

## ZÁRÓJELENTÉS

### “A széndioxid katalitikus aktiválásának elméleti tanulmányozása”

#### A kutatás célja, kutatási program

A pályázat keretében folytatott kutatási tevékenység alapvető célja a széndioxid katalitikus aktiválására irányuló reakciók mechanizmusának kvantumkémiai módszerekkel történő feltárása volt. A pályázati időszakban közös kísérleti-elméleti munkákban tanulmányoztuk potenciális katalizátorok szerkezetét és reaktivitását, megvizsgáltuk néhány  $M+CO_2 \rightarrow MO+CO$  típusú reakció elemei lépéseit, és több gyakorlati jelentőségű reakció mechanizmusát is felderítettük.

A pályázat munkatervében az alábbi konkrét feladatokat vállaltuk:

- a) Ródiomot és palládiumot tartalmazó modellkatalizátorok előállításának és szerkezetének feltárása spektroszkópai és elméleti módszerek segítségével.  $M+CO_2 \rightarrow MO+CO$  típusú reakciók potenciális energia felületeinek számítása.
- b) Az előállított modellkatalizátorok alkalmazása különböző csatolási reakciókban. A  $CO_2+C_2H_4$  csatolás elemi lépéseinek tanulmányozása; új mátrix-izolációs kísérletek elvégzése és azok értelmezése.
- c) Különböző átmenetifém atomok reaktivitásának összehasonlítása az  $M+CO_2$  és más analóg reakciókban; újabb csatolási lehetőségek tanulmányozása.

Kutatásaink hazai és nemzetközi együttműködésekhez kapcsolódtak. Főbb együttműködő partnereink: Prof. Michele Aresta (Bari Egyetem, Olaszország), Dr. Joelle Mascetti (Bordeaux-i Egyetem, Franciaország), Prof. Joó Ferenc (Debreceni Egyetem).

Tanulmányainkat eredetileg a 2002-2004 időszakra terveztük, de az OTKA hozzájárulásával a pályázati időszakot egy évvel meghosszabbítottuk, így a továbbiakban 4 év kutatómunka eredményeit foglaljuk össze.

## Elért eredmények

A pályázati időszakban elért tudományos eredmények négy fő témához kapcsolódnak, és az összefoglalót is ennek megfelelően készítettük el.

### A. Fématomok kölcsönhatása széndioxiddal és analóg molekulákkal [1-3]

#### *1) A Ni + CO<sub>2</sub> → NiO + CO reakció mechanizmusa [1]*

A B3LYP és CCSD(T) módszerek alkalmazásával végrehajtott kvantumkémiai számításaink azt jelzik, hogy a mátrix-izolációs kísérletekben tapasztalt reakció nagy valószínűséggel a <sup>3</sup>A'' potenciális energia felületen megy végbe, és a reakció egyetlen köztitermékének az ONiCO (<sup>3</sup>A'') molekula tekinthető. Számításaink szerint a fématomnak a széndioxid C-O kötésébe történő beékelődése endoterm folyamat ( $\Delta E = 15$  kcal/mol), melynek aktiválási energiája mintegy 35 kcal/mol, míg a karbonil komplex disszociációja újabb 22 kcal/mol energiát igényel. Megmutattuk, hogy a reakció a <sup>3</sup>A' felületen is végbemehet, de jóval magasabb energiagáton keresztül, és a disszociációs termékek közül a NiO elektronikusan gerjesztett állapotba kerül.

#### *2) Cu atomok reakciója a széndioxiddal analóg CS<sub>2</sub> molekulával [2]*

Hasonló szintű számításaink eredményei alapján megállapítható, hogy a széndiszulfid többféle módon is koordinálódhat az alapállapotú Cu atomhoz, melyek közül az C-S kötésbe történő beékelődés forma a legstabilisabb. Megmutattuk továbbá, hogy a Cu atom csak egy viszonylag magas energiagáton át ékelődhet be a C-S kötésbe, de ebben a reakcióban a  $\eta^2_{ss}$  szerkezet nem tekinthető köztiterméknek, mert a beékelődés egy másik koordinációs szerkezeten keresztül ( $\eta^2_{cs}$ ) megy végbe.

