

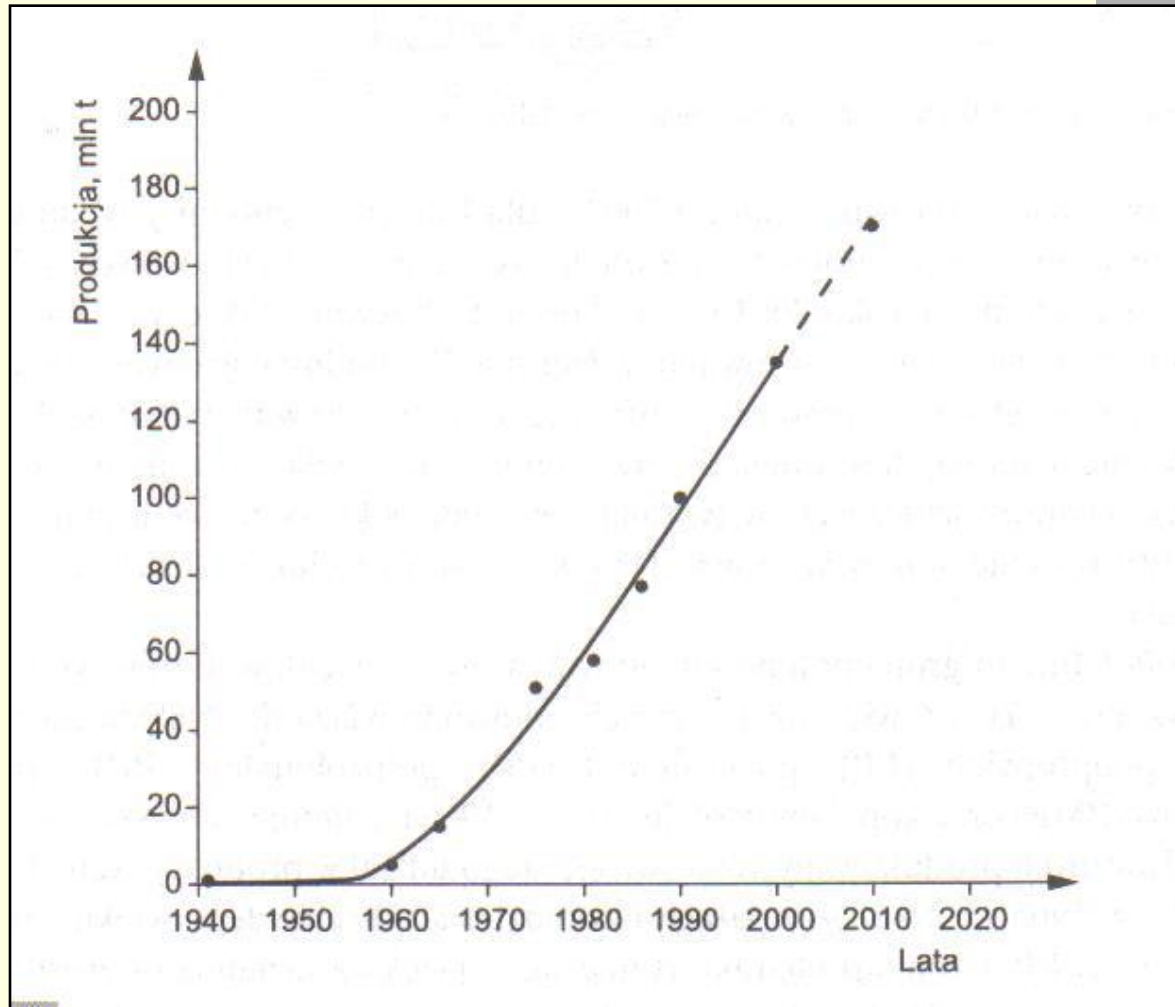
KUKDM Zakopane 2009 r.

