

A kutatások eredményeit összefoglaló beszámoló

A kutatás célja és a munkatervben vállalt kutatási program ismertetése

Előzmények

Az ELTE Szervetlen Kémiai (korábban Általános és Szervetlen Kémiai) Tanszékén több évtizede folynak fémorganikus kémiai kutatások Szepes László vezetésével, ezen belül pedig az utóbbi időben rendelkezésre áll egy egyedi tervezésű és építésű fotoelektron-spektrométer, melynek nagy intenzitású fotonforrása, valamint a mintabevivő rendszerek flexibilitása ideálissá teszi fémorganikus vegyületek vizsgálatára. Az OTKA pályázat keretében elvégzett kutatási téma jelentős mértékben nemzetközi együttműködésekre is épül. 1998 óta rendszeres munkakapcsolatban vagyok egy amerikai kutatócsoporttal, Tomas Baer csoportjával, akinél működött egy fotoelektron-fotoion koincidencia (PEPICO) spektrométer. Ők korábban szerves vegyületek vizsgálatával foglalkoztak, de az együttműködés kezdete óta jónéhány fémorganikus vegyület közös vizsgálatára került sor. Egyik korábbi kinttartózkodásom alatt pedig jelentős apparatív fejlesztéseket hajtottunk végre, melyek különösen alkalmassá tették a készüléket fémorganikus vegyületek mérésére. Így például az általam tervezett elektronoptikával, és detektálási módszerrel a korábbi elektronenergia-felbontás és kollektív hatások megváltoztak, a reflektív repülési idő-ionanalizátorral pedig a tömegfelbontás javult közel egy nagyságrendet. Magyar oldalról ebben az együttműködésben a vizsgálandó vegyületek kiválasztásával, szintézisével, valamint fotoelektron-spektroszkópiai mérésekkel vettünk részt. A kutatócsoportok közötti mobilitást az OTKA és az NSF közösen finanszírozta.

Kutatási program tervezet

A kutatási terv alapvetően fémorganikus vegyületek termokémiai vizsgálatát foglalja magában gázfázisú fotoionizációs módszerekkel, illetve kvantumkémiai számítások segítségével. A két – egymással rokon – kísérleti módszer a fotoelektron-fotoion koincidencia-spektroszkópia (PEPICO), illetve az UV fotoelektron-spektroszkópia (UPS). Ezek együttes használatával kívántunk új, nagy pontosságú, a fémorganikus kémiában fontos termokémiai adatokat meghatározni fémorganikus vegyületek energetikájával kapcsolatban, illetve ezeket értelmezni a rendszerek elektron- és térszerkezetének függvényében.

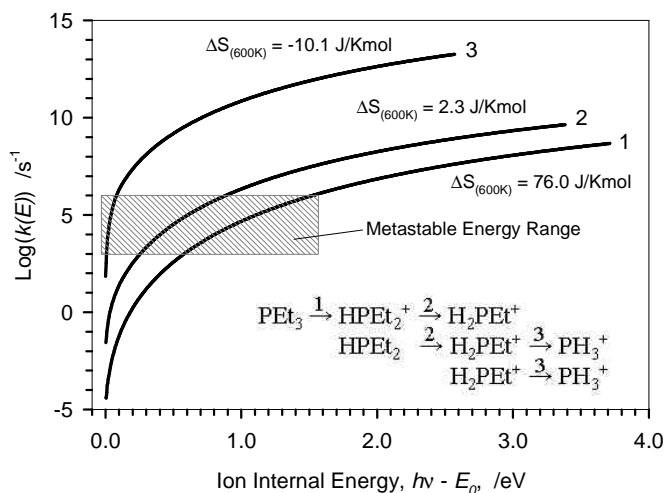
A fent említett módszerekkel az alábbi anyagi rendszerek termokémiáját, illetve a termokémia és a kötősszerkezet összefüggését javasoltuk vizsgálni:

- foszfán-szubsztituált átmenetifém-karbonil vegyületek
- átmenetifém-karbonilok hidrid-, alkil-, illetve acil-származékai
- a foszfán szubsztituens összehasonlítása a 15. csoport más alkil származékaival
- kalkokarbonil komplexek

