

**Átmenetifém-komplexek kötési
energiáinak és reakcióinak vizsgálata
gázfázisú spektroszkópiai módszerekkel**

„Gas-Phase Spectroscopic Studies on Energetics and
Reactions of Transition-Metal Complexes”

Doktori értekezés tézisei

Rokobné Révész Ágnes

Témavezető:

Dr. Sztáray Bálint, Ph.D.
egyetemi docens

University of the Pacific, Stockton, CA

Konzulensek:

Prof. Szepes László, D.Sc.

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Dr. Detlef Schröder, Ph.D. habil.

Ústav organické chemie a biochemie,
AV ČR, Prága

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Prof. Inzelt György, D.Sc.

Elméleti és fizikai kémia,

anyagszerkezet-kutatás doktori program

Programvezető: Prof. Surján Péter, D.Sc.

1. Bevezetés és célkitűzések

Az átmenetifém-vegyületek kémiája még napjainkban is hihetetlen iramban fejlődik. Ennek egyik oka alkalmazásaik széles köre, mely vegyipari katalizátoroktól vagy kémiai gőzfázisú rétegleválasztástól egészen nemlineáris optikai elemekig és daganatos megbetegedések kezeléséig terjed. Számos kulcsfontosságú biokémiai reakció is metalloenzimek segítségével megy végbe. Az átmenetifém-vegyületek stabilitása, katalitikus aktivitása és szelektivitása számos tényezőtől függ. Elengedhetetlen ezért többek között a termokémiájukkal, disszociációs kinetikájukkal és energetikájukkal kapcsolatos alapvető adatok ismerete. A megfigyelt trendek gyakran megmagyarázhatók az elektronszerkezet és a koordinációs szféra változásai alapján, megfelelően megválasztott modellvegyületek vizsgálatával így jelentősen bővíthetnek a szerkezet és a tulajdonságok összefüggésével kapcsolatos ismereteink.

A gázfázisú mérések számos olyan előnnyel rendelkeznek, amelyeknek köszönhetően értékesen egészíthetik ki az oldatfázisú technikákat. A tanulmányozott rendszerek itt sokszor jobban definiáltak, és a ligandumszféra hatásai részletesen vizsgálhatók. Emellett, bár meglepően hangzik, sokszor metalloenzimek aktív centrumainak tulajdonságait is jobban meg tudjuk érteni olyan adatok alapján, amelyeket egy oldószer dinamikusan változó, átlagoló hatáskörében távollétében határoztunk meg.

Doktori értekezésemben gázfázisú kísérleti eredményeket mutatok be négy különböző, átmenetifémet tartalmazó rendszerre. Bár a használt módszerek, és a velük elérhető pontosság különbözők, az egyik alapvető cél minden esetben disszociációs energiák meghatározása volt, amelyekből kötődési preferenciákra, ligandum–ligandum-kölcsönhatásokra, az elektronszerkezet és az oxidációs állapot hatásaira, vagy reakciómechanizmusokra következtethetünk.

1.1. Karbonil–kalkokarbonil csere

A szén-monoxid a σ -donor, π -akceptor ligandumok prototípusának tekinthető. Változatos koordinációt mutató vegyületei mégsem csak elméleti szempontból érdekesek, hiszen az átmenetifém-karbonilokat

számos vegyipari folyamatban használják katalizátorként. A katalitikusan aktív, koordinatív telítetlen speciesz kialakulásához rendszerint szükség van az egyik karbonilligandum távozására, fontos éppen ezért a fém–karbonil kötési energiák ismerete. Az elmúlt néhány évben kutatócsoportunk számos karbonilkomplexet (pl. $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, Cp = ciklopentadienil) vizsgált meg küszöb fotoelektron–fotoion koincidencia spektroszkópia (TPEPICO) segítségével. Ez a módszer alkalmasnak bizonyult pontos fém–karbonil kötési energiák meghatározására.

