

Politechnika Krakowska

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Praca doktorska

mgr inż. Paweł Śliwa

Teoretyczne badania wybranych reakcji katalizowanych przez kompleksy alkilidenowe rutenu

Pracę wykonano w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej

Promotor pracy: dr hab. inż. Jarosław Handzlik, prof. PK

Kraków 2012

Serdeczne podziękowania składam

Panu dr hab. inż. Jarosławowi Handzlikowi, prof. PK za wskazanie tematu oraz wszechstronną pomoc w trakcie wykonywania pracy.

Pragnę podziękować również

Pani dr Izabeli Czeluśniak z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za współpracę w ramach badań dotyczących polimeryzacji 3-butyn-2-olu,

Panu dr hab. Cezaremu Pietraszukowi, prof. UAM z Zakładu Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za współpracę w ramach badań dotyczących reakcji metatezy winylosilanów,

Panu dr Mariuszowi Mitorajowi z Zakładu Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagielońskiego w Krakowie za współpracę oraz wykonane obliczenia w ramach analizy ETS-NOCV.

Pragnę podziękować swojej żonie Karolinie i córeczce Korneli za cierpliwość i wyrozumiałość w trakcie pisania pracy PROJEKTY BADAWCZE I STYPENDIA.

Praca została wykonana w Katedrze Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej w latach 2008-2012.

Praca była finansowana w ramach projektów badawczych i stypendiów:

- projekt badawczy promotorski nr N N204 219740 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2011-2012, Teoretyczne badania polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu katalizowanej przez kompleks alkilidenowy rutenu
- dotacja ze środków MNiSW na badania naukowe w rachach działalności statutowej, temat nr C-2/429/DS/2010, *Teoretyczne badania wybranych reakcji katalizowanych* przez kompleksy alkilidenowe rutenu
- dotacja ze środków MNiSW na badania własne, temat nr C-2/510/BW/2010, Metateza winylosilanów w obecności katalizatora typu Grubbsa – badania teoretyczne
- dotacja ze środków MNiSW na badania naukowe w rachach działalności statutowej, temat nr C-2/420/DS/2011, *Teoretyczne badania wybranych reakcji katalizowanych* przez kompleksy alkilidenowe rutenu
- projekt badawczy w ramach dofinansowania pracy naukowo-badawczej dla słuchaczy Studium Doktoranckiego WIiTCh, realizowany w roku 2011, Porównanie aktywności katalizatorów Grubbsa i Hoveydy-Grubbsa w reakcji polimeryzacji 3butyn-2-olu – badania teoretyczne
- stypendium w ramach Projektu "Małopolskie Stypendium Doktoranckie" w ramach Działania 2.6 Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego na lata 2004-2006, rok akademicki 2008/2009
- stypendium w ramach programu stypendialnego dla doktorantów Politechniki Krakowskiej w ramach projektu "Politechnika XXI wieku – Program rozwoju Politechniki Krakowskiej – najwyższej jakości dydaktyka dla przyszłych polskich inżynierów", finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego i budżetu państwa w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. Projekt nr POKL – Z2/478/SD/2012, realizowany od 07.2012 do 12.2012.



Spis treści

1.	WSTĘP	7
2.	CZĘŚĆ LITERATUROWA	9
2.1.	ALKILIDENOWE KATALIZATORY RUTENOWE	9
2.1.1	Katalizatory rutenowe zawierające dwa ligandy fosfinowe	10
2.1.2	2. Katalizatory rutenowe zawierające ieden nienasycony ligand NHC.	12
2.1.3	8. Katalizatory rutenowe zawierające jeden nasycony ligand NHC	17
2.1.4	Katalizatory rutenowe zawierające dwa nienasycone ligandy NHC	20
2.1.5	5. Bimetaliczne katalizatory rutenowe	21
2.1.6	6. Kompleksy rutenu z dwukleszczowym ugrupowaniem karbenowym.	23
2.1.7	7. Immobilizowane katalizatory rutenowe	28
2.2.	POLIMERYZACJA ALKINÓW	9
2.3.	METATEZA OLEFIN	51
2.3.1	Przemysłowe zastosowania metatezy	33
2.3.2	2. Mechanizm metatezy olefin	33
2.3.3	8. Metateza winylosilanów	35
2.	3.3.1. Mechanizm reakcji metatezy winylosilanów	37
2.	3.3.2. Selektywność reakcji metatezy winylosilanów	38
2.4.	METODY KWANTOWOCHEMICZNE I ICH ZASTOSOWANIE W TEORETYCZNY	Μ
BADA	NIU REAKCJI KATALIZOWANYCH PRZEZ KOMPLEKSY RUTENU	10
2.4.1	Metody obliczeniowe chemii kwantowej	40
2.	4.1.1. Metody ab initio. Metoda Hartree-Focka i metody pochodne	40
2.	4.1.2. Metody półempiryczne	41
2.	4.1.3. Metody DFT	12
2.4.2	2. Bazy funkcyjne	45
2.4.3	B. Model rozpuszczalnika	48
2.4.4	4. Analiza ETS-NOCV	19
2.4.5	5. Ładunki atomowe i rzędy wiązań	50
2.4.6	. Obliczenia teoretyczne dotyczące reakcji katalizowanych przez alkilidenowe kompleksy	
ruten	u	51
2.4.7	/. Metody stosowane w badaniach teoretycznych reakcji z udziałem katalizatorów rutenowy	2h 5⊿
3	CEL LZAKRES PRACY	5
٥. ٨		.7
4.		
4.1.	METODYKA BADAN	7
4.2.	OCENA DOKŁADNOŚCI METOD DFT W BADANIACH METATEZY OLEF	N
KATA	LIZOWANEJ PRZEZ KOMPLEKSY ALKILIDENOWE RUTENU	58
4.2.1	Cel i zakres badań	58
4.2.2	2. Metodyka badań	59
4.2.3	3. Omówienie wyników	50
4.	2.3.1. Obliczenia dla katalizatora modelowego	50
4.	2.3.2. Obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora	58
4.2.4	4. Wnioski	72
4.3.	REAKCJA AKTYWACJI ALKILIDENOWYCH KATALIZATORÓW RUTENOWYCH	'3
4.3.1	Cel i zakres badań	73



4.3.3. Omówienie wyników 76 4.3.3.1. Optymalizacja geometrii katalizatorów 76 4.3.3.2. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Grubbsa 79 4.3.3.3. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa 85 4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów 89 4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV 90 4.3.4. Wnioski 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 120 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 98 4.4.3.3. Wplyw zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4 Wnioski 121	4.3.2.	Metodyka badań	75		
4.3.3.1. Optymalizacja geometrii katalizatorów 76 4.3.3.2. Mechanizm dysocjacji katalizatorów typu Grubbsa 79 4.3.3.3. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa 85 4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów. 89 4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV 90 4.3.4. Wnioski. 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.2. Metodyka badań 97 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 107 4.4.3.3. Wplyw zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski. 121 124 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 122	4.3.3.	Omówienie wyników	76		
4.3.3.2. Mechanizm dysocjacji katalizatorów typu Grubbsa 79 4.3.3.3. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa 85 4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów 89 4.3.4. Wnioski 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4. Cel i zakres badań 95 4.4.2. Metodyka badań 97 4.4.3.0 Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 107 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA 4.5.3.1. Cel i zakres badań 122 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa </th <td>4.3.3.1.</td> <td>Optymalizacja geometrii katalizatorów</td> <td> 76</td>	4.3.3.1.	Optymalizacja geometrii katalizatorów	76		
4.3.3.3. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa 85 4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów 89 4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV 90 4.3.4. Wnioski 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 97 4.4.3. Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Metodnizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 98 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2.	4.3.3.2.	Mechanizm dysocjacji katalizatorów typu Grubbsa	79		
4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów 89 4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV 90 4.3.4. Wnioski 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.2. Metodyka badań 97 4.4.3.0. Onówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4 Wnioski 121 4.5.5 POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna subs	4.3.3.3.	Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa	85		
4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV	4.3.3.4.	Porównanie aktywności badanych katalizatorów	89		
4.3.4. Wnioski 95 4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.1. Cel i zakres badań 97 94.4.3. Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 98 4.4.3.1. 0ptymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wplyw zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBESA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej	4.3.3.5.	Obliczenia ETS-NOCV	90		
4.4. REAKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RUTENU (KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.2. Metodyka badań 97 4.4.3. Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawnie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3.	4.3.4.	Wnioski	95		
(KATALIZATOR GRUBBSA II GENERACJI) 95 4.4.1. Cel i zakres badań 95 4.4.2. Metodyka badań 97 4.4.3. Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wplyw zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 135 4.5.3	4.4. REA	AKCJA WINYLOSILANÓW Z KOMPLEKSEM ALKILIDENOWYM RU	TENU		
4.4.1. Cel i zakres badań	(KATALIZA	TOR GRUBBSA II GENERACJI)	95		
4.4.2. Metodyka badań	4.4.1.	Cel i zakres badań	95		
4.4.3. Omówienie wyników 98 4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpłw zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa modyfikowanego 3-bromopirydyna 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - Grubbsa 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 <	4.4.2.	Metodyka badań	97		
4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski. 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 4.5.4. Wnioski. 160 4.5.4. Wnioski </th <td>4.4.3.</td> <td>Omówienie wyników</td> <td> 98</td>	4.4.3.	Omówienie wyników	98		
termodynamiczna procesu 98 4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 4.5.4. Wnioski 160	4.4.3.1.	Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka			
4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu. 107 4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji 120 4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 4.5.4. Wnioski. 160 4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI. 161 5. LITERATURA	termod	ynamiczna procesu	98		
4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DF1 oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji	4.4.3.2.	Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu	107		
4.4.4. Wnioski 121 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOŚCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR. 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 160 4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI. 161 5. LITERATURA 164	4.4.3.3.	Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji	120		
 4.5. POLIMERYZACJA 3-BUTYN-2-OLU W OBECNOSCI MODYFIKOWANEGO KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa modyfikowanego 3-bromopirydyną 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - Grubbsa 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 160 4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 164 	4.4.4.		121		
KATALIZATORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUBBSA. 122 4.5.1. Cel i zakres badań 122 4.5.2. Metodyka badań 124 4.5.3. Omówienie wyników 126 4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów 127 4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora 130 4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu 131 4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa 135 4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - 135 Grubbsa 147 145.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 156 4.5.4. Wnioski 160 161 161 5. LITERATURA 164	4.5. PUL	INIERIZACJA 3-DUTIN-2-OLU W OBECNOSCI MODIFIKOWA	NEGO		
1224.5.1.Cel i zakres badań1224.5.2.Metodyka badań1244.5.3.Omówienie wyników1264.5.3.1.Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów1274.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -1474.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI1615.LITERATURA164	KATALIZA	TORA GRUBBSA II GENERACJI ORAZ KATALIZATORA HOVEYDY-GRUB	BSA.		
4.5.1.Cel i zakres badań1224.5.2.Metodyka badań1244.5.3.Omówienie wyników1264.5.3.1.Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów1274.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -1474.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1664.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI.1615.LITERATURA164			122		
4.5.2.Metodyka badań.1244.5.3.Omówienie wyników1264.5.3.1.Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów1274.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -147Grubbsa1471504.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR.1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI.1615.LITERATURA164	4.5.1.	Cel i zakres badań	122		
4.5.3.Omówienie wyników1264.5.3.1.Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów1274.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -147Grubbsa1471504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI.1615.LITERATURA164	4.5.2.	Metodyka badań	124		
4.5.3.1.Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów1274.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -147Grubbsa1471504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI.1615.LITERATURA164	4.5.3.	Omówienie wyników	126		
4.5.3.2.Powstawanie aktywnej formy katalizatora1304.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -147Grubbsa1471504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI.1615.LITERATURA164	4.5.3.1.	Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów	127		
4.5.3.3.Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu1314.5.3.4.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -147Grubbsa1474.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI1615.LITERATURA164	4.5.3.2.	Powstawanie aktywnej formy katalizatora	130		
4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa modyfikowanego 3-bromopirydyną	4.5.3.3.	Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu	131		
modyfikowanego 3-bromopirydyną1354.5.3.5.Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy -Grubbsa1474.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1604.5.4.Wnioski1615.LITERATURA164	4.5.3.4.	Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa			
4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - Grubbsa 147 4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR. 150 4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika 156 4.5.4. Wnioski 160 4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI. 161 5. LITERATURA 164	modyfi	kowanego 3-bromopirydyną	135		
Grubbsa1474.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI1615.LITERATURA164	4.5.3.5.	Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy			
4.5.3.6.Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR.1504.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI1615.LITERATURA164	Grubbs	a	147		
4.5.3.7.Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika1564.5.4.Wnioski1604.6.PODSUMOWANIE I WNIOSKI1615.LITERATURA164	4.5.3.6.	Obliczenia przesunięć chemicznych ¹ H NMR	150		
4.5.4. Wnioski 160 4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 161 5. LITERATURA 164	4.5.3.7.	Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika	156		
4.6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	4.5.4.	Wnioski	160		
5. LITERATURA	4.6. POE	OSUMOWANIE I WNIOSKI	161		
	5. LIT	ERATURA	. 164		
STRESZCZENIE	STRESZO	CZENIE	. 174		
ABSTRACT	ABSTRACT				
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			178		
	WYKAZ [WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO			

1. Wstęp

Alkilidenowe katalizatory rutenowe należą do najbardziej popularnych katalizatorów procesów metatezy związków nienasyconych. Spośród dobrze zdefiniowanych katalizatorów metatezy olefin największym zainteresowaniem cieszą się obecnie kompleksy typu Grubbsa oraz Hoveydy-Grubbsa (Rys. 1). Wynika to przede wszystkim z ich dużej odporności na działanie większości grup funkcyjnych w substratach [1,2].

Mechanizm metatezy olefin składa się z kilku etapów. Inicjowanie metatezy olefin, zachodzącej w obecności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa, wymaga dysocjacji odpowiednich ligandów (fosfinowego lub bromopirydynowych, w przypadku kompleksów przedstawionych na Rys. 1a i b). Do powstałego w ten sposób 14elektronowego kompleksu rutenu może się następnie przyłączyć cząsteczka olefiny, ulegając dalszym przekształceniom, prowadzącym do produktów reakcji. Różnice w aktywności katalizatorów związane są z szybkością dysocjacji ligandów [1,2]. W przypadku katalizatora typu Hoveydy-Grubbsa (Rys. 1c) odpowiednikiem tego etapu jest dekoordynacja grupy izopropoksylowej.



Rys. 1 Przykłady katalizatorów rutenowych typu Grubbsa (a, b) oraz Hoveydy-Grubbsa (c).

Kompleksy typu Grubbsa są także bardzo efektywnymi katalizatorami w reakcji metatezy trójpodstawionych winylosilanów [3-5]. Reakcja zachodzi według dwóch konkurencyjnych ścieżek reakcji, a regioselektywność tego procesu zależy od rodzaju podstawników w cząsteczce winylosilanu [3]. Metateza winylosilanów w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych zachodzi według mechanizmu karbenowego, analogicznie jak dla zwykłych olefin [3]. Pomimo wielu badań doświadczalnych w tej dziedzinie [3,5,6], nie wyjaśniono do tej pory, między innymi, aspektów dotyczących regioselektywności procesu.

Katalizatory metatezy olefin, okazały się również bardzo efektywne w reakcjach polimeryzacji alkinów [7-17]. Szczególnym przypadkiem jest polimeryzacja funkcyjnych pochodnych acetylenu, w wyniku której otrzymuje się polimery przewodzące o zmodyfikowanych właściwościach fizycznych i chemicznych w stosunku do niepodstawionego poliacetylenu. W przeciwieństwie do zwykłego poliacetylenu, podstawione poliacetyleny są zazwyczaj rozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach i wykazują większą stabilność wobec czynników atmosferycznych [18]. Pomimo publikacji wyników badań eksperymentalnych [15,16], mechanizm polimeryzacji funkcyjnych pochodnych acetylenu nie został dotąd dokładnie poznany. Wyjaśnienia wymagają przede wszystkim aspekty odnoszące się do regioselektywności reakcji. Ponadto, niejednoznaczna pozostaje interpretacja niektórych rezultatów badań NMR powstającego polimeru.

Badania teoretyczne z zastosowaniem metod chemii kwantowej, przede wszystkim DFT, są obecnie powszechnie stosowane, jako podejście równoległe do badań eksperymentalnych. Badania teoretyczne pozwalają uzyskać informacje często niedostępne na drodze eksperymentu, ułatwiają interpretację wyników doświadczalnych oraz pomagają w planowaniu kolejnych eksperymentów.

W pracy doktorskiej podjęto badania mające na celu wyjaśnienie przyczyn regioselektywności reakcji winylosilanów z katalizatorem typu Grubbsa. Wykonano również badania mechanizmu polimeryzacji pochodnej acetylenu na przykładzie 3butyn-2-olu. Do zbadania wymienionych mechanizmów reakcji oraz właściwości tworzących się produktów celowe wydaje się zastosowanie metod chemii kwantowej, co umożliwiło wyznaczenie parametrów termodynamicznych badanych procesów oraz określenie preferencji kinetycznych powstawania możliwych produktów.