A kutatási eredmények rövid ismertetése

Tri-, Di- és Monoetilfoszfán gázfázisú képződéshője

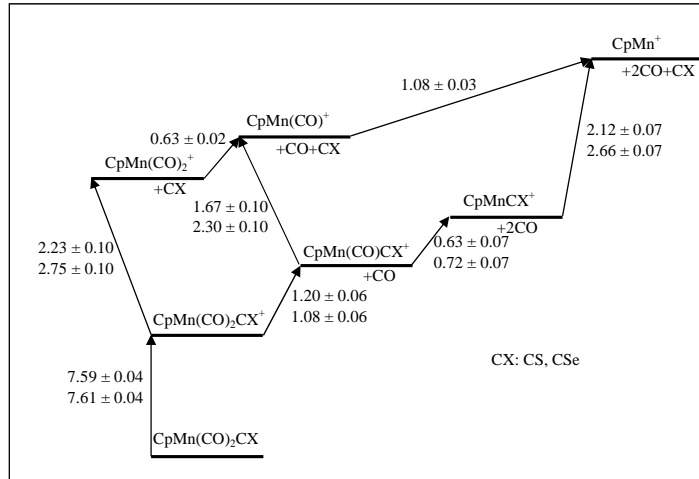
A $\text{PH}_n(\text{C}_2\text{H}_5)^{m+}$ ($n = 0, 2$, $m = 1-3$) ionok érdekessége, hogy tömegspektroszkópiás vizsgálatokban sorozatos etilénvesztéssel ugyanazokat a fragmensionokat eredményezik. Így az elvégzett küszöb fotoelektron fotoion-koincidenciaspektroszkópiás kísérletben az alábbi sémával leírható öt reakciót három RRKM reakciósebességi-állandó energia függvényével sikerült modellezni. A kísérleti letörési görbék kielégítő szintű reprodukálásával az energiaeoszlás számításának pontosságát sikerült demonstrálnunk, hiszen az ugyanazon RRKM görbével leírható reakciók csak a disszociáló ion energiaeoszlásában különböznek. A mérési adatok kiértékelésének megbízhatósága szempontjából alapvető fontosságú eredmény mellett, a gyakorlati szempontból is fontos, az irodalomban eddig nem vagy csak igen pontatlanul ismert képződéshőket is sikerült meghatározni. A semleges specieszek képződéshőjének bizonytalansága nem haladja meg a 3 kJ/mol-t.



A különféle metal-foszfín ionok disszociációs sebességi állandói

A $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ tio- és szelenokarbonil analógjai

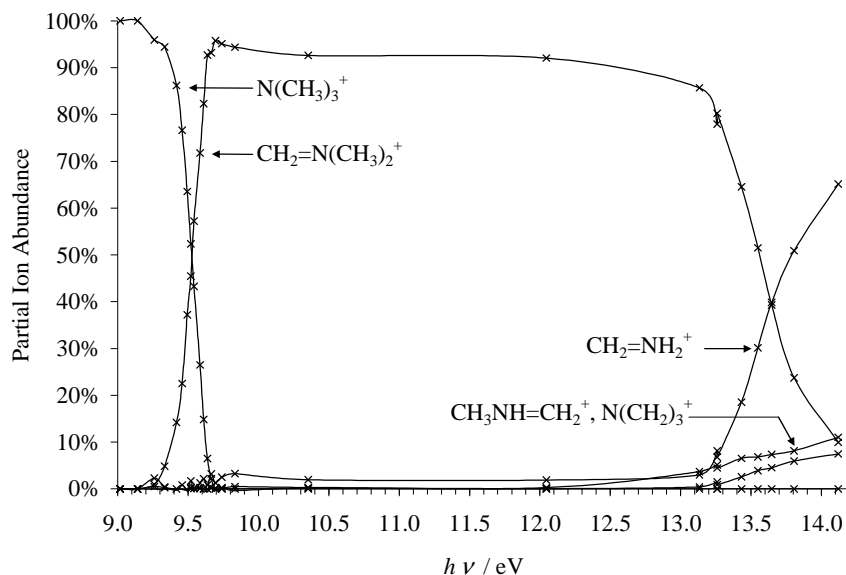
Fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiával (PEPICO) vizsgáltuk a $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ egyszerűen szubsztituált tio- és szelenokarbonil analógjait ($\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CX}$, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). A mérési adatok RRKM-elméleten alapuló szimulációjával meghatároztuk a konszekutív karbonil-, majd kalkokarbonil veszteségi reakciókban keletkező fragmensionok megjelenési energiáját, az adiabatikus ionizációs energiák segítségével pedig megállapítottuk az egyes ionokban a mangán-karbonil, illetve mangán-kalkokarbonil kötési energiákat. Mivel mindkét komplex esetén a disszociáció ismert képződéshőjü termékekhez vezetett, az összes disszociáló ion és a semleges molekulák képződéshője is meghatározható volt. A képződéshők ismeretében a Mn-CX kötési energiák a szülőionban és az első leányionban is meghatározhatóak voltak, noha ezek a kötések a kísérletek során nem disszociáltak. Az Mn-CX kötési energia az Mn-CO kötési energiánál átlagosan 1.04 ($\text{X} = \text{S}$) illetve 1.61 eV-tal ($\text{X} = \text{Se}$) adódott nagyobbak. A $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ korábban elvégzett PEPICO vizsgálatából pedig a karbonil \rightarrow kalkokarbonil szubsztitúciós energiák is számolhatóak.