A CO nehezebb kalkogéneket tartalmazó analogonjai, a CS és a CSe, önmagukban nem stabil vegyületek, stabil átmenetifém-komplexeik azonban előállíthatók. Termokémiájukról csak keveset tudunk; ismert ugyan, hogy a CS és CSe erősebben kötődnek a fémhez, mint a CO, ami jobb σ -donor és π -akceptor sajátságokkal magyarázható, de pontos kötésienergia-adatok az irodalomban nem találhatók.

- Célul tűztük ki ezért a korábban már jellemzett $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ kalkokarbonil-származékainak vizsgálatát a TPEPICO módszer segítségével. A pontos fém–kalkokarbonil kötési energiák meghatározása mellett fel kívántuk tárni a kalkokarbonil-cserének a többi karbonilligandum kötődésére gyakorolt hatását is.

1.2. Metallocének kötési energiái

A metallocének és származékaik szintén a fémorganikus vegyületek egy fontos osztályát alkotják. Maga a Cp ligandum az egyik legtöbbit tanulmányozott π -donor rendszer. Átmenetifém-komplexeinek számos alkalmazása között megtaláljuk a kémiai gőzfázisú rétegleválasztást és polimerizációs reakciók katalízisét is, melyek szempontjából a fém–Cp kötés stabilitása kulcsfontosságú. Bár ez utóbbiról az irodalomban számos elektronionizációs tanulmány található, az ott szereplő kötési energiák megbízhatósága kérdéses, mivel a szerzők a kinetikus eltolódást és a minta termikus energiaeloszlását nem vették kellőképpen figyelembe. A nikkelocénre ugyan található egy időfelbontásos fotodisszociációs mérés, ahol a szerzők Rice–

Ramsperger–Kassel–Marcus-elmélet (RRKM) segítségével végeztek extrapolációt, azonban ez mindössze két mérési pont alapján történt. Mindezek nyomán csoportunk érdeklődése már korábban a metallo-cének felé fordult, és sor került laboratóriumunkban a mangancén TPEPICO vizsgálatára.

- Az értekezésben leírt kutatás célja ennek kiterjesztése volt a Cp_2M^+ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) rendszerekre, annak érdekében, hogy feltárjuk a disszociációs utakat, és pontos $[\text{CpM-Cp}]^+$ kötési energiákat határozzunk meg. Ezeknek az adatoknak az ismerete felveti a kérdést, hogy hogyan magyarázhatók a változások a $3d$ átmenetifémek periódusában, amelyre szintén megpróbáltunk választ adni.

1.3. Réz–piridin komplexek +2-es oxidációs állapotban

A réz, amint az átmenetifémek általában, többféle oxidációs számmal képez vegyületeket. A fém–ligandum kölcsönhatások itt is fontos szerephez jutnak, hiszen a különböző oxidációs állapotok stabilitását a ligandumszféra befolyásolja, és megfordítva, a koordinációs sféra preferált szerkezete függ a fém oxidációs számától. Ennek a kölcsönhatásnak az ismerete hozzájárulhat akár olyan bonyolult rendszerek megértéséhez is, mint a metalloenzimek, ahol a redox tulajdonságok rendkívül precíz hangolása történik meg a ligandumszféra segítségével.

A réz biokémiailag releváns koordinációjának egy nagyon egyszerű modelljét szolgáltatják piridinnel alkotott komplexei. A piridin az egyik legegyszerűbb N -heterociklusos vegyület, amely a fémhez nemkötő elektronpárja révén, σ -típusú ligandumként kapcsolódik. A Cu^{I} piridinkomplexeit gázfázisban kiterjedten vizsgálták, és részletes adatok állnak rendelkezésre a kötési energiákról.

- Mi ezeket a tanulmányokat kívántuk kiegészíteni, és megvizsgálni, hogyan hat az oxidációs állapot megváltozása a réz–piridin kötésre. Jóllehet ezekre a rendszerekre is használhattunk volna nagy pontosságú módszereket, mint például a TPEPICO, célkitűzéseink része volt az is, hogy vizsgáljuk közelítő kötési energi-

ák meghatározásának lehetőségét a kereskedelmi forgalomban is elérhető ioncsapdás tömegspektrométerek segítségével.

