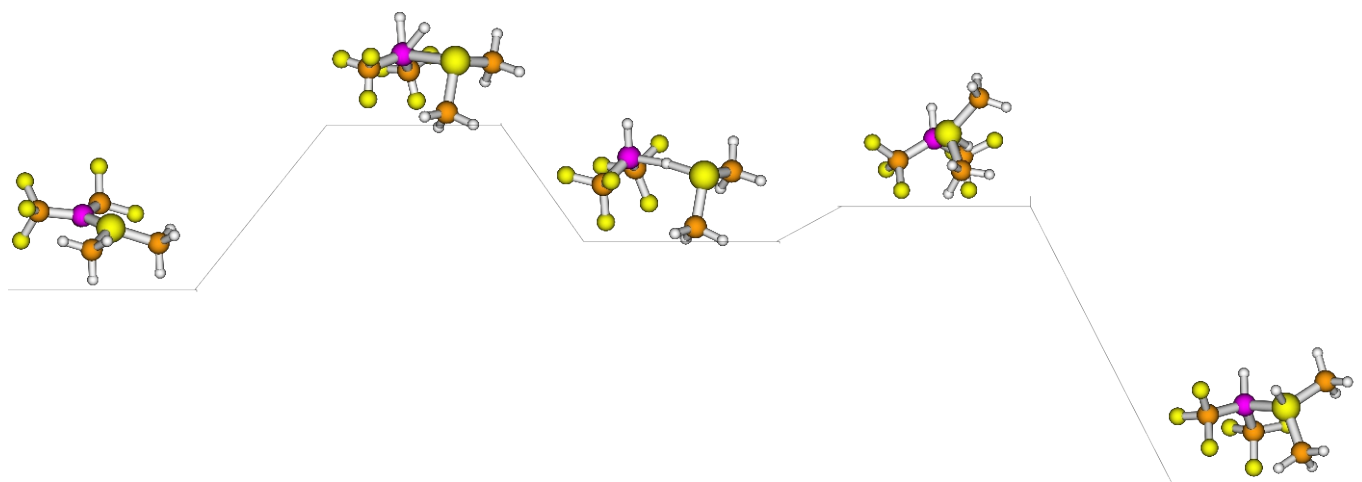


TDK dolgozat

Zódi Levente Zsolt, Bsc, II. évfolyam

Témavezető: Dr. Szieberth Dénes, docens

$R_2B-PR'_2$ foszfinoboránok reverzibilis hidrogénaddíciójának kvantumkémiai vizsgálata



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és
Biomérnöki Kar
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2015

1. Bevezetés

1.1 Átmenetifém-mentes hidrogénaktiválás

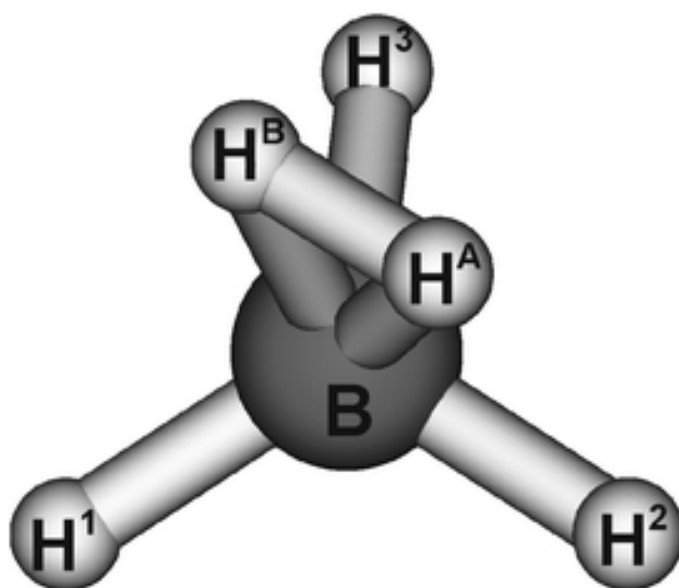
A hidrogén aktiválása régóta fontos és kutatott terület, köszönhetően annak, hogy a szerves szintézisekben fontos reaktáns, valamint üzemanyagcellákban potenciális energiaforrás. Reverzibilis megkötése azonban nem kézenfekvő, hiszen molekulájában apoláris, viszonylag stabil és nehezen polarizálható kovalens kötés van. Szobahőmérsékleten ezért kevés az olyan rendszer, mely erre képes. Átmenetifémeket régóta használnak hidrogénaktiválásra, azonban az átmenetifém-mentes katalízis kezdete csak a 2000-es évek közepére tehető. Ekkor fedezte fel Schoeller és Bertrand a szinglett karbének hidrogénaktiváló hatását⁽¹⁾. A reakció mechanizmusa az átmenetifémekhez hasonló, azonban itt nem a betöltött és üres d-pályák, hanem a szén üres p-pályája, és az erre merőleges p-pályáján lévő magános elektronjai aktiválják heterolitikusan a hidrogént. A H₂ molekula szigma-kötése elektront donál az üres p-pályára, a két szabad elektron a szénatomon pedig az első szigma-lazító pályára küld elektront, ezzel polarizálva a hidrogén apoláros kovalens kötését. A molekula így hidrid-és hidrogénionra szakad, majd kötést létesítve a szénnel reverzibilisen kötődik a karbénhez.

Szintén a 2000-es évek közepén indultak új kutatások a hidrogénaktiválás egy másik területén. Stephen és kutatócsoportja ekkor fedezte fel⁽²⁾, hogy a R₂P–C₆F₄–B(C₆F₅)₂ (R = tBu, Mes) képletű foszfinoborán könnyedén megkötö a hidrogént, ikerionos szerkezetben [⁺HR₂P–C₆F₄–B(C₆F₅)₂H[–]]. 100 °C felett pedig a termék ismét szétesik a kiindulási anyagra, valamint hidrogénre, tehát a reakció reverzibilis. Az aktiváló mechanizmus előfeltétele a kiindulási foszfinoboránban a B-P kötés sztérikus gátlása volt, hiszen a foszfor-atom rendelkezik egy magános elektrópárral, a bór pedig egy üres p-pályával. A molekulának tehát van egy Lewis-sav (elektronakceptor) centruma (B), és egy Lewis-bázis (elektrondonor) centruma (P). Ezáltal volt képes polarizálni, majd ikerionosan szétszakítani a hidrogénmolekulát. Az ilyen, két Lewis-centrummal rendelkező anyagokat ambifilnek nevezzük.

A foszfinoborán hidrogénaktiváló hatása után még sok olyan nem átmenetifém vegyületet találtak, melyek képesek aktiválni a H₂-t. Hasonlóan a már említett foszfinoboránhoz, ezekben az anyagokban is akceptor-donor kettősség van. Az akceptor atomok (B, Al, Si), és donor atomok (P, N, C, O) számos intramolekuláris és intermolekuláris kombinációja aktiválta a hidrogént.

A bór emellett önmagában is képes a hidrogénnel komplexet létrehozni, elméleti kutatások alapján.⁽³⁾ A BR₃ összegképletű anyagok közül már a BH₃-nak is létezik hidrogén-komplexe (BH₅, 1. ábra). A H₂-ben lévő kötés az ilyen fajta komplexekben szintén a bór üres p-pályájára küld elektronokat, ezzel gyengítve a hidrogének közti kötést, azonban a molekula lazító pályájára a B-R

kötések donálják az elektronokat (ellentétben az átmenetifémekkel és a karbénnel). A BH_3 esetében a B-H szigma-kötések szolgáltatják az elektronokat. A hidrogénmolekulában azonban nem szakad fel a kötés, ellentétben a karbének és átmenetifémek esetével. A BH_5 komplex részecske szobahőmérsékleten nem stabil (bár az energiának minimuma van, de a szabadentalpia pozitív az entrópikus hatások miatt), azonban alacsony hőmérsékleteken (10-25 K) 1994-ben infravörös spektroszkópiával mutatták ki létezését.



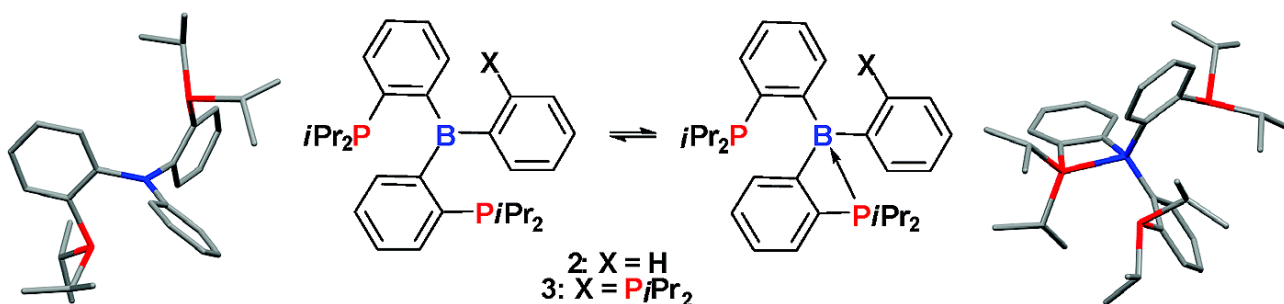
1. ábra. A BH_5 komplex szerkezete⁽³⁾

A bóron lévő szubsztituensek nagy hatással vannak a komplex stabilitására. Elektron-szívó csoportok (pl. CF_3) megkönnyítik az üres bór-orbitálra történő elektron-átadást, azonban mégsem stabilizálják igazán a komplexet. Elektron-donor csoportok viszont rendkívül pozitív hatást mutattak. Az ilyen szubsztituensek (Si-t vagy P-t tartalmazó csoportok) esetén a komplex szabadentalpiája már szobahőmérsékleten is negatív a kiindulási anyagokéhoz ($BR_3 + H_2$) képest, nagyfokú stabilitást jelezve ezzel. Ennek az az oka, hogy a P/Si-szubsztituens bórral létesített kötése képes elektront átadni a hidrogénmolekula lazító pályájára, ezzel tovább gyengítve kötését, elősegítve a bórhoz való kötődését. A szilil-és foszfinoboránok tehát fontos potenciális hidrogénaktiváló és tároló anyagok lehetnek ezáltal.

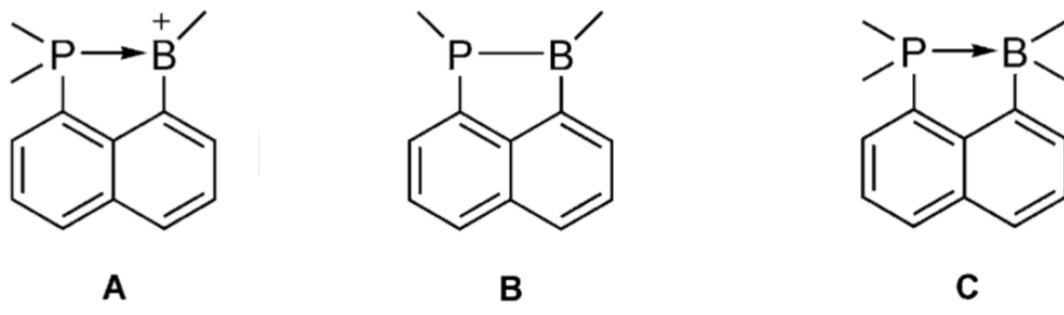
1.2 FLP – Frusztrált Lewis-párok

A már említett donor-akceptor párokat az irodalomban FLP-nek, Frusztrált Lewis-pároknak nevezik. Az elnevezés onnan ered, hogy a Lewis-bázis atom elektronpárja a nagy térkitöltésű csoportok szterikus gátlása miatt nem képes datív kovalens kötést létesíteni a Lewis-sav atom üres p-pályájával. Ezáltal a molekulában két Lewis-centrum található, melyek közt gátolt a kötés, a részecske szterikusan „frusztrált”. A már felsorolt donor és akceptor atomok gyakorlatilag tetszőleges párosításából rengeteg FLP-t kombinálhatunk. Legismertebbek közülük az aminoboránok és foszfinoboránok. A frusztrált Lewis-párban lévő centrumok elrendezése és helyzete is rendkívüli sokszínűséget mutat. Az első, már említett $R_2P-C_6F_4-B(C_6F_5)_2$ ($R = tBu, Mes$) anyagon kívül, ahol a B és P atomok egy fenil-gyűrű két oldalán helyezkednek el para-helyzetben, léteznek orto-foszfinoboránok is (2.ábra), egy naftalin-váz két oldalán is elhelyezkednek (3.ábra), lehetnek egymással kovalens kötésben, illetve két különálló molekulán is (intermolekuláris FLP-k, 4.ábra).