A kalkokarbonil-komplexek bomlásának energetikája

Primer aminok PEPICO vizsgálatai

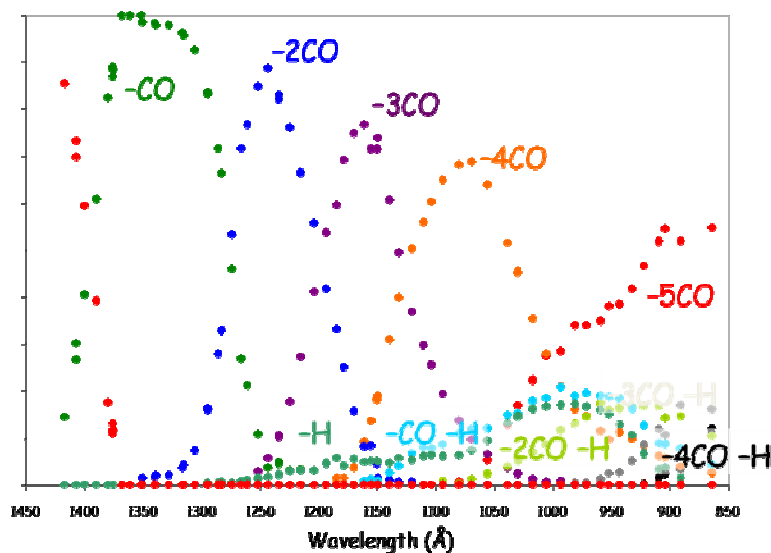
Gyakori fémorganikus ligandumok fotoionizációjának vizsgálata során meghatároztuk öt primer amin RCH_2NH_2 ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7$) kationjának fotodisszociációs mechanizmusát. Az amin kationok metiléniummónium kation ($CH_2NH_2^+$) keletkezése mellett alkilgyököt – ill. a metil-amin hidrogénatomot – veszítenek. TPEPICO technikával meghatároztuk a fotodisszociáció megjelenési energiáit, valamint W1U és CBS-APNO kompozit módszerekkel kiszámoltuk 45 izodezmikus reakció reakcióhőjét. A reakciókban az aminok ill. az alkilgyökök páronként reaktánsként és terméként szerepeltek, a reakciók további résztvevői a jól ismert képződéshőjű alkánok és primer alkoholok voltak. A kísérleti és a számítási kémiai eredmények felhasználásával pontosítottuk a primer aminok és az alkilgyökök gázfázisú képződéshőit.