2. Część literaturowa

2.1. Alkilidenowe katalizatory rutenowe

Alkilidenowe katalizatory rutenowe są obecnie jednymi z najbardziej popularnych katalizatorów procesów metatezy [1,2]. Jednak pierwszymi katalizatorami metatezy były wieloskładnikowe, tlenkowe lub halogenkowe układy homogeniczne, takie jak WCl₆/EtAlCl₂, WCl₆/BuSn₄ [19,20], WCl₆/EtAlCl₂/EtOH (katalizator Calderona) [2] oraz heterogeniczne typu MoO₃/SiO₂, MoO₃/Al₂O₃, WO₃/SiO₃ [19,20]. Posiadały one wiele wad, takich jak trudne warunki prowadzenia reakcji, długi czas inicjacji czy nieznana ilość ani forma centrów aktywnych. Pierwszymi dobrze zdefiniowanymi katalizatorami jednoskładnikowymi były kompleksy tytanu [20], tantalu [20] i wolframu [20] oraz później molibdenu [21,22]. Mimo wysokiej aktywności katalitycznej, te wczesne katalizatory wykazywały ograniczoną tolerancje w stosunku do większości grup funkcyjnych oraz były bardzo wrażliwe na działanie tlenu oraz wilgoci [1,23].

Problem ten został wyeliminowany, gdy opracowano dobrze zdefiniowane katalizatory rutenowe [1,24,25,26]. Chociaż pierwsze doniesienia na temat zastosowania rutenu w reakcji metatezy pochodzą z 1960 roku (RuCl₃(H₂O)_n) [20], to dopiero w latach 90-tych zyskał on popularność [20]. W przeciwieństwie do związków innych metali przejściowych katalizatory rutenowe okazały się tolerancyjne wobec tlenu, wody i związków zawierających różne grupy funkcyjne. Najważniejszym wnioskiem z tych prac było odkrycie, iż aktywne formy katalizatorów posiadają wiązanie alkilidenowe Ru=C [19]. Na tej podstawie w 1992 roku, po raz pierwszy, zsyntezowano dobrze zdefiniowany alkilidenowy katalizator rutenowy 1 (Rys. 2), aktywny w reakcji metatezy [26].

Obecnie stosowane katalizatory rutenowe mają podobną strukturę jak oryginalny kompleks 1, ale są od niego znacznie bardziej odporne na różne czynniki. Katalizatory te składają się z centralnie umieszczonego układu alkilidenowego Ru=CH-R, oraz dwóch anionowych i dwóch neutralnych ligandów (Rys. 2).



Rys. 2. Alkilidenowe katalizatory rutenowe [2,27]. Mes – mezytyl, Cy- cykloheksyl.

2.1.1. Katalizatory rutenowe zawierające dwa ligandy fosfinowe.

W porównaniu z katalizatorami molibdenowymi Schrocka, katalizatory rutenowe opracowane przez Grubbsa były bardziej odporne na czynniki zewnętrzne oraz polarne reagenty, co uczyniło je dużo łatwiejszymi w zastosowaniu, a tym samym stały się bardziej popularne [1,20,28,29]. Pierwszy katalizator rutenowy [Cl₂Ru(=CH-CH=CPh₂)(PPh₃)₂] otrzymany przez Grubbsa [26] wykazywał bardzo dobrą tolerancję w stosunku do większości grup funkcyjnych, jednak bardzo małą aktywność. Dalsze prace doprowadziły do zsyntezowania katalizatora o strukturze **2** (Rys. 2), który jest obecnie znany jako katalizator Grubbsa I generacji [30].

Przykładem katalizatorów należących do tej grupy są kompleksy o ogólnym wzorze (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPhX (**8**, **9**, **10**, Rys.3), które otrzymano w wyniku modyfikacji podstawnika alkilidenowego w **2**. Kompleksy te są aktywne w reakcji ROMP (polimeryzacja metatetyczna z otwarciem pierścienia, ang. *Ring Opening Metathesis Polymerization*) pochodnych kationowych norbornenu [31]. W ostatnich latach otrzymano również pochodne gdzie jeden z ligandów PCy₃ zastąpiono dwoma ligandami 4-dimetyloaminopirydynowymi (DMAP) (**11**, **12**, Rys. 3). W porównaniu do poprzednich, kompleksy te są znacznie szybszymi inicjatorami reakcji polimeryzacji i pozostają aktywne również w kwasowym środowisku wodnym [32].





Rys. 3. Katalizatory rutenowe [31,32].

Do tej grupy katalizatorów należą również kompleksy zawierające w swojej strukturze różnej wielkości ligandy fosfinowe [20]. Ciekawym przykładem z ostatnich lat są kompleksy zawierające ligandy fosfacyklononanowe (Phoban) (Rys. 4). Katalizator **13** jest aktywny w reakcji RCM dienów (metateza z zamknięciem pierścienia, ang. *Ring Closing Metathesis*) oraz w reakcji metatezy enyn (reakcja alkinów z alkenami). Substratami reakcji mogą być zarówno związki zawierające grupy estrowe lub eterowe jak i amidy. Katalizator ten jest szczególnie efektywny w przypadku trójpodstawionych olefin i jest bardziej aktywny niż kompleks Grubbsa I generacji [33].



Rys. 4. Katalizatory rutenowe zawierające ligandy fosfacyklononanowe [33].

2.1.2. Katalizatory rutenowe zawierające jeden nienasycony ligand NHC

Do tej grupy należą tzw. katalizatory Grubbsa II generacji. Zawierają w swojej strukturze jeden nukleofilowy ligand imidazolin-2-ylidenowy (NHC – nienasycony cykliczny ligand zwierający atomy azotu). Pierwsze katalizatory o strukturze **3** (Rys. 2), oraz **16**, **17** zsyntezowane zostały przez zespół Hermanna [35] (Rys. 5). Aktywność katalityczna w reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) otrzymanych kompleksów była duża, jednak mniejsza niż w przypadku katalizatora pierwszej generacji (**2**) [34].



Rys. 5. Katalizatory typu Grubbsa II generacji. Schemat otrzymywania [35-40].

W tym samym roku równolegle Grubbs i Nolan opublikowali badania opisujące reakcję otrzymywania kompleksu (PCy₃)(IMes)Cl₂Ru=C(H)Ph (**18**) (Rys. 5) na drodze wymiany ligandu fosfinowego cząsteczką 1,3-bis(2,4,6-mezytylo)imidazolo-2-ylidenu (IMes) [36,37,38]. Według tego samego schematu reakcji (Rys. 5) otrzymano również katalizatory **19** [38], **20** [38], **21** [39], **22** [40], **24** [38] zawierające różne ligandy NHC.

Katalizator **3** jest bardziej aktywny niż wyjściowy kompleks **2** w odniesieniu do reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu. Wykazuje również wysoką aktywność w syntezie tetra-podstawionych cykloalkenów na drodze reakcji RCM [34,36]. Reakcje polimeryzacji cyklicznych olefin z udziałem katalizatorów **18** i **24**, zawierających ligand IMes, charakteryzują się większą szybkością propagacji w stosunku do wyjściowych kompleksów **2** i **23** [38]. Jest to wynikiem lepszej stabilizacji kompleksów aktywnych dzięki silniejszym właściwościom donorowym ligandów IMes. Obserwuje się również znaczny spadek szybkości reakcji polimeryzacji w wyniku wymiany podstawnika benzylidenowego (**2**, **18**) na winylometylenowy (**23**, **24**) przy atomie rutenu [38].

W przypadku katalizatorów zawierających ligandy ITol (**19**) oraz IpCl (**20**) zaobserwowano zmniejszenie szybkości reakcji RCM eteru diallilomalonowego [37,38], co jest wynikiem ich gorszych właściwości donorowych. Najmniej aktywne w tej reakcji okazują się kompleksy **23** i **24**, zaś najlepszy jest katalizator **18**, w odniesieniu również do **2** [36,40].



Rys. 6. Schemat otrzymywania katalizatorów rutenowych [41].

Bardzo ciekawą grupę katalizatorów rutenowych stanowią kompleksy o ogólnym wzorze [Ru]=C(H)XR, (**25-28**) [41,42] (Rys. 6). Kompleksy tego typu katalizują reakcję ROMP norbornenu i 1,5-cyklooktadienu oraz RCM diallilomalonianu

dietylu, zaś ich aktywność silnie zależy od rodzaju heteroatomu (X) i układa się w szereg X=C>N>S>O [41].

Znane są również nienasycone koordynacyjnie rutenowe katalizatory metatezy (**30**, **31**). Reakcję ich otrzymywania przedstawia Rys. 7 [43]. Kompleksy te nie są bardzo aktywne w porównaniu z odpowiednimi tradycyjnymi katalizatorami. Przyczyną małej aktywności jest znacznie większa wartość energii wiązania ugrupowania karbenowego do centrum metalicznego [43].



Rys. 7. Schemat otrzymywania nienasyconych koordynacyjnie alkilidenowych kompleksów rutenowych [43].



Rys. 8. *Rutenowe katalizatory typu Grubbsa II generacji podstawione niesymetrycznymi ligandami NHC [40].*

Do rutenowych katalizatorów II generacji należą również kompleksy podstawione niesymetrycznymi ligandami NHC (**32-42**) [40,44,45] (Rys. 8). Wszystkie

przedstawione kompleksy katalizują reakcję metatezy z zamknięciem pierścienia, chociaż obserwuje się znaczne różnice w aktywności. Przyczyn tego doszukuje się w długości podstawników R, gdyż w przypadku długich podstawników istnieje większe prawdopodobieństwo tworzenia się chelatów [44]. Szczególnym przypadkiem tego typu katalizatorów są kompleksy cykliczne **43-46** (Rys. 9) [46,47], katalizujące specyficzną reakcję REMP (polimeryzacja metatetyczna z rozbudową pierścienia, ang. *Ring-expansion Metathesis Polymerization*). Wydłużenie układu cyklicznego katalizatora powoduje wzrost szybkości reakcji polimeryzacji, podczas gdy krótszy łańcuch sprzyja reakcji odłączenia polimeru od kompleksu katalizatora [46].



Rys. 9. Cykliczne katalizatory rutenowe [46,47].

Przy omawianiu tej grupy katalizatorów można również wspomnieć o katalizatorach zawierających ligand tiazolo-2-ylidenowy w miejsce ligandu NHC (Rys. 10). Kompleksy te są efektywnymi katalizatorami reakcji RCM oraz ROMP [48].



Rys. 10. Katalizatory rutenowe zawierające ligand tiazolo-2-ylidenowy [48].

Fogg wraz z zespołem opracowali pierwszy katalizator rutenowy niezawierający ligandów halogenowych (**50**) [49] (Rys. 11). Wszystkie kompleksy otrzymane przez Fogga (**50-52**) wykazują dużą aktywność w reakcji metatezy olefin oraz metatezy krzyżowej alkinów i alkenów (tzw. metateza enyn) [50].



Rys. 11. Alkilidenowe katalizatory rutenowe z różnymi ligandami anionowymi [49].

Ten sam zespół badawczy opracował również katalizatory **53-59** (Rys. 12), które w miejsce ligandów halogenowych zawierają pirokatechinę (1,2-dihydroksybenzen) lub jej pochodne. Aktywność tych katalizatorów zależy od kwasowości tego liganda i zmniejsza się dla pochodnych pirokatechniny o większym deficycie elektronów [51].



Rys. 12. Katalizatory rutenowe zawierające ligand pirokatecholowy [51].

Nową grupę katalizatorów metatezy stanowią kompleksy rutenowo-arenowe zawierające nienasycone ligandy NHC. Otrzymywane są w reakcji przyłączenia liganda NHC do kompleksów typu **6** lub [(p-cymeno)RuCl₂]₂. Przykładem są katalizatory **60-62** (Rys. 13) [52], które zawierają w strukturze ugrupowanie tiokarboksylowe oraz

dwukleszczowe katalizatory **63-66** (Rys. 13) [53]. Wszystkie wymienione kompleksy są aktywne w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP) [52,53].



Rys. 13. Rutenowe kompleksy arenowe aktywne w reakcjach metatezy [52,53]

2.1.3. Katalizatory rutenowe zawierające jeden nasycony ligand NHC

Katalizatory należące do tej grupy też są nazywane katalizatorami II generacji. W celu zwiększenia aktywności rutenowych katalizatorów metatezy, Grubbs wraz z zespołem opracowali szereg katalizatorów skoordynowanych ligandem 1,3-dimezytylo-4,5-dihydroimidazolo-2-ylidenowym (H₂IMes) [54-60] (Rys. 14). Kompleksy te stanowią obecnie największą i najbardziej popularną grupę katalizatorów metatezy. Ze względu na brak oddziaływań π w pierścieniu imidazolu, nasycone ligandy NHC są bardziej zasadowe niż ich nienasycone odpowiedniki, co przekłada się na zwiększoną aktywność katalizatorów II generacji [61]. Dodatkowo zastąpienie pierścieni mezytylenowych orto-monopodstawionymi pierścieniami arylowymi pozwoliło na otrzymanie asymetrycznych, chiralnych kompleksów rutenowych [57,59].

Poniższe katalizatory są bardzo aktywne we wszystkich typach reakcji metatezy olefin, enyn oraz polimeryzacji metatetycznej [54,57,59,60,62]. Ponadto asymetryczne katalizatory wykazują wysoką enancjoselektywność, co zastosowano między innymi w reakcji otrzymywania 1R,2R- dihydrofuranów [57].





Rys. 14. Katalizatory rutenowe zawierające jeden nasycony nukleofilowy ligand NHC. Schemat otrzymywania [54-60].

Do tej grupy katalizatorów należą również rutenowe sole fosfoniowe [63,64] (Rys. 15). Katalizatory **90-92** są szybkimi inicjatorami reakcji metatezy olefin, zaś w przypadku kompleksów **93-95** zobserwowano odwracalny proces dimeryzacji, który obniża ich aktywność katalityczną [63]. W ostatnim czasie otrzymano również

wysokowydajny katalizator **96**, aktywny w fotoindukowanych reakcjach metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) i polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP) [64].



Rys. 15. *Rutenowe alkilidenowej kompleksy fosfoniowe* [63,64].

Do grupy katalizatorów Grubbsa II generacji należy również ostatnio otrzymany kompleks ((Rf₈(CH₂)₂)₃P)(Cl)₂Ru(=CHPh) **97** (Rys. 16), który jest aktywny w reakcji polimeryzacji norbornenu (ROMP). Zaobserwowano przy tym znaczny wzrost szybkości reakcji przy zastosowaniu rozpuszczalników fluorowych (np. PFMC) [65,66].



Rys. 16. Katalizator rutenowy zawierający fluorowany ligand fosfinowy [65].

W wyniku poszukiwań nowych katalizatorów metatezy o lepszej trwałości, aktywności, selektywności, tolerancji w stosunku do grup funkcyjnych, zsyntezowano szereg katalizatorów niezawierających ligandów fosfinowych [67-74], a wśród nich bardzo aktywne kompleksy zawierające labilne ligandy pirydynowe (Rys. 17) [68-74]. Katalizatory te okazały się uniwersalnym materiałem wyjściowym do otrzymywania innych katalizatorów. Najlepszą aktywnością, spośród tych katalizatorów, charakteryzuje się katalizator zawierający ligandy 3-bromopirydynowe [72]. Jest to wynikiem bardzo dużej szybkości dysocjacji tych ligandów, podczas gdy ich rekoordynacja zachodzi w stosunkowo niewielkim stopniu. Wszystkie te katalizatory można z powodzeniem stosować we wszystkich typach reakcji metatezy oraz w reakcji polimeryzacji.



Rys. 17. Katalizatory rutenowe zawierające ligandy pirydynowe [68-74].

2.1.4. Katalizatory rutenowe zawierające dwa nienasycone ligandy NHC

Po raz pierwszy kompleksy rutenu, w których zastąpiono oba ligandy fosfinowe bardziej zasadowymi grupami NHC, otrzymane zostały przez Hermanna i współpracowników (Rys. 18) [27].



Rys. 18. Katalizatory rutenowe zawierające dwa nienasycone ligandy NHC [34,59,60].

Związki **106-109** wykazują wysoką tolerancję w stosunku do grup funkcyjnych i są niezwykle aktywnymi katalizatorami w reakcjach ROMP i RCM. Ich aktywność jest jednak niższa w porównaniu z bifosfinowymi kompleksami [54,75,76] oraz katalizatorami zawierającymi jeden ligand NHC [2], trudniej tworzą 14-elektronowe kompleksy aktywne.

Ostatnio opracowano katalizatory zawierające dwa ligandy NHC oraz trzeciorzędowe ugrupowanie eterowe (Rys. 19.) [77]. Obojętne kompleksy **112**, **113** wykazują niską aktywność w reakcji metatezy. Bardziej aktywna jest forma kationowa **114** [77].



Rys. 19. Trójkleszczowe katalizatory rutenowe [77].

2.1.5. Bimetaliczne katalizatory rutenowe

Hermann i współpracownicy zsyntezowali pierwsze bimetaliczne kompleksy rutenowe, aktywne w reakcjach metatezy (Rys. 20) [35,76].



Rys. 20. Rutenowe kompleksy bimetaliczne [35,76].

Różnice w reaktywności prekursorów tych katalizatorów są wynikiem różnego powinowactwa metali do ligandów NHC. Powinowactwo to maleje w szeregu Rh(III)>Ir(III)>Os(II)>Ru(II). W przeciwieństwie do katalizatorów Grubbsa I generacji, kompleksy **115**, **116**, **117** wykazują bardzo wysoką aktywność katalityczną w reakcji ROMP 1,5-cyklooktadienu oraz RCM tetrapodstawionych dienów [35,76].

Znane są również rutenowe kompleksy bimetaliczne zawierające ligand winylidenowy (Rys. 21) [78,79]. Oba typy kompleksów są wydajnymi katalizatorami reakcji polimeryzacji metatetycznej (ROMP), z tym że większą aktywność ma kompleks drugiej generacji **125** [79].



Rys. 21. Winylenowe kompleksy bimetaliczne [78,79].

Reakcja katalizatora Grubbsa I generacji z SnCl₂ prowadzi do utworzenia złożonego kompleksu **126** (Rys. 22). W przypadku katalizatora Hoveydy-Grubbsa zachodzi reakcja podstawienia jednego z ligandów chlorkowych (Rys. 22). Oba kompleksy są aktywne w reakcji metatezy krzyżowej pochodnych olejów roślinnych, przy czym dużo większą wydajność uzyskuje się z zastosowaniem katalizatora **127** [80].