Obliczenia DFT izomerii kompleksów bis(fenoksyiminowych) metali grupy IV i V

Zygmunt Flisak
Patrycja Suchorska

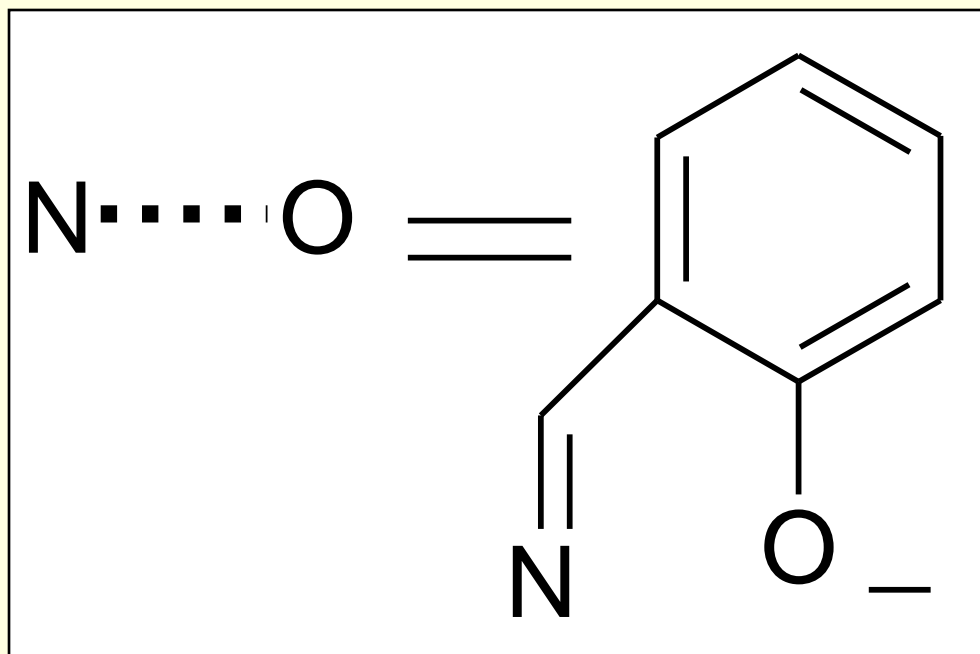
Uniwersytet Opolski
Wydział Chemii

POLIMERY

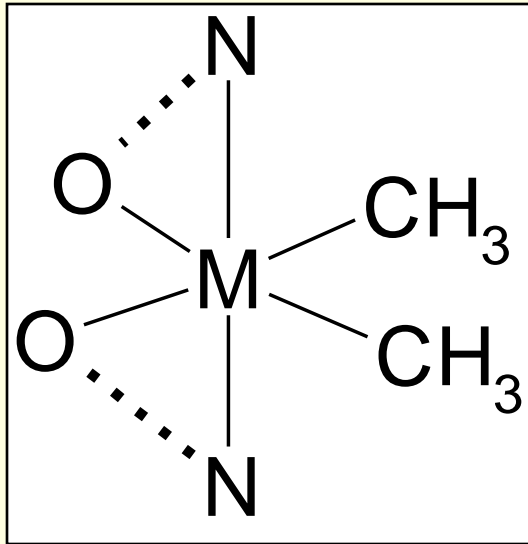


Ligandy fenoksyiminowe

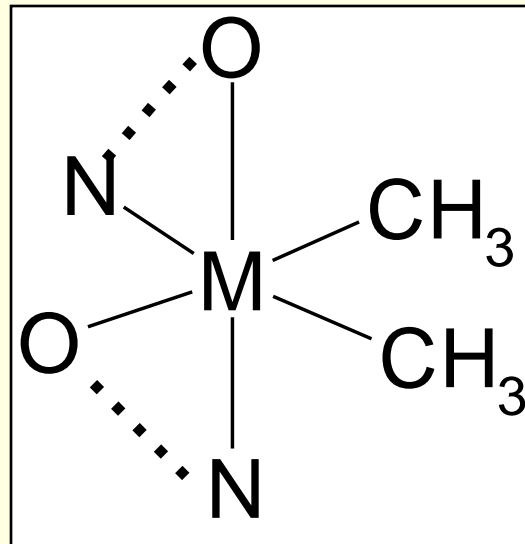
M = Ti, V, Zr, Hf



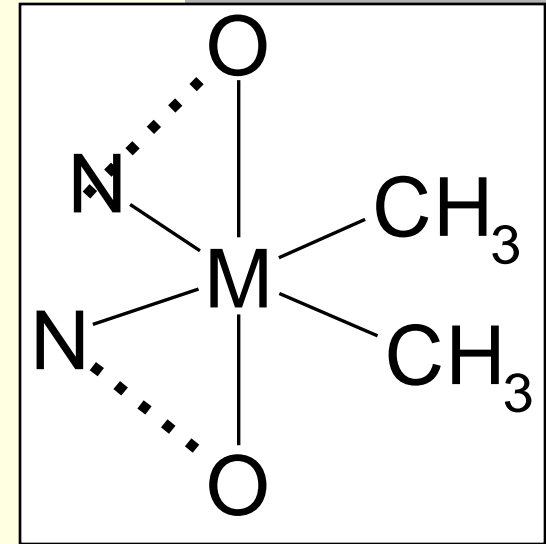
Badane izomery



Izomer N,N-*trans*-O,O-*cis*



Izomer O,N-*trans*-O,N-*cis*



Izomer O,O-*trans*-N,N-*cis*

Etapy badań

1. Optymalizacja i porównanie energii badanych izomerów przy zastosowaniu funkcjonałów B3LYP oraz TPSS:
bazy funkcyjne: LANL2TZ i 6-311G (d,p)

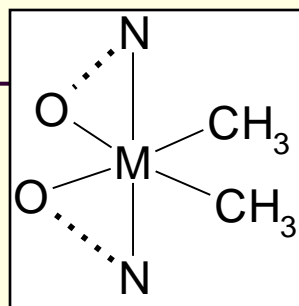
METODA OBLICZENIOWA

- B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)
- TPSS/TPSS/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311 G(d,p)

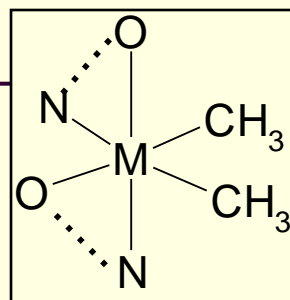
2. Przeprowadzenie koordynacji monomeru (etylenu) do atomu centralnego – próba odpowiedzi na pytanie: czy kompleksy π izomerów tworzą minimum na powierzchni energii potencjalnej?