1.4. A réz és diszulfid kölcsönhatása

A többféle rendelkezésre álló oxidációs állapotnak köszönhetően a réz kitűnő redox katalizátor. Biokémiai példák nyomán a közelmúltban a figyelem a diszulfid mint a réz lehetséges oxidálószere felé fordult. Kiderült, hogy megfelelő ligandumok jelenlétében a diszulfiddal áthidalat diréz(I) és a bisz(μ -tiolato)diréz(II) komplexek egymásba átalakíthatók, a jól ismert Cu_2O_2 rendszerek analógiájára. Ugyanakkor, a kén–kén kötés oxidatív addíciója is ismert számos átmenetifémre; mivel a réz(III) oxidációs állapot elérhető és számos kapcsolási reakcióban elő is fordul, a réz–diszulfid rendszerben egy ilyen típusú kölcsönhatás is elképzelhetőnek tűnik. Végül, a diszulfidkötés hasításában a réz közreműködhet pusztán Lewis-savként is, amint azt például egy szerves hidroxiszulfenilezési reakcióban megfigyelték.

- Annak érdekében, hogy a réz–diszulfid lehetséges kölcsönhatásaival kapcsolatos ismereteinket bővítsük, vizsgálni kívántunk egy rézkatalizált intramolekuláris redox reakciót, mely iminek és diszulfidok között játszódik le, és benzotiazol terméket szolgáltat. A célunk az volt, hogy ioncsapdás tömegspektrométer segítségével azonosítsuk az előforduló reaktív intermediert, és megpróbáljuk megállapítani, hogy a fenti lehetőségek közül melyik valósul meg ebben az esetben.

2. Kísérleti módszerek

A pontos kötési energiák meghatározását lehetővé tevő technikák egyike a küszöb fotoelektron–fotoion koincidenca spektroszkópia (TPEPICO), melyet az értekezésben tárgyalt első két téma esetében használtunk. A TPEPICO a fotoelektron-spektroszkópia és a fotoionizációs tömegspektrometria kombinációjának tekinthető. A TPEPICO kísérlet során a mintát fotoionizáljuk, majd a képződő fotoelektronokat és ionokat koincidenzában detektáljuk. Mivel monokromatikus fényt használunk, és csak a zérus kinetikus energiájú

elektronokat mérjük, a képződő ionok jól definiált energiaeloszlással rendelkeznek. Ezt a fotonenergia, az ionizációs energia, és a semleges molekula termikus energiája határozza meg. A képződő ion belső energiája annak rezgési szabadsági fokai között oszlik meg, és amennyiben a legkisebb kötési energiát meghaladja, az ion végül disszociál. Az anya- és leányionokat repülésiújdő-tömegspektrometriás (TOF-MS) módszerrel azonosítjuk. Azok az ionok, amelyek a spektrométer gyorsítóterében disszociálnak, aszimmetrikus, kváziexponenciális alakú csúcsokat adnak a TOF spektrumban, amely lehetővé teszi az adott unimolekulás disszociációs reakció kinetikájának vizsgálatát.

Az infravörös fluoreszcencia és a TPEPICO mérés időtartama meghatározza, hogy mekkora az a legkisebb sebességi együttható, amelyre a disszociáció a gyakorlatban még észlelhető. A reakciót emiatt csak a kötési energiánál valamivel nagyobb energiával rendelkező ionokra tudjuk megfigyelni, az ehhez szükséges többletenergiát kinetikus eltolódásnak nevezzük. Ennek az effektusnak a megfelelő kezeléséhez a TPEPICO berendezésben zajló folyamatok pontos statisztikus modellezésére van szükség. Az eljárás magában foglalja az anyaionok energiaeloszlásának számítását, az energiafüggő sebességi együttható számítását valamilyen unimolekuláris sebességi elmélettel, például a Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus-elmélettel (RRKM), továbbá a TOF spektrumok és a különböző fotonenergiáknál mért relatív iongyakoriságok modellezését. A kötési energiát ennek során paraméternek tekintjük, és más paraméterekkel együtt iteratívén változtatjuk, amíg a kísérleti adatokra való legjobb illeszkedést el nem érjük.