Rys. 22. Alkilidenowej katalizatory rutenowo-cynowe. Schemat otrzymywania [80].

2.1.6. Kompleksy rutenu z dwukleszczowym ugrupowaniem karbenowym.

Hoveyda i współpracownicy zsyntezowali dwa katalizatory z O-chelatującym ugrupowaniem benzylidenowym, wykazujące nadzwyczajną stabilność w środowisku wodnym oraz w obecności tlenu (Rys 23). Katalizują one reakcję metatezy według unikatowego mechanizmu "uwalniania-przyłączania", co pozwala na efektywniejszy odzysk katalizatora bez znacznej utraty aktywności [81-83]. Katalizator 7 jest skuteczny w reakcji RCM dienów, związków hetero- i karbocyklicznych oraz w reakcjach ROM/RCM (ROM, metateza z otwarciem pierścienia, ang. *Ring Opening Metathesis*) i ROM/CM (CM, metateza krzyżowa, ang. *Cross Metathesis*) [67].



Rys. 23. Katalizatory Hoveydy-Grubbsa [67].

Katalizatory typu Hoveydy-Grubbsa można modyfikować poprzez zmianę charakteru sterycznego podstawnika (duże ligandy, tj. BINOL lub bifenyl) ale także poprzez zmianę charakteru elektronowego chelatującego fragmentu cząsteczki [84,85]. Otrzymano szereg katalizatorów zawierających różne podstawniki w pierścieniu benzylidenowym, zarówno elektrono-akceptorowe jak i elektrono-donorowe (R¹, R², Rys. 24).



Rys. 24. Modyfikowane katalizatory typu Hoveydy-Grubbsa [84,85].



Rys. 25. Modyfikowane pirymidyną kompleksy typu Hoveydy-Grubbsa [91].

24

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Katalizatory zawierające podstawniki elektrono-akceptorowe są efektywniejsze w reakcji metatezy w odniesieniu do wyjściowego katalizatora Hoveydy-Grubbsa. Aktywność katalityczna jest w dużej mierze regulowana poprzez gęstość elektronową ugrupowania benzylidenowego [86-88]. Jednym z najbardziej aktywnych katalizatorów z tej grupy jest katalizator Greli (**133**) [89,90]. Ostatnio otrzymano również szereg modyfikowanych katalizatorów zawierających ligand pirymidynowy [91] (Rys. 25).

Tak jak w przypadku kompleksów typu Grubbsa również i w tej klasie katalizatorów opracowano szereg kompleksów zawierających różne N-hetrocykliczne ligandy. Przykładami są kompleksy zawierające dwukleszczowe ligandy NHC (140, 141, Rys. 26) [92] oraz katalizatory 142, 143, gdzie ligandy N-heterocykliczne mają siedmioczłonowe pierścienie (Rys. 27) [93].



Rys. 26. Katalizatory rutenowe typu Hoveydy-Grubbsa zawierające dwukleszczowe ligandy NHC [92].



Rys. 27. Katalizatory rutenowe z siedmioczłonowym ligandem NHC [93].

Grubbs i Vougioukalakis zsyntezowali szereg katalizatorów zawierających ligand tiazolo-2-ylidenowy (Rys. 28), które niespodziewanie okazały się być bardzo

stabilne [48]. Pomimo zmniejszonej sterycznej stabilizacji katalizatory te są bardzo wydajne w reakcjach metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM), metatezy krzyżowej oraz polimeryzacji metatetycznej (ROMP). Stabilność tych kompleksów jest większa w przypadku układów zawierających większe podstawniki w pozycji orto pierścienia aromatycznego liganda tiazolo-2-ylidenowego [48].



Rys. 28. Katalizatory typu Hoveydy-Grubbsa zawierające ligand tiazolo-2-ilidenowy [48].

Do tej grupy katalizatorów należą również kompleksy kompleksy dikationowe (Rys. 29) [94-96] lub pirydyniowe [94,97] i imidazoliowe (Rys. 30) [98]. Ta ciekawa grupa katalizatorów wykorzystywana jest głównie w reakcjach metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) [95-98].



Rys. 29. Dikationowy alkilidenowy katalizator rutenowy [97].



Rys. 30. Rutenowe kompleksy pirydyniowe i imidazoliowe [94,97,98].

Bardzo interesującą grupę katalizatorów stanowią kompleksy, w których atomem chelatującym jest siarka (siarczki, sulfony i sulfoamidy) [99-101]. Katalizator siarczkowy **154** (Rys. 31) jest bardzo stabilny i nieaktywny w temperaturze pokojowej. Podwyższenie temperatury do 80°C pozwala na wydajne prowadzenie reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia (RCM) [99]. Otrzymane przez Grelę i współpracowników sulfotlenki oraz sulfony są bardziej reaktywne i inicjują reakcje RCM już w temperaturze pokojowej (**155-164**, Rys 31) [100,101].



Rys. 31. Katalizatory rutenowe zawierające atom siarki [99-101].

🖌 BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

2.1.7. Immobilizowane katalizatory rutenowe

Stosunkowo nową grupę rutenowych katalizatorów metatezy stanowią katalizatory immobilizowane (Rys. 32, Rys. 33).



165

Rys. 32. Immobilizowany katalizator typu Hoveydy-Grubbsa [102].



170

Rys.33. Immobilizowane katalizatory typu Grubbsa [103-110].

Zastosowanie heterogenizowanych katalizatorów pozwala na wyeliminowanie dwóch podstawowych problemów występujących w przypadku katalizy homogenicznej - szybkiej utraty aktywności katalizatorów oraz trudności w usunięciu zużytego katalizatora z roztworu produktów końcowych. Nośnikami katalizatorów mogą być polimery (VPS, PoliDVB, PEG) [102-106], duże cząsteczki oligomeryczne [107,108] oraz krzemionka [109-112].

2.2. **Polimeryzacja alkinów**

Poliacetyleny to polimery, zawierające na przemian ułożone (wzdłuż głównego łańcucha) pojedyncze oraz podwójne wiązania (Rys. 34). Posiadają liniowo ułożone elektrony π co skutkuje charakterystycznymi właściwościami optycznymi, elektrycznymi oraz magnetycznymi [113]. Polimery posiadające podstawniki w łańcuchu wykazują większą odporność na działanie czynników atmosferycznych oraz lepszą rozpuszczalność niż niepodstawiony poliacetylen [18].



Rys 34. Struktura poliacetylenu [114].

Reakcje polimeryzacji podstawionych acetylenów mogą być prowadzone w obecności różnych układów katalitycznych oraz różnymi metodami [7-12,16,18,115]. Metody bezpośredniej polimeryzacji acetylenu:

- na katalizatorach Zieglera-Natty
- na katalizatorach Luttingera
- na katalizatorach metatezy olefin
- polimeryzacja wysokociśnieniowa
- polimeryzacja elektrochemiczna
- polimeryzacja na powierzchni tlenków metali

Metody polimeryzacji innych monomerów niż acetylen:

- ROMP cyklooktatetraenu
- dehydrochlorowanie polichlorku winylu
- dehydratacja polialkoholu winylowego

Wśród dobrze zdefiniowanych katalizatorów na szczególną uwagę zasługują kompleksy alkilidenowe rutenu typu Grubbsa II generacji, które ze względu na wysoką tolerancję w stosunku do większości grup funkcyjnych w substracie, takich jak grupy karboksylowe, karbonylowe czy hydroksylowe, mogą być stosowane w syntezie polimerów acetylenowych z tego typu ugrupowaniami [16,115].

Odkrycie homogenicznych katalizatorów metatezy alkenów, aktywnych również w stosunku do związków z potrójnym wiązaniem wpłynęło znacznie na wzrost zainteresowania metatezą alkinów, ze względu na zastosowanie w reakcjach polimeryzacji [116]. Metateza terminalnych alkinów RC=CH (R= alkil, fenyl) katalizowana przez kompleksy karbenowe metali konkuruje z reakcją polimeryzacji, która jest jedynym procesem zachodzącym w niskiej temperaturze. Potwierdzają to badania przeprowadzone z zastosowaniem katalizatora W(CCMe₃)(OCMe₃)₃ [117].

Badania teoretyczne wskazują, że reakcję polimeryzacji alkinów, katalizowaną przez katalizatory typu Grubbsa, poprzedza dysocjacja liganda fosfinowego. W pierwszym etapie następuje przyłączenie alkinu poprzez utworzenie kompleksu π (alkin-katalizator), gdzie cząsteczka alkinu jest ułożona prostopadle w stosunku do wiązania alkilidenowego. Ścieżka reakcji prowadzi następnie przez stan przejściowy o stosunkowo wysokiej energii. Produktem reakcji jest winylowy karben o strukturze *cis*, który ulega przemianie w bardziej stabilną formę *trans* [118] (Rys.35). Nie wyjaśniono dotychczas czy struktura rutenacyklobutenu na ścieżce reakcji, jest stanem przejściowym czy produktem przejściowym (Rys. 35). Badania teoretyczne jednoznacznie nie potwierdzają istnienia takiego produktu przejściowego [118].

Przyłączenie drugiej cząsteczki alkinu (etap propagacji) poprzedza rotacja karbenu (ułożenie w płaszczyźnie ligandów Cl). W kolejnym etapie, poprzez stan przejściowy o niższej energii tworzy się dimer (Rys.35). W strukturze dimeru nowe ugrupowanie karbenowe ma strukturę *cis*. Nie wyjaśniono jednak mechanizmu terminacji polimeryzacji. Na podstawie wyników obliczeń kwantowochemicznych

można uznać, iż inicjowanie reakcji jest etapem determinującym szybkość reakcji polimeryzacji alkinów [118].



Rys.35. Mechanizm polimeryzacji acetylenu [118].

2.3. Metateza olefin

Metateza olefin jest procesem katalitycznym polegającym na zrywaniu i tworzeniu wiązań C=C, w wyniku którego następuje wymiana grup alkilidenowych po obu stronach podwójnego wiązania.

Historia reakcji metatezy rozpoczęła się ponad pięćdziesiąt lat temu, gdy Anderson i Mercekling badając polimeryzację olefin na katalizatorze tytanowym, zaobserwowali po raz pierwszy reakcję przegrupowania podwójnego wiązania węgielwęgiel [2]. Dziesięć lat później, Banks i Bailey opisali nową reakcję dysproporcjonowania olefin, w wyniku której powstają homologi o krótszym i dłuższym łańcuchu węglowym [2]. W 1967 roku Calderon i współpracownicy nazwali tę reakcję metatezą, od greckiego słowa $\mu \epsilon \tau \alpha \theta \epsilon \sigma \eta$, które oznacza zmianę pozycji [2].

Metateza związków nienasyconych ma obecnie duże znaczenie w wielu dziedzinach, takich jak preparatyka organiczna, technologia chemiczna oraz otrzymywanie nowych materiałów [19,20,119]. Znaczny postęp oraz olbrzymie zainteresowanie metatezą olefin jest wynikiem przede wszystkim odkrycia dobrze zdefiniowanych oraz wysoce wydajnych i odpornych na szereg grup funkcyjnych

katalizatorów rutenowych [1,23,30,120-125]. Metateza olefin znajduje obecnie szereg zastosowań przemysłowych, takich jak produkcja polimerów, środków ochrony roślin, leków oraz innych substancji chemicznych [126]. O olbrzymim znaczeniu procesu świadczy również nagroda Nobla przyznana dla Y. Chauvin'a za odkrycie mechanizmu metatezy olefin, oraz dla R.R. Schrock'a i R.H. Grubbs'a, którzy opracowali wiele katalizatorów metatezy, mających ogromne znaczenie praktyczne w syntezie organicznej oraz procesach małotonażowych [127].

Reakcja metatezy obejmuje metatezę olefin [25,120-122], metatezę alkinów [116, 117,128-132] oraz metatezę enyn, która polega na reakcji alkenów z alkinami, w wyniku czego otrzymywane są 1,3-dieny [118,133-142]. Metateza olefin obejmuje pięć typów przemian (Rys.36):

- Wymiana grup między dwoma alifatycznymi olefinami: metateza krzyżowa (CM) [123,143]
- Tworzenie cyklicznych olefin z długołańcuchowych dienów: metateza z zamknięciem pierścienia (RCM) [125]
- Otrzymywanie dienów z cyklicznych olefin: metateza z otwarciem pierścienia (ROM) [144]
- Polimeryzacja cyklicznych olefin: metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROMP) [20,145]
- Polimeryzacja metatetyczna niecyklicznych dienów (ADMET, ang. *Acyclic Diene Metathesis*) [146].



Rys. 36. Reakcje metatezy [20].

2.3.1. Przemysłowe zastosowania metatezy

Do najbardziej znanych zastosowań przemysłowych metatezy należą [126,147]:

- Proces SHOP (Shell Higher Olefin Process), firmy Shell Chemicals, w którym, z etylenu, otrzymuje się wyższe olefiny.
- Proces OTC (Olefins Conversion Technology). W procesie otrzymuje się propylen z etylenu i 2-butenu.
- Wzbogacanie w propen olefin po pirolizie.
- Otrzymywanie polinorbornenu (Norsorex®). Produkt po raz pierwszy został wprowadzony na rynek w 1976 roku przez firmę CdF Chimie i znalazł zastosowanie w przemyśle petrochemicznym oraz jako materiał do osłon antywibracyjnych i dźwiękochłonnych. W tym procesie zastosowano homogeniczny układ katalityczny RuCl₃/HCl,
- ROMP cyklooktenu w obecności katalizatora wolframowego. W tym procesie, firma Degussa-Huls AG otrzymuje polioktanamer o nazwie handlowej Vestanamer®. Produkt stosowany jest w przemyśle gumowym przy produkcji opon, kształtowników, rur.
- ROMP endo-dicyklopentadienu (DCPD), który jest produktem ubocznym z przemysłu petrochemicznego. Dzięki dwóm pierścieniom pentenowym w wyniku metatezy otrzymuje się usieciowany policyklopentadien, który znalazł zastosowanie do produkcji dużych elementów takich jak wanny, sprzęt ogrodowy, maszyny budowlane, panele nadwozia do samochodów ciężarowych.
- Znanych jest kilka leków, dla których jednym z etapów syntezy jest reakcja metatezy. Przykładami są Mewinolina, lek stosowany w celu obniżania poziomu cholesterolu, Ambruticin lek antygrzybiczny oraz Nonenolid lek na malarię.

2.3.2. Mechanizm metatezy olefin

Metateza olefin z udziałem katalizatorów alkilidenowych przebiega według mechanizmu karbenowego. Badania eksperymentalne [37,148,149] oraz badania teoretyczne [35,150,151-154] wskazują, że reakcja metatezy olefin, w obecności katalizatorów rutenowych, zachodzi według mechanizmu dysocjacyjnego (Rys. 37).



Rys. 37. Mechanizm metatezy olefin w obecności katalizatorów rutenowych typu Grubbsa.

W przypadku katalizatorów typu Grubbsa, inicjacja metatezy wymaga dysocjacji odpowiednich ligandów (fosfinowy, bromopirydynowe lub inne, na Rys. 37 przykładowo podano ligand fosfinowy PR₃), w wyniku czego powstaje 14-elektronowy kompleks aktywny rutenu. Do powstałego w ten sposób kompleksu rutenu mogą się przyłączać wolne cząsteczki fosfiny (lub innych ligandów), co prowadzi do regeneracji wyjściowego katalizatora. Do formy aktywnej katalizatora mogą przyłaczać się także cząsteczki olefiny, które ulegają dalszym przekształceniom prowadzącym do produktów reakcji [150]. Produktem pośrednim reakcji jest 14-elektronowy układ rutenacyklobutanowy [155,156].

O aktywności katalizatorów Grubbsa decyduje nie tylko szybkość dysocjacji liganda (k1), ale również stosunek szybkości reakcji dysocjacji liganda i przyłączenia olefiny (k1/k2). Katalizatory zawierające ligandy NHC stosunkowo trudno ulegają dysocjacji (mała wartość k1) i w cyklu katalitycznym bierze udział niewielka ilość kompleksów aktywnych. Jednak koordynacja olefiny jest łatwiejsza niż ponowne wiązanie PCy₃. Obserwujemy preferencję tworzenia się produktów reakcji metatezy. W przypadku katalizatorów zawierających dwa ligandy fosfinowe (PR₃) aktywność katalizatorów jest efektem łatwiejszej dysocjacji ligandów i destabilizacji produktu pośredniego. Najbardziej efektywne katalizatory metatezy powinny zatem zawierać jeden ligand o silnych i drugi ligand o słabych właściwościach donorowych. Rola dużych ligandów, takich jak NHC też jest dwojaka. Po pierwsze mają lepsze



właściwości donorowe niż PCy₃, co zwiększa aktywność katalizatora (efekt elektronowy) po drugie stanowią zawadę steryczną, która zapobiega dezaktywacji katalizatora (tworzenie nieaktywnych struktur bimetalicznych) [37]. O aktywności katalitycznej decydują również właściwości donorowe podstawników arylowych przy atomach azotu w ligandzie NHC oraz podstawnika przy karbenowym atomie węgla [157].

W przypadku karbenowych katalizatorów chelatowych, takich jak katalizatory Hoveydy-Grubbsa, reakcja metatezy inicjowana jest przez dekoordynację ugrupowania alkoksylowego. Do tak powstałego 14-elektronowego kompleksu przyłącza się olefina, co prowadzi do powstania pierwotnego produktu reakcji oraz nowej formy aktywnej katalizatora rutenowego [67,158,159]. Główną zaletą tego typu układów jest brak dysocjujących cząsteczek, które mogą dezaktywować katalizator. Cykl katalityczny z udziałem katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa przedstawiono na Rys. 38. Badania dotyczące tego mechanizmu wskazują, iż reakcja dekoordynacji może być reakcją równowagową [81].