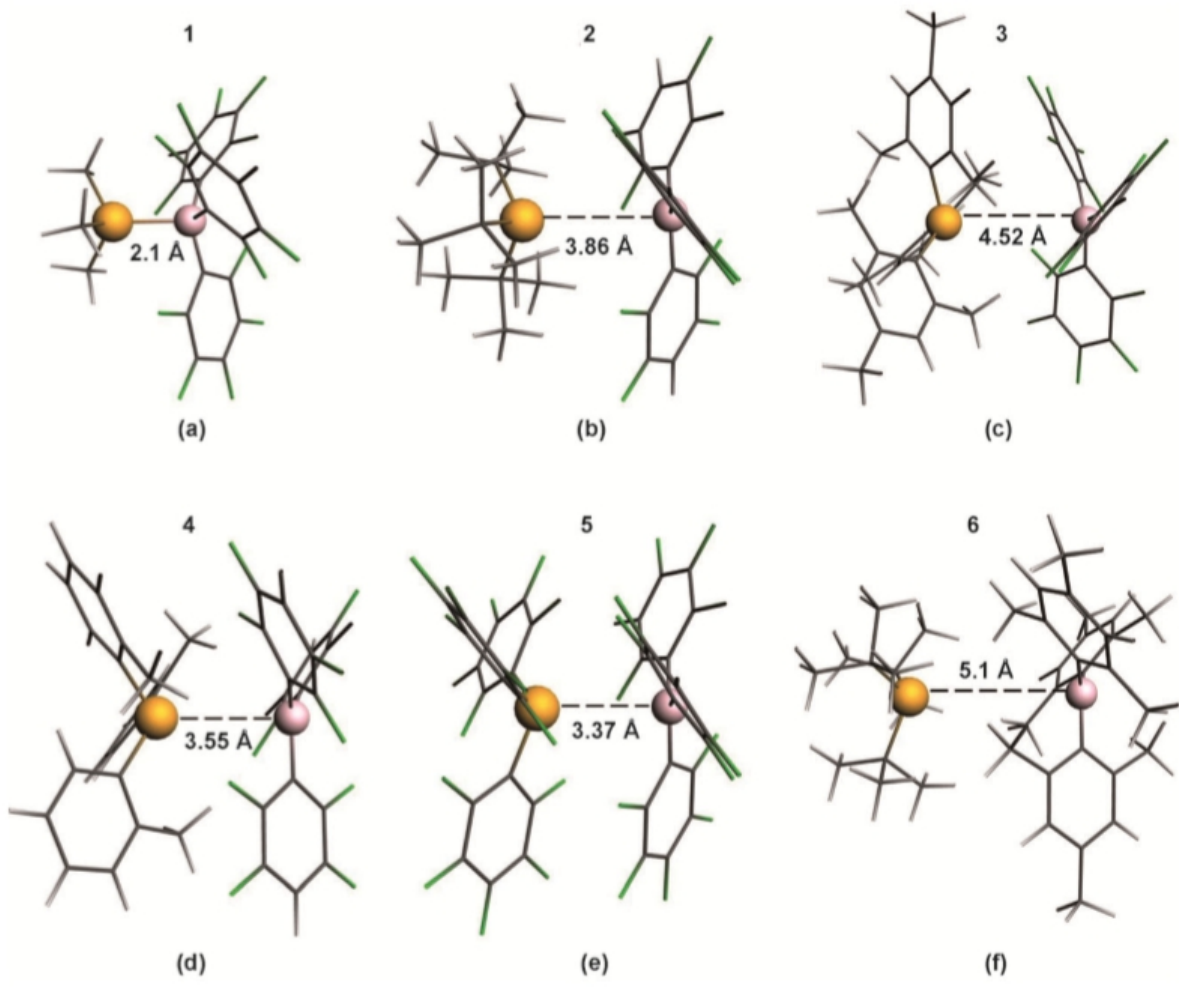
A felsorolt foszfinoboránok lényegesen eltérőek, hiszen nem mindegy a B-P távolság sem a reaktivitás, sem a reakció mechanizmusának szempontjából, ha pedig két különálló részecskén vannak, a ligandumok közti másodlagos kölcsönhatások is nagyban befolyásolják ezt a távolságot.



2. ábra. Orto-foszfinoborán. Kétféle lehetséges konformációban létezik, melyek egyensúlyban vannak: nyitott és zárt állás. Zárt állásban az egyik P és a B között datív kötés létesül, a molekula kevésbé reaktív; nyitott állásban nincs kötés a Lewis-centrumok között.⁽⁴⁾



3. ábra. Naftanil-hidas foszfinoboránok^(6,7,8)



4. ábra. Intermolekuláris FLP-k, feltüntetve a P-B távolság.⁽⁵⁾

1.3 Foszfino-boránok hidrogénaktiváló reakciói

Foszfino-boránok és hidrogén reverzibilis reakcióját vizsgáló számos tudományos cikk jelent már meg, melyek két csoportba oszthatóak. Egyik részről azt vizsgálták, hogy a reakció mitől mehet végbe, a folyamat energiagátját hogyan lehet minél alacsonyabbá tenni, hogy szobahőmérsékleten reagáljanak egymással. A másik megközelítés a reakció mechanizmusát vizsgálta, a reakció hogyan megy végbe.

Foszfino- és boránok savasságának/bázikusságának vizsgálata a reakció energiagátjának szempontjából fontos. Az elektrondonor oldal minél erősebb Lewis-bázis, annál könnyebben képes protont felvenni, az elektronakceptor oldal pedig minél erősebb Lewis-sav, annál könnyebben vesz fel hidridiont.

Molecule	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	EA
BH ₃	74.5 (80.5 ^b)	71.7 (73.1 ^c , 77.3 ^b)	64.4 (70.0 ^b)	0.006 (0.038 ^d , 0.10 ^e)
(HO)BH ₂	48.0 (55.0 ^b)	45.9 (48.3 ^c , 52.4 ^b)	39.2 (45.7 ^b)	-0.983 (-1.22 ^c)
(HO) ₂ BH	35.3 (42.2 ^b)	33.0 (35.9 ^c)	26.7	-1.468 (-1.93 ^c)
(HO) ₃ B	34.3 (41.2 ^b)	31.9 (34.7 ^c)	25.7	-1.642 (-2.03 ^c)
FBH ₂	63.8 (69.8 ^b)	61.0 (62.8 ^c , 66.6 ^b)	53.1 (59.3 ^b)	-0.559 (-0.73 ^c)
F ₂ BH	61.1	58.0 (60.2 ^c)	51.1	-1.015 (-1.03 ^c)
F ₃ B	71.7 (78.3 ^b)	68.4 (70.8 ^c , 74.6 ^b)	61.0 (67.2 ^b)	-1.369 (2.650 ^d , -0.78 ^e)
MeBH ₂	65.4 (73.6 ^b)	62.5 (70.2 ^b)	54.8 (62.5 ^b)	-0.517 (-0.52 ^c)
Me ₂ BH	58.8	56.1	47.6	-0.675 (-0.76 ^c)
Me ₃ B	54.7	52.1	42.3	-0.579 (-0.84 ^c)
(CF ₃)BH ₂	100.7 (109.0 ^b)	97.3 (105.2 ^b)	89.3 (97.1 ^b)	0.713
(CF ₃) ₂ BH	122.1	118.4	110.2	1.364
(CF ₃) ₃ B	138.8	134.9	125.7	2.14
(C ₆ H ₅)BH ₂	72.1 (76.4 ^f)	69.7 (73.3 ^f)	63.7 (66.9 ^f)	0.369 (0.40 ^e)
(C ₆ H ₅) ₂ BH	72.7 (77.2 ^f)	70.4 (75.3 ^f)	63.4 (65.4 ^f)	0.631 (0.65 ^e)
(C ₆ H ₅) ₃ B	72.8 (77.2 ^f)	70.4 (75.2 ^f)	63.5 (65.5 ^f)	0.705 (0.70 ^e)
(C ₆ F ₅)BH ₂	90.0 (94.3 ^f)	87.0 (92.2 ^f)	80.0 (84.4 ^f)	1.104 (1.24 ^e)
(C ₆ F ₅) ₂ BH	102.6 (107.7 ^f)	97.2 (103.7 ^f)	91.2 (90.4 ^f)	1.724 (1.89 ^e)
(C ₆ F ₅) ₃ B	110.1 (115.5 ^f)	- ^g (112.0 ^f)	- ^g (104.6 ^f)	2.130 (2.34 ^e)

b – MP2/6-311++g(3df,3pd); *c* - R. Vianello, Z.B. Maksic, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1095–1102; *d* - NIST Chemistry WebBook, P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Standard Reference Database No. 69, March 2003, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD; *e* - B. Peng, Qian-Shu Li, Y. Xie, R.B. King, H.F. Schaefer III, *Chemical Physics* 356 (2009) 171–176.; *f* - BP86/DZP + diffuse(Dunning); *g* - nem konvergált értékek

1. táblázat. BLYP/6-311++g(3df,3pd) szinten számított értékek a borán + H⁻ reakcióra (kcal/mol), valamint a molekulák elektronnaffinitása (EA, eV).⁽⁹⁾

Legegyszerűbb a Lewis-savasságot hidridionnal szemben vizsgálni (hidrid-affinitás). Ebben a skálában pedig a BH₃ lehet a viszonyítási alap, a hidrogéneket más szubsztituensekkel helyettesítve láthatjuk azok hatását a savasságra. Egy 2013-as cikkben publikált eredmények alapján⁽⁹⁾ azok a boránok erősebb savak a BH₃-nál, melyeken elektronszívó csoportok vannak. Nem mindegy azonban, hogy a nagy elektronegativitású szubsztituensen vannak-e nemkötő elektronpárok. A fluor emiatt gyengíti a savasságot. Ha azonban a fluor még elég közel van a bórhoz, hogy induktív hatását kifejtsen, azonban elég távol ahhoz, hogy nemkötő elektronpárjai ne adjanak át elektront a bór üres p-pályájára, a savasság nagyban megnő. A CF₃ (trifluormetil), valamint C₆F₅ (pentafluorofenil) csoportok emiatt nagyban növelik a savasságot. A lényeg tehát, hogy szigma-

kötésen keresztül elektront szívjunk le a bórról, a nemkötő elektronpárok elektronátadását pedig megakadályozzuk azzal, hogy nem közvetlenül kötődik a nagy elektronegativitású ligandum a bór atomhoz.

Molecule	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	IE
PH ₃	191.4 (194.1 ^a)	186.0 (188.0 ^b , 188.3 ^a)	178.6 (179.5 ^b , 180.8 ^a)	10.447 (10.59 ^b)
(HO)PH ₂	199.6 (203.8 ^a)	194.3 (198.2 ^a)	186.6 (190.6 ^a)	9.811
(HO) ₂ PH	206.0	200.7	192.9	9.646
(HO) ₃ P	207.9	202.4 (196.3 ^b)	193.4 (188.5 ^b)	9.819
FPH ₂	186.0 (191.2 ^a)	180.4 (185.2 ^a)	172.8 (177.5 ^a)	10.461 (10.66 ^c)
F ₂ PH	177.5 (184.6 ^a)	171.9 (178.5 ^a)	164.1 (170.7 ^a)	10.684 (11.0 ^b)
F ₃ P	160.4 (168.8 ^a)	154.7 (166.2 ^b , 162.6 ^a)	146.8 (158.4 ^b , 154.8 ^a)	11.920 (12.20 ^b)
(NH ₂)PH ₂	207.4	202.1	194.7	9.538
(NH ₂) ₂ PH	221.0	215.6	208.3	8.945
(NH ₂) ₃ P	233.8	228.0	220.2	8.140
MePH ₂	208.8 (210.7 ^a)	203.4 (203.5 ^b , 205.1 ^a)	195.9 (195.4 ^b , 197.5 ^a)	9.480 (9.62 ^b)
Me ₂ PH	222.5	217.1 (218.0 ^b)	209.6 (209.8 ^b)	8.795 (9.10 ^b)
Me ₃ P	233.3	227.7 (229.2 ^b)	220.3 (221.4 ^b)	8.288 (8.62 ^b)
(CF ₃)PH ₂	181.7	176.6	169.2	10.763 (11.15 ^b)
(CF ₃) ₂ PH	175.5	170.6	163.5	10.939 (11.50 ^b)
(CF ₃) ₃ P	172.1	167.2	160.5	11.013 (11.57 ^b)
(C ₆ H ₅)PH ₂	214.0 (213.1 ^d)	209.2 (208.4 ^d)	200.4 (199.6 ^d)	8.394 (8.88 ^b)
(C ₆ H ₅) ₂ PH	230.0 (229.6 ^d)	224.6 (224.2 ^d)	216.7 (216.4 ^d)	7.687 (7.80 ^b)
(C ₆ H ₅) ₃ P	241.4 (241.0 ^d)	235.9 (232.5 ^b , 235.5 ^d)	228.5 (224.8 ^b , 228.4 ^d)	7.110 (7.80 ^b)
(C ₆ H ₂ Me ₃)PH ₂	220.4 (220.1 ^d)	215.1 (214.3 ^d)	208.8 (209.6 ^d)	7.615
(C ₆ H ₂ Me ₃) ₂ PH	239.1 (239.0 ^d)	233.7 (233.0 ^d)	226.6 (227.9 ^d)	7.054
(C ₆ H ₂ Me ₃) ₃ P	255.2 (255.8 ^d)	250.4 (250.0 ^d)	238.0 (242.2 ^d)	6.235

a - F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6956–6964.; *b* - MP2/6-311++g(3df,3pd).; *c* - M.A. Frisch, H.G. Heal, H. Mackle, I.O. Madden, *J. Chem. Soc.* (1965) 899–907