A trimetil-amin ion PEPICO letörési görbéje

Pentakarbonil-mangán származékok

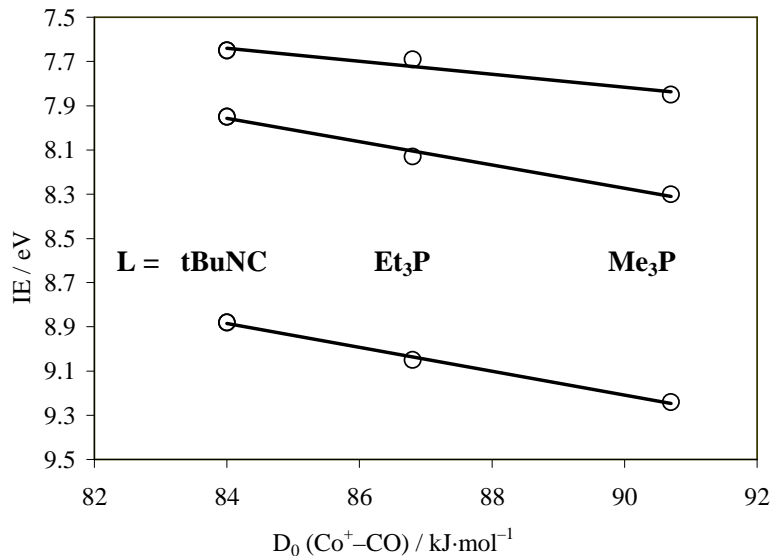
Előállítottunk több átmenetifém-hidrid és –alkil komplexet, melyeknek elvégeztük fotoelektron-spektroszkópiás és TPEPICO vizsgálatait, így például a $\text{HMn}(\text{CO})_5$ és $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ vegyületeket. Ezeknél a vegyületeknél a bomlási séma igen komplikált, hiszen a fém-hidrid (vagy alkil), illetve a fém-karbonil kötés erőssége hasonló, így minden esetben párhuzamos disszociációsát kell modellezni. Ehhez a statisztikus termodinamikai modellen alapuló monte-carlo szimulációs program jelenleg kifejlesztés alatt van.



A pentakarbonil-mangán-hidrid letörési görbéi

Izonitril szubsztitúció egy kobalt-komplexen

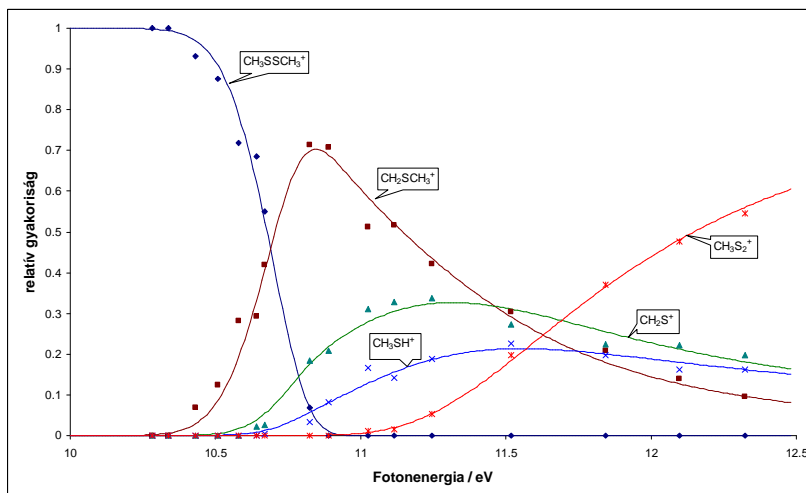
Egy új fémorganikus komplexet, a $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NOtBuNC}$ sikerült előállítanunk és fotoelektron-spektroszkópiás (UPS) illetve fotoelektron-fotoion koincidencia spektroszkópiás (TPEPICO) kísérletekben a molekulaion és a fragmension $\text{Co}^+ \text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{NO}, \text{tBuNC}$) kötési energiáit meghatározni. A kísérleteket ab initio és DFT kvantumkémiai számítások egészítik ki, amelyek a CotBuNC^+ fragmension képződéshőjét szolgáltatják. Ezt az adatot felhasználva nemcsak az ionok, hanem a semleges molekula képződéshőjét is sikerült meghatároznunk. Korábbi UPS és TPEPICO tanulmányok eredményeinek összehasonlításakor egy nem várt, lineáris összefüggést találtunk a molekulák ionizációs energiája és a $[\text{L}(\text{CO})(\text{NO})\text{Co}-\text{CO}]^+$ kötési energiák között.