Rys. 38. Mechanizm metatezy z udziałem katalizatora typu Hoveydy-Grubbsa.

2.3.3. Metateza winylosilanów

Reakcja metatezy znalazła również zastosowanie w chemii związków krzemoorganicznych. Reakcji tej ulegają winylowe pochodne silanów, które są potencjalnie ważnymi odczynnikami w syntezie organicznej. Winylosilany są również substratami w katalitycznej reakcji sprzęgania z innymi związkami organicznymi [6,160-162].

Nienasycone związki krzemoorganiczne można otrzymywać różnymi metodami [6,163]:

- Sililowanie alkenów w obecności związków magnezoorganicznych i litoorganicznych,
- Hydrosililowanie alkinów na katalizatorze platynowym,
- Uwodornienie alkinosilanów na katalizatorze palladowym,
- Sililujące sprzęganie winylosilanów z olefinami w obecności katalizatorów rutenowych, rodowych, kobaltowych,
- Metateza z użyciem katalizatorów rutenowych lub molibdenowych.

Dwie ostatnie metody są oparte na katalitycznej przemianie winylosilanów i w wielu przypadkach wzajemnie się uzupełniają. Chloropodstawione winylosilany, będące najczęściej stosowanymi monomerami do otrzymywania polimerów krzemowych, ulegają jedynie reakcji metatezy i są całkowicie nieaktywne w reakcji sprzęgania. Odwrotnie dzieje się w przypadku metylopodstawionych winylosilanów, które łatwo ulegają sprzęganiu. Atutem reakcji metatezy, w stosunku do reakcji sprzęgania, jest jej regioselektywność [6,162].

Pierwsze badania dotyczące metatetycznej konwersji nienasyconych związków krzemu były prowadzone w układach heterogenicznych takich jak Re₂O₇/Al₂O₃+SnR₄ lub układach homogenicznych o niezdefiniowanej strukturze (WCl₆). Zaobserwowano również reaktywność silanów w obecności alkilidenowych katalizatorów W i Mo. Jednak winylosilany w obecności klasycznych katalizatorów karbenowych są nieaktywne [160]. Otrzymanie alkilidenowych katalizatorów rutenowych stało się przełomem w tej dziedzinie. Wykazano, że winylowe związki krzemu ulegają bardzo selektywnej metatezie krzyżowej w obecności rutenowych katalizatorów typu Grubbsa. Przykłady katalizatorów przedstawiono na Rys. 39 (struktury te pokazano już wcześniej na Rys. 2 oraz Rys. 14, w rozdziale 2.1). Zastosowanie tych aktywnych katalizatorów metatezy pozwoliło na otrzymanie wielu nowych związków krzemoorganicznych. Katalizatory typu Grubbsa mogą skutecznie katalizować reakcję metatezy krzyżowej trialkoksy-, trisiloksy-, trichlorowinylosilanów, diwinylodisiloksanów, liniowych i cyklicznych winylopodstawionych oligosiloksanów ze styrenami, alkenami i innymi pochodnymi. Dodatkowo stwierdzono, że winylosilany zawierające dwa atomy chloru przy atomie krzemu ulegają stereoselektywnej homometatezie [6,160-163].


Rys. 39. Katalizatory metatezy winylosilanów [6].

2.3.3.1. Mechanizm reakcji metatezy winylosilanów

Metateza winylosilanów w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych zachodzi według mechanizmu karbenowego, z kompleksem rutenacyklobutanowym jako produktem pośrednim. Schemat reakcji z udziałem winylosilanów oparty jest na mechanizmie metatezy olefin (Rys. 40) [3,161].



Rys. 40. Metateza winylosilanów [3, 161].

Produkt pośredni o strukturze rutenacyklobutanu (**B**, **C**) powstaje w wyniku addycji winylosilanu (CH₂=CH-SiR₃) do wiązania Ru=C kompleksu aktywnego (**A**). Szczegółowa analiza produktów reakcji potwierdza, że przyłączenie winylosilanu zachodzi według dwóch konkurencyjnych ścieżek **a** i **b** [161]. Schemat reakcji zakłada istnienie w mieszaninie reakcyjnej kompleksów **F**, których jednak nie wykryto metodami eksperymentalnymi. Przyczyną tego może być wysoka ich reaktywność lub niewielkie stężenie [3,161].

Rozpad kompleksów metalacyklobutanowych może nastąpić na drodze cyklorewersji, w wyniku której otrzymujemy produkty metatezy lub eliminacji podstawnika -SiR₃, której towarzyszy dezaktywacja katalizatora. Ta reakcja uboczna jest prawdopodobnie najważniejszym czynnikiem ograniczającym wydajność procesu, a jej szybkość zależy głównie od podstawników przy atomie krzemu [161].

2.3.3.2. Selektywność reakcji metatezy winylosilanów

Wczesne próby prowadzenia reakcji metatezy winylosilanów przy udziale katalizatorów heterogenicznych o niezdefiniowanej strukturze skutkowały bardzo małymi wydajnościami produktów. Dopiero zastosowanie dobrze zdefiniowanych alkilidenowych katalizatorów rutenowych (kompleksy typu Grubbsa) pozwoliło na szersze zastosowanie metatezy nienasyconych związków krzemoorganicznych [6].

Wiele badań potwierdza, że reakcja w obecności katalizatorów typu 2, 7, 67 zachodzi z całkowitą konwersją winylosilanów i bardzo dużą wydajnością izomerów *E* (Rys. 41). W trakcie prowadzenia procesu konieczne jest usuwanie powstającego etylenu, ponieważ w układach zamkniętych obserwuje się tylko śladowe ilości produktów. Wiadomo również, że reakcja metatezy chloro-podstawionych winylosilanów jest bardzo wrażliwa na wilgoć, gdyż w obecności wody następuje hydroliza wiązania Si-Cl. Dowiedziono, że reakcja ta jest katalizowana przez wolne cząsteczki fosfiny [6].





O reaktywności winylosilanów decyduje obecność podstawników przy atomie krzemu. Na podstawie zaobserwowanych istotnych różnic w reaktywności w reakcji metatezy, winylosilany można podzielić na cztery główne grupy (Rys. 42). Do grupy 1 należą pochodne zawierające przy atomie krzemu trzy takie same lub różne podstawniki

elektrono-akceptorowe, takie jak Cl, OR, OCOR, OSiMe₃ i C_6H_4 -4-CF₃ (R= alkil). Winylosilany należące do tej grupy są bardzo aktywne w reakcji metatezy krzyżowej ze zwykłymi olefinami, a produkty uzyskuje się z dużą wydajnością oraz selektywnością. Reakcji głównej zwykle towarzyszy konkurencyjna homometateza olefin. W przypadku winylosilanów zawierających tylko jeden lub dwa podstawniki elektrono-akceptorowe przy atomie krzemu obserwuje się znaczne obniżenie aktywności w reakcji metatezy krzyżowej oraz wymagany jest dłuższy czas reakcji [3].

Grupa 2 składa się z winylosilanów aktywnych zarówno w homometatezie jak i metatezie krzyżowej. Tą grupę reprezentują tylko dichloro-podstawione winylosilany, o ogólnym wzorze H_2C =CHSiCl₂R (gdzie R = alkil, aryl, OSiMe₃). W tym przypadku bardzo istotny jest właściwy wybór warunków oraz stosunku substratów, ponieważ reakcji metatezy krzyżowej towarzyszy konkurencyjna reakcja homometatezy zarówno silanów jak i olefiny [3].

Trimetylowinylosilan, wszystkie dimetylowinylosilany oraz większość monometylo-podstawionych winylosilanów należą do grupy 3. Nie ulegają reakcji metatezy krzyżowej z olefinami w obecności katalizatorów 2, 7, 67. Obserwowana reakcja trimetylowinylosilanu ze styrenem, w obecności kompleksu Hoveydy-Grubbsa, prawdopodobnie zachodzi według innego mechanizmu [3].



Rys. 42. Reaktywność winylosilanów w reakcji metatezy.

Do grupy 4 należą winylosilany zawierające dwa podstawniki przy atomie węgla *alfa*, (H₂C=C(SiMe₃)₂ lub H₂C=C(Ph)(SiMe₃)). Pochodne te również nie ulegają reakcji metatezy. Przyczyną tego jest prawdopodobnie rozmiar i układ przestrzenny podstawników uniemożliwiający tworzenie odpowiedniego kompleksu rutenacyklobutanowego. Podobny brak aktywności zaobserwowano dla H₂C=CHSiPh₃ [3].

2.4. Metody kwantowochemiczne i ich zastosowanie w teoretycznym badaniu reakcji katalizowanych przez kompleksy rutenu

2.4.1. Metody obliczeniowe chemii kwantowej

2.4.1.1. Metody ab initio. Metoda Hartree-Focka i metody pochodne

Terminem *ab initio* określa się przybliżone metody obliczeniowe chemii kwantowej, które korzystają jedynie z praw i zasad chemii teoretycznej, bez konieczności uwzględnienia danych eksperymentalnych, z wyjątkiem fundamentalnych stałych fizycznych. Przybliżenia w tych metodach polegają na zapisaniu prostszej formy odpowiednich zależności lub znalezieniu przybliżonych rozwiązań równań różniczkowych, przy pomocy operacji matematycznych [164].

Podstawową metodą obliczeń typu ab initio jest metoda Hartree-Focka (w skrócie HF), czyli tzw. metoda pola samouzgodnionego. Pozwala ona na przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera dla układu wielu cząstek. Zgodnie z zasadą wariacyjną obliczona energia jest zawsze większa od wartości dokładnej. Podstawowa zaletą tej metody jest zastąpienie wieloelektronowego równania Schrödingera układem równań jednoelektronowych, których rozwiązaniem jest funkcja falowa w postaci wyznacznika zbudowanego ze spinoorbitali. Obliczenia metodą Hartree-Focka rozpoczynają się od wstępnego założenia początkowych spinoorbitali, zazwyczaj na podstawie obliczeń półempirycznych. Funkcje te służą do obliczenia energii oraz nowego zestawu spinoorbitali, jako punktów startowych w kolejnym kroku obliczeń. Procedura trwa tak długo, aż różnica w wartości energii pomiędzy dwiema kolejnymi iteracjami będzie mniejsza od założonej wielkości. Ten sposób prowadzenia obliczeń nazywa się metodą pola samouzgodnionego (w skrócie SCF). W zależności od podejścia do konstruowania orbitali dla sparowanych elektronów rozróżniamy dwa warianty metody HF. Ograniczona metoda HF (RHF, ang. Restricted HF) zakłada, że część przestrzenna (orbital) jest taka sama dla dwóch sparowanych elektronów oraz



nieograniczona metoda HF (UHF, ang. *Unrestricted HF*), nie zakładająca takiego samego rozkładu przestrzennego dla sparowanych elektronów. Metoda RHF stosowana jest do obliczeń stanów zamkniętopowłokowych, zaś metoda UHF stosowana jest głównie do obliczeń stanów otwartopowłokowych [164].

Podstawowym ograniczeniem wynikającym z przybliżenia jednoelektronowego metody Hartree-Focka jest nieuwzględnienie korelacji elektronowej. Istnieje wiele metod chemii kwantowej, które w pierwszym etapie obliczają energię HF, a następnie korygują ją o korelację elektronową. Obecnie stosowane metody to przede wszystkim metody oddziaływania (mieszania) konfiguracji (CI), wielokonfiguracyjna metoda pola samouzgodnionego (MCSCF), metoda sprzężonych klasterów (CC) oraz teoria perturbacji (zaburzeń) Mollera-Plesseta (MPn, gdzie n – rząd rachunku zaburzeń). Metody te poprawiają dokładność obliczonej energii oraz geometrii (układ przestrzenny) cząsteczek. Dla związków metali przejściowych zastosowanie metod korelacyjnych jest konieczne do uzyskania jakościowo poprawnych wyników [164].

Względna dokładność metod ab initio układa się w szeregu:

HF<< MP2<CISD=MP4=CCSD< CCSD(T)<CCSDT< pełne CI

Przyczyną błędów w obliczeniach *ab initio* jest przybliżenie Borna-Oppenheimera, zastosowanie niekompletnych funkcji bazowych, zaniedbanie pełnej korelacji elektronowej oraz pominięcie efektów relatywistycznych. W przypadku zastosowania metod *ab initio* trzeba brać po uwagę, że obliczenia są bardzo czasochłonne, zwłaszcza dla dużych układów [164]. Wybór metody teoretycznej jest więc w pewnym sensie kompromisem między dokładnością, kosztami oraz wielkością badanego układu.

2.4.1.2. Metody półempiryczne

W metodach półempirycznych stosuje się parametryzację równań HF oraz uproszczenia w ich rozwiązywaniu. Nie uwzględnia się elektronów rdzenia oraz używa się jedynie minimalnego zestawu funkcji bazowych. Ponadto, pomija się niektóre z całek dwuelektronowych (założenie zerowego nakrywania różniczkowego). Wiele innych całek jest zastępowanych parametrami poprzez dopasowanie wyników do danych doświadczalnych lub obliczeń *ab initio* [164].

Podstawową zaletą metod półempirycznych jest to, że są mniej czasochłonne niż obliczenia *ab initio*. Posiadają jednak sporo wad i ograniczeń. Przede wszystkim, wystarczającą dokładność można uzyskać jedynie dla układów, dla których dana metoda została opracowana. Parametryzację metod półempirycznych stosuje się głównie w celu odtworzenia doświadczalnych wartości energii (ciepło tworzenia) lub struktury cząsteczek. W niektórych przypadkach parametryzacja uwzględnia również obliczenia momentu dipolowego, ciepła reakcji lub potencjału jonizacji. Istnieją metody przeznaczone do obliczeń konkretnych właściwości, takich jak widma elektronowe czy wartości przesunięć chemicznych NMR. Chociaż metody półempiryczne znajdują zastosowanie głównie do opisu związków organicznych, ze względu na ograniczoną ilość pierwiastków chemicznych, dla których można wykonywać obliczenia, znane są również metody opracowane do opisu związków nieorganicznych. Do metod półempirycznych należą: metoda Hückla, rozszerzona metoda Hückla, metoda Pariser-Parr-Pople'a (PPP) oraz bardziej zaawansowane metody oparte na założeniu zaniedbania nakrywania różniczkowego. W zależności od stopnia uproszczenia oraz parametryzacji rozróżniamy metody CNDO, MINDO, MNDO, INDO, ZINDO, SINDO1, PRDDO, AM1, PM3, PM6, TNDO [164].

Metody półempiryczne chemii kwantowej znalazły zastosowanie przede wszystkim w chemii organicznej do obliczeń dużych układów, dla których obliczenia *ab initio* są zbyt czasochłonne [164]. Obecnie są jednak zastępowane przez metody DFT.

2.4.1.3. Metody DFT

Teoria funkcjonału gęstości (DFT, ang. *Density Functional Theory*) stała się w ostatnich dwóch dekadach bardzo popularna. Szerokie zainteresowanie nią wielu chemików, z różnych dziedzin, wynika z tego, że obliczenia są mniej czasochłonne przy porównywalnej, do innych metod, dokładności [164]. O jej popularności świadczy również ilość publikacji, która stale się zwiększa. W roku 2011 ilość prac badawczych z zastosowaniem DFT sięgnęła 10000, w tym najpopularniejszymi funkcjonałami były metody B3LYP i PBE [165].

Podstawą teorii DFT jest twierdzenie Hohenberga i Kohna, mówiące o tym, że energia stanu podstawowego cząsteczki jest funkcjonałem gęstości elektronowej. Praktyczną realizacją DFT jest metoda opracowana przez Kohna i Shama, której procedura jest podobna do metody Hartree-Focka. Gęstość elektronowa wyrażana za pomocą tzw. orbitali Kohna-Shama jest wyliczana z układu równań jednoelektronowych. Wyznaczona gęstość elektronowa używana jest do obliczenia energii [166]. Całkowitą energię układu można zapisać [166]:

$$E(\rho) = E^{T}(\rho) + E^{\nu}(\rho) + E^{J}(\rho) + E^{XC}(\rho)$$
(1)

gdzie: E^T(ρ) – energia kinetyczna referencyjnego układu nieoddziałujących elektronów, o gęstości takiej samej, jak dla układu rzeczywistego oddziałujących elektronów

 $E^{v}(\rho)$ – energia potencjalna przyciągania się elektronów i jąder oraz odpychania się jąder,

 $E^{J}(\rho)$ – energia potencjalna odpychania się elektronów,

 $E^{XC}(\rho)$ – energia wymienno-korelacyjna, zawierająca poprawkę na energię kinetyczną rzeczywistego układu oddziałujących elektronów,

ρ – gęstość elektronowa.

Ostatni człon równania można zapisać [166]:

$$E^{XC}(\rho) = E^{X}(\rho) + E^{C}(\rho)$$
(2)

gdzie: $E^{X}(\rho)$ – energia wymienna,

 $E^{C}(\rho)$ – energia korelacyjna.

Jednak funkcjonał korelacyjno-wymienny nie ma postaci jawnej. Dlatego też opisano w literaturze całą gamę przybliżonych funkcjonałów. Niektóre z nich zostały opracowane wyłącznie na podstawie praw mechaniki kwantowej, a inne sparametryzowane na podstawie danych doświadczalnych. Dlatego metody DFT można traktować zarówno, jako metody *ab initio* jak i półempiryczne. Zwykle klasyfikuje się je, jako osobną kategorię metod chemii kwantowej. Zaletą metod DFT jest przede wszystkim szybkość obliczeń oraz ich dokładność, porównywalna z metodą MP2 [166].