2. táblázat. Foszfín + H⁺ reakciók BLYP/6-311++g(3df,3pd) szinten számított értékei (kcal/mol), valamint ionizációs energiák (IE, eV).⁽⁹⁾

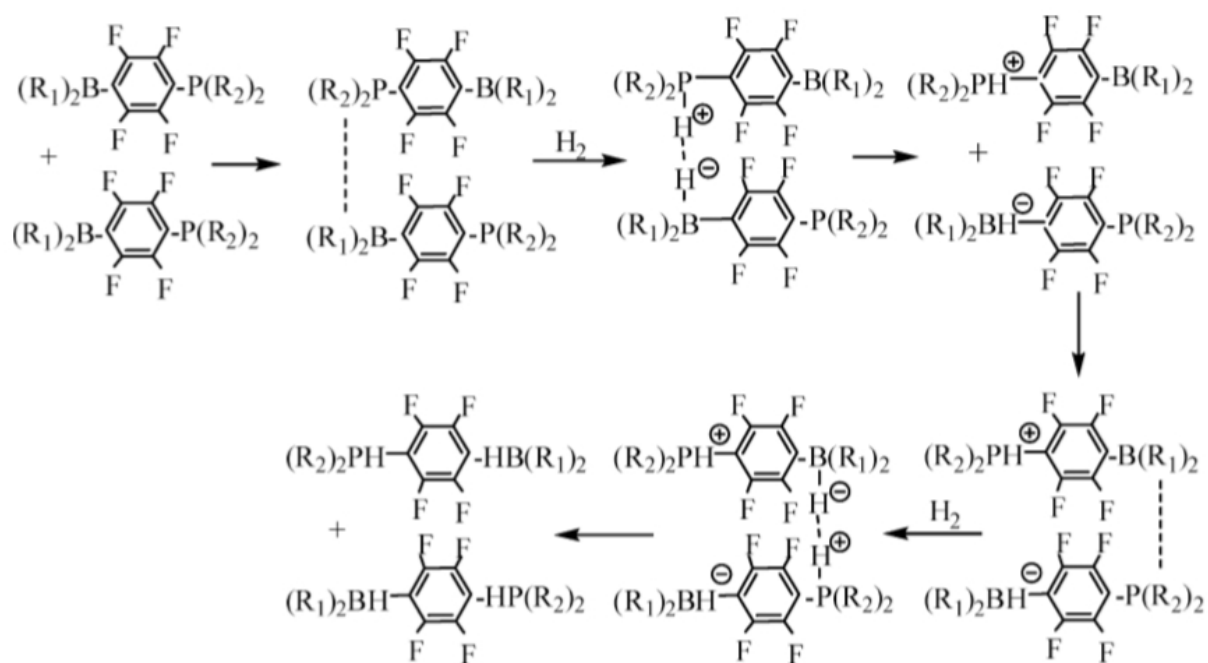
Foszfínok bázikusságát protonnal (mint savval) szemben vizsgálták a cikk szerzői. Az elektronszívó csoportok a foszforon gyengítik a bázikusságot, mivel a magános elektronpárt elszívják ezek a ligandumok (pl. CF₃), így kevésbé tud protonnal reagálni. A bázikusság növelése elektrondonor szubsztituenseknél nő meg a PH₃-hoz képest. A pozitív induktív hatást kifejtő metilcsoport nagyban erősíti a foszfor bázikusságát. A reakciópartner azonban a sok metilcsoportot tartalmazó nagy térkitöltésű szubsztituenseknél nagyon fontos: akár gátolhatják is a Lewis-féle sav-bázis reakciót méretükből eredően. Ha a reakciópartner Lewis-savon is nagyok a ligandumok, a szterikus gátlások egymástól nagy távolságban tarthatják a sav-bázis centrumokat, ezzel csökkentve a reaktivitást.

Természetesen a savasság/bázikusság vizsgálatánál nagyon fontos, hogy milyen bázissal/savval szemben nézzük. A savasságot NH₃-val mint bázissal szemben, a bázikusságot pedig a Lewis-sav BH₃-mal szemben vizsgálva eltérőek a számok, azonban tendenciákban ugyanezeket a megállapításokat tehetjük.

Foszfínoboránok hidrogénnel való reakciójának mechanizmusát főként számítós kémiai módszerrel vizsgálták. Az első sikeres, gyakorlatban működő (C₆H₂Me₃)₂P(C₆F₄)B(C₆F₅)₂ foszfínoborán hidrogénaddíciós mechanizmusára a felfedező, Stephan kétféle ötlettel állt elő (nem számítások alapján).⁽²⁾ Az első reakcióút szerint a hidrogén a C-B kötés felé közeledik, bór egy

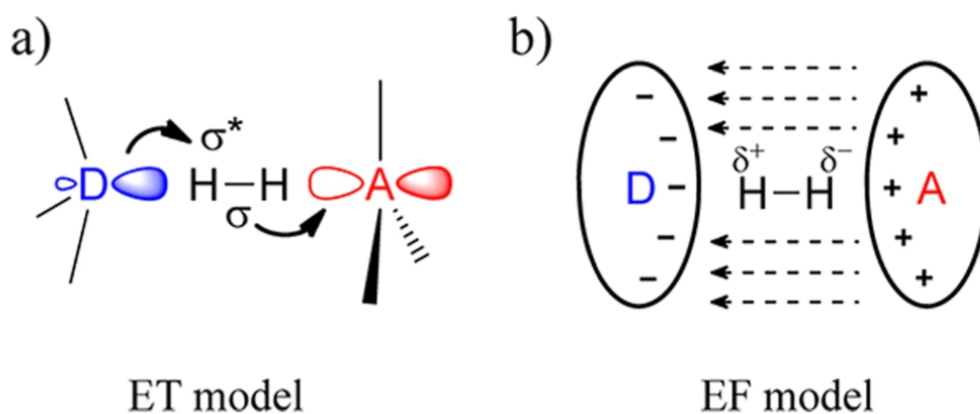
hidridiont szakít le. Ezt követően egy molekulán belüli protom-migráció történik, a H₂ molekula másik fele hidrogénion (H⁺) formájában vándorol a foszforig. A másik lehetséges út szerint pedig fordítva történik ugyanez: a hidrogén először a foszforhoz kötődik H⁺ formájában, majd egy intramolekuláris hidrid-migrációval kialakul az ikerionos szerkezet (⁺H(C₆H₂Me₃)₂P–C₆F₄–B(C₆F₅)₂H⁻). Azonban Yong Guo és Shuhua Li számításokkal ellenőrizték ezt a két utat, és mindkét reakció energiagátja magas volt, nem mehettek volna végbe szobahőmérsékleten, a kísérleti eredmények azonban ennek ellentmondtak (25 °C-on képes volt az anyag hidrogénaddícióra).

Liék ezért megvizsgálták egy harmadik módot a reakció lefutására, melyet koncertikus Lewis sav-bázis mechanizmusnak neveztek (5. ábra).⁽¹⁰⁾ Ebben az elméletben nulladik lépésként két foszfinoborán létrehoz egy komplexet a köztük lévő másodlagos kölcsönhatások által. A H₂ molekula ezután a B és P atom közé lép be, itt szétszakad, a bórra H⁻ ionként, a foszforhoz H⁺ ionként kötődik, ezzel egy ionpárt létrehozva. Ezután az ionpár másik felén (ahol még maradt egy szabad B/P atom), lejátszódik ugyanez a folyamat, így kialakítva az ikerionos szerkezetet. Megtörténhet azonban az is, hogy az ionpár szétszakad, és egy másik ionnal vagy egy kiindulási foszfinoborán részecskével hoz létre komplexet, majd köt meg hidrogént, végeredményben ugyanígy ikerionos struktúrát eredményezve. Utóbbi folyamat oldószerben könnyedén végbemehet, mivel az ionok önmagukban is stabilak. A reakció energiagátja 30 kcal/mol körül volt, mely azt jelezte, hogy szobahőmérsékleten is lejátszódhat, tehát valószínűleg ez a valós mechanizmus.



5. ábra. A Liék által felvázolt koncertikus reakcióút.⁽¹⁰⁾

A reakció mechanizmusát más nézőpontból a hidrogén-hidrogén kötés felszakadását vizsgálva közelíthetjük meg. Kétféle álláspontra léteznek: az elektron-transzfer (ET) modell szerint a hidrogének hidat képeznek az e-donor (D) és akceptor (A) atom között, és egyidejűleg történik elektronátadás a magános donor-elektronpárról a hidrogén lazító pályára, a hidrogén kötő pályáról pedig az üres p-pályára. Mindkét hatás a hidrogének közti kötést gyengíti, ezáltal felszakad a molekula és kötődni képes a foszforhoz/bórhoz foszfinoborán esetében. A folyamat kezdetekor a hidrogén már aktivált állapotban van, az ehhez szükséges energia jelenti a reakció gátját. Az elektromos mező elmélet (EF) szerint pedig a hidrogének szétszakadásának oka a donor és akceptor atomok közti elektromos mező jelenlétéből származó polarizáció. A folyamatban nincs aktivált komplex: csak egy kezdő lépés szükséges, mely során a H₂ belép az elektromos térbe: ehhez energia szükséges, és ez jelenti a reakció gátját. A kezdő lépés után a folyamat magától végbemegy.⁽¹²⁾



6. ábra. Az elektron-transzfer (ET) és elektromos mező (EF) modell⁽¹¹⁾

Pápai és kutatócsoportja 2013-as cikkükben publikálták eredményeiket a témában.⁽¹¹⁾ Három inter- és három intramolekuláris FLP-t vizsgáltak számítási módszerekkel, és végül az ET-modell bizonyult a reálisabbnak. Az EF-moddal számos dolgot nem lehet megmagyarázni: megfelelő erősségű homogén elektromos mező, mely hatást gyakorolhatna a hidrogén elektronszerkezetére, csak a donor/akceptor atom körülöttei kis térrészben van, közöttük nem. Az EF-moddal a kezdő lépés során kialakult geometria sem értelmezhető (pl. H-H távolság növekedése), valamint a lokális töltések sem. Az ET-moddal azonban még a H₂-molekula polarizációját is értelmezni lehet: a folyamatban részt vevő pályák (D magános elektronpár, A üres p-pálya, H₂ σ és σ^*) kombinálódása okozza, és ennek köszönhetően szakad szét a molekula, majd kötődik a donor (D) és akceptor (A) atomokhoz.

A reakció mechanizmusában másik kulcsszerepet játszó hatás a másodlagos kötőerők jelenléte/hiánya. A már tárgyalt (C₆H₂Me₃)₂P(C₆F₄)B(C₆F₅)₂ hidrogénaddíciója során is a nulladik lépés egy két foszfinoborán részecskéből álló komplex létrejötte volt.⁽¹⁰⁾ A legnagyobb szerepe a másodlagos kötőerőknek az intermolekuláris FLP-kben van. A van der Waals-kötések határozzák

meg a B-P távolságot a létrejövő kiindulási komplexben, mely meghatározza a Lewis-pár viselkedését hidrogénnel szemben^(5,13): túl kis távolság esetén (2 Å körül) datív kovalens kötést létesít a B és P atom, emiatt nem képesek újabb elektronokat akceptálni/donálni. Túl nagy távolság (túl gyenge kölcsönhatások) esetén pedig semmi kapcsolat nincs a Lewis-sav és bázis centrum között, emiatt nem reagál hidrogénnel. A megfelelő távolság 3,5-4,5 Å között van, ilyenkor lehet képes az FLP hidrogénaddícióra.⁽⁵⁾

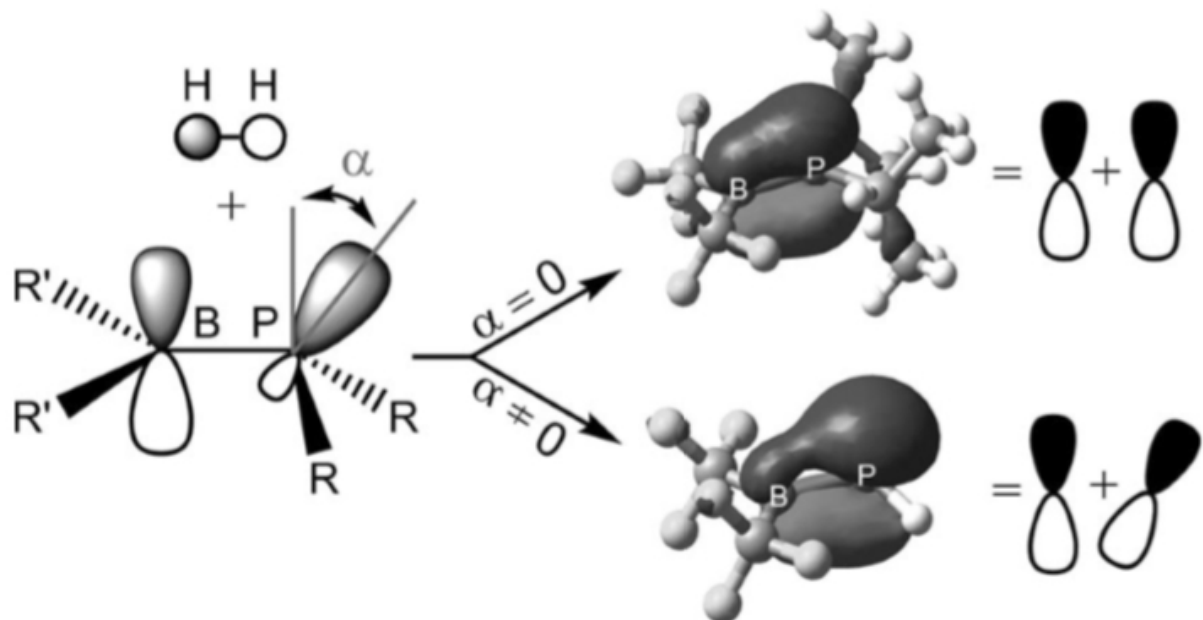
A másodlagos kölcsönhatások erőssége a bóron és foszforon lévő szubsztituensektől függenek. A gyenge diszperziós kötőerők mellett C – H ... F hidrogénhidak jöhetnek létre. Ha a foszforon nagy térkitöltésű, sok hidrogént tartalmazó csoport van, a bóron pedig erős elektronszívó fluorozott csoportok (pl. C₆F₅), számos hidrogénhid létrejön, a sztérikus gátlás viszont akkora a nagy csoportok miatt, hogy kovalens kötést nem képes létrehozni a B és P atom.

