunk lefelé a 15. csoportban az oxidáció egyre könnyebben végbemegy, ami igen jó egyezést mutat a számított HOMO molekulapályák növekvő pályae energiáival, illetve a **2-E-Dipp** komplexek kisebb potenciálon is már oxidálhatók, szemben az **1-E-Dipp** komplexekkel (pl. az **1-Sb-Dipp** vegyületre ez a potenciálérték $0,48$ V, míg a **2-Sb-Dipp** komplex esetén $0,29$ V), ami egybevágh azzal a megállapítással, hogy a tradicionális komplexek HOMO molekulapályája stabilizáltabb az új generációs komplexekéhez képest.

IV.4. Oxidatív addíció és tautomerizáció

A II.5. alfejezetben ismertetett kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy az új generációs komplexek könnyen oxidálhatók a megfelelő elemi kalkogénnel. Például a **2-As-Dipp** és a **2-Sb-Dipp** komplexek gyors levegőbevezetéssel a **(2'-As-Dipp)OH** és **(2'-Sb-Dipp)OH** hidroxidokká oxidálhatók. Azonban a kísérleti eredményekből az is egyértelműen kitűnik, hogy a pniktogén centrumon végbemenő oxidációt követően, az $\text{NH} \rightarrow \text{CHH}$ tautomerizációs folyamat termodinamikáját mind a kalkogén, mind a pniktogén atom kémiai minősége befolyásolja. Ennek megértéséhez, illetve a tautomerizáció termodinamikai hajtóerejének vizsgálatához a **34. ábrán** látható reakcióhoz kiszámítottam a reakcióhőt (ΔE_{taut}) az $\omega\text{B97X-D/def2-TZVP}$ szinten, majd a kapott energia értékeket MP2/def2-TZVP szinten teszteltem (**10. táblázat**, **F5. táblázat**).



34. ábra A vizsgált tautomerizációs reakció

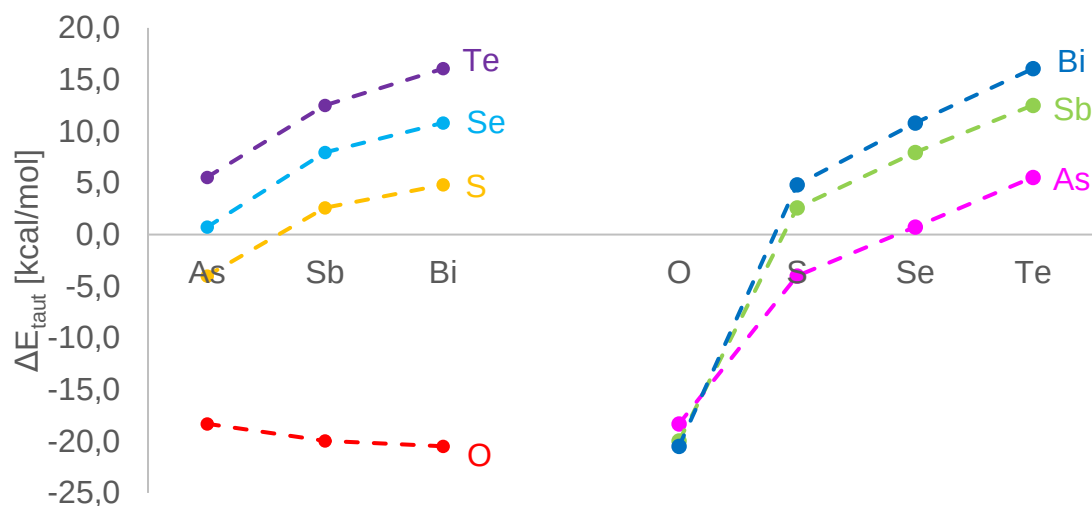
Az energiaérték negatív, ha a **B** tautomer forma stabilabb (tehát ha a hidrogén a kalkogén atomon található), mint az **A** forma, melyben a hidrogén a nitrogén centrumhoz kötődik.

10. táblázat Számított tautomerizációs reakcióhők ω B97X-D/def2-TZVP szinten (zárójelben MP2/def2-TZVP szinten)

ΔE_{taut} [kcal/mol]	As	Sb	Bi
O	-18,3 (-17,7)	-20,0 (-18,0)	-20,5 (-18,4)
S	-4,0 (-2,8)	2,6 (3,3)	4,8 (4,6)
Se	0,7 (2,5)	7,9 (9,1)	10,8 (11,0)
Te	5,5 (8,2)	12,5 (15,0)	16,1 (17,5)