Funkcjonały gęstości można podzielić na kilka klas. Najprostszym rozwiązaniem całego zagadnienia, czyli odnalezienia odpowiednich postaci funkcjonałów wymiany i korelacji elektronowej, jest tzw. metoda lokalnej gęstości (LDA, ang. *Local Density Approximation*) lub lokalnej gęstości spinowej (LSDA, ang. *Local Spin Density Approximation*), oparta na teorii jednorodnego gazu elektronowego. Funkcjonały LDA były szeroko stosowane do obliczeń struktur pasmowych w ciałach stałych. Obecnie popularność tych metod jest ograniczona. Najpopularniejszym lokalnym funkcjonałem korelacyjnym jest VWN (funkcjonał Vosko, Wilks'a i Nusair'a) [166].

Kolejną klasę funkcjonałów stanowią metody uwzględniające zależność energii od gęstości elektronowej oraz jej gradientu, tzw. funkcjonały GGA (ang. *Generalized* *Gradient Aproximation* lub *Gradient Corrected*). Uwzględnienie laplasjanu gęstości elektronowej lub gęstości energii kinetycznej, jako zmiennej, prowadzi do tak zwanych funkcjonałów meta-GGA. Istnieją również funkcjonały hybrydowe, w których wyrażenie na energię wymienną zawiera udział energii wymiennej z metody Hartree-Focka. Pozwala to w wielu wypadkach na uzyskanie dokładniejszych wyników, między innymi na skutek zmniejszenia tzw. błędu samooddziaływania (ang. *self-interaction error*), będącego jedną z wad metod DFT [166].

Podział komponentu wymiennego na odrębne wyrażenia opisujące oddziaływania bliskiego i dalekiego zasiegu stanowi modyfikację funkcjonałów hybrydowych [167]. W przypadku opisu oddziaływań dalekozasięgowych wyłącznie w ramach formalizmu HF mówimy o grupie funkcjonałów LC (ang. *Long-range Corrected*) [167].

Wskutek przyciągania między chwilowymi multipolami (głównie dipolami) wzajemnie indukowanymi w oddziałujących ze sobą cząsteczkach występują tzw. oddziaływania dyspersyjne. Uwzględnienie tego efektu, w tzw. metodach DFT-D, pozwala na zmniejszenie błędu w przewidywanej energii reakcji lub bariery aktywacji. Istotne jest również to, iż zastosowanie metod DFT-D nie zwiększa znacząco kosztów obliczeń, ze względu na fakt, że poprawka uwzględniająca oddziaływania dyspersyjne jest prostym wyrażeniem o charakterze półempirycznym [168].

Funkcjonał	Тур	Literatura
BLYP	GGA	[169,170]
BP86	GGA	[169,171]
G96LYP	GGA	[170,172]
HCTH/407	GGA	[173]
OLYP	GGA	[170,174]
PBE	GGA	[175]
PW91	GGA	[176]
B97-D	GGA-D	[177]
M06-L	meta-GGA	[178]
mPWKCIS	meta-GGA	[179,180]
TPSS	meta-GGA	[181]
TPSSKCIS	meta-GGA	[180,181]

Tabela 1. Przykłady funkcjonałów GGA i meta-GGA..



Tabela 2. Wybrane hybrydowe metody DFT.

Funkcjonał	Тур	Literatura
B3LYP	hybrydowy GGA	[182,183]
B3PW91	hybrydowy GGA	[182]
B97-2	hybrydowy GGA	[184]
B98	hybrydowy GGA	[185]
MPWLYP1M	hybrydowy GGA	[186]
O3LYP	hybrydowy GGA	[187]
PBE0	hybrydowy GGA	[188]
LC-ωPBE	LC hybrydowy GGA	[167,189]
ωB97X-D	LC hybrydowy GGA-D	[190]
B1B95	hybrydowy meta-GGA	[191]
BMK	hybrydowy meta-GGA	[192]
M05	hybrydowy meta-GGA	[193]
M05-2X	hybrydowy meta-GGA	[194]
M06	hybrydowy meta-GGA	[195]
M06-2X	hybrydowy meta-GGA	[195]
MPW1B95	hybrydowy meta-GGA	[196]
MPW1KCIS	hybrydowy meta-GGA	[197]
TPSS1KCIS	hybrydowy meta-GGA	[198]
TPSSh	hybrydowy meta-GGA	[199]

Najogólniej, funkcjonały GGA oraz hybrydowe dają najdokładniejsze wyniki, chociaż są przypadki, gdy zastosowanie funkcjonałów LSDA daje również zadawalające rezultaty. Istotnym problemami metod DFT jest dobór danej metody obliczeniowej do konkretnego zagadnienia, duże błędy w obliczaniu energii wiązań w przypadku metody LSDA oraz problem z opisem stanów wzbudzonych. Natomiast zaletą metod DFT jest możliwość ich zastosowania do obliczeń układów zawierających metale przejściowe. Wiele prac potwierdziło również, że metody DFT są przydatne w teoretycznych badaniach mechanizmów reakcji [166]. Niektóre popularne metody DFT, zastosowane również w pracy doktorskiej, przedstawiono w tabelach 1 i 2.

2.4.2. Bazy funkcyjne

Orbitale molekularne w metodach DFT (orbitale Kohna-Shama) są podobne do orbitali Hartree-Focka. Opisuje się je jako kombinacje liniowe jednoelektronowych funkcji bazowych [166]:

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$
(3)

gdzie: Φ_i – orbital molekularny,

c_{1i}...c_{Ni} – współczynniki rozwinięcia,

 $\chi_1 \dots \chi_N$ – funkcje bazowe.

Istnieją dwa rodzaje funkcji bazowych, powszechnie stosowanych do obliczeń struktur elektronowych: orbitale typu Slatera (STO) oraz orbitale typu Gaussa (GTO). Pierwsze z nich mają postać funkcji [166]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$
(4)

gdzie: r, θ , ϕ – współrzędne biegunowe,

ζ- wykładnik orbitalny,

n, l, m – liczby kwantowe,

N – stała normalizacyjna,

Y_{1,m} - sferyczne funkcje harmoniczne.

Orbitale GTO można zapisać zarówno w układzie współrzędnych biegunowych jak i współrzędnych kartezjańskich [166]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-1)}e^{-\zeta r^2}$$
(5)

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$$
(6)

gdzie: r, θ , ϕ – współrzędne biegunowe,

x, y, z - współrzędne kartezjańskie,

 ζ - wykładnik orbitalny,

n, l, m – liczby kwantowe,

N – stała normalizacyjna,

Y_{1,m} - sferyczne funkcje harmoniczne.

Suma l_x , l_y , l_z określa typ orbitalu (np. $l_x+l_y+l_z=1$ dla orbitalu typu p).

Funkcja bazowa stanowiąca liniową kombinację tzw. prymitywnych funkcji Gaussa nazywana jest skontraktowaną funkcją Gaussa [166].

Oprócz rodzaju orbitali (STO/GTO) istotna jest także liczba funkcji bazowych. Baza minimalna posiada tyle funkcji ile w danym atomie znajduje się, obsadzonych częściowo lub w całości elektronami, podpowłok orbitali atomowych. Podwojenie liczby kontrakcji, daje tzw. bazy z podwójnym wykładnikiem (ang. *Double Zeta Basis Set*, DZ). Ze względu na fakt, iż wiązanie chemiczne tworzą elektrony na ostatniej powłoce, stosuje się na ogół rozszczepienie jedynie funkcji bazowych powłok walencyjnych (ang. *Split Valence Basis Set*, SV lub VDZ). Wykorzystuje się również bazy funkcyjne z trzy-, cztero- oraz pięciokrotnym rozszczepieniem (ang. *Triple Zeta*, TZ; *Quadruple Zeta*, QZ; *Quintuple Zeta*, 5Z) [166].

W większości przypadków istotny jest wpływ orbitali atomowych wyższych niż walencyjne, co uwzględniają bazy z funkcjami polaryzacyjnymi. Oznacza to na przykład, że baza funkcyjna dla atomu wodoru zawiera również orbital p, który powoduje polaryzację orbitalu s. Podobnie orbitale d i f służą do polaryzacji odpowiednio orbitali p i d. Dodanie pojedynczego zestawu funkcji polaryzacyjnych do bazy DZ tworzy bazę DZP (ang, *Double Zeta Polarization Basis Set*). Tak jak w przypadku orbitali walencyjnych, można zwiększać wykładnik funkcji polaryzacyjnych. Na przykład, jeżeli do bazy TZ dodane są dwa zbiory funkcji polaryzacyjnych to uzyskujemy bazę TZPP lub TZ2P. Są również bazy funkcyjne posiadające dodatkowo tzw. funkcje dyfuzyjne, czyli funkcje o małej wartości wykładnika ζ, konieczne do dokładnego opisu cząsteczek posiadających wolne pary elektronowe oraz anionów. Zwykle dodawane są tylko dla funkcji o małej liczbie kwantowej l, np. dla powłok s i p [166].

W przypadku atomów, dla których liczba elektronów rdzenia jest duża oraz efekty relatywistyczne odgrywają istotną rolę, stosuje się tzw. efektywne potencjały rdzenia (ang. *Effective Core Potencial*, ECP). Elektrony rdzenia modelowane są przez odpowiednie funkcje, a elektrony walencyjne są traktowane jawnie i opisuje się je przy użyciu baz funkcyjnych [166].

Wybór odpowiedniej bazy funkcyjnej, to drugi po doborze metody teoretycznej, warunek konieczny powodzenia obliczeń. Z praktycznego punktu widzenia, można wykonywać bardziej czasochłonną część obliczeń z mniejszą bazą, np. optymalizacja geometrii, a następnie obliczyć energię uzyskanej struktury z bardziej dokładną, większą bazą, która wymaga większego nakładu mocy obliczeniowej.

Funkcje bazowe scentrowane są na jądrach atomowych. Jakość bazy funkcyjnej nie jest taka sama dla różnego ułożenia atomów w cząsteczce, ponieważ gęstość elektronów wokół danego jądra może być dodatkowo opisana przez funkcje bazowe scentrowane na innym jądrze. Jest to szczególnie istotne w przypadku obliczeń małych efektów energetycznych, np. oddziaływań van der Waalsa lub wiązań wodorowych. Mówimy o tzw. błędzie superpozycji bazy funkcyjnej (ang. *Basis Set Superposition Error*, BSSE). Przybliżonym sposobem obliczenia wartości BSSE jest metoda zaproponowana przez Boysa i Bernardiego (ang. *Counterpoise correction*, CP, równania 7, 8 i 9) [200]. W metodzie tej błąd superpozycji bazy szacuje się jako różnicę między energią monomerów (dwóch oddziałujących fragmentów cząsteczki) obliczoną z pełną bazą funkcyjną cząsteczki oraz tylko z bazą funkcyjną danego fragmentu [166]. Na przykład dla układu AB energię oddziaływania fragmentu A z fragmentem B możemy zdefiniować:

$$\Delta E_{\text{oddziaływania}} = E(AB)_{ab} - E(A)_a - E(B)_b$$
(7)

gdzie: E(AB)_{ab} - energia układu AB w bazie ab,

- E(A)_a energia fragmentu A w bazie a, dla struktury przestrzennej, którą posiada w układzie AB
- E(B)_b energia fragmentu B w bazie b, dla struktury przestrzennej którą posiada w układzie AB

Błąd, jaki popełniamy w tym przypadku można obliczyć:

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab} + E(B)_{ab} - E(A)_a - E(B)_b$$
(8)

gdzie dodatkowo:

- E(A)_{ab} energia fragmentu A w bazie ab, dla struktury przestrzennej, którą posiada w układzie AB;
- E(B)_{ab} energia fragmentu B w bazie ab, dla struktury przestrzennej, którą posiada w układzie AB.

Na tej podstawie, skorygowana o BSSE, wartość energii oddziaływania wynosi:

$$\Delta E_{\text{oddziaływania}} = \Delta E_{\text{oddziaływania}} - \Delta E_{\text{CP}}$$
(9)

2.4.3. Model rozpuszczalnika

Wpływ rozpuszczalnika na znajdujące się w nim cząsteczki można podzielić na efekty specyficzne oraz niespecyficzne (makroskopowe). Ten drugi efekt uwzględniają modele SCRF (ang. *Self-Consistent Reaction Field*), zakładające, że rozpuszczalnik jest jednolitym polaryzowalnym medium o stałej dielektrycznej ɛ, zaś rozpuszczona cząsteczka umieszczona jest we wnęce o odpowiednim kształcie. Metody SCRF różnią się w zależności od tego jak definiują wielkość i kształt wnęki, w jaki sposób obliczają poszczególne oddziaływania, w jaki sposób przedstawiony jest rozkład ładunku w cząsteczce oraz jak jest opisane medium dielektryczne. Najprostszy kształt wnęki to kula lub elipsoida. Bardziej realistyczne modele tworzą wnęki na podstawie wielkości

oraz kształtu cząsteczki. W oparciu o promienie atomowe oraz promienie van der Waalsa definiuje się tzw. powierzchnię van der Waalsa [166].

Do najbardziej popularnych metod SCRF należą metoda polaryzowalnego ośrodka ciągłego (ang. *Polarizable Continuum Model*, PCM) [201] oraz model COSMO (ang. *Conductror-like Screening Model*) [166]. W obu metodach, najważniejszym parametrem definiującym rozpuszczalnik jest stała dielektryczna ε [166].

2.4.4. Analiza ETS-NOCV

Metoda NOCV (orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej, ang. *Natural Orbitals for Chemical Valence*), została opracowana przez Michalaka i Mitoraja [202,203], na podstawie opisu globalnej wartościowości według metodologii Nalewajskiego-Mrozka [204,205].

Pary orbitali NOCV (ψ_{-k}, ψ_k) rozkładają różnicową gęstość elektonową $\Delta \rho$ na przyczynki diagonalne ($\Delta \rho_k$) [202,203]:

$$\Delta \rho(r) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [-\psi_{-k}^2(r) + \psi_k^2(r)] = \sum_{k=1}^{M/2} \Delta \rho_k(r)$$
(10)

gdzie: v – wartości własne NOCV

M – liczba funkcji bazowych.

Wizualizacja przyczynków ($\Delta \rho_k$) do różnicowej gęstości elektronowej jest reprezentacją graficzną oddziaływań orbitali molekularnych, co pozwala na określenie symetrii oraz kierunku przepływu ładunku. Dodatkowo, w metodzie ETS-NOCV otrzymujemy odpowiednie wartości energii oddziaływania (ΔE_{orb}^k) dla $\Delta \rho_k$ [202,203].

Stosując metodę Zieglera-Rauka, całkowitą energię oddziaływania między dwoma fragmentami (ΔE_{int}) można podzielić na przyczynki pochodzące od energii oddziaływania orbitali molekularnych pomiędzy fragmentami (ΔE_{orb}), energii oddziaływania elektrostatycznego (ΔE_{elstat}) oraz energii odpychania Pauliego (ΔE_{Pauli}).

W schemacie ETS-NOCV [202,203] energia oddziaływania orbitali molekularnych (ΔE_{orb}) jest wyrażona za pomocą wartości własnych NOCV (v_k):

$$\Delta E_{orb} = \sum_{k} \Delta E_{orb}^{k} = \sum_{k=1}^{M/2} v_{k} [-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS}]$$
(11)

gdzie: $F_{i,i}^{TS}$ - elementy diagonalne macierzy Kohna-Shama zdefiniowane z użyciem NOCV w odniesieniu do stanu przejściowego (TS) – gęstość elektronowa w

punkcie pomiędzy gęstością elektronową cząsteczki i sumą gęstości elektronowej fragmentów.

Powyższe składowe ΔE^{k}_{orb} pozwalają na energetyczną estymację przyczynków do gęstości różnicowej ($\Delta \rho_{k}$), która określa istotność danego kanału przepływu elektronów pomiędzy dwoma oddziałującymi fragmentami cząsteczki [202,203].

2.4.5. Ładunki atomowe i rzędy wiązań

Ładunki atomowe nie są obserwablami. Jednak posługujemy się często pojęciem cząstkowych ładunków atomowych, które pozwalają lepiej odzwierciedlić rozkład (populację) ładunku w cząsteczce, a są wypadkową ładunku jądra i populacji elektronowej przypisanej do danego atomu. Podstawowym problemem analizy populacyjnej jest arbitralność podziału gęstości elektronowej pomiędzy atomy, co wynika z pewnej niejednoznaczności zdefiniowania atomu w cząsteczce [164].

Jedną z pierwszych i wciąż często stosownych metod obliczania ładunków atomowych jest analiza populacyjna Mullikena (MPA, ang. *Mulliken population analysis*). Podstawowym założeniem tej metody jest równy podział populacji nakładania pomiędzy nakładające się orbitale atomowe, co nie w pełni odzwierciedla różną elektroujemność poszczególnych pierwiastków. Analiza populacyjna Mullikena bardzo dobrze się sprawdza w przypadku stosowania małych baz funkcyjnych. Jeżeli baza funkcyjna jest prawie kompletna uzyskuje się zbyt duże wartości ładunków, nierealne fizycznie. Mimo swoich wad, analiza populacyjna Mullikena jest bardzo popularna, ze względu na to, że jest łatwa w implementacji i dostępna w większości programów do obliczeń kwantowochemicznych [164].

Analiza NBO (ang. *Natural Bond Analysis*), również bardzo popularna, jest to nazwa całego zestawu technik analizy populacyjnej. Jedną z jej części jest naturalna analiza populacyjna (NPA, ang. *Natural Population Analysis*). Ideą metody NBO jest reprezentacja rozkładu gęstości elektronowej wokół cząsteczki, która w możliwie najlepszy sposób odzwierciedlałaby strukturę Lewisa. Obliczenia ładunków w tej metodzie nie są tak bardzo wrażliwe na zmianę bazy funkcyjnej jak w przypadku analizy populacyjnej Mullikena [164].