A TPEPICO módszer, bár pontos adatokat szolgáltat, sorozatgyártásban nem készülő berendezést és időigényes modellezést kíván. Kevésbé pontos, de még mindig kvantitatív adatokat nyerhetünk ütközésindukált disszociációs kísérletekből, amelyek kereskedelmi forgalomban kapható ioncsapdás tömegspektrométereken (IT-MS) elvégezhetőek. Ezt a technikát alkalmaztuk a harmadik és negyedik témához kapcsolódó mérésekben, elektropray ionizációval (ESI) kombinálva, mely közvetlen kapcsolatot teremt a vizsgált oldat és a gázfázis között.

Ennek a kísérleti elrendezésnek a legfontosabb része a kvadrupól ioncsapda, egy sokoldalú tömeganalizátor, amelyben az ionokat egy

oszilláló kvadrupól elektromos tér segítségével több száz milliszekundumos ideig csapdába ejthetjük, tárolhatjuk. A csapdából az ionokat m/z arány szerint szelektíven juttathatjuk a detektorhoz a csapdázó tér paramétereinek megváltoztatása révén, vagy az ionok kinetikus energiájának megnövelése által, melyet kiegészítő terek segítségével érhetünk el. A kinetikus energia növelésével közvetve az ionok belső energiája is növelhető, az ioncsapdában jelen lévő, alacsony nyomású puffergáz atomjaival való sorozatos ütközések révén; akár a fragmentációhoz szükséges energiamennyiség is könnyen átadható. Sajnos az ilyen ütközésindukált disszociációs kísérletek eredményeinek abszolút kötési energiákká való átszámítása az ioncsapdában zajló folyamatok összetettsége miatt körülményes. Részletes modellezés helyett empirikus módszereket és kalibrációt használhatunk az analízisre.

3. Eredmények

Az értekezésben leírt munka legfontosabb eredményeit és konklúzióit az alábbi pontokban foglalhatjuk össze.

1. TPEPICO kísérleti eredmények, és a disszociációs reakciósebességek rigid aktivált komplex (RAC) RRKM analízise alapján meghatároztuk az Mn–CO kötési energiákat a $\text{CpMn}(\text{CO})_n\text{CX}^+$ ($n = 2, 1$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) ionokban, valamint az Mn–CX kötési energiákat az CpMnCX^+ specieszekben. Korábbi, a $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -on végzett mérések eredményeit is felhasználva megkaptuk az Mn–CX kötési energiákat a $\text{CpMn}(\text{CO})_n\text{CX}^+$ ($n = 2, 1$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) komplexekben is [1].
2. A CpMn^+ -ra korábban mért adatok alapján lehetőség nyílt a semleges $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CX}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) molekulák, illetve a molekulaionok és a különböző fragmensionok képződéshőjének meghatározására. Az adatokból a semleges molekulában a karbonilligandum CS-re vagy CSe-re történő cseréjének reakcióhőjét is megállapítottuk [1].
3. Az eredmények azt mutatják, hogy a CS a CO-nál mindig erősebben kötődik az átmenetifém atomhoz, átlagosan ~ 1 eV-tal, és a CSe még a CS-nél is erősebb kötéseket hoz létre,

$\sim 0,6$ eV-tal. Mindez összhangban van a CX ligandumok jobb σ -donor, π -donor és π -acceptor tulajdonságaival. A CO cseréje CX-re ugyanakkor alig befolyásolja a többi Mn–CO kötés kötési energiáját [1].