Negatív korreláció a fém-karbonil kötési energia, valamint az elektronsűrűség között

Diszulfid-hidak vizsgálata PEPICO spektroszkópiával

Több különböző fotonenergiaánál elvégeztük a MeSSMe és MeSeSeMe molekulák fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiás mérését. MeSSMe esetén a 8-12.5 eV tartományban a molekulaion négy különböző disszociációs folyamata volt megfigyelhető, a képződő termékek $\text{CH}_2\text{SCH}_3^+$, CH_2S^+ , CH_3SH^+ , CH_3S_2^+ . Kvantumkémiai számítások segítségével javaslatot tettünk az egyes termékek keletkezésének mechanizmusára. A CH_3S_2^+ egyszerű kötés-hasadásos disszociációval képződik, a több ion képződését a szülőion izomerizációja előzi meg. Ezen mechanizmusnak megfelelő (de ésszerű elhanyagolásokat tartalmazó) RRKM-modellezés során illesztéssel meghatároztuk a disszociációs gátakat és megjelenési energiákat. MeSeSeMe esetén a Se sok természetes izotópja miatt az egyes termékekhez tartozó csúcsok átfednek, ezek szétválasztását nem egyszerű.

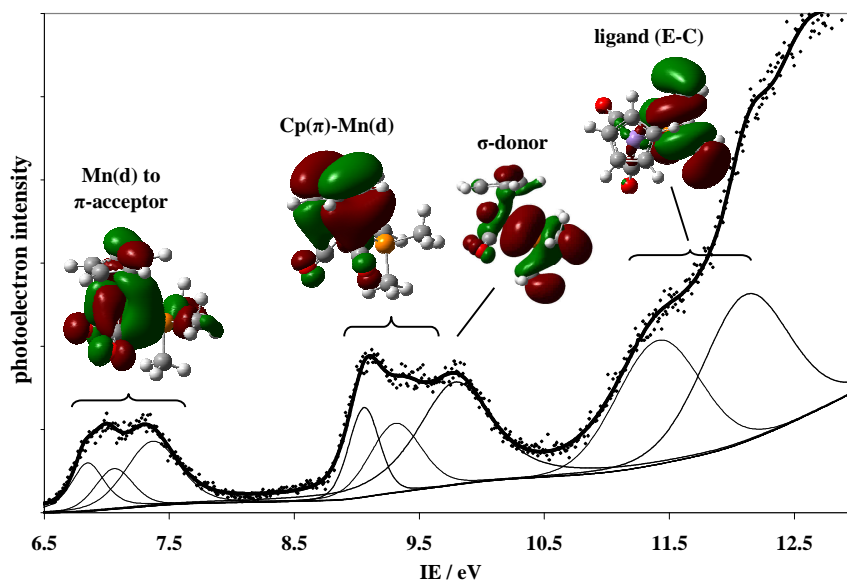


A dimeti-diszelenid PEPICO letörési görbéi

Trimetil-arzán és trimetil-stibán mint ligandumok fémorganikus komplexekben

HeI és HeII fotoelektron-spektroszkópiás módszerrel megvizsgáltuk a CpMnCO_3 ill CoCO_3NO trimetil-foszfán, trimetil-arzán és trimetil-stibán származékait. Összesen négy új vegyületet állítottunk elő: $(\text{AsMe}_3)\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ és $(\text{SbMe}_3)\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$, illetve $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{AsMe}_3)$ és $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SbMe}_3)$.

A viszontkoordinációs pályákról történő ionizációk az anyavegyülethez képest destabilizálódtak, de egymástól lényegében nem térnek el. Az előbbivel szemben a szabad ligandumbeli magános párokhoz képest a σ -donor pályákról történő ionizációk stabilizálódtak. Ez a stabilizáció egyben a donor képesség mértékének is tekinthető. A stabilizáció a foszfán származékok esetén a legnagyobb. Ez kvalitatíve azzal magyarázható, hogy a foszfortól antimonig haladva a magánospárok egyre erőteljesebb s-karakterrel rendelkeznek. Így bár energetikailag illetve polarizálhatóság alapján egyre kedvezőbb lenne a fém d-pályáival történő átfedés; a növekvő s-karakter ezt a hatást ellensúlyozza. Összefoglalva ligandumok komplexáló képességére az alábbi sorrendet találtuk: $\text{PMe}_3 > \text{AsMe}_3 > \text{SbMe}_3$. Megvizsgáltuk ezekben a komplexekben a viszontkoordináció szerepét, és azt tapasztaltuk, hogy a foszfán irányában növekvő szigma-donor képesség elektronsűrűsége történő hatását részben kompenzálja a növekvő pi-aciditás.