OPROGRAMOWANIE: Gaussian 03

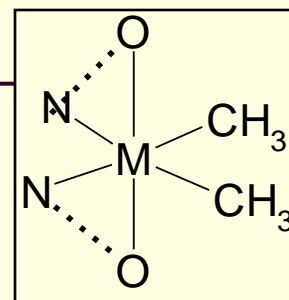
WYNIKI OBLICZEŃ TYTAN



N,N-trans- O,O-cis



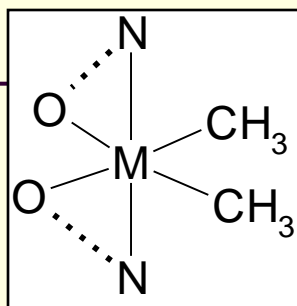
O,N-trans -O,N-cis



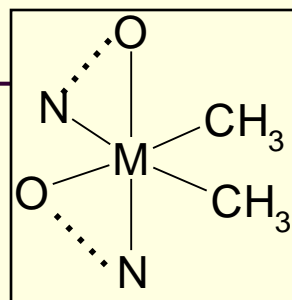
O,O-trans-N,N-cis

METODA OBLICZENIOWA	ENERGIA (w odniesieniu do najstabilniejszego izomeru) kcal/mol		
	<i>N,N-trans- O,O-cis</i>	<i>O,N-trans - O,N-cis</i>	<i>O,O-trans- N,N-cis</i>
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)	0.00	2.05	4.02
TPSSTPSS/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311 G(d,p)	0.00	2.98	4.29

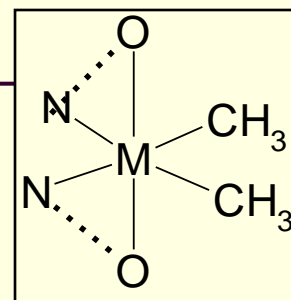
WANAD



N,N-trans- O,O-cis



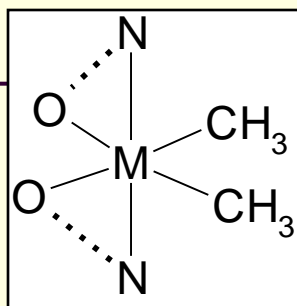
O,N-trans -O,N-cis



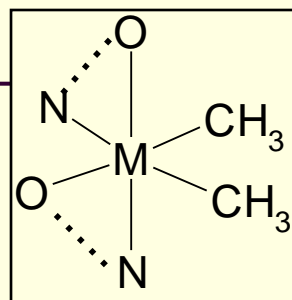
O,O-trans-N,N-cis

METODA OBLICZENIOWA	ENERGIA (w odniesieniu do najstabilniejszego izomeru) kcal/mol		
	<i>N,N-trans- O,O-cis</i>	<i>O,N-trans -O,N-cis</i>	<i>O,O-trans- N,N-cis</i>
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)	0.00	0.01	3.40
TPSSTPSS/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311 G(d,p)	0.00	0.11	5.89