Indeksy rzędów wiązań obliczane są w oparciu o molekularne macierze gęstości elektronowej, generowane w obliczeniach typu Hartree-Focka czy Kohna-Shama lub w oparciu o molekularną macierz gęstości i macierz gęstości promolekuły referencyjnej w ramach tzw. różnicowych indeksów rzędów wiązań Nalewajskiego-Mrozka [204]. Do popularnych metod zalicza się m. in. indeks Wiberga [206] oraz rząd wiązania Mayera [207]. Wyniki obliczeń poszczególnych rzędów wiązań uzależnione są od wyboru baz funkcyjnych. Pomimo swoich ograniczeń rzędy wiązań Mayera są jednymi z najczęściej stosowanych indeksów, głównie ze względu na prostotę ich implementacji i stosowania.

2.4.6. Obliczenia teoretyczne dotyczące reakcji katalizowanych przez alkilidenowe kompleksy rutenu

Badania teoretyczne w dziedzinie katalizy prowadzone są w celu wyjaśnienia mechanizmu reakcji, określenia parametrów kinetycznych oraz termodynamicznych reakcji. Pozwalają wyjaśnić różnice w aktywności katalizatorów oraz stanowią narzędzie do modelowania powierzchni i struktury materiałów. Bardzo często są uzupełnieniem eksperymentów. Ze względu na charakter prowadzonych badań stosowane są zarówno uproszczone jak i rzeczywiste modele katalizatorów. Opublikowano wiele prac teoretycznych, opartych na metodach chemii kwantowej, które mają związek z alikilidenowymi katalizatorami rutenowymi. Badania te zazwyczaj dotyczą katalizowanej przez te związki reakcji metatezy związków nienasyconych.

Na podstawie badań teoretycznych określono optymalne struktury alkilidenowych katalizatorów rutenowych, które mają geometrię zdeformowanej piramidy kwadratowej, gdzie ugrupowanie Ru=CHR jest ułożone w płaszczyźnie równoległej do wiązań Ru-Cl [208]. Aktywne w reakcji metatezy są kompleksy rutenowe L₂Cl₂Ru=CR₂ z ligandami L w pozycji *trans* (PR₃ na Rys. 43). Znane są również przykłady aktywnych katalizatorów o konfiguracji *cis* ligandów (P*t*Bu₂ na Rys. 43) [209].



Rys. 43. Modele katalizatorów. Struktury trans i cis [208,209].

Badania teoretyczne wyjaśniają również różnicę w aktywności katalizatorów Grubbsa pierwszej i drugiej generacji. Stwierdzono, że ligandy NHC są silniej skoordynowane niż ligandy fosfinowe PCy₃, o około 20 kcal/mol [35,208]. O dużej aktywności katalizatorów drugiej generacji również decyduje ligand NHC, który promuje koordynację olefiny a następnie stabilizuje pośredni produkt o strukturze rutenacyklobutanu [208]. Metody teoretyczne wykorzystano również w celu wyjaśnienia różnicy w aktywności katalizatorów rutenowych zawierających różne ligandy alkilidenowe: metylidenowy, benzylidenowy, indenylidenowy, fosfoniowy. Obliczenia wskazują, że spośród przebadanych kompleksów, ten ostatni najłatwiej tworzy formę aktywną [210].

Badania teoretyczne dotyczące katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa [211] wskazują, że katalizator Hoveydy-Grubbsa II generacji powinien łatwiej ulegać dekoordynacji niż katalizator Greli, odwrotnie niż należałoby się spodziewać. Dopiero uwzględnienie i analiza pełnej ścieżki reakcji sugeruje większą aktywność tego drugiego [211]. Z ostatnich badań teoretycznych [212] wynika, że wiązanie Ru-O w kompleksach typu Hoveydy-Grubbsa ma charakter głównie elektrostatyczny, zaś ugrupowanie metalocykliczne nie ma właściwości aromatycznych, co sugerowano wcześniej [213]. Podstawniki elektrono-donorowe w pierścieniu benzenowym, w pozycji *para* do grupy alkoksylowej, wzmacniają oddziaływanie między atomami tlenu i rutenu, czego konsekwencją jest mniejsza aktywność katalizatora. W przypadku podstawników elektrono-akceptorowych efekt jest odwrotny [212].

Na podstawie symulacji dynamicznych (metoda Car-Parrinello) stwierdzono, że bardziej aktywną formą katalizatora w reakcji metatezy jest kompleks z jednym ligandem fosfinowym, a nie forma z dwoma ligandami [214]. Potwierdza to proponowany na podstawie eksperymentów mechanizm dysocjacyjny metatezy olefin [148,149]. Inne obliczenia teoretyczne również potwierdziły, że reakcja metatezy olefin w obecności katalizatorów rutenowych Grubbsa zachodzi poprzez wstępny etap dysocjacji fosfiny [37,151-153]. Z kolei, w przypadku reakcji metatezy z udziałem alkinów, mechanizm dysocjacyjny jest preferowany, względem asocjacyjnego, tylko dla kompleksów rutenowych zawierających ligand NHC, czyli dla katalizatorów typu Grubbsa II generacji [154]. Obliczenia dla katalizatorów modelowych oraz rzeczywistych struktur katalizatorów Grubbsa I i II generacji wskazują, że etapem limitującym szybkość reakcji metatezy jest cykloaddycja lub cyklorewersja, a nie dysocjacja liganda fosfinowego [153].

W przypadku metatezy olefin z udziałem katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa najnowsze badania kinetyczne sugerują, że etap inicjacji może zachodzić według dwóch

mechanizmów: dysocjacyjnego lub wymiennego, w zależności od właściwości elektronowych i sterycznych kompleksów rutenowych oraz substratów [215]. Nieco wcześniejsze prace wskazywały natomiast tylko na mechanizm wymienny [216,217] reakcji metatezy olefin z udziałem tych katalizatorów.

Obliczenia dla etapu koordynacji olefiny pokazały, że ułożenie jej może być równoległe lub prostopadłe do wiązania Ru=CHR i zazwyczaj w pozycji *trans* względem liganda NHC [208,218,219]. Dodatkowo badania teoretyczne dowiodły, że sposób koordynacji substratu jest determinowany przez efekt steryczny oraz właściwości elektronowe liganda N-heterocykliczego [219].

Insercja olefiny do wiązania karbenowego Ru=C prowadzi do powstania kompleksu rutenacyklobutanowego [150-153,208,210,211,213,218]. Badania eksperymentalne Adlharta i współpracowników sugerowały, że kompleks rutenacyklobutanowy jest stanem przejściowym determinującym szybkość reakcji metatezy dla katalizatorów pierwszej generacji, podczas gdy obliczenia teoretyczne tych samych autorów z zastosowaniem prostych modeli katalizatora przewidywały, że struktura metalacyklobutanu jest stabilnym produktem pośrednim reakcji [220]. Zostało to potwierdzone przez wielu innych badaczy [150-153,208,210,211,213,218]. Obliczenia z zastosowaniem metod DFT wykazały również, że kompleks rytenacyklobutanowy stabilizowany jest przez oddziaływania agostyczne wiązań C_{α} - C_{β} z centrum Ru [151].

Metodami teoretycznymi określono wpływ rozpuszczalników na parametry energetyczne reakcji metatezy. Stwierdzono, że rozpuszczalniki polarne obniżają energię wiązania liganda fosfinowego do centrum Ru, co powoduje zwiększenie szybkości etapu inicjowania reakcji (dysocjacja fosfiny) [208]. Wpływ polarności rozpuszczalnika na energię kompleksacji olefiny jest mniejszy [208]. Badania teoretyczne sugerują również, że w przeciwieństwie do hipotetycznej reakcji metatezy w fazie gazowej, w środowisku polarnym reakcja mogłaby zachodzić z przyłączeniem olefiny w pozycję *cis* w stosunku do liganda NHC, gdyby nie występowały silne oddziaływania steryczne pomiędzy dużymi ligandami i substratami [221].

Badania teoretyczne nad reakcją metatezy alkenów i alkinów (metateza enyn) w obecności katalizatora typu Grubbsa potwierdzają podobny mechanizm jak w przypadku metatezy samych alkenów z tym, że reakcja z udziałem alkinu zachodzi w jednym etapie, bez produktu pośredniego o strukturze rutenacyklobutenu. W wyniku reakcji metatezy enyn tworzone są karbeny winylowe (Rys. 44) [118, 222].



Rys. 44. Struktury kompleksów alkilidenowych rutenu powstających jako produkty pośrednie w reakcji metatezy alkenów i alkinów [222].

Badania eksperymentalne i teoretyczne dotyczące metatezy enyn dowiodły, że dla katalizatorów Grubbsa I generacji najpierw przyłącza się do wiązania karbenowego cząsteczka alkenu a następnie, w drugim etapie, alkinu. Dla katalizatorów zawierających ligandy NHC, jako pierwszy może się przyłączyć zarówno alken jak i alkin, w zależności od użytych substratów [223]. Decyduje to oczywiście o rodzaju otrzymanych produktów. Etapem limitującym szybkość ogólną procesu może być zarówno insercja alkinu do wiązania karbenowego, jak i cyklorewersja [118,135,222]. Metatezie enyn może towarzyszyć również polimeryzacja alkinu (Rys. 35, rozdział 2.2) [118].

2.4.7. Metody stosowane w badaniach teoretycznych reakcji z udziałem katalizatorów rutenowych

Badania mechanizmu reakcji, z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych, opierają się głównie o obliczenia statyczne z użyciem metody teorii funkcjonału gęstości (DFT) jak również symulacje dynamiczne. Najczęściej stosowanymi metodami DFT są BP86 [16,35,152,153,208,210,214,218,219,221,224-227,229-235], B3LYP [118,151-153,209,211,212,220,227,232,236-240], M06 [232,238-240], M06-L [211,225,227,232,233,240], B97-D [152,239], TPSSh [152,227], PW91 [227,228], PBE0 [227,236,241,242], MPW1K [236,239], X3LYP [239], B3LYP-D [211,238] lub M05 [236]

Porównanie wartości energii uzyskiwanych w obliczeniach z wartościami eksperymentalnymi wskazują, że najdokładniejsze wyniki, w odniesieniu do rutenowych katalizatorów Grubbsa drugiej generacji, dają metody M06-L i M06 [225, 227].

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej było teoretyczne zbadanie mechanizmów reakcji zachodzących w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych. Do szczegółowej analizy mechanistycznej wybrano dwie reakcje: metatezy winylosilanów oraz polimeryzacji funkcyjnych pochodnych acetylenu. Oba procesy nie były do tej pory szczegółowo badane metodami teoretycznymi. Ponadto w pracy doktorskiej oceniono dokładność 31 metod DFT w odniesieniu do reakcji z udziałem katalizatorów rutenowych oraz dla wybranych katalizatorów rutenowych przeprowadzono badania mechanizmu ich aktywacji.

Poniżej szczegółowo opisano poszczególne cele postawione w ramach pracy doktorskiej.

1. Ocena dokładności metod DFT w badaniach metatezy olefin katalizowanej przez kompleksy alkilidenowe rutenu.

Obliczenia kwantowochemiczne wymagają wyboru odpowiedniej metody teoretycznej. Powszechnie stosowana teoria funkcjonału gęstości (DFT) oferuje obecnie dużą liczbę funkcjonałów korelacyjno-wymiennych [169-199]. Obliczone parametry energetyczne bądź geometryczne mogą bardzo zależeć od zastosowanej metody DFT, zwłaszcza w przypadku układów katalitycznych zawierających metale grup przejściowych [152,243]. W pierwszej części pracy wykonano szereg obliczeń testowych, w celu oceny przydatności danych metod DFT do badania reakcji z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych.

2. Badanie aktywacji alkilidenowych katalizatorów rutenowych

Istotnym etapem reakcji z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych jest tworzenie się kompleksu aktywnego. W przypadku katalizatorów typu Grubbsa reakcja zachodzi na drodze dysocjacji ligandów L, natomiast w przypadku katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa następuje dekoordynacja ugrupowania eterowego (Rys. 45). Różnice w aktywności rutenowych katalizatorów metatezy były przedmiotem wielu prac zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych [2,210,213,215-217,244,245]. W pracy doktorskiej prawdopodobnie po raz pierwszy wykonano badania teoretyczne mechanizmu reakcji aktywacji wybranych trzech katalizatorów typu Grubbsa [246]. Porównano także szybkość reakcji aktywacji trzech różnych

katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa. Kompleksy te są popularnymi, komercyjnymi katalizatorami metatezy [2].



Rys. 45. Schemat reakcji aktywacji katalizatorów typu Grubbsa oraz katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa

3. Badanie reakcji winylosilanów z kompleksem alkilidenowym rutenu

Metateza winylosilanów jest bardzo ciekawym przykładem procesu katalitycznego z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych i pomimo wielu badań doświadczalnych w tej dziedzinie [3-6,160-163], nie wyjaśniono do tej pory między innymi aspektów dotyczących regioselektywności procesu. Celem tej części pracy doktorskiej było scharakteryzowanie mechanizmu reakcji katalizatora Grubbsa drugiej generacji z wybranymi winylosilanami oraz wyjaśnienie regioselektywność procesu (Rys. 46). Otrzymane wyniki stanowią uzupełnienie rezultatów prac doświadczalnych, prowadzonych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.



Rys. 46. Reakcja metatezy winylosilanów. Dwie konkurencyjne ścieżki reakcji inicjacji procesu.

4. Badanie polimeryzacji 3-butyn-2-olu w obecności modyfikowanego katalizatora Grubbsa II generacji oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa.

Kolejnym zadaniem postawionym w pracy doktorskiej było zbadanie mechanizmu polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu, na przykładzie 3butyn-2-olu, w obecności modyfikowanego katalizatora typu Grubbsa oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa (Rys. 47). Pomimo publikacji wyników badań eksperymentalnych [15,16], mechanizm polimeryzacji funkcyjnych pochodnych acetylenu nie został dotąd dokładnie poznany. Wyjaśnienia wymagają przede wszystkim aspekty odnoszące się do regioselektywności reakcji. Ponadto, niejednoznaczna pozostaje interpretacja niektórych rezultatów badań NMR powstającego polimeru.



Rys. 47. Katalityczna reakcja polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu.

Otrzymane wyniki stanowią uzupełnienie rezultatów prac doświadczalnych, prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Wrocławskiego.

4. Część badawcza

4.1. Metodyka badań

W badaniach zastosowano metody teorii funkcjonału gęstości (DFT). W każdym rozdziale części badawczej sprecyzowano szczegółowo zastosowane funkcjonały, bazy funkcyjne oraz inne detale metodologii.

W części obliczeń testowych zastosowano katalizator modelowy. We wszystkich pozostałych badaniach użyto rzeczywiste struktury katalizatorów, co gwarantowało uwzględnienie w pełni wpływu czynników elektronowych i sterycznych na mechanizmy badanych procesów. Geometria wszystkich badanych struktur była optymalizowana, po czym wykonywane były obliczenia częstości drgań harmonicznych, w celu weryfikacji punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej (minima lub punkty siodłowe I rodzaju) oraz określenia parametrów termodynamicznych (przybliżenie rotatora sztywnego oraz oscylatora harmonicznego, gaz doskonały).

Lokalizację stanów przejściowych (TS, ang. *Transition State*) przeprowadzano najczęściej z zastosowaniem metody STQN (ang. *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton*) [247,248], według algorytmu QST2 lub QST3. W celu weryfikacji odpowiednich minimów na ścieżkach reakcji, a tym samym dodatkowego potwierdzenia lokalizacji właściwego punktu siodłowego, w każdym przypadku wykonywano obliczenia IRC (ang. *Intrinsic reaction coordinate*).

Obliczenia przeprowadzono z zastosowaniem pakietu programów Gaussian 03 [249] i Gaussian 09 [250], dostępnego w Akademickim Centrum Komputerowym AGH "Cyfronet", na znajdujących się tam superkomputerach oraz korzystając z serwera obliczeniowego Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej.

4.2. Ocena dokładności metod DFT w badaniach metatezy olefin katalizowanej przez kompleksy alkilidenowe rutenu

4.2.1. Cel i zakres badań

Metateza olefin jest reakcją katalityczną o wielkim znaczeniu w chemii organicznej, chemii polimerów oraz technologiach małotonażowych [119]. Kompleksy rutenowe o ogólnym wzorze L(PR₃)(X)₂Ru=CHR', tzw. katalizatory Grubbsa, są jednymi z najbardziej popularnych katalizatorów metatezy. Związane jest to z ich wysoką tolerancją w stosunku do większości grup funkcyjnych w substracie [68,149]. W trakcie reakcji metatezy zachodzi zrywanie wiązania z atomem metalu (Ru=C) oraz wiązań węgiel-węgiel (Rys. 37, rozdział 2.3.2), dlatego dokładny teoretyczny opis procesu wymaga doboru metody, która będzie odpowiednia do obliczeń reakcji z udziałem związków chemicznych zwierających zarówno pierwiastki grup głównych jak i metale przejściowe.