A reakció lefutásának szempontjából a B-P távolság flexibilitása szintén fontos. Ha bizonyos intervallumon belül csak kis energiakülönbségek vannak, a H₂ könnyen be tud lépni az aktív centrumok közé, és köztük hidat kialakítva lejátszódhat az elektrontranszfer.

A reakció termodinamikája ezután a foszfin/borán Lewis-bázikusságától/savasságától függ. Ha túl mély energiájú a H⁻ + BR₃ és H⁺ + PR'₃ folyamatok végterméke (túl erős a savasság/bázikusság), a reakció irreverzibilis lesz. Termoneutralitás esetén a reakció ellenkező irányba is lejátszódik. Az előbb leírtak kísérletileg alátámasztottak, a számítások alapján ΔG = -1 kJ/mol-ú addukt reverzibilisen kötötte meg a hidrogént ((o-C₆H₄Me)₃P + B(p-C₆F₄H)₃)).

A R₂B-PR'₂ foszfinoboránok hidrogénaddícióra való hajlama az előző esetektől eltérő, nem nyilvánvaló hatásoktól is függ. Mivel a B=P datív kötésnek nincs olyan sztérikus gátlása, mint az intermolekuláris FLP-kben, a kötés létrejöhet, nincs jele egyértelmű „frusztrációnak”. Ennek ellenére az ilyen P-B kombinációk is képesek aktiválni a hidrogént.⁽¹⁴⁾ Természetesen a bór Lewis-savassága csökkenti az energiagátat (C₆F₅, de még inkább a CF₃ csoport szubsztituensként), valamint a foszforon a pozitív induktív effektusok bázikusságnövelő hatásával párhuzamosan a sztérikus gátlásokat sem hanyagolhatjuk el. A foszfor magános p-elektronjai annál reaktívabbak hidrogénnel szemben, minél jobban kitérnek a párhuzamos helyzetből a bór üres p-pályájától. Ezt a kitérést a foszfor körüli piramidalitás mutatja: minél nagyobb a szubsztituens, annál planárisabb a szerkezet (a kötésszögek összege közelíti a 360°-ot), a párhuzamos felé közelít magános elektronpár, és a reaktivitás is csökken ennek megfelelően (H (326°) > Me (349°) > iPr (360°)). A piramidális helyzetben lévő magános pár emellett az s-jelleg felé is közelít, így ez is a datív kötést akadályozza. Az intermolekuláris FLP-ekkel ellentétben tehát másféle effektusokról beszélhetünk: a B-P kötés jelenléte miatt a másodlagos erőknek a ligandumok között gyakorlatilag nincs jelentőségük a bór és foszfor közti távolság kialakításában, valamint a sztérikus hatások is más

természetűek: nem a B-P kötés kialakulását, hanem a kötés kétszeres jellegét kell megakadályozni, gyengíteni (7. ábra). Éppen ezért a sokszor alkalmazott tBu csoport a foszforon pont ellentétes hatást gyakorol, a reakciógátat növeli ahelyett, hogy csökkentené.⁽¹⁵⁾ Sztérikus gátlás szükséges viszont a dimerizáció és ciklizáció elkerüléséhez.



7. ábra. A B-P kötés jellege a foszfor p-pályájának párhuzamos helyzetből kitérésének függvényében. A HOMO alakja és jellege nagyban befolyásolja a reaktivitást, reakciógátat.⁽¹⁵⁾

1.4 Dolgozatom témája

Foszfinboránok hidrogénaktiváló reakcióit számos kutatás vizsgálta. A folyamat energiagátját a Lewis-savasság/bázikusság növelésével, illetve a P-B kölcsönhatások, és P-B távolság módosításával lehet csökkenteni. A hidrogénkötés felszakadásának mechanizmusa is gyakorlatilag tisztázott: elektrontranszfer történik a H_2 és az aktív centrumok pályái közt, ezek kombinálódása okozza a H_2 polarizálódását, majd a hidrogénatomok közti kötés felszakadását.

A reakció termoneutralitását, mely reverzibilissé teszi a H_2 -megkötést, azonban nem vizsgálták. A széles körben alkalmazott C_6F_5 , illetve tBu csoportok mellett más szubsztituenseknél nem tudni, milyen hatással vannak a termodinamikai mérlegre. Emellett a $R_2B-PR'_2$ foszfinboránok hidrogénaktiváló mechanizmusát sem tárgyalták, eddigi elméleti kutatások középpontjában az intermolekuláris foszfin-borán komplexek voltak. A $R_2B-PR'_2$ szerkezet esetében azonban a többi foszfinborántól nagyban eltérő reakciómechanizmus is előfordulhat a P-B kötés jelenléte miatt, illetve más elektronikus hatások is szóba kerülhetnek a kis B-P távolságból fakadóan.

Kvantumkémiail módszerekkel az egész potenciálfelületet feltérképezem, mely ismeretében hatékonyabban lehet a jövőben hasonló molekulákat tervezni, létrehozni.

2. Kvantumkémiai számítások

Dolgozatomban a foszfinoboránok hidrogénnel való reakcióját kvantumkémiai számításokkal vizsgáltam. A számítások lényege, hogy a kvantummechanika energiára vonatkozó sajátérték-egyenletét, az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet oldjuk meg kémiai rendszerekre ($\hat{H}\Psi=E\Psi$, \hat{H} a Hamilton-operátor, Ψ a hullámfüggvény, E az energia). A megoldásból származó hullámfüggvény (Ψ) a teljes rendszer állapotát meghatározza.

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása azonban már kis rendszerekre is lehetetlen. A számításokat ezért számítógépek végzik, és számos közelítést alkalmaznak.

2.1 Kvantumkémiai számítások közelítései

Az egyik legfontosabb közelítés a Born-Oppenheimer-tétel, mely kimondja, hogy a magok és az elektronok mozgása szétválasztható egymástól, mivel az elektronok szinte azonnal felveszik a legkedvezőbb energiájú állapotot a 3-5 nagyságrenddel nehezebb magok körül. A hullámfüggvény így felírható két egymástól független rész szorzataként, és a Schrödinger-egyenlet is két részre esik szét: az egyik a magkoordinátáktól, a másik az elektronok koordinátáitól függ. A kvantumkémiai számításokban az elektronoktól függő rész megoldása a cél, a magok rögzített állása esetén.

Egy bizonyos magkonfiguráció ezek alapján meghatározza az elektronelrendeződés potenciális energiáját, ez egy potenciális energia felületet határoz meg, mely az egyik legfontosabb fogalom a kvantumkémiai számításokban, illetve dolgozatomban is. A potenciálfelület minimumhelyei az stabil szerkezeteknek, az elsőrendű nyeregpontok pedig az átmeneti állapotoknak felelnek meg. A számítások során ezen a potenciálfelületen haladunk.

A második fontos közelítés az, hogy a teljes hullámfüggvényt az egyes elektronok szintjére bontjuk le. A rendszer állapotára jellemző hullámfüggvény tehát az egyes elektronok koordinátáitól függő egyelektronos hullámfüggvények szorzataként áll össze, így a megoldandó egyenletünk lényegesen leegyszerűsödik. A teljes hullámfüggvény ezek determinánsaként áll elő (Slater-determináns). A hullámfüggvény szétválasztásából a Hamilton-operátor szétválasztása is következik, egyelektronos operátorok összegeként kell felírni. A Hamilton-operátornak azonban van olyan tagja, mely nem 0 vagy 1, hanem 2 elektron koordinátájától függ, mely ezt megakadályozza.

A következő közelítés ebből fakad, az egyes elektron-elektron kölcsönhatások helyett minden elektronra a többi elektron töltéséből fakadó átlagos potenciál hatását számítjuk csak, így jutunk az egyelektronos Hartree-Fock egyenletekhez, melyben $F(i)$ az egyelektronos Fock-operátor, mely függ az elektronok hullámfüggvényétől, φ_i az i -edik elektron hullámfüggvénye, ε_i pedig az energiája:

$$F(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad i=1, 2, \dots, n.$$

A megoldás iterációval történik: egy kezdeti függvénysorozattal megoldjuk az egyenleteket, majd a megoldásból kapott új függvényeket behelyettesítve ismét megoldjuk. Ezt addig folytatjuk, amíg a két lépés közti eltérés a kapott energiában már egy előre meghatározott értéknél kisebb. Ekkor az megoldás önmagához konzisztens (Self Consistent Field). A variációs elv alapján az egzakt hullámfüggvény adja a legmélyebb energiát, jelen esetben azonban az alkalmazott közelítések miatt az energia az úgynevezett HF limithez tart, mely ezért csak felső becslést képes adni a rendszer tényleges energiájára.

A következő közelítés az egyes elektronok hullámfüggvényeinek bázisfüggvények lineáris kombinációjaként való összeállítása.

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

Ezzel a Hartree-Fock-Roothan (HFR) egyenletekhez jutunk. A bázisfüggvények megválasztásától függ a számítások pontossága. Lehetséges bázisfüggvények például a H-atom analitikus megoldásából származó függvények, de ezekkel számítási nehézségekbe ütközünk. Helyettük a Slater-féle függvények (STO) használhatóak, azonban manapság ezeket is kiszorították a Gauss-típusú pályák (Gauss Type Orbitals, GTO). A Gauss-függvények analitikusan integrálhatóak és szorzatuk is Gauss-függvény, mely jelentős könnyebbség számítástechnikai szempontból.

A bázisfüggvények száma is rendkívül fontos tényező. A minimális bázis annyi függvényt tartalmaz, amennyi atompálya van a rendszerben lévő atomokban. A kétszeres zéta (DZ) bázis a számuk kétszeresét tartalmazza, de lehet háromszoros (TZ), négyszeres (QZ), és akár ötszörös (PZ) zéta bázis is.

A felhasított vegyérték (Split Valence) bázisnövelési módszer esetén a pályák minősége megkülönböztetett. A belső pályák egyszeres, a vegyértékhéj pályái kétszeres/háromszoros zéta minőségűek. A bázist emellett kiegészíthetjük polarizációs (*) és diffúz (+) függvényekkel. A polarizációs függvények az atom helyi környezetét modellezik, nagyobb mellékkvantumszámú pályákkal, mint a legmagasabb betöltött pálya (pl. hidrogénnél p-pálya). A diffúz függvények pedig anionok és gyengén kölcsönható rendszerek számításánál fontosak, lapos lefutású, nagy kiterjedésű, kis mellékkvantumszámú pályákat tartalmaznak.

Másik népszerű bázis a Dunning-féle korreláció-konzisztens (cc) bázis, mely beépítve tartalmazza a polarizációs függvényeket. Aszerint kell jelölni, hogy hányszorosára felhasított vegyértékhéj pályákat tartalmaz a cc függvény (pl. cc-pvDZ). A diffúz függvényeket aug- előtag jelzi (pl. aug-cc-pvTZ).

A HFR módszer közelítései és számításai elméleti alapon történnek, úgynevezett ab-initio módszer. Nem szerepelnek benne empirikus állandók, és pontosan tudhatjuk, milyen elhanyagolásokat tettünk, ebből milyen pontatlanságok származhatnak.

A HFR módszer legnagyobb elhanyagolása az elektron-elektron korreláció. Más ab-initio módszerek ezt próbálják korrigálni, ezek közül az egyik legfontosabb és leggyakrabban használt a Møller-Plesset perturbációs módszer. Az MP számításokban a Hartree-Fock hullámfüggvényt tekintjük a nem perturbált rendszer hullámfüggvényének. A Fock-operátorból sorfejtéssel számítjuk a perturbált rendszer Hamilton-operátorát. Annak megfelelően, hogy hány tagig vesszük figyelembe a sorfejtést, beszélhetünk MP1 (ez a HF számításoknak felel meg), MP2, MP3, MP4 stb. számításokról.