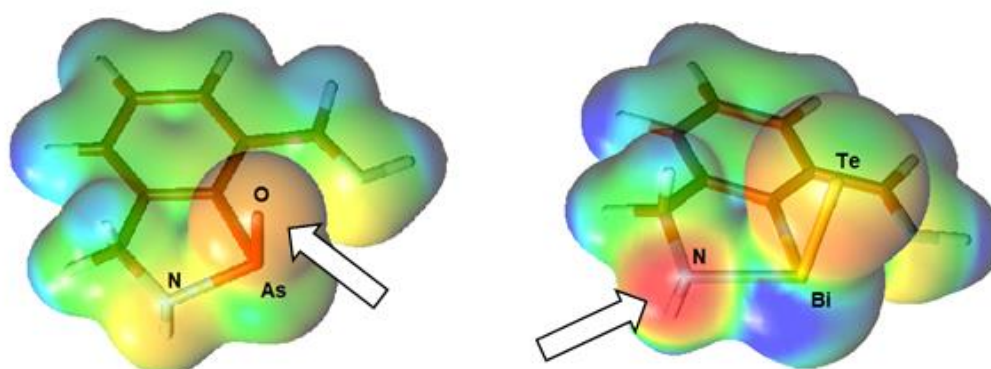
Az oxigéntartalmú analógok esetén egyértelműen a **B** forma a kedvezményezett ($\Delta E_{\text{taut}} \approx (-18) - (-20)$ kcal/mol). Ezzel ellentétben a kéntartalmú tautomerek ((-4) - (+5) kcal/mol), valamint arzén esetén a szeléntartalmúak is (0,7 kcal/mol), közel azonos energiájúak. Feltehetőleg ez felelős a II.5. alfejezetben tárgyalt, a kísérleti munka során a kapott összetett termékegyért, a **2-As-Dipp** kénnel vagy szelénnel, valamint a **2-Sb-Dipp** esetén kénnel történő oxidáció során. A termékek között feltehetően szerepelnek a megfelelő **A** és **B** tautomerek, melyekből H_2S eliminációjával további vegyületek keletkezhetnek. Továbbá poliszulfidok is képződhetnek, mely jellemző a hasonló alacsony oxidációs állapotú főcsoportbeli vegyületek kénnel történő oxidációja során.[98-99] Vélhetően ezen körülmények felelősek azért, hogy a **2-As-Dipp** és **2-Sb-Dipp** kénnel történő oxidációja során nyert termékek nem izolálhatók. Amennyiben a kalkogén szelén vagy tellúr, akkor a tautomerizációs folyamat termodinamikailag nem kedvezményezett (Se esetén $\Delta E_{\text{taut}} \approx 8 - 11$ kcal/mol, As-t kivéve, míg Te esetén $\Delta E_{\text{taut}} \approx 6 - 16$ kcal/mol). Az adatokat diagram formájában ábrázolva (35. ábra) szembevetülő tendenciákat figyelhetünk meg. Az E=Ch kötést tartalmazó tautomer forma (**A**) stabilitásában jelentős a növekedés As→Sb→Bi irányban, különösen antimon és bizmut esetén.

Hasonló következtetés vonható le az $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te$ irányban is, azaz az $NH \rightarrow CHH$ tautomerizációs folyamat csak az oxigén- és a $(2-As-H)S$ kéntartalmú komplexek esetén preferált. Általánosan elmondható, hogy az **A** forma termodinamikailag stabilabb (a **B**-hez viszonyítva), ahogy haladunk lefelé a pniktogén, illetve a kalkogén csoportban. Ez alól egyedüli kivétel az oxigéntartalmú vegyületek, amelyek tautomerizációs energiája gyakorlatilag független a pniktogén centrum kémiai minőségétől (és ellentétes trendet mutat).



35. ábra Tautomerizációs energia értékek a különböző pniktogénekre (bal oldal) és a különböző kalkogénekre (jobb oldal)

A két tautomer közötti stabilitásbeli eltérés jól szemléltethető a megfelelő tautomerek deprotonálásával kapott anionokra készített elektrosztatikus potenciáltérkép segítségével. Példaképpen a 36. ábrán látható $[(2'-As-H)O]^-$ és $[(2'-Bi-H)Te]^-$ anionon a piros területek mutatják a vonzó elektrosztatikus potenciált egy pozitív ponttöltés felé. Ez a $[(2'-As-H)O]^-$ ion esetén az oxigénen, míg $[(2'-Bi-H)Te]^-$ anionnál a nitrogén centrumon található (fehér nyilakkal jelölve).



36. ábra $[(2'-\text{As}-\text{H})\text{O}]^-$ és $[(2'-\text{Bi}-\text{H})\text{Te}]^-$ anionokra készített elektrosztatikus potenciáltérképek
($\omega\text{B97X-D/def2-TZVPD}$)

Ezen megállapítások jó összefüggést mutatnak a Pauling-féle elektronegativitási skálával (EN).[100] Az oxigén jóval elektronegatívabb, mint a nitrogén ($\text{EN}(\text{O})=3,44$; $\text{EN}(\text{N})=3,04$), míg a nehezebb kalkogének a nitrogénnel rendre elektropozitívabbak ($\text{EN}(\text{S})=2,58$; $\text{EN}(\text{Se})=2,55$; $\text{EN}(\text{Te})=2,10$). Emiatt az oxidok esetén a **B** tautomer forma (például $(2'-\text{E}-\text{H})\text{OH}$), míg a szulfidok, szelenidek és telluridok esetén az **A** tautomer forma, azaz $(2-\text{E}-\text{H})\text{Ch}$ a stabilabb termodinamikailag. Azaz a kalkogén centrumnak van elsődlegesen meghatározó szerepe a tautomerizációs folyamatra, és ezt a hatást a pniktogén centrumok másodlagosan, hangoló jelleggel módosítják.

V. Összefoglalás

Munkám során *N,C,N*-kelát által stabilizált pniktinidén komplexeket tanulmányoztam számításhoz kémiai módszerekkel. Vizsgáltam a különböző ligandumot tartalmazó vegyületek szerkezetét, jellemeztem a komplexek szerkezeti és kötésviszonyait, valamint NBO-és Bader-analízis segítségével a komplex vegyületek elektronszerkezetét. Elmondható, hogy míg a tradicionális komplexek Lewis-bázissal stabilizált pniktinidéneknek tekinthetők, addig az új generációs komplexek szerkezete egyértelműen azapniktól gyűri.

A kísérleti UV-Vis spektrumok reprodukálásával és a molekulapályák vizsgálatával sikerült magyarázatot találni az $As < Sb < Bi$ irányban megfigyelt vöröseltolódás szerkezeti okaira. Továbbá tanulmányoztam a legkisebb energiájú elektrongerjesztést a molekulapályák segítségével. Ez alapján elmondható, hogy az új generációs kelátkomplexek esetén nagyobb a gerjesztési energia értéke, ami a tradicionális megfelelőkhöz képest kékeltolódáshoz vezet.