Większość opublikowanych prac obliczeniowych dotyczących reakcji metatezy opartych jest o metody DFT [152,153,208,211,212,219,225,227,228,232-242,245,251]. Najpopularniejsze funkcjonały gęstości stosowane w tej dziedzinie zostały wymienione w części literaturowej pracy. Na szczególną uwagę zasługują stosunkowo nowe metody M06 i M06-L, które z powodzeniem zostały użyte w badaniach metatezy olefin z udziałem katalizatorów Grubbsa [211,225,227,232,233,238-240,243,251]. Pierwsza metoda stanowi uniwersalny funkcjonał hybrydowy, zalecany w obliczeniach termodynamicznych oraz kinetycznych procesów z udziałem związków metali przejściowych, zwłaszcza do opisu oddziaływań niekowalencyjnych [195]. Drugi funkcjonał należy do klasy LSDA, co pozwala na bardzo efektywne obliczenia i również cechuje się dobrą dokładnością w opisie związków metaloorganicznych [178,195,227]. Uważa się, że oddziaływania niekowalencyjne odgrywają znaczącą rolę w reakcji dysocjacji fosfiny oraz metatezy olefin z udziałem kompleksów Grubbsa, w związku z tym, funkcjonał M06 jest polecany przez niektórych autorów do badania tych procesów [227,243]. Prace innych autorów wskazują wyraźnie, że wybór metody DFT ma wpływ na obliczony profil energetyczny reakcji metatezy katalizowanej przez alkilidenowe katalizatory rutenowe [152,243,251].

Celem tej części pracy doktorskiej było określenie dokładności różnych metod DFT w odniesieniu do reakcji katalizowanych przez kompleksy alkilidenowe rutenu, w szczególności do reakcji metatezy olefin. Testowano 31 funkcjonałów DFT. W pierwszej części badań zastosowano model katalizatora rutenowego (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂. Rozpatrywano reakcję dysocjacji liganda PH₃ oraz tworzenie się kompleksu rutenacyklobutanowego. Obliczone energie reakcji odniesiono do wartość dokładnej, uzyskanej z obliczeń metodą sprzężonych klasterów (CCSD(T)). W drugiej części pracy wykonano obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora Grubbsa drugiej generacji (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh [68]. Wielkościami odniesienia były doświadczalne wartości energii dysocjacji liganda PCy₃ w roztworze [149] oraz w fazie gazowej [225], a także doświadczalne wartości długości wiązań w kompleksie rutenowym [68].

Przeprowadzone obliczenia były pomocne w wyborze metod zastosowanych w kolejnych częściach pracy doktorskiej, w badaniach dotyczących aktywacji wybranych katalizatorów metatezy oraz metatezy winylosilanów.

4.2.2. Metodyka badań

W pracy przetestowano 31 funkcjonałów gęstości należących do czterech klas metod DFT: GGA, meta-GGA, hybrydowe GGA oraz hybrydowe meta-GGA (tabele 1 i 2, rozdział 2.4.1.3) [169-199]. Dwie metody, LC-ωPBE [167,189] oraz ωB97X-D [190]

uwzględniają elektronowe oddziaływania dalekiego zasięgu (LC, ang. *Long-Range Corrected*). Druga z wymienionych powyżej metod uwzględnia również oddziaływania dyspersyjne, podobnie jak funkcjonał B97-D [177].

W pierwszej serii badań optymalizowano geometrię modelowego kompleksu rutenu. Dla wszystkich testowanych metod zastosowano bardzo dużą bazę funkcyjną z poczwórnym rozszczepieniem powłok walencyjnych oraz bogatym zestawem funkcji polaryzacyjnych def2-QZVPP [252]. W drugiej serii do optymalizacji geometrii zastosowano bazę def2-SVP [252], a następnie do obliczeń energii single point większą bazę def2-TZVPP [252]. Ta ostatnia procedura jest często stosowana w badaniach rzeczywistych układów. Trzecią serię obliczeń wykonano, jako obliczenia single point, z bazą funkcyjną def2-TZVPP, dla wcześniej zoptymalizowanej struktury metodą B3LYP/def2-QZVPP. Tak uzyskana geometria posłużyła również do obliczeń referencyjnych metodą sprzężonych klasterów CCSD(T)/def2-QZVPP. Za każdym razem 28 elektronów rdzenia atomu Ru zastępowane było efektywnym potencjałem rdzenia [253].

W przypadku uwzględnienia rzeczywistej struktury katalizatora, wybrano do testów 20 metod DFT. Optymalizację geometrii wykonano z zastosowaniem bazy def2-SVP, zaś energię single point obliczono z bazą def2-TZVPP. Energię drgań zerowych oraz poprawki termiczne wyznaczano w przybliżeniu drgań harmonicznych. Dla wybranych metod DFT oszacowano również błąd superpozycji bazy funkcyjnej (BSSE, ang. *Basis Set Superposition Error*) stosując metodę CP [200]. Obliczenia energii dla reakcji w roztworze (toluen, $\varepsilon = 2.3741$), wykonano z użyciem modelu PCM [201]. Wartości entalpii i entalpii swobodnej dla związków w roztworze toluenu oszacowano jako sumę energii z obliczeń single point metodą PCM z bazą def2-TZVPP oraz odpowiednio poprawek na entalpię i entalpię swobodną wyznaczonych z obliczeń dla fazy gazowej z użyciem bazy def2-SVP.

4.2.3. Omówienie wyników

4.2.3.1. Obliczenia dla katalizatora modelowego

W pierwszej części badań zastosowano model katalizatora rutenowego (Rys. 48), dzięki temu do obliczenia referencyjnej wartość energii można było użyć metodę sprzężonych klasterów. Kompleks (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂ (**1m**) (symetria C_{2v}) jest odpowiednikiem katalizatora Grubbsa pierwszej generacji (PR₃)₂(X)₂Ru=CHR'

[30,153]. Aktywny w reakcji metatezy kompleks (PH₃)(Cl)₂Ru=CH₂ (**1m_1**) (symetria C_s) powstaje w wyniku dysocjacji liganda PH₃:

 $(PH_3)_2(Cl)_2Ru=CH_2 \rightarrow (PH_3)(Cl)_2Ru=CH_2 + PH_3$ (1)

Reakcja 1m_1 z etenem prowadzi do powstania kompleksu rutenacyklobutanowego 1m_2:

 $(PH_3)(Cl)_2Ru=CH_2 + C_2H_4 \rightarrow (PH_3)(Cl)_2Ru(CH_2CH_2CH_2)$ (2)

W przypadku związku **1m_2**, zastosowanie funkcjonału B3LYP lub kilku innych metod prowadzi do otrzymania minimum o geometrii z płaskim pierścieniem (symetria C_s). Taka sama struktura obliczona z użyciem pozostałych metod DFT charakteryzuje się drganiem urojonym. W tych przypadkach prowadzono również optymalizację bez narzuconej symetrii, aby uzyskać minimum.

Kolejnym etapem metatezy etenu jest cyklorewersja, czyli reakcja odwrotna do (2). W badaniach pominięto etap pośredni, w którym następuje koordynacja olefiny do centrum rutenowego.

Obliczona metodą CCSD(T)/def2-QZVPP energia dysocjacji fosfiny wyniosła 112 kJ/mol. Jest ona porównywalna z wartością uzyskaną w obliczeniach QCISD(T) (około 107 kJ/mol), które zostały wykonane dla tego samego modelu katalizatora z zastosowaniem mniejszej bazy funkcyjnej [152]. Uzyskana w pracy referencyjna wartość energii reakcji (2) wyniosła -60 kJ/mol. Jest to nieco mniejszy efekt egzotermiczny niż w wyżej wymienionych obliczeniach QCISD(T) (-68 kJ/mol) [152].



Rys. 48. Struktury katalizatora modelowego $(PH_3)_2(Cl)_2Ru=CH_2$ (**1m**), aktywnej formy katalizatora $(PH_3)(Cl)_2Ru=CH_2$ (**1m_1**) i rutenacyklobutanu $(PH_3)(Cl)_2Ru(CH_2CH_2CH_2)$ (**1m_2**). Optymalizacja geometrii metodą B3LYP/def2-QZVPP.

Dla wszystkich testowanych metod DFT, zarówno geometrię cząsteczek jak i energię obliczono z zastosowaniem bardzo dużej bazy def2-QZVPP. W celu sprawdzenia wpływu wielkości stosowanej bazy funkcyjnej na uzyskane wartości energii, wykonano równolegle obliczenia optymalizacyjne ze stosunkowo niewielka baza def2-SVP, po czym obliczenia energii single point wykonano z zastosowaniem bazy def2-TZVPP. Ogólnie, obliczenia z bazą def2-SVP dla kompleksu 1m przewidują nieznacznie dłuższe wiązania niż w przypadku obliczeń z bazą def2-QZVPP (Tabela 3). Podobną prawidłowość można zauważyć dla kompleksu rutenacyklobutanowego 1m 2. Wyjątek stanowi metoda BMK (Tabela 4). Różnice w wartościach energii reakcji między pierwszą i drugą serią obliczeń są mniejsze niż 2 i 3 kJ/mol dla reakcji odpowiednio (1) i (2) (Tabela 5 i 6). Dodatkowo, jako trzecią serię, wykonano obliczenia energii single point z bazą def2-TZVPP, dla struktury zoptymalizowanej metodą B3LYP/def2-QZVPP. Różnice obliczonej energii dla obu reakcji nie są większe niż 3 kJ/mol, w porównaniu do pierwszej serii (Tabela 5 i 6).

W tabeli 7 przedstawiono błąd bezwzględny każdej z testowanych metod DFT (SE, ang. Signed Error, różnica energii uzyskanej w obliczeniach dana metodą DFT i energii referencyjnej z obliczeń CCSD(T)) oraz średnią z jego modułu dla obu reakcji (MUE, ang. Mean Unsigned Error). Z zestawienia wynika, że wszystkie metody zaniżają energię dysocjacji fosfiny (reakcja (1)). Jest to zgodne z publikowanymi wynikami innych autorów, dotyczącymi katalizatorów typu Grubbsa [152,153]. W pracy doktorskiej wykazano jednak tę prawidłowość dla dużej liczby funkcjonałów DFT. Co ciekawe, funkcjonał M06-L wyraźnie zaniża energię wiązania liganda fosfinowego PH₃, chociaż metoda ta bardzo precyzyjnie odtwarza eksperymentalne wartości w przypadku dysocjacji dużej cząsteczki PCy3 [225]. Metoda M06 jest dokładniejsza niż M06-L dla reakcji (1). Jednak najmniejszy błąd występuje w przypadku funkcjonału LC-wPBE. Również metody wB97XD, PBE0, BMK, MPW1B95, PW91, M05-2X wykazują zadowalającą dokładność. Nieoczekiwanie, funkcjonał M05 daje większy błąd niż M05-2X, chociaż ten pierwszy jest zalecany do obliczeń związków zawierających zarówno pierwiastki grup głównych jak i metale przejściowe, a drugi przeznaczony jest głównie do opisu związków nie zawierających atomów metali w cząsteczce [193,194].

Tabela 3. Długości wiązań Ru=C, Ru-P i Ru-Cl w cząsteczce modelowego katalizatora $(PH_3)_2(Cl)_2Ru=CH_2$ (1m). Geometrię optymalizowano różnymi metodami DFT z zastosowaniem baz funkcyjnych def2-QZVPP (pierwsza seria obliczeń) oraz def2-SVP (druga seria obliczeń).

Metoda	Ru=C	[Å]	Ru-P [Ru-P [Å]		Ru-Cl [Å]	
	1	2	1	2	1	2	
BLYP	1.843	1.844	2.361	2.375	2.351	2.365	
BP86	1.832	1.833	2.324	2.340	2.318	2.338	
G96LYP	1.839	1.841	2.353	2.368	2.342	2.359	
HCTH/407	1.812	1.814	2.319	2.335	2.319	2.341	
OLYP	1.819	1.821	2.324	2.341	2.321	2.343	
PBE	1.828	1.830	2.317	2.333	2.313	2.334	
PW91	1.829	1.830	2.318	2.333	2.313	2.333	
B97-D	1.830	1.832	2.333	2.349	2.337	2.354	
M06-L	1.821	1.822	2.328	2.345	2.325	2.354	
MPWKCIS	1.831	1.832	2.325	2.340	2.323	2.343	
TPSS	1.831	1.833	2.327	2.345	2.318	2.338	
TPSSKCIS	1.833	1.835	2.332	2.349	2.325	2.344	
B3LYP	1.819	1.820	2.354	2.369	2.333	2.348	
B3PW91	1.809	1.811	2.325	2.342	2.309	2.330	
B97-2	1.804	1.806	2.327	2.343	2.312	2.333	
B98	1.815	1.816	2.347	2.364	2.322	2.341	
MPWLYP1M	1.837	1.838	2.358	2.372	2.345	2.359	
O3LYP	1.809	1.811	2.324	2.343	2.321	2.337	
PBE0	1.803	1.805	2.318	2.334	2.301	2.322	
LC-ωPBE	1.785	1.787	2.321	2.336	2.297	2.314	
ωB97XD	1.802	1.804	2.346	2.357	2.319	2.339	
B1B95	1.801	1.803	2.317	2.334	2.301	2.321	
BMK	1.815	1.815	2.396	2.405	2.327	2.352	
M05	1.796	1.797	2.349	2.364	2.333	2.354	
M05-2X	1.782	1.783	2.343	2.363	2.323	2.338	
M06	1.805	1.807	2.342	2.354	2.320	2.339	
M06-2X	1.781	1.783	2.339	2.362	2.331	2.348	
MPW1B95	1.798	1.800	2.316	2.332	2.298	2.319	
MPW1KCIS	1.815	1.816	2.325	2.340	2.315	2.335	
TPSS1KCIS	1.819	1.821	2.332	2.349	2.318	2.338	
TPSSh	1.820	1.823	2.327	2.345	2.317	2.333	

63

Tabela 4. Długości wiązań Ru-C w cząsteczce kompleksu rutenacyklobutanowego $(PH_3)(Cl)_2Ru(CH_2CH_2CH_2)$ (1m_2). Geometrię optymalizowano różnymi metodami DFT z zastosowaniem baz funkcyjnych def2-QZVPP (pierwsza seria obliczeń) oraz def2-SVP (druga seria obliczeń).

Metoda	Ru-C1 [Å]		Ru-C2 [Å]	
	1	2	1	2
BLYP	1.972	1.973	1.975	1.975
BP86	1.954	1.956	1.955	1.957
G96LYP	1.967	1.968	1.969	1.970
HCTH/407	1.933	1.938	1.935	1.939
OLYP	1.941	1.944	1.943	1.945
PBE	1.949	1.951	1.950	1.952
PW91	1.950	1.952	1.951	1.953
B97-D	1.957	1.960	1.958	1.961
M06-L	1.939	1.943	1.938	1.941
MPWKCIS	1.954	1.956	1.955	1.957
TPSS	1.950	1.953	1.950	1.953
TPSSKCIS	1.953	1.956	1.954	1.956
B3LYP	1.948	1.949	1.950	1.952
B3PW91	1.933	1.936	1.935	1.937
B97-2	1.929	1.932	1.931	1.934
B98	1.942	1.943	1.944	1.945
MPWLYP1M	1.966	1.968	1.969	1.969
O3LYP	1.932	1.935	1.934	1.937
PBE0	1.926	1.928	1.927	1.930
LC-ωPBE	1.911	1.912	1.912	1.913
ωB97XD	1.931	1.932	1.934	1.935
B1B95	1.923	1.926	1.924	1.926
BMK	1.933	1.931	1.934	1.933
M05	1.928	1.930	1.930	1.931
M05-2X	1.916	1.917	1.919	1.920
M06	1.936	1.937	1.937	1.939
M06-2X	1.914	1.915	1.917	1.918
MPW1B95	1.920	1.923	1.921	1.923
MPW1KCIS	1.938	1.941	1.940	1.943
TPSS1KCIS	1.940	1.943	1.941	1.944
TPSSh	1.940	1.943	1.941	1.944



Metoda	ΔΕ		
	1 ^b	2^{c}	3 ^d
BLYP	65	66	65
BP86	84	84	84
G96LYP	56	56	56
HCTH/407	54	53	53
OLYP	44	44	44
PBE	92	92	91
PW91	95	95	94
B97-D	78	78	78
M06-L	87	88	88
mPWKCIS	77	77	77
TPSS	91	91	91
TPSSKCIS	86	86	85
B3LYP	76	76	76
B3PW91	85	86	85
B97-2	78	78	77
B98	87	87	86
MPWLYP1M	74	75	75
O3LYP	54	54	54
PBE0	97	97	96
LC-ωPBE	105	105	104
ωB97X-D	100	101	100
B1B95	90	91	90
BMK	96	97	99
M05	75	75	75
M05-2X	95	97	97
M06	102	103	104
M06-2X	79	80	82
MPW1B95	97	97	96
MPW1KCIS	81	81	81
TPSS1KCIS	88	88	87
TPSSh	93	93	93
CCSD(T) ^e	112		

Tabela 5. Energia^a reakcji (1) (ΔE , kJ/mol) obliczona różnymi metodami DFT z zastosowaniem różnych baz funkcyjnych.

^a T=0 K; nie uwzględniono poprawki ZPE

^b Optymalizacja geometrii oraz obliczenia energii z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-QZVPP

^c Optymalizacja geometrii z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-SVP, obliczenia energii single point z bazą def2-TZVPP

^d Obliczenia energii z zastosowaniem bazy def2-TZVPP, dla struktury optymalizowanej metodą B3LYP/QZVPP.

^e Obliczenia CCSD(T)/QZVPP//B3LYP/QZVPP.

Tabela 6. Energia^a reakcji (2) (ΔE kJ/mol), obliczona różnymi metodami DFT z zastosowaniem różnych baz funkcyjnych. Podane wartości energii dotyczą powstawania kompleksu rutenacyklobutanowego o symetrii C_s oraz bez narzuconej symetrii (w nawiasach).