#### *3) Cu atomok reakciója a széndioxiddal analóg OCS molekulával [3]*

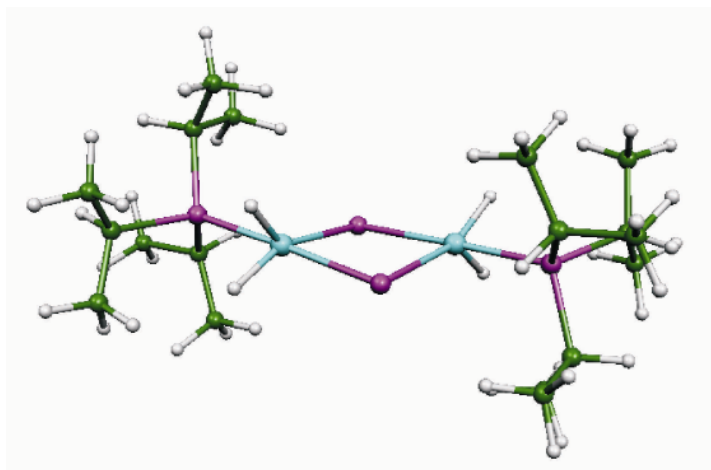
A Cu atom elvileg kétféle módon is beékelődhet az OCS molekulába. Eredményeink alapján megállapítható, hogy a C-S kötésbe történő beékelődés jóval kedvezőbb, mint a C-O kötés felhasítása, ugyanis míg az első reakciócsatorna aktiválási energiája 11 kcal/mol, addig az utóbbié 83 kcal/mol. Megmutattuk, hogy a C-S kötésbe történő beékelődés  $\eta^1_s$  és  $\eta^2_{cs}$  típusú intermediereken át következik be, míg a másik úton a beékelődés közvetlenül (koordinációs köztitermék keletkezése nélkül) mehet végbe. Hasonlóan a korábban megvizsgált M + XCY

(M = átmeneti fématom X,Y = O, S) reakciókhoz, a beékelődési folyamatot  $M \rightarrow XCY$  irányú elektron transzfer kíséri.

### B. Fémhidridek szerepe a széndioxid aktiválásában [4-9]

#### 1) A $[RhH_2Cl(P^iPr_3)]_2$ komplex szerkezete[4]

A Bari Egyetemen elvégzett kísérletek alapján feltételezhető, hogy a  $[RhH_2Cl(P^iPr_3)]_2$  komplex fontos szerepet játszik a  $CO_2 +$  allén  $\rightarrow$  lakton típusú reakciók lejátszódásában. Számításaink alapján megállapítható, hogy a komplex dimer formájában stabilizálódik úgy, hogy a fématomokat Cl-hidak kötik össze (l. ábra). Megmutattuk továbbá azt is, hogy a lehetséges izomerek közül a  $P^iPr_3$  foszfinok *trans* állása energetikailag kedvezőbb.



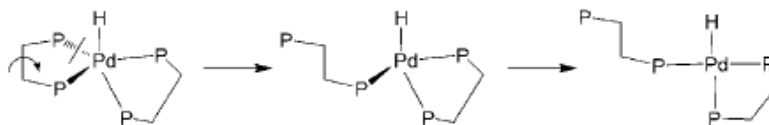
A  $[RhH_2Cl(P^iPr_3)]_2$  komplex legstabilabb szerkezete

#### 2) A $[HPd(dppe)]_2^+$ komplex szerkezete és reaktivitása [5-6]

DFT QM/MM számítások segítségével meghatároztuk a  $[HPd(dppe)]_2^+$  komplex szerkezetét, melyet a Bari Egyetemen állítottak elő a  $[HM(dppe)]_2^+$  sorozat új tagjaként. Megmutattuk, hogy ez a komplex hidrogénjét mind protonként, mind pedig hidridként szívesebben adja le mint a sorozat eddig ismert  $M = Ni$  és  $M = Pt$  tagjai. Az amfoter jelleg következtében a  $PdH(dppe)_2^+X^-$  komplexek oldat fázisban labilisak, és a következő egyenlet szerint hidrogén fejlődése közben diszproporcionálódási reakcióban elbomlanak:



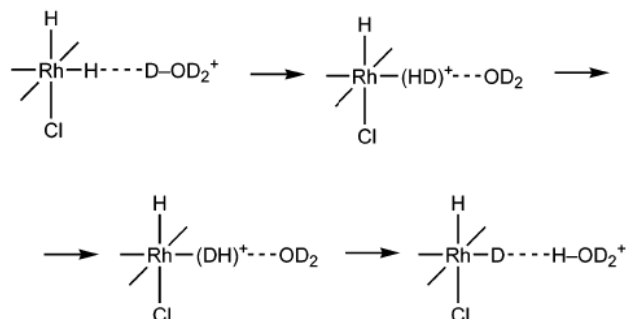
Számításaink alapján feltételezhető, hogy a diszproporcionálódási reakció egy olyan tetrakoordinált köztiterméken keresztül megy végbe, melyben az egyik difoszfín ligandum csak egyetlen P atomjával kapcsolódik a fématomhoz:



A feltételezett köztiterméket a későbbiekben NMR mérések segítségével sikerült azonosítani.

### 3) Vízoldható fémhidridek alkalmazása a $\text{CO}_2$ hidrogénezésében [7-8]

Egy hazai együttműködés keretében (Prof. Joó Ferenc, Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék) elméleti tanulmányokat kezdtünk vízoldható átmenetifém-hidridek és a széndioxid reakcióinak jellemzésére. A tanulmány első fázisában felderítettük a komplexek és a vizes közöt tapasztalható H/D izotópcseré mechanizmusát. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a protoncsere folyamat köztiterméke egy hidrido-dihidrogén komplex, mely a hidrid ligandum protonálásával áll elő, és gyors belső szerkezeti átrendeződés után adja át a hidrogént proton formájában a vizes közegnek (l. ábra).



Tanulmányoztuk továbbá a hidrogén-karbonát vizes közegben történő redukciós folyamatának ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ) mechanizmusát is. Ezt a reakciót vízoldható fémhidridek hatékonyan katalizálják. Egy modell katalizátor ( $\text{cis-}[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]$ ) alkalmazásával és a vízmolekulák explicit figyelembe vételével javaslatot tettünk a redukciós folyamat mechanizmusára. A javasolt mechanizmus szerint a  $\text{HCO}_3^-$  a fémcentrum közelében egy protonálási folyamatban széndioxiddá alakul, mely ezután a Ru-H kötésbe ékelődik. A keletkezett  $\text{HCO}_2^-$  ion eliminációja után a katalizátor  $\text{H}_2$  felvétellel, és az azt követő deprotonálási folyamatban regenerálódik. Megmutattuk, hogy a redukciós folyamatban a víz nem csak oldószerként, hanem reaktív komponensként is fontos szerepet játszik.

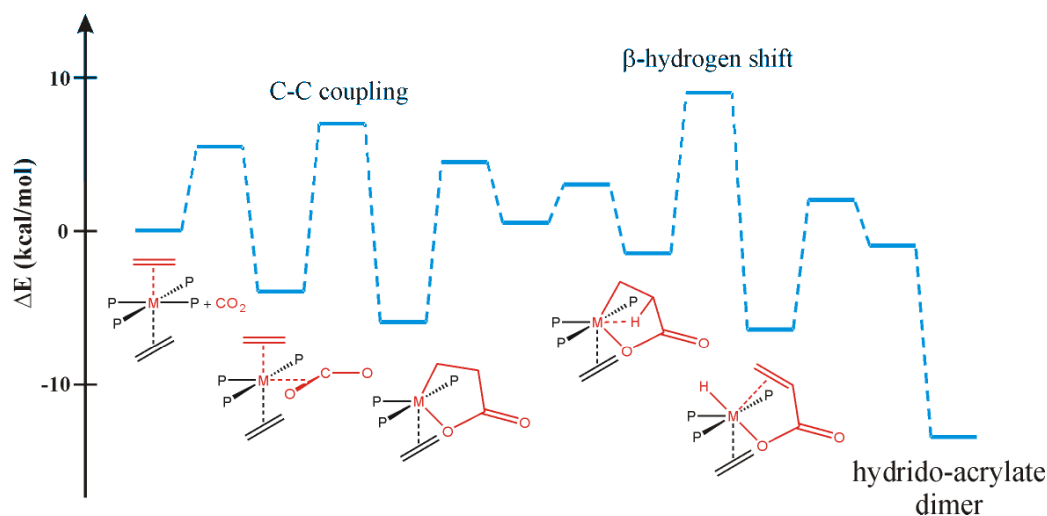
## 4) Fémhidridek hidrid-donor sajátságainak elméleti meghatározása [9]