A pniktogén centrum oxidációját követő tautomerizációs folyamat termodinamikáját vizsgáltam a különböző pniktogén-kalkogén párokra. Általánosságban elmondható, hogy mind a pniktogén, mind a kalkogén csoportban lefelé haladva a tautomerizáció kedvezményezettsége csökken. Alapvetően a kalkogén centrumnak van meghatározó szerepe ezen tautomerizációs folyamatra, viszont ezt a pniktogén centrumok másodlagos jelleggel finomhangolják. A leírt $NH \rightarrow CH$ tautomerizáció egy figyelemreméltó példája az ún. elem-ligandum együttműködés típusú reaktivitásnak, mely ígéretesnek mutatkozik további szerves, valamint szervesetlen molekulák aktiválásában.[101]

Összefoglalva elmondható, hogy a kísérleti eredmények számításhoz kémiai módszerekkel történő értelmezésével lehetővé vált az új vegyületek elektronszerkezetének átfogó megértése. Ennek fontos eleme az új generációs aszimmetrikus pniktogén-kelátkomplexek szerkezetének és tulajdonságainak, illetve ezek eltérésének értelmezése a tradicionális kelátkomplexekhez képest. Mivel a szimmetrikus komplexek igen jelentős szereppel bírnak homogén katalitikus folyamatokban, mint például hidrogén-transzfer, valamint redoxi-platformként alkalmazhatók N_2O aktiválásakor, így ezeknek a folyamatoknak az optimalizálását is elősegítheti a komplexek szerkezetének, tulajdonságának és kémiai viselkedésének megértése. Az egyes vegyületek reaktivitási centrumainak feltérképezése lehetőséget nyújt ezen vegyületek kísérleti vizsgálatának tervezésére, mely a távlati célok között szerepel.

A továbbiakban tervezem számításhoz kémia módszerekkel mind tradicionális, mind új generációs ligandumot tartalmazó komplexek szerkezeti, optikai, valamint stabilitásbeli kérdéseit vizsgálni.

A munkából egy cikk is született, melynek írásában én is részt vettem. A cikk az Organometallics folyóiratban jelent meg, ennek elérhetősége:
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00236>

VI. Irodalomjegyzék

- [1] J. F. Hartwig: Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis. University Science Books: Mill Valley, CA (2010).
- [2] J. E. Zweig, D. E. Kim, T. R. Newhouse: Methods Utilizing First-Row Transition Metals in Natural Product Total Synthesis. *Chem. Rev.* (2017) 117(18): 11680-11752.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00833>
- [3] H. Bauer, M. Alonso, C. Färber, H. Elsen, J. Pahl, A. Causero, G. Ballmann, F. De Proft, S. Harden: Imine hydrogenation with simple alkaline earth metal catalysts. *Nat. Catal.* (2018) 1: 40-47. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0006-0>
- [4] C. Weetman, S. Inoue: The Road Travelled: After Main-Group Elements as Transition Metals. *ChemCatChem.* (2018) 10(19): 4213-4228.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800963>
- [5] P. P. Power: Main Group Elements as Transition Metals. *Nature* (2010) 463: 171-177.
<https://doi.org/10.1038/nature08634>
- [6] R. L. Melen: Frontiers in Molecular p-block chemistry: From Structure to Reactivity. *Science* (2019) 363(6426): 479-484.
<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aau5105>
- [7] J. M. Bothwell, S. W. Krabbe, R. S. Mohan: Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* (2011) 40: 4649-4707.
<https://doi.org/10.1039/C0CS00206B>
- [8] T. Ollevier: Bismuth-Mediated Organic Reactions. Springer: Berlin, Heidelberg, (2012).
- [9] F. Wang, O. Planas, J. Cornella: Bi(I)-Catalyzed Transfer-Hydrogenation with Ammonia-Borane. *J. Am. Chem. Soc.* (2019) 141(10): 4235-4240.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00594>
- [10] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, J. Cornella: Catalytic Activation of N₂O at a Low-Valent Bismuth Redox Platform. *J. Am. Chem. Soc.* (2020) 142(46): 19473-19479.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c10092>
- [11] B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald: Stable compounds containing heavier group 15 elements

- in the +1 oxidation state. *Coord. Chem. Rev.* (2007) 251(7-8): 936-973.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.07.007>
- [12] L. Dostál: Quest for stable or masked pnictinidenes: Emerging and exciting class of group 15 compounds. *Coord. Chem. Rev.* (2017) 353(15): 142-158.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.009>
- [13] G. Bucher, M. L. G. Borst, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander: Infrared, UV/Vis, and W-band EPR Spectroscopic Characterization and Photochemistry of Triplet Mesitylphosphinidene. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) 44(21): 3289-3293. <https://doi.org/10.1002/ange.200462862>
- [14] A. Mardyukov, D. Niedek, P. R. Scheiner: Preparation and Characterization of Parent Phenylphosphinidene and Its Oxidation to Phenyldioxophosphorane: The Elusive Phosphorus Analogue of Nitrobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* (2017) 139(14): 5019-5022.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b01639>
- [15] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm: N-Heterocyclic Carbene Adducts of Main Group Elements and Their Use as Ligands in Transition Metal Chemistry. *Chem. Rev.* (2019) 119(12): 6994-7112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00791>
- [16] J. D. Protasiewicz: Coordination-Like Chemistry of Phosphinidenes by Phosphanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2012(29): 4539-4549.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200273>
- [17] V. Kremláček, E. Kertész, Z. Benkő, M. Erben, R. Jirásko, A. Růžicka, R. Jambor, L. Dostál: Non-conventional Behavior of a 2,1-Benzazaphosphole: Heterodiene or Hidden Phosphinidene? *Chem. Eur. J.* (2021) 27(52): 13149-13160.
<https://doi.org/10.1002/chem.202101686>
- [18] P. Šimon, F. De Proft, R. Jambor, A. Růžicka, L. Dostál: Monomeric Organoantimony(I) and Organobismuth(I) Compounds Stabilized by an NCN Chelating Ligand: Syntheses and Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010) 49(32): 5468-5471.
<https://doi.org/10.1002/anie.201002209>
- [19] I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžicka, J. Turek, L. Dostál: Different Products of the Reduction of (N),C,N-Chelated Antimony(III) Compounds: Competitive Formation of Monomeric Stibinidenes versus 1H-2,1-Benzazastiboles. *Chem. Eur. J.* (2016) 23(10): 2340-2349. <https://doi.org/10.1002/chem.201604142>