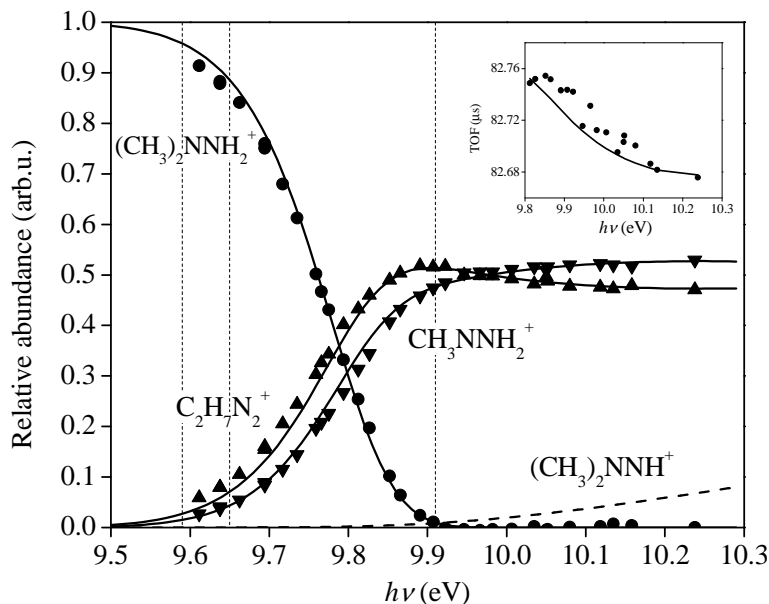


A foszfín-szubsztituált $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ vegyértékpályái

Párhuzamos H-vesztés a 1,1-dimetil-hidrazin ionból

Ezeket a vizsgálatokat Boulanger és munkatársainak tanulmányára válaszul végeztük el. A szerzők a $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2^+$ tömegspektrométerbeli bomlásának vizsgálatokor a kísérleti eredményeket csak a varációs átmeneti állapot elmélet (VTST) segítségével tudták modellezni. Sikerült megmutatnunk, hogy ha a szerzők által javasolt két párhuzamos disszociációs csatorna mellett (C–H és N–C kötéshasadás) a nitrogén-atomról történő H-vesztést is feltételezzük, akkor a kísérleti eredmények egyszerű RRKM-elmélettel is

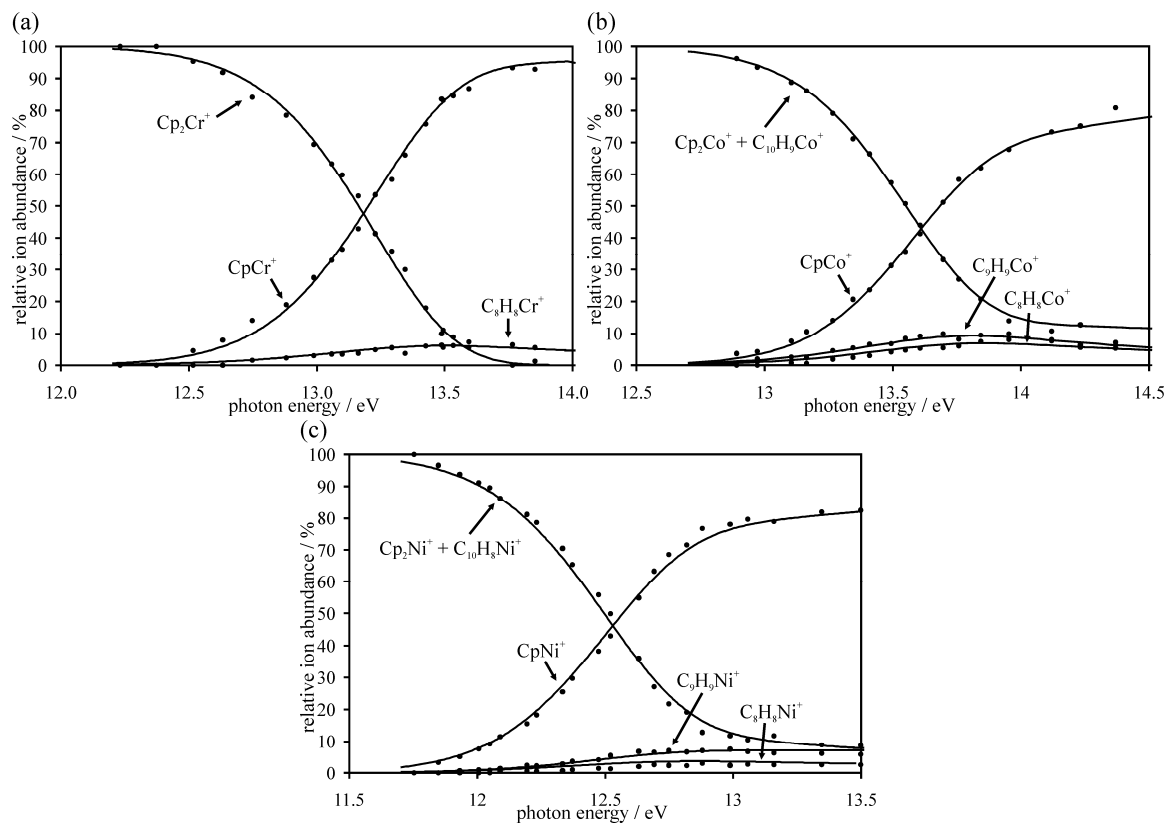
modellezhetők. Ennek az eredménynek alapvető jelentősége van a TPEPICO kísérletek kiértékelésekor alkalmazott OK-re történő extrapoláció megbízhatóságának szempontjából.