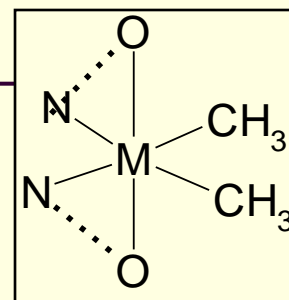
CYRKON



N,N-trans- O,O-cis



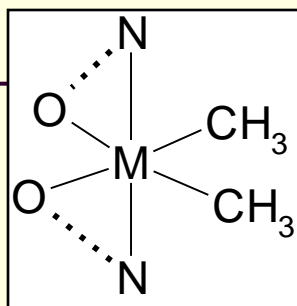
O,N-trans -O,N-cis



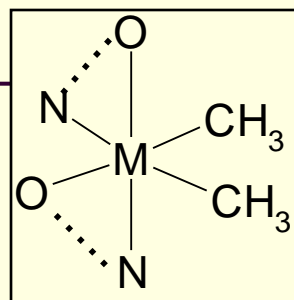
O,O-trans-N,N-cis

METODA OBLICZENIOWA	ENERGIA (w odniesieniu do najstabilniejszego izomeru) kcal/mol		
	<i>N,N-trans- O,O-cis</i>	<i>O,N-trans -O,N-cis</i>	<i>O,O-trans- N,N-cis</i>
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)	0.00	2.13	2.65
TPSSTPSS/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311 G(d,p)	0.00	1.13	2.45

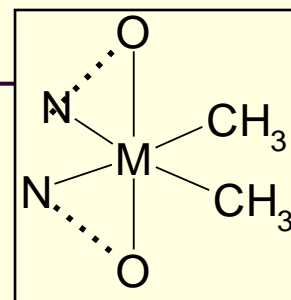
HAFN



N,N-trans- O,O-cis



O,N-trans -O,N-cis

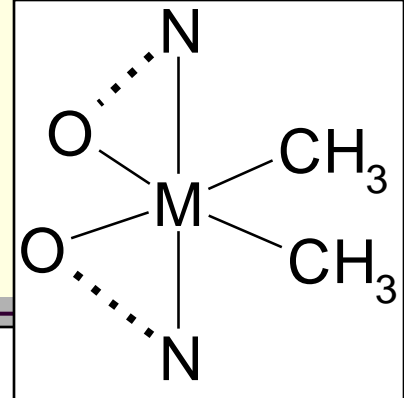


O,O-trans-N,N-cis

METODA OBLICZENIOWA	ENERGIA (w odniesieniu do najstabilniejszego izomeru) kcal/mol		
	<i>N,N-trans- O,O-cis</i>	<i>O,N-trans - O,N-cis</i>	<i>O,O-trans- N,N-cis</i>
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)	0.00	1.69	2.70
TPSSTPSS/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311 G(d,p)	0.00	2.20	2.07

IZOMER

N,N-trans-O,O-cis

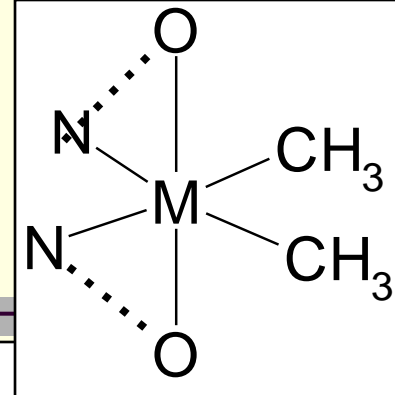


Metoda obliczeniowa :
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)

	Długości wiązań [Å] i ką			
	Ti	V	Zr	Hf
M – O	1,950	1,936 1,937	2,101	2,064
M – N	2,198	2,094	2,360	2,317
M – C	2,145	2,138	2,294	2,260
Kąt N – M – N	169 ⁰	139 ⁰	164 ⁰	176 ⁰