- [20] V. Kremláček, J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. Růžicka, A. L. Rheingold, J. Turek, R. P. Hughes, L. Dostál, M. F. Cain: Heterocycles Derived from Generating Monovalent Pnictogens within NCN Pincers and Bidentate NC Chelates: Hypervalency versus Bell-Clappers versus Static Aromatics. *Organometallics* (2018) 37(15): 2481-2490. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00290>
- [21] I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžicka, F. De Proft, P. Hobza, L. Dostál: From Dibismuthenes to Three- and Two-Coordinated Bismuthinidenes by Fine Ligand Tuning: Evidence for Aromatic BiC₃N Rings through a Combined Experimental and Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* (2015) 21(47): 16917-16928. <https://doi.org/10.1002/chem.201502724>
- [22] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžicka, J. Holeček: Syntheses and Structures of Ar₃Sb₅ and Ar₄Sb₄ Compounds (Ar = C₆H₃-2,6-(CH₂NMe₂)₂). *Organometallics* (2008) 27(10): 2169-2171. <https://doi.org/10.1021/om800227m>
- [23] A. Werner: Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1893) 3(1): 267-330. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030136>
- [24] G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R.J. Gilliard, Highly Reactive Cyclic(alkyl)(amino) Carbene- and N-Heterocyclic Carbene-Bismuth(III) Complexes: Synthesis, Structure, and Computations. *Inorg. Chem.* (2018) 57(18): 11687-11695. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01813>
- [25] G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, Jr. R. J. Gilliard: Isolation of Cyclic(Alkyl)(Amino)Carbene-Bismuthinidene Mediated by a Beryllium(0) Complex. *Chem. Eur. J.* (2019) 25(17): 4335-4339. <https://doi.org/10.1002/chem.201900458>
- [26] M. Soleilhavoup, G. Bertrand: Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes (CAACs): Stable Carbenes on the Rise. *Acc. Chem. Res.* (2015) 48(2): 256-266. <https://doi.org/10.1021/ar5003494>
- [27] R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand: One-, Two-, and Three-Electron Reduction of a Cyclic Alkyl(amino)carbene-SbCl₃ Adduct. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2014) 53(31): 8176-8179. <https://doi.org/10.1002/anie.201404849>
- [28] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand: A Singlet Phosphinidene Stable at Room Temperature. *Chem.* (2016) 1(1): 147-153.

<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.04.001>

- [29] Z. Benkő, R. Streubel, L. Nyulászi: Stability of phosphinidenes-Are they synthetically accessible? *Dalton Trans.* (**2006**) 36: 4321-4327. <https://doi.org/10.1039/B608276A>
- [30] M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand: Singlet (Phosphino)phosphinidenes are Electrophilic. *J. Am. Chem. Soc.* (**2016**) 138(27): 8356–8359. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04232>
- [31] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel: Carbene-Pnictinidene Adducts. *Inorg. Chem.* (**1997**) 36(10): 2151-2158. <https://doi.org/10.1021/ic970174q>
- [32] T. Krachko, J. C. Slootweg: N-Heterocyclic Carbene–Phosphinidene Adducts: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Eur. J.* (**2018**) 24(24): 2734-2754. <https://doi.org/10.1002/chem.201800459>
- [33] A. Hinz, M. M. Hansmann, G. Bertrand, J. M. Goicoechea: Intercepting a Transient Phosphino-Arsinidene. *Chem. Eur. J.* (**2018**) 24(38): 9514-9519. <https://doi.org/10.1002/chem.201802175>
- [34] A. Doddi, M. Weinhart, A. Hinz, D. Bockfeld, J. M. Goicoechea, M. Scheer, M. Tamm: N-Heterocyclic carbene-stabilised arsinidene (AsH). *Chem. Commun.* (**2017**) 53: 6069-6072. <https://doi.org/10.1039/C7CC02628E>
- [35] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammer, B. Neumann: Transition Metal-Substituted Arsaalkenes, II. Synthesis, Structure and Reactivity of the Arsaalkenes $\text{RAs}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ [$\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$] and the 1,2-Dihydroarsete $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-Fe}$. *Chem. Ber.* (**1996**) 129(2): 223-226. <https://doi.org/10.1002/cber.19961290217>
- [36] M. T. Nguyen, A. van Keer, L. G. Vanquickenborne: In Search of Singlet Phosphinidenes. *J. Org. Chem.* (**1996**) 61(20): 7077–7084. <https://doi.org/10.1021/jo9604393>
- [37] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork: Sb_8R_4 , $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -A Polycyclic Organostibane. *Angew. Chem. Int. Ed.* (**1997**) 36(20): 2237-2238. <https://doi.org/10.1002/anie.199722371>
- [38] G. Balázs, H. Joachim Breunig, E. Lork, S. Mason: Neutron Diffraction Crystallography of meso- R(H)Sb-Sb(H)R and Reactions of R(H)Sb-Sb(H)R and RSbH_2 ($\text{R} =$

- (Me₃Si)₂CH) Leading to Tungsten Carbonyl Complexes, Methylstibanes, and Antimony Homocycles. *Organometallics* (**2003**) 22(3): 576-585.
<https://doi.org/10.1021/om020754h>
- [39] M. Kořenková, M. Hejda, R. Jirásko, T. Block, F. Uhlík, R. Jambor, A. Růžicka, R. Pöttgen, L. Dostál: Antimony(I) → Pd(II) complexes with the (μ-Sb)Pd₂ coordination framework. *Dalton Trans.* (**2019**) 48(31): 11912-11920.
<https://doi.org/10.1039/C9DT02340B>
- [40] M. Hejda, R. Jirasko, A. Růžicka, R. Jambor, L. Dostál: Probing the Limits of Oxidative Addition of C(sp³)–X Bonds toward Selected N,C,N-Chelated Bismuth(I) Compounds. *Organometallics* (**2020**) 39(23): 4320-4328.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00418>
- [41] Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling, F. Katzenburg, J. Cornella: Catalytic Hydrodefluorination via Oxidative Addition, Ligand Metathesis, and Reductive Elimination at Bi(I)/Bi(III) Centers. *J. Am. Chem. Soc.* (**2021**) 143(32): 12487-12493.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c06735>
- [42] R.Kather, T.Svoboda, M. Wehrhahn, E. Rychagova, E.Lork, L. Dostál S. Ketkov, J. Beckmann: Lewis-acid induced disaggregation of dimeric arylantimony oxides. *Chem. Commun.* (**2015**) 51(27): 5932-5935. <https://doi.org/10.1039/C5CC00738K>
- [43] A. Fridrichová, T. Svoboda, R. Jambor, Z. Padělková, A. Růžicka, M. Erben, R. Jirásko, L. Dostál: Synthesis and Structural Study on Organoantimony(III) and Organobismuth(III) Hydroxides Containing an NCN Pincer Type Ligand. *Organometallics* (**2009**) 28(18): 5522-5528. <https://doi.org/10.1021/om900607n>
- [44] P. A. M. Dirac: The quantum theory of the electron. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.* (**1928**) 117(778): 610-624. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0023>
- [45] E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* (**1926**) 384(4): 361-376. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- [46] M. Born, J. R. Oppenheimer: Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* (**1927**) 389(20): 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [47] M. Born, K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattices. (**1996**) Oxford Univ. Press, Oxford