Egy elméleti tanulmányban felmértük a DFT-PCM (polarized continuum model) módszer alkalmazhatóságát  $[\text{MH}(\text{difoszfín})_2]^+$  típusú fémhidridek ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) hidridicitásának kiszámítására. Mindehhez a  $[\text{ML}_2]^{2+} + \text{H}_2 + \text{B} \rightarrow [\text{MHL}_2]^+ + \text{BH}^+$  reakció szabadentalpia változását számoltuk ki és hasonlítottuk össze kísérleti adatokkal (a reakcióban B különböző Lewis bázist jelöl). Az eredmények azt jelzik, hogy a számolt szabadentalpia értékek 2-5 kcal/mol hibahatáron belül egyeznek a mért adatokkal. A számítási eljárást két újonnan előállított hidridre ( $[\text{PdH}(\text{depe})_2]^+$  and  $[\text{PdH}(\text{dppe})_2]^+$ ) is alkalmaztuk, és a kísérlettel összhangban azt találtuk, hogy mindkét komplex kiváló hidrid-donor.

## C. Akrilátok előállítása széndioxid és olefinek reakciójával [10-12]

1) Akrilátképződés a  $\text{CO}_2$  és  $\text{C}_2\text{H}_4$  molekulák csatolásával [10-11]

A Sevilla-i Egyetem munkatársai megmutatták, hogy a  $\text{trans-}[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)_4]$  típusú fémkomplexek ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) széndioxiddal reagálva hidrido-akrilátokat eredményeznek, vagyis megvalósul a  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_4$  csatolás. Az ide vonatkozó számításaink a reakció mechanizmusának feltárására irányultak. Mindenekelőtt megmutattuk, hogy a reakció első elemi lépéseként a fenti komplexek egy foszfin ligandumot adnak le, elősegítve ezáltal a  $\text{CO}_2$  koordinációját. Megállapítottuk továbbá azt, hogy a  $\text{PR}_3 = \text{PH}_3$  közelítés nem alkalmazható a modellszámításokban, ugyanis ez az egyszerűsített modell figyelmen kívül hagyja a reakció kezdeti fázisában fontosnak tartott szterikus kölcsönhatásokat.