2.2 Density Functional Theory (DFT) számítások

A DFT, sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló számítások manapság a legnépszerűbb számítási módszerek, mivel számítási igényük kicsi, és viszonylag pontos eredményeket képesek szolgáltatni. Ezek a számítások nem a hullámfüggvényből, hanem az elektronsűrűségből számítják a kémiai rendszer tulajdonságait. Ezt az első Hohenberg-Kohn-tétel teszi lehetővé, mely szerint a rendszer mérhető tulajdonságait a hullámfüggvényhez hasonlóan az alapállapot elektronsűrűsége is meghatározza. Az elektronsűrűség csak a tér három koordinátájától függ, ez jelenti a lényegi egyszerűsödést az ab-initio módszerekhez képest.

A második Hohenberg-Kohn-tétel kimondja, hogy létezik egy $E_{HK}[\rho]$ energiafunkcionál, melybe az alapállapotú tényleges energiasűrűséget behelyettesítve kapjuk a minimális energiát, minden más ρ próbafüggvény magasabb energiát ad. Ez alapján tehát variációs módszerrel kell az elektronsűrűséget keresni. A DFT számításokban is az egyelektronos, bázis által előállított hullámfüggvényekből számítjuk az elektronsűrűséget (Kohn-Sham közelítés).

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] - \text{A Hohenberg-Kohn funkcionál}$$

T az elektronok kinetikus energiája, E_{ne} az elektron-mag Coulomb-vonzás, J az elektron-elektron taszító kölcsönhatás, míg E_{xc} az elektronok korrelációs energiája. Ebben a funkcionálban is az elektron-elektron korreláció okozza a problémát, a DFT számítás pontossága azon múlik, mennyire képes ezt figyelembe venni.

A legtöbb DFT funkcionál 4 csoportba sorolható: vannak olyanok, melyek csak a helyi elektronsűrűséget veszik figyelembe (LDA), létezik ennek gradienssel javított változata, mely ρ változását (deriváltját) is figyelembe veszi, a meta-GGA funkcionálok a második deriváltakkal is számolnak, a manapság leggyakrabban használt ún. hibrid funkcionálok pedig ezek kombinációja,

több tagból állnak elő. A hibrid funkcionálok tartalmazznak LDA, gradiens-korrigált, és HF tagot is, illetve empirikus állandókat. A hibrid funkcionálok közül a B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr)⁽¹⁶⁾ tekinthető a sztenderd hibrid DFT funkcionálnak.

DFT funkcionálból, jellegéből következően rendkívül sokféle van, attól függően is, hogy mire akarjuk használni. Az MPW1K hibrid funkcionál (Modified Perdew-Wang one parameter hybrid for kinetics)⁽¹⁷⁾ reakciókinetikára használható jól, a B97D hibrid⁽¹⁸⁾ a távoli, diszperziós kölcsönhatásokat képes pontosan leírni.

2.3 Alkalmazott számítási módszerek

Számításaim többségét a Gaussian09⁽¹⁹⁾ programcsomaggal végeztem, az ábrákat MOLDEN⁽²⁰⁾ programmal készítettem. Az MPW1K hibrid DFT funkcionált használtam többségében, 6-31+g(d,2p) bázissal. Ahol nincs külön jelölve, ott eredményeim ezen számításokat tartalmazzák.

Az MP2 módszer jobb megbízhatósága miatt ezt használtam referenciának, a DFT számítások pontosságának meghatározásához.

Használtam még ezeken kívül a B97D funkcionált, mellyel pedig a távoli kölcsönhatásokban számított MPW1K eredmények pontosságát próbáltam tesztelni.

A talált stacionárius pontokban frekvenciaszámítással ellenőriztem a pont jellegét: átmeneti állapot esetén egy negatív imaginárius frekvencia van, míg energiaminimum esetén a frekvenciák mindegyike pozitív. A szabadentalpiák értékét a program a frekvenciák ismeretében 298,15 K hőmérsékletre és 1,0 atm nyomásra számolta.

Az általam használt MPW1K funkcionál az MP2-hez viszonyítva többnyire jól képes leírni a vizsgált molekulák hidrogénnel való reakcióit. Magas aktiválási energia (**6**) esetén alacsonyabb gátat számított, mint az MP2, a többi eredmény viszont nagyjából megegyező (2 kcal/mol körüli különbség nem mondható jelentősnek). A kiindulási állapothoz képest számított eredmények a 3. táblázatban láthatóak.

Sorszám		MPW1K	MP2
3	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	32,9	34,6
	Termék (G, kcal/mol)	-7,7	-5,3
6	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	36,8	47,3
	Termék (G, kcal/mol)	7,6	8,6

3. táblázat

3. Eredmények

3.1 Alkalmazott szubsztituens-kombinációk várható hatásai, kiindulási anyagok

Dolgozatomban többféle szubsztituenst alkalmazok, a bóron és foszforon egyaránt. Elektronikus és szterikus hatásokban is nagyban eltérők, más-más hatást gyakorolnak a hidrogénaddíció energiagátjára, a reakció lefutási mechanizmusára, és a termékek energetikájára is. A termékek kiindulási anyagokhoz képesti energiaviszonya a reverzibilitás meghatározója, minél stabilabb a hidrogénezett forma (szabadentalpiában minél negatívabb a kiindulási oldal 0 szintjéhez képest), annál kevésbé képes ismét leadni a hidrogént, ezáltal nem képes az adott szubsztituens-kombinációjú foszfinoborán hidrogénaktiválásra. Az egyes párosításokat az $R_2\text{-B-P-R}'_2$ szerkezetben a 4. táblázat tartalmazza.

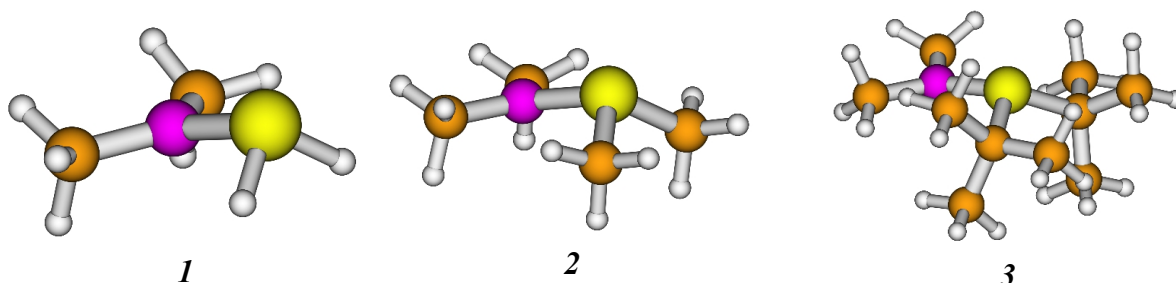
Sorszám	R	R'
1	Metil (CH ₃)	Hidrogén (H)
2	Metil (CH ₃)	Metil (CH ₃)
3	Metil (CH ₃)	Terc-butil
4	Metil (CH ₃)	Fluor (F)
5	Metil (CH ₃)	Klór (Cl)
6	Metil (CH ₃)	Szilil (SiH ₃)
7	Trifluormetil (CF ₃)	Metil (CH ₃)
8	Trifluormetil (CF ₃)	Terc-butil
9	Pentafluorofenil (C ₆ F ₅)	Metil (CH ₃)
10	Hidrogén (H)	Hidrogén (H)

4. táblázat. Vizsgált szubsztituens párosítások

A $R_2\text{B-PR}'_2$ szerkezethez kapcsolódva több csoportba sorolhatjuk a szubsztituenseket. A bóron lévő, általam leggyakrabban használt metil csoport gyenge elektronszívó hatással rendelkezik (bár általában pozitív induktív effektus jellemző rá, de a bór elektronegativitása csak 2,0), ezáltal hatása nagyjából semlegesnek mondható. Metilt használva tehát a foszforon lévő szubsztituenseket jól lehet tanulmányozni, hatásukat könnyen vethetjük össze egymással.

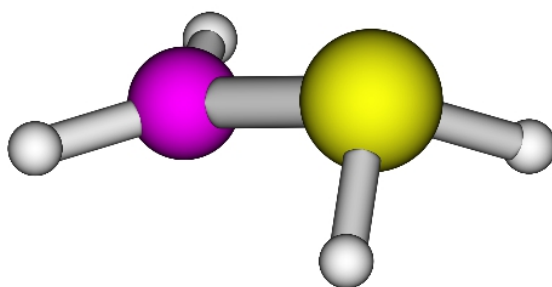
Reaktivásban a hidrogén, metil, terc-butil sorban valószínűleg csökkenést tapasztalhatunk a szterikus hatások miatt⁽¹⁵⁾, minél nagyobb csoport kerül a P atomra, annál kevésbé képes elhajlani a magános elektrópár a bór üres pályájától, a kettős kötés jellege annál nagyobb. Geometriailag tehát eltérő hatásúak ezek a ligandumok. A fluor és klór esetében a legfőbb erő a két nagy elektronegativitású atom negatív induktív effektusa. Azonban nemkötő elektrópárokkal is

rendelkeznek, tehát hatásuk összetett. A szilil csoport esetében a gyenge pozitív induktív effektus dominál a foszfor felé, ez növeli a Lewis-bázikusságát az aktív centrumnak. A bór szempontjából is fontos lehet azonban a Si atom, hiszen a bór hidrogén-komplexei szilil ligandum esetén nagyobb stabilitással bírtak⁽³⁾, köszönhetően az üres p-pályára történő elektronátadásnak.



A bóron erős elektronvonzó csoportokat is vizsgáltam. A preparatív kémiában előszeretettel használt C_6F_5 csoport mellett a CF_3 csoportot használtam. Az energiagát a CF_3 csoport esetén várhatóan alacsonyabb⁽¹⁵⁾, a C_6F_5 csoport viszont a több fluornak köszönhetően erősebb másodrendű kölcsönhatásokban képes részt venni a foszforon lévő szubsztituensekkel.

A bóron lévő hidrogén hatását eddigi kutatásokban nem vizsgálták, mivel sztérikus gátlások nélkül a foszfinborán dimerizálódik vagy ciklizálódik. Ennek ellenére elméleti szintén érdemes vizsgálni a $H_2B-PH_2 + H_2$ rendszer potenciálfelületét, mivel egyszerű, kis rendszer lévén számítási igényi kicsi, valamint más szubsztituensek hatásának okaira következtetni tudunk belőle.



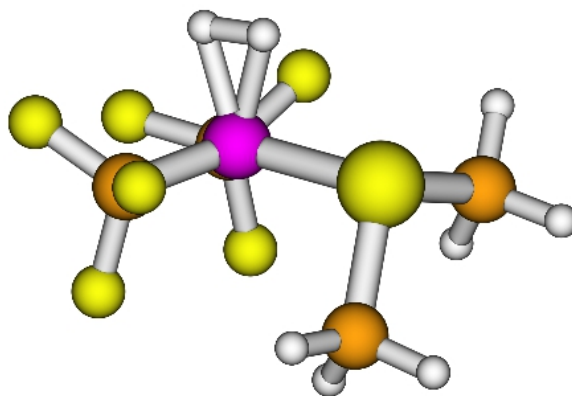
3.2 Reaktivitás, átmeneti állapot vizsgálata

A $R_2B-PR'_2$ foszfinoborán reaktivitása több faktortól függ: fontos a bór Lewis-savassága, melyet elektronszívó csoportokkal növelhetünk; a foszfor Lewis-bázikussága, melyet elektrondonor szubsztituensekkel növelhetünk; valamint a B-P kötés kettős kötés jellege is tényező, melyet sztérikusan gátolhatunk (a P magános elektronpár kimozdításával párhuzamos állásból). A különböző szubsztituens-párosításokkal kapott aktiválási energiákat az 5. táblázat tartalmazza.

Sorszám	ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹)
1	33,8
2	33
3	34,2
4	29,2
5	27,1
6	36,8
7	23,6
8	25,9
9	29,6
10	21,8

5. táblázat. Aktiválási szabadentalpiák

A bóron lévő metilcsoport esetén magasak az átmeneti állapothoz tartozó szabadentalpiák, hidrogén, metil-és terc-butil-csoportok (1, 2, 3) a foszforon nem igazán módosítják az aktiválási gátat, az előzetesen feltételezett tendencia pedig nem érvényes, mely szerint a nagyobb térkitöltésű csoportok növelnék a gátat. Ennek az oka az, hogy a reakció átmeneti állapotot megelőző szakaszában a hidrogén először a bór felé közelít, **7** esetében η^2 -komplexhez hasonló szerkezetet is kialakít, melyet az energia minimuma jelez. A bór felé tovább közelítve kerül az átmeneti állapotba.