- [48] D. R. Hartree: The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1928) 24(1): 89-110. <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [49] V. Fock: Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* (1930) 61: 126-148. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>
- [50] C. C. Roothaan: New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* (1951) 23(2): 69-89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
- [51] G. G. Hall: The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proc. Roy. Soc (London) Ser. A* (1951) 205(1083): 541-552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>
- [52] R. J. Bartlett, J. F. Stanton: Application of Post Hartree–Fock Methods: A Tutorial, in *Reviews in Computational Chemistry*. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds), (1994) Wiley-VCH: New York
- [53] C. Møller, M. S. Plesset: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* (1934) 46(7): 618-622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
- [54] P. Hohenberg, W. Kohn: Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* (1964) 136(3B): 864-871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [55] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr: Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* (1996) 100(31): 12974-12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [56] W. Kohn, L. J. Sham: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* (1965) 140(4A): 1133-1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [57] A. D. Becke: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* (1993) 98(7): 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [58] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* (1988) 37(2): 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [59] Y. Zhao, D. G. Truhlar: The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and

- transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* (2008) 120: 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [60] J. Chai, M. Head-Gordon: Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2008) 10(44): 6615-6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>
- [61] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy: A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* (2004) 393(1-3): 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
- [62] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross: Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* (1996) 76(8): 1212-1215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1212>
- [63] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen: The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. *Chem. Phys. Lett.* (1995) 243(5-6): 409-418. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00841-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00841-Q)
- [64] J. Franck, E. G. Dymond: Elementary processes of photochemical reactions, *Trans. Faraday Soc.* (1926) 21: 536-542. <https://doi.org/10.1039/TF9262100536>
- [65] E. Condon: A Theory of Intensity Distribution in Band Systems, *Phys. Rev.* (1926) 28(6): 1182-1201. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1182>
- [66] E. Runge, E. K. U. Gross: Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.* (1984) 52(12): 997-1000 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
- [67] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople: Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* (1980) 72(1): 650-654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
- [68] T. H. Dunning: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* (1989) 90(2): 1007-1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
- [69] F. Weigend, R. Ahlrichs: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005) 7(18): 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>

- [70] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibbsom, T. L. Windus. A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community. *J. Chem. Inf. Model.* **(2019)** 59(11): 4814-4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
- [71] D. Feller: The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comput. Chem.* **(1996)** 17(13): 1571-1586. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199610\)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P)
- [72] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus: Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.* **(2007)** 47(3): 1045-1052. <https://doi.org/10.1021/ci600510j>
- [73] P. Schwerdtfeger: The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem*, **(2011)** 12(17): 3143-3155. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>
- [74] P.-O. Löwdin, H. Shull: Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems. *Phys. Rev.* **(1956)** 101(6): 1730-1739. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.101.1730>
- [75] F. Weinhold, C.R. Landis: *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals* **(2012)** John Wiley & Sons
- [76] A. E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **(1985)** 83(2): 735-746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>
- [77] K. B. Wiberg, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbiny and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*. **(1968)** 24(3): 1083-1096. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
- [78] I. Mayer: *Bond Orders and Energy Components*. **(2016)** CRC Press
- [79] R. W. F. Bader: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. **(1990)** Oxford University Press: Oxford
- [80] R. W. F. Bader: *Atoms in Molecules. Encyclopedia of Computational Chemistry* **(1998)** John Wiley & Sons: Chichester
- [81] R. W. F. Bader: A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* **(1991)** 91(5): 893-928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
- [82] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Y. Tal: A topological theory of molecular structure. *Rep. Prog. Phys.* **(1981)** 44(8): 893-948. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/44/8/002>
- [83] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman,

- G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. W. Zheng, Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox: Gaussian 16, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2016)
- [84] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi: A New Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model: Theoretical Background and Applications to Isotropic and Anisotropic Dielectrics. *J. Chem. Phys.* (1997) 107: 3032-3041. <https://doi.org/10.1063/1.474659>
- [85] A. Klamt: Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* (1995) 99(7): 2224-2235. <https://doi.org/10.1021/j100007a062>
- [86] B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, F.J. Devlin, S. Gabriel, P.J. Stephens: Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules. *J. Phys. Chem. A* (2002) 106(25): 6102–6113. <https://doi.org/10.1021/jp020124t>
- [87] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput. Aided Mol. Des.* (2000) 14: 123-134. <https://doi.org/10.1023/A:1008193805436>
- [88] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. C. Bohmann, M. Morales, F. Weinhold: NBO 5.9; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, (2009) <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
- [89] Avogadro, <http://avogadro.cc/>
- [90] T. Lu, F. Chen: Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*