Párhuzamos H-vesztések, valamint metilvesztés a DMH ionból

Metallocének kötési energiáinak vizsgálata

Metallocéneket (Cp_2M , $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) vizsgáltunk fotoelektron-fotoion koincidenciaspektroszkópiával (PEPICO) a metallocén ionokban lejátszódó disszociációs, izomerizációs folyamatok feltérképezése céljából. A Cr, Ni és Co metallocén származékának mérését az Észak-Karolinai egyetemen (UNC) működő készüléken végeztük, míg a Cp_2Fe vizsgálata a párizsi berendezésben történt, majd idén nyáron jóval pontosabb kísérleteket végeztünk a svájci SLS szinkrotron új iPEPICO berendezésén. A kapott repülésiidő spektrumok és letörési görbék RRKM-elméleten alapuló modellezésével meghatároztuk a Cp vesztéssel keletkező CpM^+ ionok megjelenési energiáját, valamint a $[\text{CpM}-\text{Cp}]^+$ kötési energiákat. A kötési energiákra a következő sorrendet kaptuk: $[\text{CpMn}-\text{Cp}]^+ < [\text{CpNi}-\text{Cp}]^+ < [\text{CpFe}-\text{Cp}]^+ < [\text{CpCr}-\text{Cp}]^+ < [\text{CpCo}-\text{Cp}]^+$. (3,43; 3,73, 3,77, 4,64 illetve 5,30 eV). A kobaltocén ion a semleges ferrocénnal izoelektronos, vagyis stabil 18 elektronos szerkezetű, így érthető, hogy arra adódott a legnagyobb kötési energia. Ehhez képest a kromocén ionban és a ferrocén ionban kevesebb a kötő elektronok száma, míg a nikklocén ionban a 19. elektron lazító pályán helyezkedik el, ebből adódnak a kisebb kötési energiák. A Cp_2Fe^+ és Cp_2Ni^+ ionokban izomerizáció is lejátszódik: a Cp_2Fe^+ esetén a két ciklopentadienil gyűrű összekapcsolódik, az így keletkező $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}^+$ ion elegendően nagy fotonenergiánál $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ molekulát veszít. A Cp_2Ni^+ esetén a két gyűrű úgy kapcsolódik össze, hogy közben egy-egy hidrogén leszakad a gyűrűről, vagyis egy sík szerkezetű C_{10}H_8 összetételű fulvalént és egy H_2 ligandumot alkot. A Cp_2Ni^+ -ban H_2 vesztés is megfigyelhető, erre feltételezhetően az izomerizáció során létrejövő $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NiH}_2^+$ ionból kerül sor.



Három metallocén-ion letörési görbéi: a) Cp_2Cr , b) Cp_2Co , c) Cp_2Ni