7 H₂-vel alkotott komplexe

Az átmeneti állapotban is a bórhoz közelebb helyezkedik el emiatt a H_2 molekula. Az elektrontranszfer első lépésben tehát a bórtól nagyobb mértékben függ, melynek nagyságát elektronszívó csoportokkal tudnánk csak növelni, azonban a metilcsoportok induktív effektusa viszonylag gyenge bórral szemben. A gátak hasonlóságának másik oka a B-P kötés elektrondonálása. Szintén a BR_3H_2 komplexekben tapasztalt hatás érvényesül, a B-R kötés ad át elektront a hidrogén lazító pályájára. Ez az effektus nagyobb jelentőséggel is bírhat, mint a foszfor elektronszívó csoportjának donálása. A foszfor magános elektronszívó csoportja ezért kevésbé tényező, mivel a B-P kötés elektrondonálási képessége fogja (kis mértékben) a gátat módosítani, ha a bóron nem erős elektronszívó csoport van.

Foszforon fluor és klór (4, 5) esetében már erősebbek az elektronikus hatások, képesek a bór üres p-pályájáról is elszívni az elektronokat, növelve a savasságát, csökkentve a reakciógátat. A metilcsoport a bóron tehát a savasságot nem növeli, a foszfor ligandumai azonban befolyásolják. A reakciógát ennek megfelelően csökken 1, 2, 3-hoz képest. Az aktiválási gátat tehát két lépésben csökkenthetjük: először a bór Lewis-savasságát kell növelni elektronszívó szubsztituensekkel, ez a reakciógát meghatározója, ezután pedig a foszforon lévő sztérikus hatásokkal növelhetjük a reaktivitást. Ha az első lépésben a bór savassága alacsony, az határozza meg a gátat, a sztérikus gátlás kevésbé fog szerepet játszani, mivel főleg a B-P σ -kötés szolgáltatja az elektronokat.

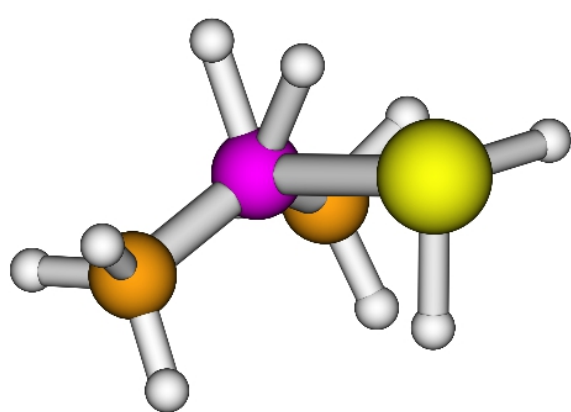
A foszfor Lewis-bázikusságát csökkenti a F, Cl ligandum negatív induktív effektusa, de nemkötő elektronszívó csoportok visszaadódhatnak a foszforra, így nem okoznak kedvezőtlen hatást ezek a ligandumok az energiagát szempontjából.

Ha a foszforon szilil csoport helyezkedik el (6), a bórra történő elektronátadás még jobban felerősödik. A bór hidrogénkomplexei esetén ez a hatás a komplex stabilitását növelte, hiszen ezek az elektronok voltak képesek átadódni a hidrogénmolekula σ^* pályájára is.⁽³⁾ Jelen esetben azonban a bór Lewis-savasságát csökkentik, a reakciógát első meghatározó faktorában kedvezőtlenül befolyásolnak, ennek megfelelően magas az energiagát.

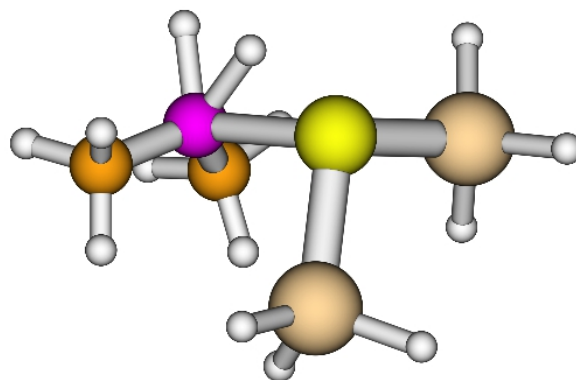
A bóron lévő elektronszívó csoportok esetén (CF_3 , C_6F_5), melyek a bór Lewis-savasságát növelik, az energiagát ~ 10 kcal/molal csökkent. Ebben az esetben a foszforon lévő csoportok sztérikus hatása is szerepet játszik, nagyobb különbséget tapasztalhatunk metil és terc-butil csoportok között (23,6 és 25,9 kcal/mol). Ezek alapján is a bór Lewis-savassága határozza meg az energiagátat nagyságrendileg: ha erősen savas (elektronszívó csoportoknak köszönhetően), csökken az energiagát, és a foszforon lévő csoportok is nagyobb hatást képesek gyakorolni. Ellenben ha a bór savassága kisebb, az határozza meg a reakciógátat is, a foszforon lévő csoportok kevésbé

képesek kifejteni sztérikus hatásukat.

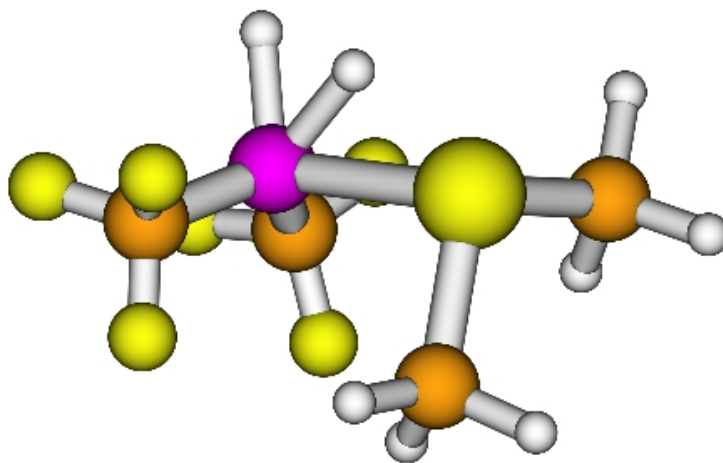
A hidrogén-hidrogén ligandumpárosítás esetén a sztérikus hatások elenyészőek. A B-P kötés gyakorlatilag teljesen szigma jellegű, az energiagát alacsony.



1TS



6TS



7TS

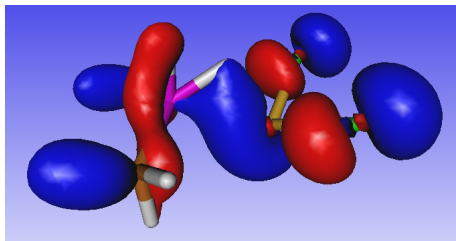
Az átmeneti állapotokra (transition state, TS) jellemző geometrián több dolog figyelhető meg. A fenti ábrákon három elektronikus és sztérikus hatásokban is eltérő átmeneti állapot látható, geometriájuk mégis hasonló. A H₂ molekula a B és P atom közti térrészbe lép be, a bórhoz közelebb, melynek oka a bór lehetséges hidrogénkomplexe. A H-H kötés meghosszabbodik (0,74 Å-ről kb. 1,1 Å-re), a bór körüli konfiguráció síkból piramidálissá alakul át, ez jelzi, hogy a bór üres p-pályája is betöltötté kezd válni. Elektrontranszfer kezdődik, a H-H kötéstávolság, és a bór körüli geometria is jelzi ezt. A B-P távolság is megnő, a foszfor szubsztituensei pedig kifordulnak eredeti helyzetükből. Ez a kifordult geometria a foszfor magános elektronpárjának kifordulását is

eredményezi. Valószínűtlen tehát, hogy a H-P elektrontranszfer a p-elektronok következtében történik, sokkal valószínűbb a B-P kötés elektrononálása a H₂ σ* pályájára. A hidrogénmolekula is a kötés felett helyezkedik el, mely szintén ezt támasztja alá.

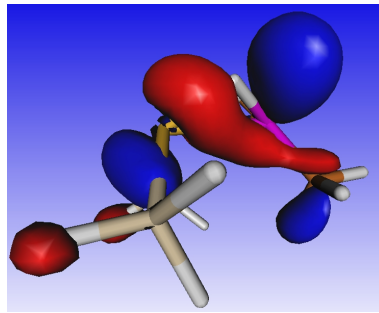
Az átmeneti állapot Bader analízise a geometria sok tulajdonságára ad magyarázatot. A bór és foszfor között az átmeneti állapotok mindegyikében megszűnik a kötésösvény (ez magyarázza a bór-foszfor távolság növekedését), helyette B-H-H-P, erősen hajlott kötések jönnek létre. Ennek oka a H₂ molekulapályái és a B és P atom p-pályái, valamint a H₂ és a B-P kötés közti kombinálódás, mely miatt a H-H kötés is gyengül. A kötésösvények a B-P tengely felett helyezkednek el, annak ellenére, hogy a foszfor elektronpárja kifordult, mely ugyancsak a B-P kötés donálását támasztja alá. Az elektrontranszfer során a bórhoz közelebbi hidrogén kissé lokálisan negatív töltésűvé kezd válni, a foszforhoz közeledő pedig enyhén pozitívvá. Azonban nem figyelhetünk meg akkora különbséget, mely alapján egyértelműen heterolízisnek mondhatnánk a H₂ molekula szétszakadását. A B-P kötés elektronátadása játszik ebben is szerepet, következtében gyakorlatilag homolízis történik. Persze nem hatás nélküli a foszfor magános elektronpár, megfigyelhető kis mértékű polarizáció, de nem szignifikáns. A szétszakadás tehát a homolízis és heterolízis között van, inkább homolitikus.

A bór-foszfor kötés felszakadása a reakció lefutása során komoly következményekkel járhat. Mivel megszűnik a közvetlen kovalens összetartó erő a két aktív centrum között, gyakorlatilag egy intermolekuláris foszfin-borán párrá esik szét a kiindulási molekula. A klasszikus vizsgált FLP-khez képest azonban ez nem egy kiindulási foszfin-borán komplex, hanem egy már hidrogént felvett foszfin-borán molekulapár, melyeken a foszfornak és bórnak továbbra is maradt egy szabad vegyértéke, illetve egyik ligandumuk hidrogén, mely a nagy sztérikus gátlást ellehetetleníti. A szétszakadás után a további elektronikus és másodlagos kölcsönhatások fognak szerepet játszani, egyrészt a kialakuló komplex borán-foszfin távolságában, valamint abban, hogy képes-e később újra kötést létesíteni a két részecske, ezzel a kiindulási szerkezet hidrogénezett formáját létrehozni, melyben már található B-P kötés.

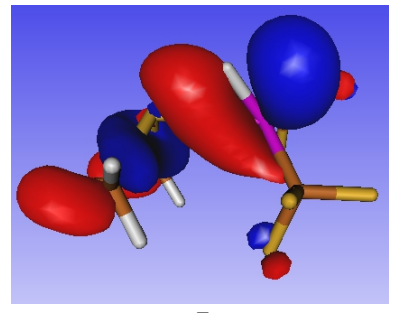
Az átmeneti állapot molekulapályáinak vizsgálata, valamint NBO analízise alapján szintén a B-P kötés elektronátadására következtethetünk. Tehát egyértelműen nem csak a B-H-H-P elektrontranszfer megy végbe, hanem a bór hidrogén komplexeiben megfigyelhető elektronátadás is, sőt utóbbi dominál, a homolitikus szétszakadást elősegítve. A két hidrogénatom Bader töltése között sem az átmeneti állapotban, sem a reakcióút további részén nincs nagy különbség (kb. 0,2), a termékekben sem. Az átmeneti állapotok HOMO-1 molekulapályái szemléltetik legjobban a B-P kötés donálását.



5

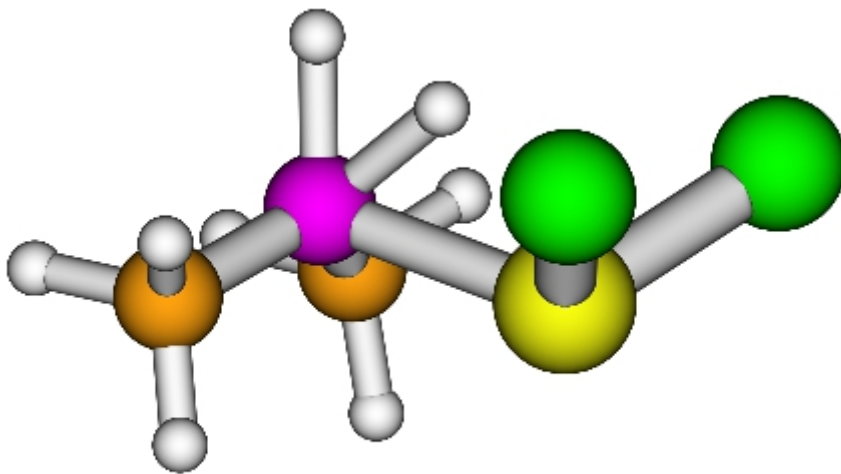


6



7

A $\text{Me}_2\text{B-PCl}_2$ átmeneti állapotának szerkezete eltér a többiétől. A kiindulási molekulán a klórok helyzete a többi szubsztituens esetén is jellemző piramidális helyzet a foszfor körül. A hidrogének belépése azonban szerkezetváltozást idéz elő, a klórok a hidrogének oldalán helyezkednek el. A szerkezet molekulapályáinak vizsgálata nem szolgáltatott magyarázatot a jelenségre, valószínűleg csak egy konformációváltásról van szó, melyet az is alátámaszt, hogy az elektrontranszfer-folyamatokat nem befolyásolja a más szerkezet, a klór nemkötő elektronpárjai nem okoznak változást.