- (2012) 33(5): 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [91] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner: cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *J. Comput. Chem.* (2008) 29(5): 839-845. <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>
- [92] K. T. Mahmudov, A. V. Gurbanov, V. A. Aliyeva, G. Resnati, A.J.L. Pombeiro: Pnictogen bonding in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* (2020) 418: 213381. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213381>
- [93] S. Scheiner: The Pnictogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds. *Acc. Chem. Res.* (2013), 46:2, 280-288. <https://doi.org/10.1021/ar3001316>
- [94] P. Erdmann, L. Greb: Multidimensional Lewis Acidity: A Consistent Data Set of Chloride, Hydride, Methide, Water and Ammonia Affinities for 183 p-Block Element Lewis Acids. *ChemPhysChem* (2021) 22(10): 935-943. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100150>
- [95] J. A. Johnson, A. Venugopal: Probing the Lewis acidity of heavier pnictogen trichlorides. *J. Chem. Sci.* (2019) 131(12): 114. <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1706-6>
- [96] R. Mokrai, R. Szűcs, M. P. Duffy, V. Dorcet, T. Roisnel, Z. Benkő, L. Nyulászi, P-A. Bouit, M. Hissler: Topologically diverse Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Pericyclic Reactions with Polyaromatic Phospholes. *New J. Chem.* (2021) 45(18): 8118-8124. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01194D>
- [97] R. Mokrai, T. Holczbauer, Cs. Fekete, B. Volk, V. Dorcet, P-A. Bouit, L. Nyulászi, M. Hissler, I. Kovács, Z. Benkő: Phosphanyl-substituted siloles: synthesis, optical and electrochemical studies and computations. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 2020(18): 1794-1802. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000163>
- [98] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžicka, R. Jirásko, V. Lochař, L. Beneš, F. de Proft: Nonconventional Behavior of NCN-Chelated Organoantimony(III) Sulfide and Isolation of Cyclic Organoantimony(III) Bis- (pentasulfide). *Inorg. Chem.* (2009) 48(22): 10495-10497. <https://doi.org/10.1021/ic901873k>
- [99] M. Bouška, L. Dostál, A. Růžicka, L. Beneš, R. Jambor: Oxidation of Intramolecularly

Coordinated Distannyne by S₈: From Tin(I) to Tin(IV) Polysulfide Via Tin(II) Sulfide.
Chem. Eur. J. (2011) 17(2): 450-454. <https://doi.org/10.1002/chem.201002584>

[100] J. Emsley: The Elements, 3rd ed.; Clarendon Press: Oxford, (1998)

[101] L. Greb, F. Ebner, Y. Ginzburg, L. M. Sigmund: Element-Ligand Cooperativity with p-Block Elements. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 2020(32): 3030-3047.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000449>

VII. Függelék

F1. táblázat 1-E-Dipp és 2-E-Dipp E–N kötéseinek kísérleti és számított kötэшossz értékei¹, Wiberg-kötэшrendje² és Bader-analízissel számított jellemzői (elektronsűrűség (ρ), illetve teljes energiasűrűség (H) a kötэшkritikus pontban)³ (ω B97X-D/def2-TZVP)

E		1-E-Dipp		2-E-Dipp	
		E-N1 ⁴	E-N2 ⁴	E-N1 ⁴	E-N2 ⁴
As	d_{XRD}	1,933	2,469	1,899	2,656
	d_{DFT}	1,907	2,704	1,883	2,820
	WBI	0,76	0,07	0,72	0,11
	ρ	0,132	0,022	0,126	0,026
	H	$-6,5 \cdot 10^{-2}$	$-3,9 \cdot 10^{-4}$	$-6,1 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-3}$
Sb ⁵	d_{XRD}	2,336	2,373	2,254	2,534
	d_{DFT}	2,303	2,400	2,123	2,810
	WBI	0,60	0,10	0,41	0,33
	ρ	0,096	0,026	0,066	0,055
	H	$-3,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-2}$
Bi ⁵	d_{XRD}	2,461/2,469 ⁷	2,561/2,545 ⁷	–	–
	d_{DFT}	2,448	2,481	2,270 ⁶	2,827 ⁶
	WBI	0,52	0,11	0,34	0,31
	ρ	0,080	0,027	0,055	0,051
	H	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	$-9,6 \cdot 10^{-4}$	$-8,2 \cdot 10^{-3}$	$-7,0 \cdot 10^{-3}$

¹ $d[\text{\AA}]$, ²WBI [–], ³ ρ [a.e.] és H [a.e.], ⁴27. ábrán látható vegyületek számozásának megfelelően, ⁵Egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott kísérleti adatok a [19] hivatkozásból, ⁶2-Bi-Dipp komplexre csak elméleti úton számított érték áll rendelkezésre, ⁷Adatok az elemi cellában található második molekulára.

F2. táblázat 1-E-H és 2-E-H komplexek C-E és E-N kötések számított kötэшossz értékei¹, Wiberg-kötэшrendje² és Bader-analízissel számított jellemzői (elektronsűrűség (ρ), illetve teljes energiasűrűség (H) a kötэшkritikus pontban)³ (ω B97X-D/def2-TZVP)