4. Kromocénre, kobaltocénre és nikkolocénre végzett TPEPICO kísérletekben megállapítottuk, hogy a Cp_2M^+ ion ciklopentadienil ligandum, CH és C_2H_2 párhuzamos disszociációjával fragmentálódik. A nikkolocén esetében izomerizációt is megfigyeltünk, amely pentafulvalén (C_{10}H_8) és H_2 ligandumokat tartalmazó komplexet eredményez; a komplex ezután H_2 veszéssel bomlik [2].
5. A mért TOF eloszlások és letörési görbék egyszerűsített statisztikus adiabatikus csatorna módszerrel (SSACM) történő illesztéséből megbízható 0 K-es megjelenési energiákat kaptunk a CpM^+ ionokra, melyeket az adiabatikus ionizációs energiákkal kombinálva az alábbi $[\text{CpM-Cp}]^+$ kötési energiákat nyertük: ($5,04 \pm 0,16$) eV a Cp_2Cr^+ -ra, ($5,77 \pm 0,15$) eV a Cp_2Co^+ -ra és ($3,96 \pm 0,15$) eV a Cp_2Ni^+ -ra [2].
6. Az $[\text{M-Cp}]^+$ kötési energiák kísérletileg tapasztalt trendjét, beleértve a Cp_2Mn^+ -ra korábban TPEPICO-val mért adatokat is, egy egyszerű molekulapálya-kép segítségével megmagyaráztuk. A Cp_2Fe^+ irodalmi adata nem illeszkedik a trendbe, erre a vegyületre azonban TPEPICO mérési adat egyelőre nem áll rendelkezésre [2].
7. Korábbi tanulmányokhoz hasonlóan a RAC-RRKM és SSACM elméletek összehasonlítása azt mutatja, hogy mindkét modell széles tartományban jól illeszthető a kísérleti reakciósebességekre, de a RAC-RRKM extrapoláció számottevően alacsonyabb kötési energiákat eredményez [2].
8. Réz–piridin komplexeken IT-MS-sel végzett ütközésindukált disszociációs kísérletekben megfigyeltük, hogy $(\text{py})_2\text{Cu}^+$ piridinligandumot veszít, míg $(\text{py})_2\text{CuCl}^+$ fő fragmentációs útja a klóratomvesztésnek felel meg, kevésbé kedvezményezett piridinvesztéssel kísérve. A két utóbbi útra kötési energiákat is meg-

határoztunk, melyek a $[(\text{py})_2\text{Cu}-\text{Cl}]^+$ -ra ($1,73 \pm 0,16$) eV-nak, míg a $[(\text{py})\text{CuCl}-\text{py}]^+$ -ra durva becsléssel ($2,61 \pm 0,27$) eV-nak adódtak. A klórligandum vesztese feltehetően azért preferált, mert a kapott Cu^{I} -es termék stabilabb, mint a másik úton képződő, alacsony koordinációjú Cu^{II} speciesz, a $(\text{py})\text{CuCl}^+$ [3].

9. A réz–piridin rendszeren végzett kísérleteink azt is megmutatták, hogy az IT-MS felhasználható közelítő kötési energiák meghatározására, ennek további alátámasztásához és a kalibrációs eljárás teszteléséhez azonban több rendszer, valamint különböző tömegtartományokba eső és különböző méretű ionok vizsgálatára van még szükség [3].
10. Iminek és diszulfidok intramolekuláris redox reakciójának ESI-IT-MS vizsgálatai megmutatták, hogy egyetlen rézatom elegendő a katalitikus folyamat végbemeneteléséhez. A kísérleti eredmények alapján egy Cu^{III} -intermediert eredményező oxidatív addíciós mechanizmus valószínűsíthető [4].

4. A disszertáció alapját képező cikkek

- [1] Á. Révész, C. I. Pongor, A. Bodi, B. Sztáray, T. Baer, „Manganese–Chalco-carbonyl Bond Strengths from Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy”, *Organometallics* **2006**, *25*, 6061.
- [2] Á. Révész, L. Szepes, T. Baer, B. Sztáray, „Binding Energies and Isomerization in Metallocene Ions from Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17795.
- [3] Á. Révész, P. Milko, J. Žabka, D. Schröder, J. Roithová, „Reduction from Copper(II) to Copper(I) upon Collisional Activation of $(\text{pyridine})_2\text{CuCl}^+$ ”, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1246.
- [4] J. Srogl, J. Hývl, Á. Révész, D. Schröder, „Mechanistic Insights into a Copper–Disulfide Interaction in Oxidation of Imines by Disulfides”, *Chem. Commun.* **2009**, 3463.