IZOMER

O,O-*trans*-N,N-*cis*

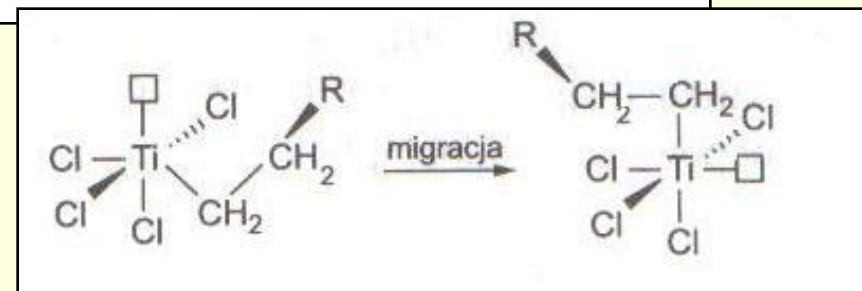
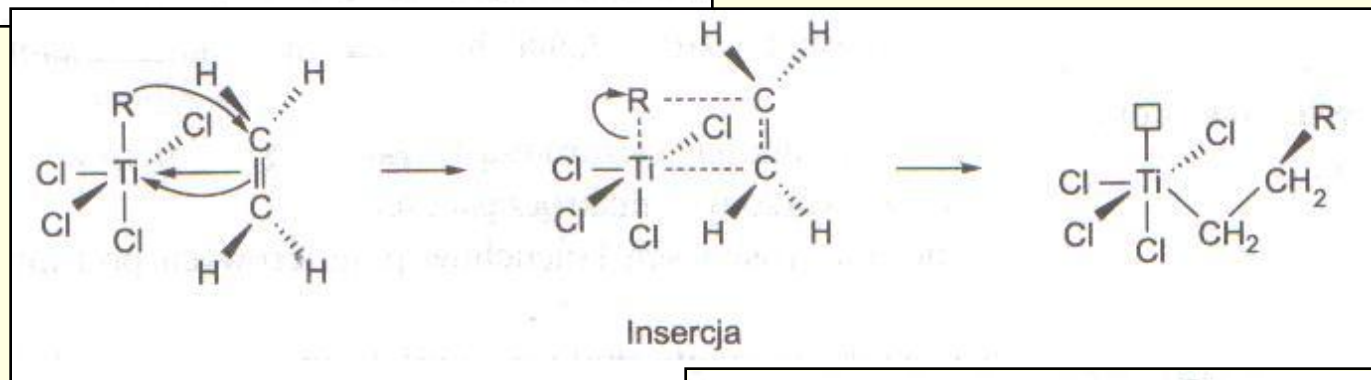
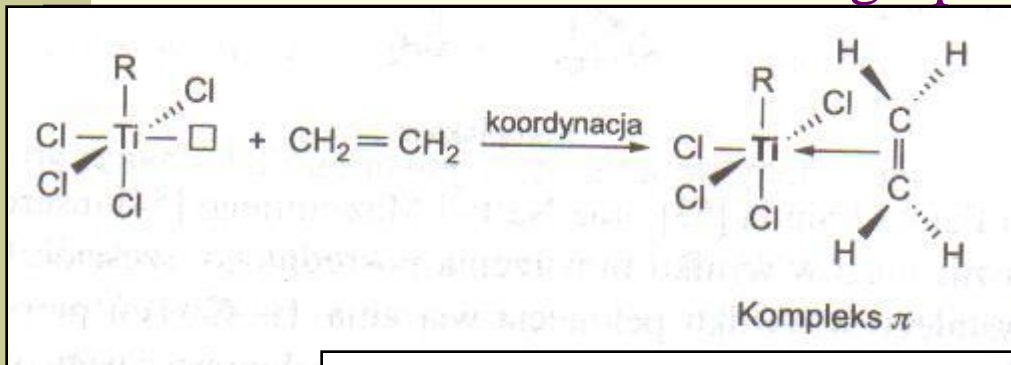


Metoda obliczeniowa :
B3LYP/GenECP: LANL2TZ oraz 6-311G(d,p)