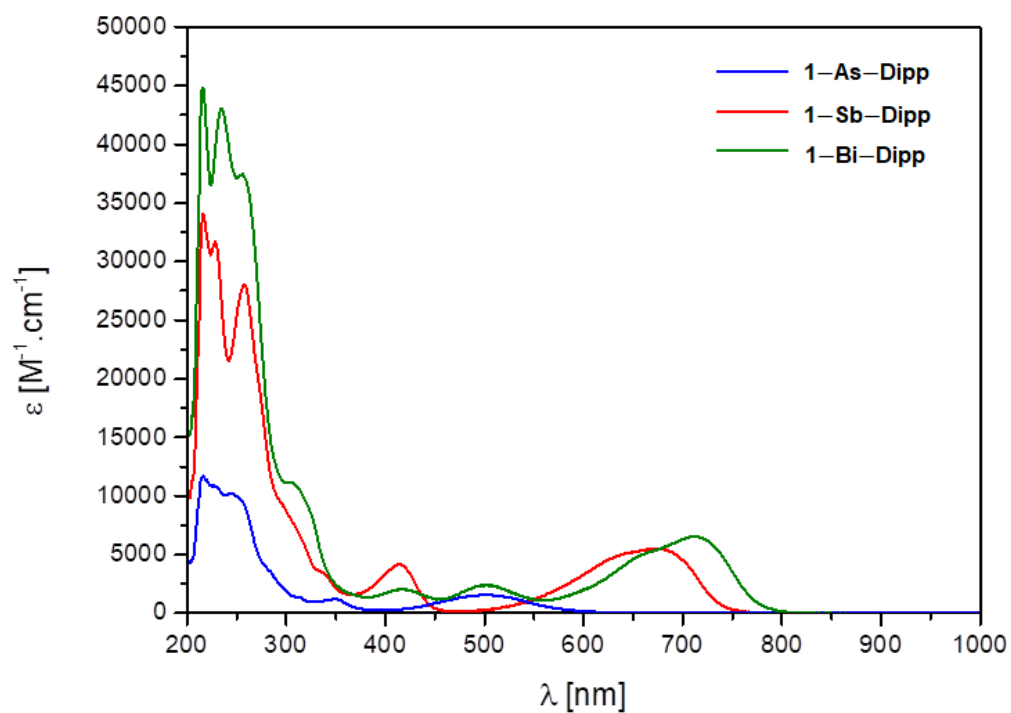
		1-H-As	2-H-As	1-H-Sb	2-H-Sb	1-H-Bi	2-H-Bi
C-E	d	1,858	1,869	2,051	2,072	2,142	2,169
	WBI	1,25	1,22	1,14	1,10	1,12	1,06
	ρ	0,160	0,158	0,130	0,125	0,121	0,125
	H	$-1,1 \cdot 10^{-1}$	$-1,0 \cdot 10^{-1}$	$-6,5 \cdot 10^{-2}$	$-6,1 \cdot 10^{-2}$	$-5,2 \cdot 10^{-2}$	$-4,8 \cdot 10^{-2}$
N1-E ⁴	d	1,891	1,875	2,265	2,122	2,460	2,280
	WBI	0,79	0,82	0,48	0,66	0,36	0,56
	ρ	0,129	0,133	0,070	0,095	0,070	0,095
	H	$-6,2 \cdot 10^{-2}$	$-6,5 \cdot 10^{-2}$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	$-2,9 \cdot 10^{-2}$	$-6,4 \cdot 10^{-3}$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$
N2-E ⁴	d	2,770	2,867	2,446	2,788	2,463	2,796
	WBI	0,10	0,07	0,32	0,12	0,36	0,14
	ρ	0,022	0,019	0,048	0,026	0,048	0,026
	H	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$-7,3 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-3}$	$-6,5 \cdot 10^{-3}$	$-8,5 \cdot 10^{-4}$
N-E	Σ WBI	0,89	0,89	0,80	0,78	0,72	0,70

¹ d [Å], ²WBI [-], ³ ρ [a.e.] és H [a.e.], ⁴27. ábrán látható vegyületek számozásának megfelelően.

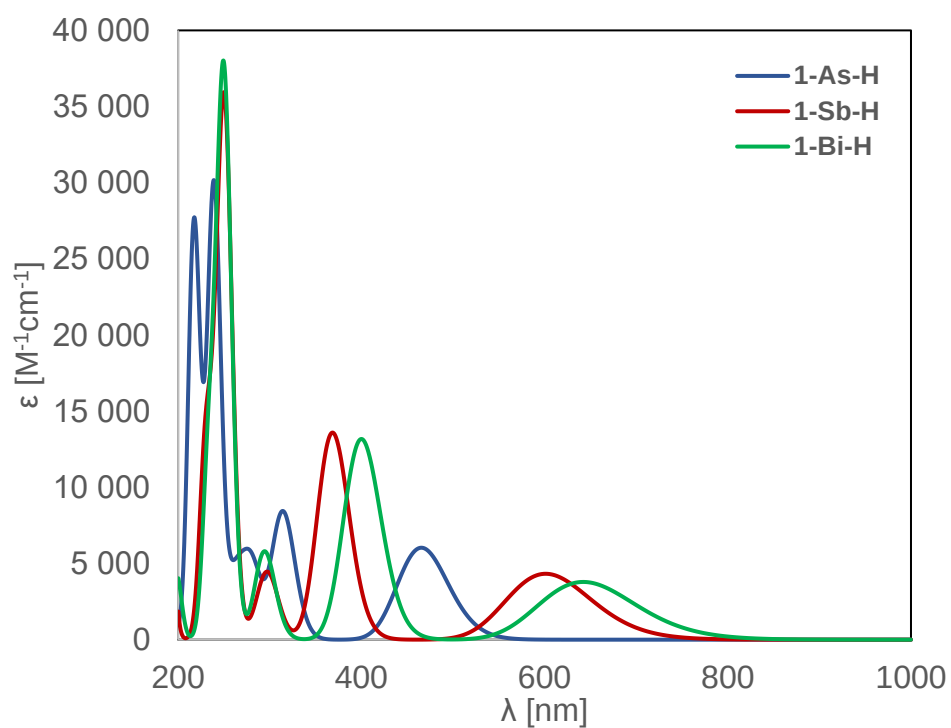
F3. táblázat 1-E-Dipp és 2-E-Dipp komplexek C-E és E-N kötések számított kötэшossz¹ és WBI-értékei² ω B97X-D/def2-TZVP szinten az egykristály röntgendiffrakcióval meghatározott szerkezetre

	XRD	1-As-Dipp	2-As-Dipp	1-Sb-Dipp	2-Sb-Dipp
C-E	d	1,858	1,874	2,052	2,079
	WBI	1,23	1,19	1,12	1,07
N1-E ³	d	1,907	1,883	2,303	2,123
	WBI	0,72	0,76	0,41	0,60
N2-E ³	d	2,704	2,820	2,400	2,810
	WBI	0,11	0,07	0,33	0,10