5TS

3.3 A reakció lefutása

Az átmeneti állapot utáni potenciálfelülete a $R_2B-PR'_2$ foszfinboránoknak eddigi kutatások egyikének sem képezte tárgyát. Előzetesen többféle reakciómechanizmus is szóba kerülhetett. A Stephan által vázolt protonmigrációs mechanizmus ebben az esetben lejátszódhat, hiszen a P-B távolság minden más foszfin-borán komplexhez képest kisebb, hiszen a foszfor és bór kötésben állnak egymással. A H^+ -nak emiatt kisebb távolságot kellene megtennie, tehát lehetséges ez a reakcióút. Az átmeneti állapot Bader-analízise azonban a bór-foszfor kötés felszakadását jelezte, a két centrum közti kapcsolatot csak a hidrogénatomok jelentették.

A B-P kötés felszakadása különálló foszfin- és borán molekulára szakadást jelent, egy R_2BH és egy HPR'_2 , gyakorlatilag semleges részecske keletkezését, a köztük lévő töltéskülönbség legfeljebb 0,25 volt. Ez a szerkezet hasonlít az intermolekuláris FLP-kre, azonban jelen esetben mindkét részecskén hidrogén az egyik szubsztituens. Emiatt nem jön létre a klasszikus frusztrált foszfin-borán komplex. Ennek ellenére a két molekula kapcsolatában befolyásoló tényező a bórhoz és foszforhoz kapcsolódó ligandumok az FLP-khez hasonlóan, melyek egyrészt a másodlagos kölcsönhatásokban vesznek részt, másrészt további elektrontranszfert okozhatnak.

A molekulák szétesése után a potenciálfelület rendkívül lapos. Az átmeneti állapothoz legközelebbi, sekély energiaminimum hely egy intermedier, melyben a R_2BH és HPR'_2 részecskék alkotnak komplexet. A köztük lévő távolság széles skálán változik, a szubsztituensek függvényében. Szabadentalpiában az intermedier a termékek felett helyezkedik el kevéssel, átlagosan 1-4 kcal/mollal.

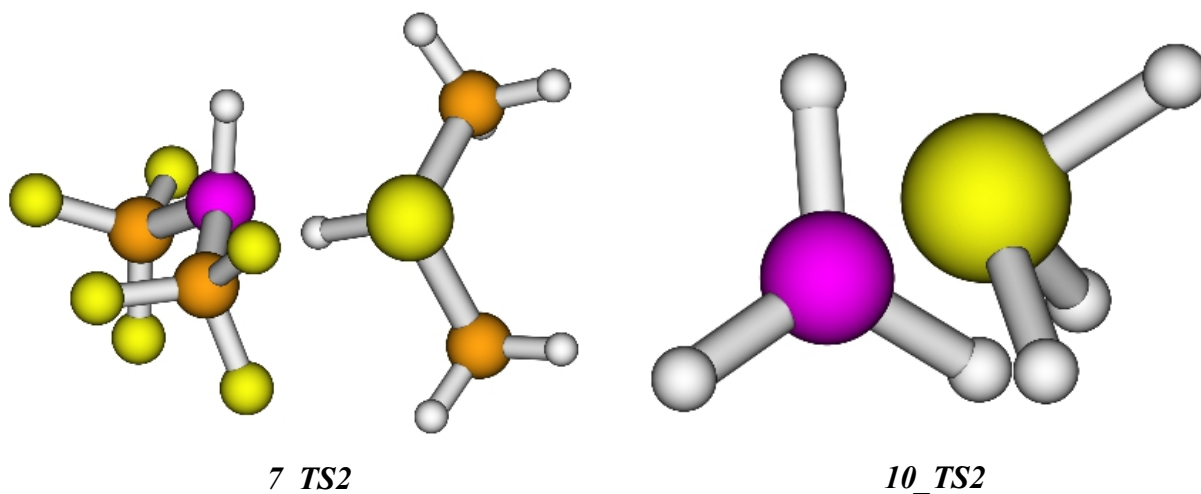
A két molekula közti távolság függ a szubsztituensektől, kis és nagy foszfin-borán távolságot is előfordul. Jellemzően a bóron lévő nagy elektronegativitású csoport (CF_3) esetén kicsi a távolság. Ezekben az esetekben további polarizáció és töltésszétválás is végbemehet, azonban ilyenkor is maximálisan 0,25 töltéskülönbség jön létre. A foszfor hidrogénje ilyenkor közvetlenül a bórral létesít kapcsolatot, köztük lévő távolság csak 1,4 Å, mely jelzi az erős kölcsönhatást.

Nagy foszfin-borán távolságok a bóron lévő kevésbé elektronegativ csoportok esetén alakult ki, ilyenkor egyértelműen a másodlagos erők dominálnak. Preparatív szempontból azt is eredményezhetik a nagy távolságok, hogy ha két eltérő ($R_2B-PR'_2$ és $S_2B-PS'_2$) foszfinborán keverékéhez addíciónálunk hidrogént, a termékekben is keverednek a szubsztituensek ($R_2B-PS'_2$ és $S_2B-PR'_2$ termékek is keletkeznek).

Az intermedier kötészereket Bader-analízissel vizsgáltam. Ebből az állapítható meg, hogy messzi komplex esetén a foszforhoz kapcsolódó hidrogén létesít hidrogénhíd kötést a bór hidrogénjével.

Intermedier egyetlen reakcióúton nem volt az MPW1K számításoknál, **6** esetében. Bár a potenciálfelület itt is lapos a foszfin borántól eltávolodását követően, azonban nem teljesen, a legközelebbi energiaminimumban már a B-P kötés ismét létrejött, létrehozva a $\text{HR}_2\text{B-PR}'_2\text{H}$ terméket.

A többi esetben az intermedier után, mely egy sekély energiaminimum helyen van, a reakcióúton ismét egy átmeneti állapot következik, melynek energiagátja rendkívül alacsony. Számításokkal, és a geometria módosításaival nehéz megtalálni, így csak két esetben van róla számított értékem, melyeket a 6. táblázat tartalmaz. Geometriájára az jellemző, hogy a foszfin az intermedier helyzetből kifordul, a másodrendű kötések megszűnnek, mellyel a bór-foszfor kapcsolatra ismét lehetőség nyílik.

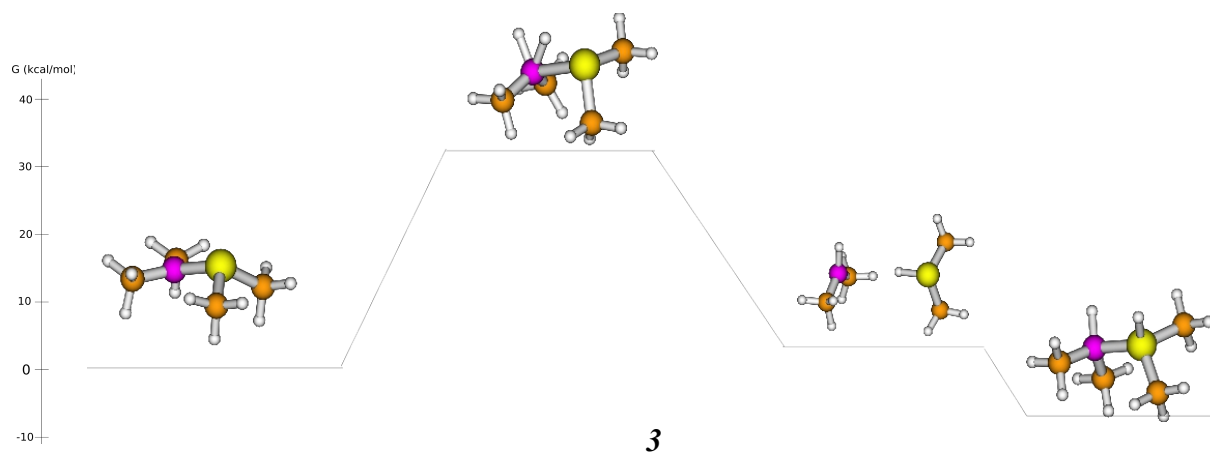
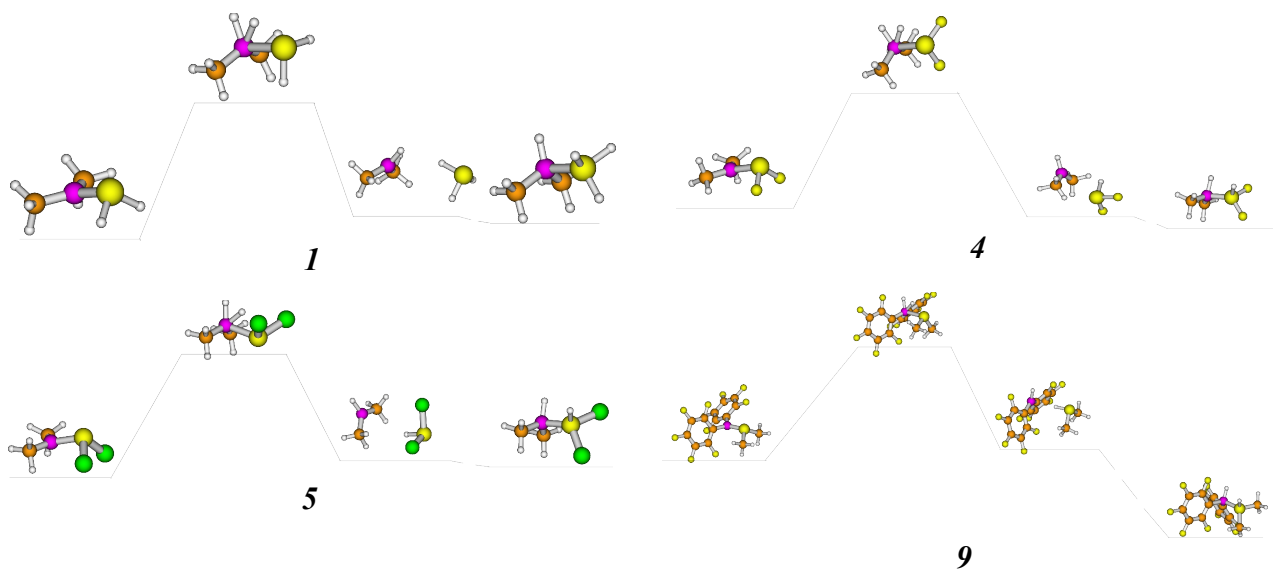


Sorszám	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
7	4,1
10	0,1

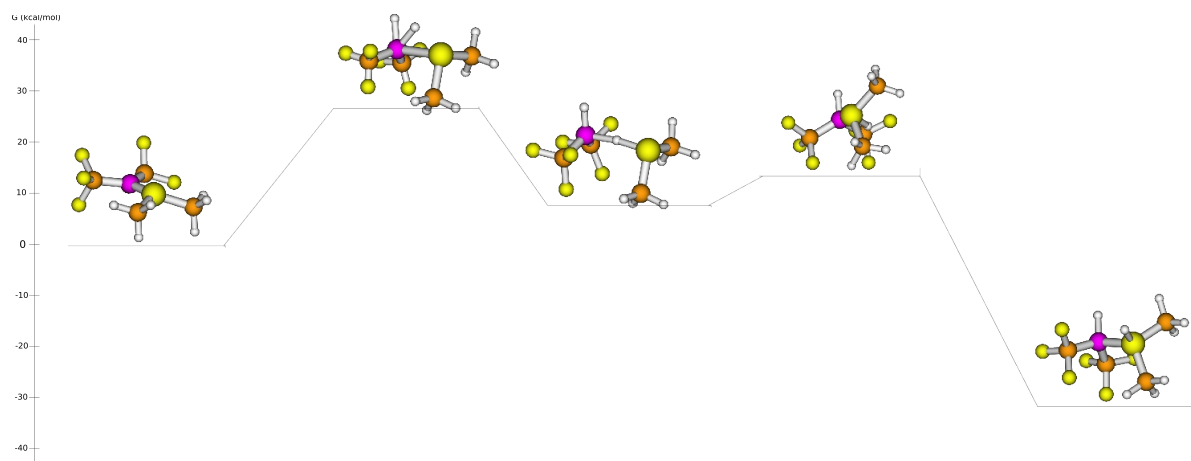
6. táblázat

Egyrészt az ilyen alacsony energiagátakat a részecskék szobahőmérsékleten már mozgási energiájukkal is képesek áthidalni, tehát a második átmeneti állapot nem szignifikáns. Másrészt, a számításoktól nem várhatunk el 0,1 kcal/mol-os pontosságot, így szükségtelen ezeket az értékeket vizsgálni. Ezután az átmeneti állapot után a bór és foszfor között ismét kapcsolat alakul ki, köztük lévő távolság csökkenni kezd, majd a rendszer a végállapotba tart.