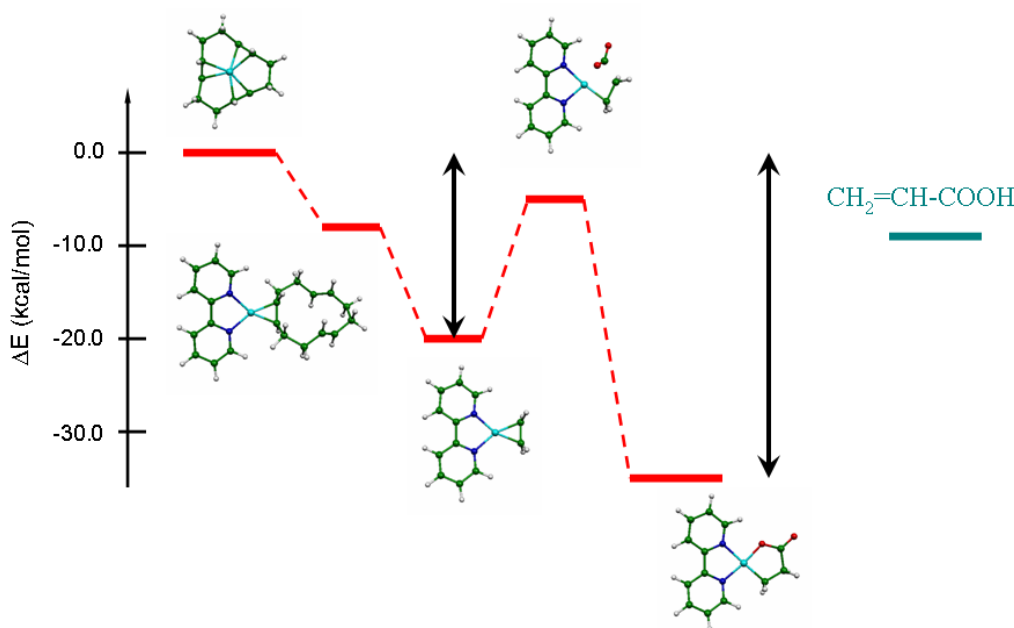


Az akrilátképződés mechanizmusa

B3LYP/SDDP szintű számítások segítségével sikerült részletes leírást adnunk a teljes reakció mechanizmusáról, melyet a fenti ábrán szemléltetünk

2) A  $\text{CO}_2$  és  $\text{C}_2\text{H}_4$  oxidatív csatolása  $\text{Ni}(0)$  centrumok segítségével [12]

Hasonló szintű kvantumkémiai számítások eredményei alapján feltételezhető, hogy a nyolcvanas években kísérletileg vizsgált  $\text{Ni}(0)\text{L}_n + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  típusú reakciók az akrilsav keletkezése szempontjából azért nem voltak sikeresek, mert a szubsztrátumok oxidatív C-C kapcsolásával létrejövő metallaciklus óriási stabilizációt jelent mind a reagensek, mind pedig a várt termékek energiaszintjéhez viszonyítva (1. ábra).



A metallaciklus keletkezésének mechanizmusa

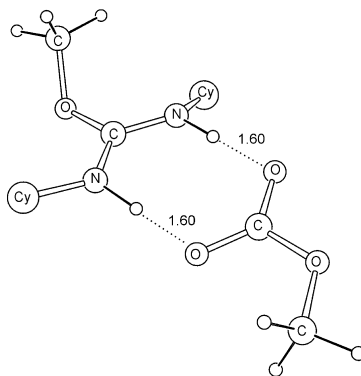
Megmutattuk, hogy a segédligandumon végrehajtott szubsztitúcióval a metallaciklus relatív stabilitása szabályozható, és elektronszívó szubsztituensek alkalmazásával kedvező irányba tolható.

D. Szerves karbonátok előállítása  $\text{CO}_2$  és alkoholok reakciójával [13-14]

1) Karbonátképződés diciklohexil-karbodiimid jelenlétében [13]

A Bari Egyetem Michele Aresta által vezetett kutatócsoportjában először sikerült szerves karbonátokat előállítani  $\text{CO}_2$  és alkoholok reakciójával. A reakcióban fontos szerepet játszik a diciklohexil-karbodiimid jelenléte, mely nélkül a reakció nem játszódik le. A reakciómechanizmust elméleti módszerekkel is megvizsgáltuk, és arra a következtetésre

jutottunk, hogy a reakció egyik kulcslépésében a metanol deprotonálódik, és a keletkezett metoxi anion oxigénjével a széndioxid C-O kötést alakít ki. A keletkezett  $\text{CH}_3\text{OCOO}^-$  anionos szerkezet egy metil-transzfer folyamatban stabilizálódik, és így létrejön a dimetil-karbonát (DMC) végtermék. A számítások azt jelezték, hogy a reakcióban intermedier szerepet játszó  $\text{CH}_3\text{OCOO}^-$  anion átmenetileg stabilizálódhat egy kétfogú H-hidas szerkezetben (ábra), és ezt a feltételezést IR és NMR mérések segítségével sikerült alátámasztani.



Az intermedier ion-pár szerkezete

## 2) A szénsav monometil-észterének stabilitásáról [14]

Az előző témához kapcsolódóan felmerült annak a lehetősége, hogy a DMC keletkezése egy másik intermedieren, nevezetesen a szénsav monometil-észterén ( $\text{CH}_3\text{OC(O)OH}$ ) keresztül történik. Ezt a lehetőséget végül elméleti úton sikerült kizárni, de magát a vegyületet egy egészen más úton ( $\text{NaO}^{13}\text{C(O)OCH}_3$  és  $\text{HCl/CD}_2\text{Cl}_2$  reakciójával) sikerült szobahőmérsékleten oldat fázisban előállítani és spektroszkópai módszerekkel azonosítani. DFT-PCM számítások segítségével megbecsültük a  $\text{CH}_3\text{OC(O)OH}$   $\text{pK}_a$ -ját, és azt találtuk, hogy a vegyület savassága csak kis mértékben tér el a szénsav savasságától.