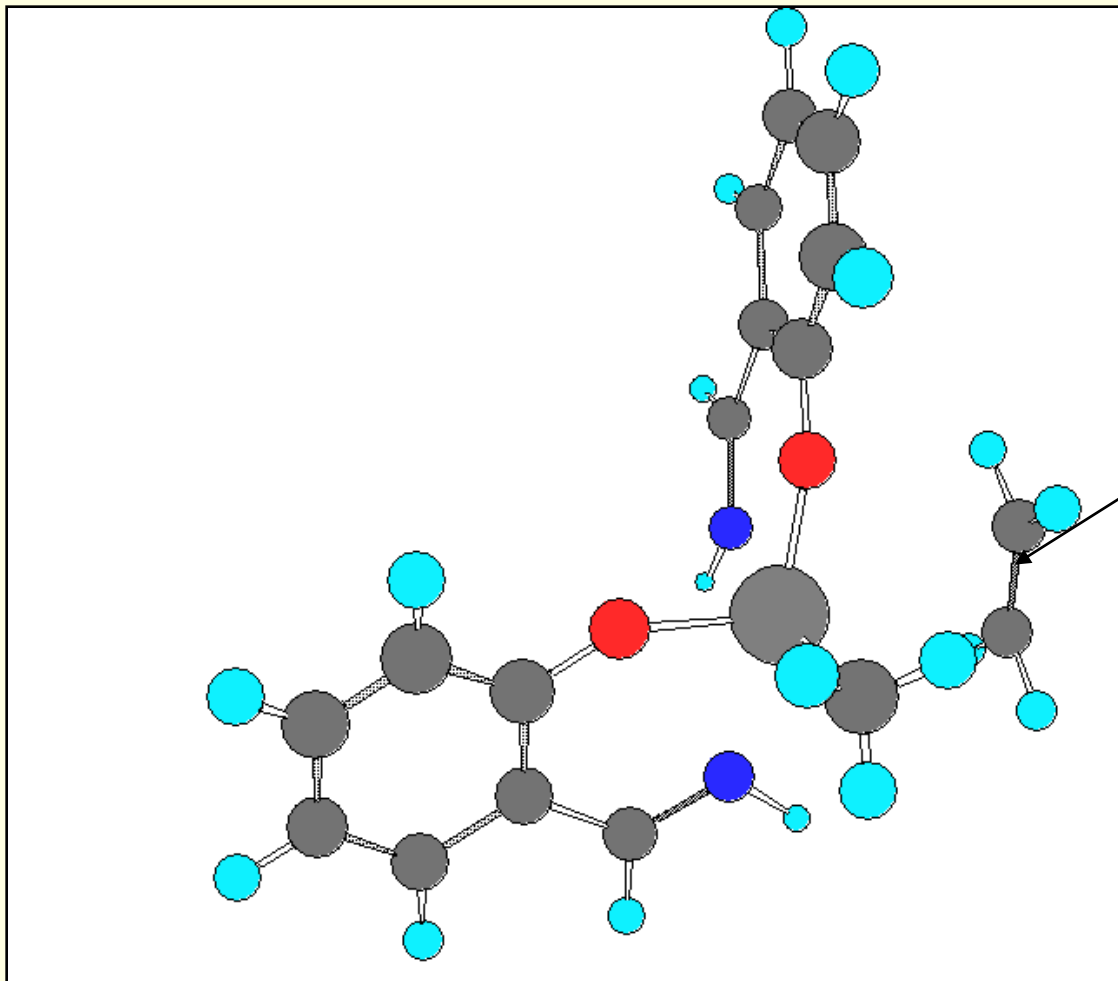
	Długości wiązań [Å] i kąt			
	Ti	V	Zr	Hf
M – O	1,921 1,918	1,872	2,146 2,086	2,033 2,037
M – N	2,338 2,296	2,277	2,375 2,358	2,429 2,387
Mt – C	2,118 2,105	2,071	2,268 2,294	2,242 2,244
Kąt N – M – N	158 ⁰	159 ⁰	135 ⁰	154 ⁰

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA OLEFIN

Czy kompleksy π izomerów tworzą minimum na powierzchni energii potencjalnej?