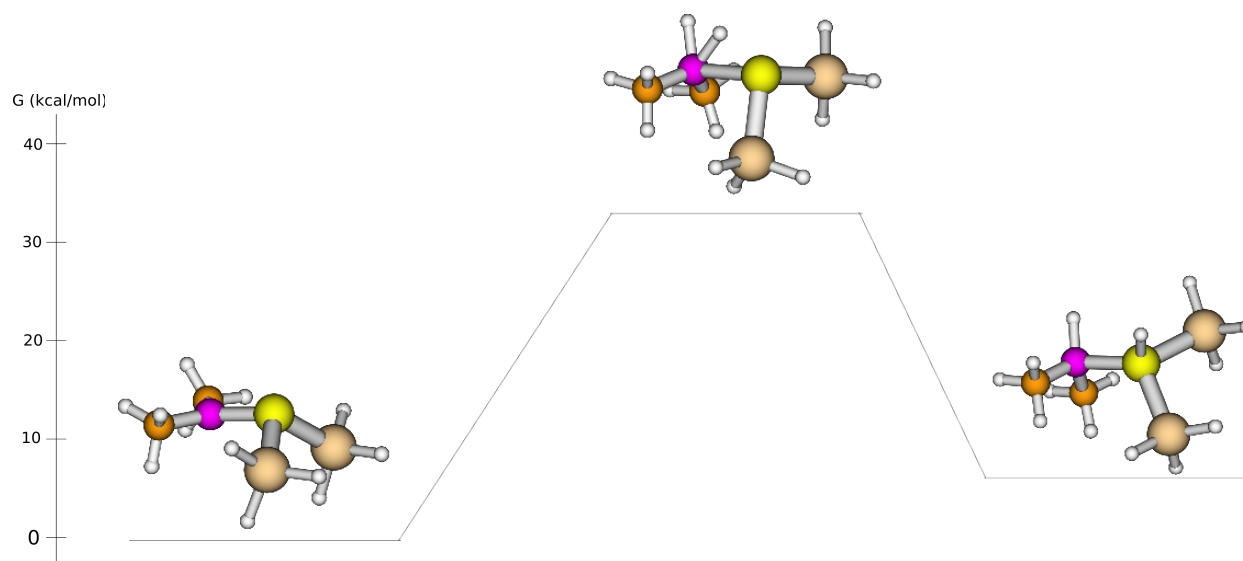
A teljes reakcióút tehát a következőképp néz ki (a második átmeneti állapot nélkül):



Második átmeneti állapottal együtt (7):



És 6 esetében, ahol nem volt intermedier:



A foszfinra és boránra való szétesés után a rendszerben a másodrendű kötőerők játszanak fontos szerepet. A DFT funkcionálok (így az MPW1K is) pedig nem minden esetben képesek jól leírni a távoli kölcsönhatásokat, ezért a B97D funkcionált is alkalmaztam az átmeneti állapot utáni reakcióútra, aug-cc-pvTZ bázissal. Ez a funkcionál jobban figyelembe veszi a távoli, diszperziós kölcsönhatásokat, valamint nagyobb bázist is használtam, tehát elvileg pontosabb eredményt várhatunk ezektől a számításoktól.

Ezen számítások két különbséggel szolgáltak. A foszfin-borán komplexekben a köztük lévő távolság csökkent az MPW1K számításokhoz képest, ennek oka, hogy a másodrendű erők pontosabban vannak figyelembe véve (a számított távolságokat a 7. táblázatban tüntettem fel). A másodrendű kötésben nagy szerepet játszó hidrogén-hidrogén távolságot a következő táblázatban tüntetem fel. Látható, hogy kis távolság esetén az MPW1K is pontos, nagyobb távolságban azonban a B97D erősebb kölcsönhatásokkal számol.

Sorszám	MPW1K	B97D
2	2 Å	2,1 Å
10	3 Å	2,4 Å

7. táblázat

Ezen kívül 6 esetében létezett intermedier, mely szintén a másodrendű kölcsönhatások jobb figyelembevételének köszönhető, MPW1K funkcionál esetén a másodrendű kötőerő nem okozott energiaminimumot, fel tudott szakadni. Ezek a különbségek nem lényegiek, egyedül a vegyes termékek keletkezésének lehetőségét gátolhatják meg.

3.4 Termékek vizsgálata

Az átmeneti állapot, a semleges foszfinra és boránra szakadás, majd a kialakuló komplex intermedier után a rendszer végső energiaminimumában a foszfor és a bór ismét kötést létesít. Az intermedier ugyan hasonlít a frusztrált Lewis párokra, de jelen esetben a hidrogének jelenléte miatt a B és P atomon nem beszélhetünk nagy sztérikus gátlásokról, a bór és foszfor képes datív kovalens kötést létesíteni. Ezt meg is teszik, hiszen a köztitermékeket követő energiagát alacsony, a termék pedig kevéssel az intermedier alatt helyezkedik el szabadentalpiában (~ -1-2 kcal/mol). A kiindulási $R_2B-PR'_2 + H_2$ rendszerhez képesti termék-szabadentalpiákat a 8. táblázat tartalmazza.

Sorszám	ΔG (kcal/mol)
1	5
2	-7,7
3	-11,4
4	-5
5	3,2
6	7,6
7	-32
8	-36,4
9	-21,4
10	-9,9

8. táblázat

A kapott termodinamikai értékekben sok negatív és pozitív érték található. Észrevehető, hogy a bóron lévő elektronszívó csoportok esetén a termékek mélyen vannak szabadentalpiában, ezek az anyagok emiatt nem valószínű, hogy reverzibilisen képesek kötni a hidrogént.

Foszforon lévő hidrogén, metil, terc-butil szubsztituensek esetében (**1**, **2**, **3**), melyek sztérikus hatásokban különböznek, a termék egyre mélyebb energián van. A sztérikus hatások következtében tehát csökken a termék szabadentalpiája a kiindulási anyagokhoz képest.

4, **5** és **6** esetében, ahol a foszforon történő elektronikus hatások különböznek (főleg az elektronegativitás), a termék szabadentalpiájának növekedését vehetjük észre a kiindulási foszfinoborán + hidrogén rendszerhez képest. Minél erősebb elektronszívó csoport helyezkedik el a foszforon, annál mélyebb szabadentalpiát kapunk.

A két hatásnak (sztérikus, elektronikus) a foszforon tehát valószínűleg létezik egy optimuma, mellyel a termék termoneutralitást el tudnánk érni. Ez egy olyan szubsztituens lehet, melynek

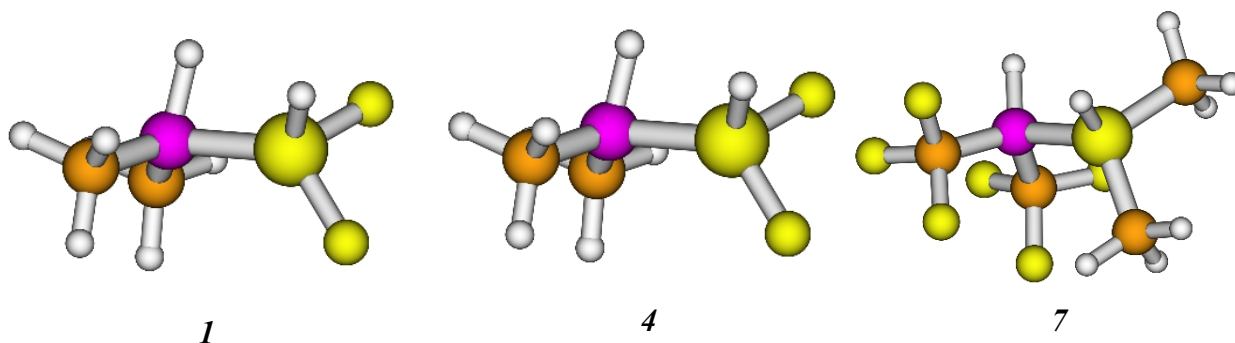
szterikus gátlása kicsi, ellenben erős elektronszívó. A fluor és a klór például ilyen, látható is, hogy esetükben közel vagyunk a termoneutralitáshoz, a termékek -5, illetve +3 kcal/mol szinten találhatóak.

A termékek töltésének vizsgálatában a köztitermékhez képest már jelentős töltésszétválást tapasztalhatunk. Ennek oka a létrejövő datív kötés, mely a bór oldalát negatívvá, a foszforét pedig pozitívvá teszi. Kívülről tehát erősen polárisnak tűnik a szerkezet, azonban nem a szétszakadó H₂ molekulából származó H⁻ és H⁺ ionok okozzák a töltésszétválást, hanem a B-P datív kovalens kötés. A termékekben lévő, Bader-analízissel meghatározott töltéskülönbségeket a bór és foszfor oldala között a 9. táblázat tartalmazza.

Sorszám	Töltéskülönbség
1	0,24
2	0,28
3	0,34
4	0,08
5	0,05
6	0,31
7	0,54
8	0,6
9	0,47
10	0,2

9. táblázat

A termékekben átlagosan 0,3 körüli töltéskülönbséget láthatunk. Ezt a foszforon lévő elektronegatív csoportok csökkentik (4 és 5 esetében kevesebb, mint 0,1 töltéskülönbség van), a bóron lévő elektronegatív csoportok pedig növelik (0,5 körüli értékre). Ez természetes, hiszen a B-P datív kötést minél jobban szívja a bór oldala, annál nagyobb lesz a töltéskülönbség, ha viszont a foszforon vannak elektronegatív csoportok, a kötés sokkal kevésbé tolódik át a bór felé.



4. Összefoglalás

A $R_2B-PR'_2$ foszfinboránok hidrogénnel való reakciójának kvantumkémiai számításokkal való tanulmányozása meglepő eredménnyel szolgált. Noha korábbi munkák egyöntetűen FLP-nek tekintették ezeket a molekulákat, kimutattuk, hogy a hidrogénmolekula a bór hidrogénkomplexeihez hasonló elektronikus hatások következtében esik szét (B-R kötésről történő elektronátadás). Ennek következtében a H-H kötés szétszakadása is inkább homolízisnek, mint heterolízisnek tekinthető, a töltésszétválás nem jelentős.

A B és P intramolekuláris helyzetben van kiinduláskor, a B-P kötés azonban felszakad az átmeneti állapotban, a reakció lefutása során tehát intermolekuláris foszfin-borán párról beszélhetünk. A reakció terméke sem az FLP-k esetében megszokott ikerionos szerkezet, hanem egy foszfin-borán komplex.

A foszforon lévő sztérikus, elektronikus hatásokat nyújtó csoportok is változatos hatást gyakorolnak a reakcióra, ezek további vizsgálata emiatt szükségeszerű hatékony hidrogénaktiváló rendszerek létrehozásának érdekében.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Szieberth Dénes témavezetőmnek a kutatómunkám elindítását, felügyelését; azt, hogy tanácsaival és ötleteivel nagyban segítette dolgozatom megírását.

Hálás vagyok emellett a BME-VBK Szervetlen és Analitikai Tanszéknek a számításokhoz szükséges számítógépek és programok, valamint az ezekhez szükséges anyagi háttér biztosításáért.

Felhasznált irodalom:

1. G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* 316, 439 (2007)
2. G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* 314, 1124 (2006)
3. L. Könczöl, G. Turczel, T. Szpisjak, D. Szieberth, *Dalton Trans.*, 43, 13571 (2014)
4. S. Bontemps, G. Bouhadir, P. W. Dyer, K. Miqueu, and D. Bourissou, *Inorg. Chem.* 46, 5149 (2007)
5. L. L. Zeonjuk, N. Vankova, A. Mavrandonakis, T. Heine, G. Ręschenthaler, J. Eicher, *Chemistry-A European Journal*, Volume 19, Issue 51, 17413–17424, 2013
6. Devillard, Marc; Brousses, Remy; Miqueu, Karinne; et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, Volume 54, Issue: 19, Pages: 5722-5726
7. A. Tsurusaki, T. Sasamori, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. Nagura, S. Irle, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 10940–10943
8. S. Bontemps, M. Devillard, S. Mallet-Ladeira, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* 2013
9. M. Méndez, A. Cedillo, *Computational and Theoretical Chemistry*, Volume 1011, 2013, 44–56
10. Yong Guo, Shuhua Li, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6212-6219
11. T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (11), 4425–4437
12. Grimme, S.; Kruse, H.; Goerigk, L.; Erker, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1402.
13. T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10701–10710.
14. S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 12632–12633.
15. Jonas Nyhlén, Timofei Privalov, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 2759–2764
16. a) R. G. Parr, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 701-728. (1995)
b) A. D. Becke, *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, 23, 599-609. (1989)
c) R. G. Parr, *Annual Review of Physical Chemistry*, 34, 631-656. (1983)
17. John P. Perdew, Wang Yue, *Phys. Rev. B* 40, 3399 (1989)
18. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, 27, 1787–1799
19. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.

Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

20. G. Schaftenaar and J. H. Nordik, MOLDEN: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures, *J. Comput. Aided Mol. Des.* 2000, 14, 123.