## Megjelent publikációk a fenti hivatkozás sorrendjében

- [1] Y. Hannachi, J. Mascetti, A. Stirling, I. Pápai „*Metal Insertion Route of the Ni + CO<sub>2</sub> → NiO + CO Reaction*” **J. Phys. Chem. A**, 107, 6708 (2003).
- [2] Y. Dobrogorskaya, J. Mascetti, I. Pápai, A. Nemukhin, Y. Hannachi “*Theoretical investigation of the reactivity of copper atoms with carbon disulfide*” **J. Phys. Chem. A**, 107, 2711 (2003).

- [3] Y. Dobrogorskaya, J. Mascetti, I. Pápai, Y. Hannachi, „*Theoretical Investigation of the Reactivity of Copper Atoms with OCS: Comparison with CS<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>*” **J. Phys. Chem. A**, 109, 7932 (2005).
- [4] M. Aresta, A. Dibenedetto, I. Pápai, G. Schubert, “*Unprecedented formal '2+2' addition of allene to CO<sub>2</sub> promoted by [RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPr<sub>3</sub>)-Pr<sup>-i</sup>]<sub>2</sub>: direct synthesis of the four membered lactone alpha-methylene-beta-oxiethanone. The intermediacy of [RhH<sub>2</sub>Cl(PPr<sub>3</sub>)-Pr<sup>-i</sup>]<sub>2</sub>: theoretical aspects and experiments*”, **Inorg. Chim. Acta**, 334, 294 (2002).
- [5] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Amodio, I. Pápai, G. Schubert, “*Synthesis, Characterization and Reactivity of Cationic Hydride [HPd(diphosphine)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, the Missing Member of the Family [HM(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X (M = Ni, Pd, Pt). DFT QM/MM Structural Predictions for the [HPd(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Moiety*”, **Inorg. Chem.**, 41, 6550 (2002).
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, I. Pápai, G. Schubert, „*Behaviour of the [HPd(dppe)<sub>2</sub>]X (X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) as Proton or Hydride Donor: Relevance to Catalysis*”, **Chem. Eur. J.**, 10, 3708 (2004).
- [7] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, “*Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions*”, **Organometallics**, 24, 3059 (2005).
- [8] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, “*Theoretical investigation of catalytic HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hydrogenation in aqueous solutions*”, **Catal. Today**, elfogadva (2006).
- [9] G. Kovács, I. Pápai, “*Hydride Donor Abilities of Cationic Transition Metal Hydrides from DFT-PCM Calculations*”, **Organometallics**, 25, 820 (2006).
- [10] D. del Río, G. Schubert, I. Pápai and A. Galindo, “*Theoretical analysis of bis(ethylene) complexes of molybdenum and tungsten*”, **J. Organomet. Chem.**, 663, 83 (2002).
- [11] G. Schubert, I. Pápai, "Acrylate Formation via Metal-Assisted C-C Coupling between CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: Reaction Mechanism as Revealed from Density Functional Calculations", **J. Am. Chem. Soc.**, 125, 14847 (2003).
- [12] I. Pápai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyei, M. Aresta „*Mechanistic Details of Nickel(0)-Assisted Oxidative Coupling of CO<sub>2</sub> with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*” **Organometallics** 23, 5252 (2004).
- [13] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Fracchiolla, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert „*Mechanism of formation of organic carbonates from aliphatic alcohols and carbon dioxide under mild conditions promoted by carbodiimides. DFT calculation and experimental study*”, **J. Org. Chem.**, 70, 6177 (2005).
- [14] A. Dibenedetto, M. Aresta, P. Giannoccaro, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, „*On the existence of the elusive mono-methyl ester of carbonic acid [CH<sub>3</sub>OC(O)OH] at 300 K: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR measurements and DFT calculations*”, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2006/5, 908 (2006).