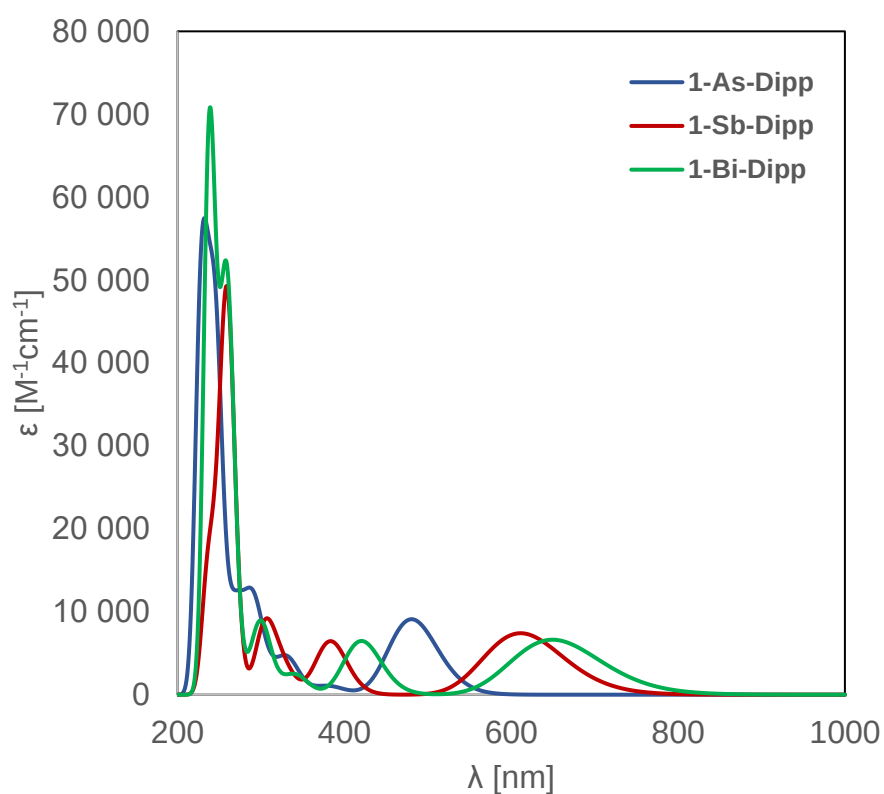
¹ d [Å], ²WBI [-], ³27. ábrán látható vegyületek számozásának megfelelően.



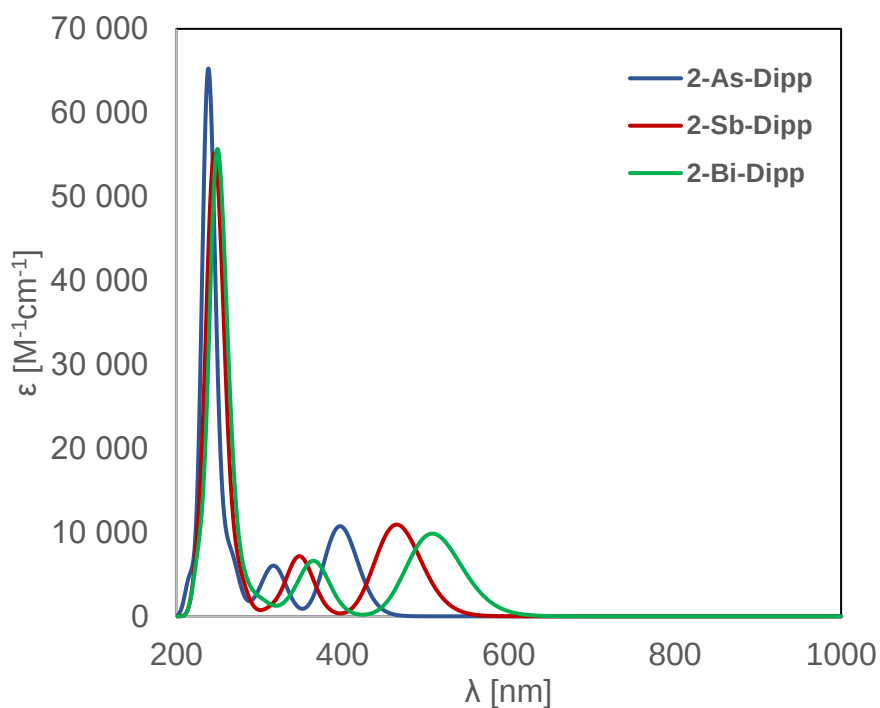
F1. ábra 1-E-Dipp komplexek kísérleti UV-Vis spektrumai



F2. ábra 1-E-H komplexek számított UV-Vis spektrumai
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)



F3. ábra 1-E-Dipp komplexek számított UV-Vis spektrumai
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)



F4. ábra 2-E-Dipp komplexek számított UV-Vis spektrumai
(B3LYP/def2-TZVP, PCM=hexán // ω B97X-D/def2-TZVP)

F4. táblázat 1-E-Dipp és 2-E-Dipp komplexek számított maximális abszorpció hullámhossz értékei ($\lambda_{\max}$) és ciklikus voltammetriával mért potenciálkülönbség értékek (ΔE)

	1-E-Dipp		
	As	Sb	Bi
$\lambda_{\max}(\text{TD-DFT}) [\text{nm}]$	480	611	649
$\lambda_{\max}(\text{TD-DFT}) [\text{eV}]$	2,58	2,03	1,91
$\Delta E (\text{CV, hexán}) [\text{V}]$	2,69	2,27	2,15

	2-E-Dipp		
	As	Sb	Bi
$\lambda_{\max}(\text{TD-DFT}) [\text{nm}]$	397	465	508
$\lambda_{\max}(\text{TD-DFT}) [\text{eV}]$	3,12	2,67	2,44
$\Delta E (\text{CV, hexán}) [\text{V}]$	2,93	2,59	–

F5. táblázat Számított tautomerizációs szabadentalpia értékek $\omega B97X-D/\text{def2-TZVP}$ szinten

$\Delta G_{\text{taut}} [\text{kcal/mol}]$	As	Sb	Bi
O	–19,4	–22,0	–22,6
S	–7,2	–1,3	0,7
Se	–3,2	3,4	6,0
Te	0,8	7,5	10,9