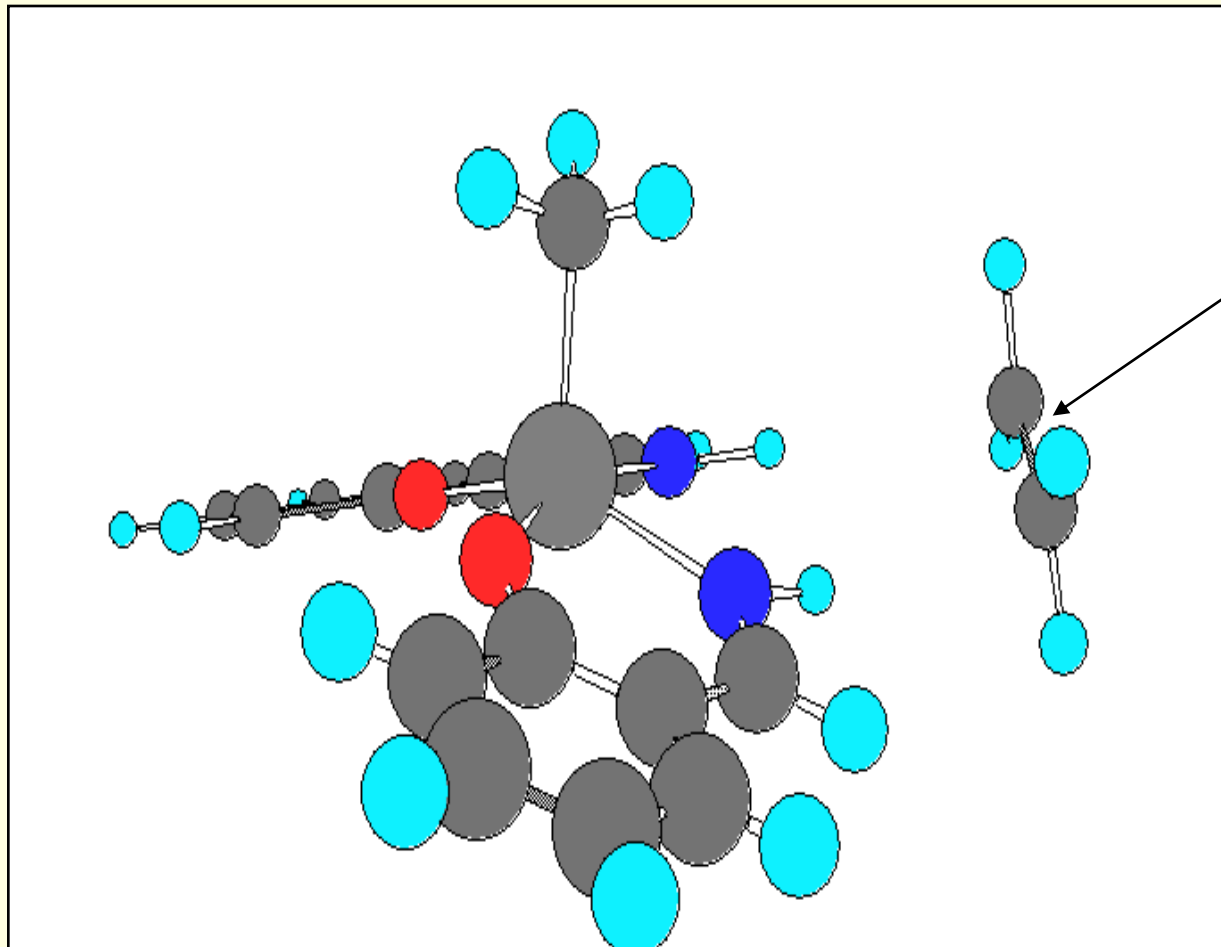


OPTYMALIZACJA KOMPLEKSU π DLA IZOMERU O,N-*trans*-O,N-*cis* (M = Ti):



Koordynowany
etylen w orientacji
prostopadłej do
wiązania Ti-C

WYNIKI OPTYMALIZACJI



Etylen oddalił się
od atomu
centralnego na
odległość 5,51 Å
a struktura
kompleksu uległa
zniekształceniu

PODSUMOWANIE

- Otrzymane energie badanych kompleksów metali gr. IV-V (Ti, V, Zr i Hf) zawierających bisfenoksyiminowe ligandy pozwalają na wysunięcie wniosku, że najbardziej stabilnym izomerem jest N,N-*trans*-O,O-*cis*, w którym atomy azotu znajdują się w położeniu *trans*.

Powyższe obliczenia wykonano z użyciem różnych funkcjonałów w celu sprawdzenia czy również wtedy otrzymane wyniki będą zbliżone

- Próby otrzymania kompleksów π zakończone niepowodzeniem, otrzymana zoptymalizowana struktura nie jest szukanym kompleksem, gdyż koordynowany monomer za każdym razem (bez względu na rodzaj metalu w centrum) oddalał się od atomu centralnego na odległość przekraczającą 5 Å.

Dziękuję za uwagę