Metoda	ΔΕ			
	1 ^b	2^{c}	3 ^d	
BLYP	15 (14)	14 (14)	16	
BP86	-24 (-25)	-25 (-26)	-24	
G96LYP	22 (22)	21 (21)	23	
HCTH/407	10 (10)	9 (9)	10	
OLYP	19 (18)	17 (17)	17	
PBE	-38 (-39)	-38 (-39)	-37	
PW91	-38 (-39)	-39 (-40)	-38	
B97-D	-17	-17 (-17)	-16	
M06-L	-43 (-45)	-46 (-48)	-44	
mPWKCIS	-15 (-15)	-15 (-16)	-14	
TPSS	-32 (-33)	-33 (-35)	-32	
TPSSKCIS	-22 (-23)	-23 (-24)	-22	
B3I VP	-12	-12 (-12)	-11	
B3DW01	-36 (-37)	-38 (-38)	-36	
B07_2	-2.7	-28 (-28)	-26	
B98	-35 (-35)	-36 (-36)	-35	
MPWI YP1M	1(1)	0(0)	1	
O3LYP	2(2)	0 (0)	1	
PBE0	-59 (-60)	-61 (-61)	-58	
LC-ωPBE	-77 (-77)	-78 (-78)	-75	
ωB97X-D	-60 (-60)	-62 (-61)	-60	
D1D05	54 (55)	56 (57)	52	
BIB95	-54 (-55)	-56 (-57)	-53	
DIVIN MO5	-99 (-105)	-100 (-105)	-102	
M05 2V	-52 (-52)	-53 (-53)	-51	
M05-2A	-69	-/1(-/1)	-/1	
M06 2V	-59 (-59)	-01 (-01)	-60	
M00-2A MDW1D05	-50	-39 (-39)	-59	
MPW1D93	-05 (-05)	-00 (-07)	-03	
TDCC1VCIC	-29 (-30)	-30(-30)	-29 22	
TPSSh	-34 (-35) -41 (-42)	-33 (-36) -42 (-44)	-33 -41	
CCSD(T) ^e	-60	× /		

^a T=0 K; nie uwzględniono poprawki ZPE

^b Optymalizacja geometrii oraz obliczenia energii z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-QZVPP

^c Optymalizacja geometrii z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-SVP, obliczenia energii single point z bazą def2-TZVPP

^d Obliczenia energii z zastosowaniem bazy def2-TZVPP, dla struktury optymalizowanej metodą B3LYP/QZVPP.

^e Obliczenia CCSD(T)/QZVPP//B3LYP/QZVPP.

Metoda	SE		MUE
	Reakcja (1)	Reakcja (2)	-
BLYP	-47	74	61
BP86	-28	36	32
G96LYP	-56	82	69
HCTH/407	-59	70	64
OLYP	-68	79	73
PBE	-20	22	21
PW91	-17	22	19
B97-D	-35	43	39
M06-L	-25	17	21
MPWKCIS	-35	45	40
TPSS	-21	28	25
TPSSKCIS	-27	38	32
B3LYP	-36	48	42
B3PW91	-27	23	25
B97-2	-35	33	34
B98	-26	25	25
MPWLYP1M	-38	61	49
O3LYP	-58	62	60
PBE0	-15	0	8
LC-ωPBE	-7	-17	12
ωB97XD	-12	0	6
B1B95	-22	5	14
BMK	-15	-39	27
M05	-37	8	22
M05-2X	-17	-9	13
M06	-10	1	6
M06-2X	-33	4	19
MPW1B95	-15	-5	10
MPW1KCIS	-31	31	31
TPSS1KCIS	-24	26	25
TPSSh	-19	19	19

Tabela 7. Błąd bezwzględny (SE) oraz średni moduł błędu bezwzględnego (MUE), dla wartości energii reakcji^{a,b} (1) i (2) [kJ/mol] obliczonych różnymi metodami DFT.

^a Optymalizacja geometrii oraz obliczenia energii z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-QZVPP.

^b Wartość referencyjna uzyskana z obliczeń metodą CCSD(T)/def2-QZVPP//B3LYP/def2-QZVPP.

W przypadku reakcji (2) większość metod prognozuje mniejszy efekt egzotermiczny niż wskazują obliczenia CCSD(T) (-60 kJ/mol) (Tabela 6 i 7). Obliczenia z użyciem funkcjonałów GGA: BLYP, G96LYP, HCTH i OLYP sugerują nawet efekt endotermiczny reakcji powstawania kompleksu rutenacyklobutanowego **1m_2**. Metody hybrydowe MPWLYP1M oraz O3LYP dają również duży błąd. Z drugiej strony, inne funkcjonały należące do tej grupy (PBE0, ωB97XD i M06) przewidują praktycznie taką samą wartość energii jak obliczenia referencyjne. Tylko nieznacznie mniej dokładne są metody M06-2X, B1B95, MPW1B95, M05 i M05-2X.

Na podstawie wartości błędu MUE (Tabela 7) można stwierdzić, że najdokładniejszymi metodami, w odniesieniu do badanych reakcji, są M06, ωB97XD i PBE0, a następnie MPW1B95, LC-ωPBE, M05-2X oraz B1B95. Wszystkie wymienione metody są funkcjonałami hybrydowymi. Warto wspomnieć, że metoda PBE0 jest popularna i często była stosowana w badaniach z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych [227,236,241,242]. Ostatnio do opisu tych układów używa się coraz częściej również metody M06 [232,238-240,243,251] oraz nieco mniej tutaj dokładnej metody M06-L [211,225,227,232,233,240,243,251]. Podobny błąd dają trzy pokrewne metody GGA oparte na przesłankach teoretycznych: PW91, PBE oraz TPSS, które są bardziej precyzyjne w obliczeniach energii reakcji z udziałem związków molibdenu [254].

Z drugiej strony, bardzo popularne w badaniach teoretycznych metody B3LYP [118,151-153,209,211,212,220,227,236-240,243,251] i BP86 [35,152,153,208,210,214, 218,219,221,224-227,229-235] nie są tak dokładne. Największe błędy MUE występują dla funkcjonałów BLYP, G96LYP, HCTH, OLYP, O3LYP oraz MPWLYP1M.

Ogólnie, metody klasy GGA okazały się mniej dokładne w porównaniu z innymi typami funkcjonałów. Średnio najmniejsze błędy, w odniesieniu do badanych reakcji, dają natomiast metody LC oraz hybrydowe funkcjonały meta-GGA.

4.2.3.2. Obliczenia dla rzeczywistej struktury katalizatora

Ze względu na oddziaływania, jakie występują miedzy dużymi ligandami w cząsteczce katalizatora Grubbsa II generacji (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1) (Rys. 49) [227], wyniki uzyskane na podstawie kompleksu modelowego były niewystarczające do oceny przydatności danej metody DFT w badaniach z udziałem tego typu katalizatorów. W tej części badań testowano 20 funkcjonałów DFT w odniesieniu do reakcji aktywacji katalizatora (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1). Reakcja zachodzi na drodze dysocjacji liganda PCy₃:

 $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh \rightarrow (H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh + PCy_3$ (3)



Rys. 49. Struktury katalizatora $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1) oraz dwóch rotamerów aktywnej formy katalizatora $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1_2, 1_3). Geometria optymalizowana metodą PBE0/def2-SVP.

W badaniach uwzględniono możliwość tworzenia się dwóch izomerów rotacyjnych aktywnej formy katalizatora ((H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHPh, **1_2** i **1_3**, Rys. 49). Orientacja liganda benzylidenowego w **1_2** jest energetycznie uprzywilejowana, w porównaniu do **1_3**, na co wskazują również inne badania [153]. Geometria tego ostatniego jest mniej więcej taka sama jak w przypadku wyjściowego katalizatora, w którym ugrupowanie benzylidenowe jest ułożone prawie równolegle w stosunku do pierścienia mezytylowego. Obliczenia wykonane wszystkimi testowanymi metodami DFT wskazują, że izomer **1_2** jest bardziej stabilny niż **1_3**. Przykładowa obliczona różnica energii rotamerów wynosi odpowiednio 37, 42 i 21 kJ/mol dla funkcjonałów PBE0, LC- ω PBE oraz M06.

W tabeli 8 przedstawiono obliczone wartości energii, entalpii oraz entalpii swobodnej reakcji dysocjacji liganda PCy₃, prowadzącej do bardziej stabilnego aktywnego kompleksu **1_2** (reakcja (3)). Różnice między wynikami uzyskanymi różnymi metodami DFT są w tym przypadku bardziej wyraźne niż w przypadku związków modelowych. Energia dysocjacji obliczona metodą M06-L (160 kJ/mol) jest bardzo bliska wartości teoretycznej (168 kJ/mol), podanej przez Zhao i Truhlara [227]. Obliczone, z zastosowanie modelu PCM, energie reakcji dysocjacji w roztworze

toluenu są niższe o około 7-12 kJ/mol od wartości obliczonych dla reakcji w fazie gazowej. Na podstawie znaku i wartości entalpii swobodnej, można stwierdzić, że prognozowane preferencje termodynamiczne dla substratu lub produktów bardzo mocno zależą od zastosowanej metody DFT.

Tabela 8. Energia, entalpia oraz entalpia swobodna reakcji dysocjacji liganda PCy₃ (reakcja (3)) w fazie gazowej (ΔE , ΔE_0 , ΔH , ΔG , kJ/mol) oraz w roztworze toluenu (ΔE_s , ΔH_s , ΔG_s , $kJmol^{-1}$). Wartości w nawiasach uwzględniają korektę BSSE.

Metoda ^a	ΔE^{b}	ΔE_s^{b}	ΔE_0^{c}	ΔH^d	$\Delta H_s^{\ d}$	ΔG^d	$\Delta G_s^{\ d}$
BP86	52	44	43	43	34	-35	-43
PBE	77	68	67	68	59	-9	-18
PW91	82	73	73	74	65	-5	-14
	1 (0 (1 7 1)	152 (144)	150 (142)	1.52 (1.4.4)	14((127)		$(\pi (50))$
M06-L	160 (151)	153 (144)	152 (143)	153 (144)	146 (137)	/4 (65)	67 (58)
TPSS	66	57	58	58	48	-18	-28
B3LYP	51	40	40	40	30	-38	-48
B3PW91	56	45	46	46	36	-29	-39
B97_2	48	38	38	38	28	_39	-49
B98	76	65	65	50 66	55	-14	-25
DDEU	04 (88)	83(77)	05 85 (70)	85 (70)	55 74 (68)	$\frac{14}{14}$	-23
	94 (00) 109	06	09 (79)	00	74 (00) 97	14(9)	J (-2)
LC-0PBE	108	90 194	90 196	99 196	0/ 174	24 110	12
ωB97/X-D	196	184	180	180	1/4	110	98
B1B95	96	87	84	86	77	3	-6
M05	81	70	71	71	60	-5	-16
M05-2X	155 (149)	143 (137)	146 (139)	147 (140)	135 (128)	68 (61)	56 (49)
M06	166 (155)	157 (146)	158 (147)	159 (148)	150 (139)	84 (74)	75 (65)
M06-2X	158 (152)	147 (141)	149 (143)	150 (144)	139 (133)	68 (62)	57 (51)
MPW1B95	119	110	106	109	100	23	13
TPSSIKCIS	69	58	61	60	49	-9	-20
TPSSh	73	63	65	65	54	-11	-22
dośw.			154±10 ^e		113 ± 8^{f}		

^a Optymalizacja geometrii z bazą funkcyjną def2-SVP, obliczenia energii single point z bazą def2-TZVPP.

^b T=0 K; nieuwzględniono poprawki ZPE.

^c T=0 K; uwzględniono poprawkę ZPE.

^d T=298.15 K

^e Wyznaczona eksperymentalnie energia reakcji dysocjacji w fazie gazowej, odpowiadająca T=0 K [225].

^f Wyznaczona eksperymentalnie entalpia aktywacji reakcji dysocjacji liganda PCy₃ w roztworze toluenu [149].

Obliczoną entalpię zerwania wiązania Ru-P porównano z entalpią aktywacji reakcji dysocjacyjnej wymiany liganda PCy₃ w roztworze toluenu (113 \pm 8 kJ/mol), dla kompleksu (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh [149], przy założeniu, że reakcja odwrotna zachodzi bez bariery energetycznej [153,227]. Na podstawie wyników zamieszczonych

w tabeli 8 można stwierdzić, że metody MPW1B95, M05-2X, LC-ωPBE, M06-2X, M06-L, B1B95, M06 oraz PBE0 wykazały największą dokładność. Uwzględnienie błędu superpozycji bazy funkcyjnej (BSSE) nieznacznie zmienia tę kolejność. Większość z pozostałych funkcjonałów znaczenie zaniża energię dysocjacji liganda PCy₃. Tendencję tę wykazali, dla niektórych tylko metod DFT, również autorzy innych prac [152,153]. Analizując tabelę 8, warto zauważyć, że bardzo popularne metody BP86 i B3LYP, w odniesieniu do badanej reakcji, dają bardzo duże błędy.

Wpływ obecności rozpuszczalnika na energię dysocjacji liganda fosfinowego obliczany metodą PCM jest prawdopodobnie niedoszacowany [243], dlatego parametry termodynamiczne uzyskane dla reakcji w fazie gazowej są bardziej odpowiednie, jako wartości referencyjne. Drugą wybraną wartością odniesienia była więc energia reakcji dysocjacji liganda PCy₃ w fazie gazowej ($154 \pm 10 \text{ kJ/mol}$), dla kationowej formy katalizatora Grubbsa drugiej generacji [225]. W tym przypadku wyniki uzyskane metodami M06, M06-L, M06-2X i M05-2X są bardzo zbliżone do wartości eksperymentalnej (ΔE_0 , tabela 8). Potwierdza to rolę oddziaływań niekowalencyjnych między dużymi ligandami a centrum rutenowym katalizatora, które sa lepiej opisywane przez wymienione funkcjonały. Po uwzględnieniu korekty BSSE funkcjonał M06 okazuje się być najdokładniejszy. Funkcjonał M05 daje znacznie mniej dokładne wartości niż M05-2X, podobnie jak w obliczeniach dla układu modelowego (tabela 5 i 7). Metoda ω B97XD, która uwzględnia oddziaływania dyspersyjne, znacznie zawyża energię wiązania liganda PCy₃, podczas gdy metody MPW1B95, LC-ωPBE, B1B95 oraz PBE0 zaniżają tę wartość. W przypadku pozostałych testowanych metod DFT, otrzymane różnice sa jeszcze większe.

Długości wiązania karbenowego (Ru=C) w kompleksie $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1), obliczone za pomocą różnych metod DFT z użyciem bazy funkcyjnej def2-SVP, nie różnią się znacznie od siebie (Tabela 9). Wyniki uzyskane metodami B98 i B3PW91 są najbardziej zbliżone do wartości eksperymentalnej [68]. Największe odchylenie występuje w przypadku funkcjonałów M06-2X, M05-2X i LC- ω PBE. Co ciekawe, ten ostatni, dokładnie odtwarza długości pozostałych wiązań jakie tworzy Ru, co skutkuje najmniejszą wartością średniego błędu MUE (tabela 9). Metody B1B95, MPW1B95 oraz PBE0 również należą do najbardziej precyzyjnych, biorąc pod uwagę obliczone długości wszystkich wiązań z udziałem rutenu.

Tabela 9. Obliczona długość wiązania Ru=C1 [Å] oraz średni moduł błędu bezwzględnego (MUE, [Å]) dla obliczonej długości wiązań z udziałem atomu rutenu (Ru=C1, Ru-C2, Ru-C11, Ru-C12, Ru-P) dla katalizatora **1**.

Metoda ^a	Ru=C1	MUE
BP86	1.848	0.033
PBE	1.845	0.030
PW91	1.845	0.029
M06-L	1.840	0.038
TPSS	1.853	0.030
B3LYP	1.842	0.039
B3PW91	1.831	0.022
B97-2	1.826	0.027
B98	1.838	0.030
PBE0	1.826	0.017
LC-ωPBE	1.805	0.011
ωB97XD	1.818	0.022
B1B95	1.823	0.014
M05	1.815	0.045
M05-2X	1.802	0.030
M06	1.825	0.030
M06-2X	1.797	0.039
MPW1B95	1.820	0.014
TPSS1KCIS	1.842	0.026
TPSSh	1.844	0.023
dośw. [68]	1.835	

^a Zastosowano bazę funkcyjną def2-SVP.

4.2.4. Wnioski

Spośród 31 metod DFT testowanych w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem katalizatora modelowego (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂, najlepsze okazały się M06, ωB97XD i PBE0. Zadowalające wyniki uzyskano również w przypadku metod MPW1B95, LC-ωPBE, M05-2X i B1B95.

Najdokładniejszymi metodami, w odniesieniu do reakcji dysocjacji liganda fosfinowego PCy₃ z udziałem katalizatora Grubbsa drugiej generacji (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh, były funkcjonały klasy M06 oraz funkcjonał M05-2X. Energia dysocjacji obliczona z użyciem metody ωB97XD jest zawyżona, podczas gdy wartości uzyskane metodami MPW1B95, LC-ωPBE, B1B95 oraz PBE0 są zaniżone w
stosunku do wyników doświadczalnych. Mimo to, wymienione powyżej funkcjonały są dokładniejsze od pozostałych testowanych metod DFT. Najmniejsze rozbieżności pomiędzy obliczonymi oraz doświadczalnymi długościami wiązań w kompleksie rutenowym uzyskano dla metod LC-ωPBE, B1B95, MPW1B95 i PBE0. Funkcjonały klasy M06 dały w tym wypadku większe błędy.

4.3. Reakcja aktywacji alkilidenowych katalizatorów rutenowych4.3.1. Cel i zakres badań

Najpowszechniej stosowanymi katalizatorami reakcji metatezy olefin są dobrze zdefiniowane i wysoko wydajne kompleksy rutenu (na przykład związki przedstawione na Rys. 50) [2,54,67,69,84,255-258]. Jak już wcześniej wspomniano, cechuje je wysoka tolerancja względem większości grup funkcyjnych w substratach, brak wrażliwości na powietrze i wilgoć oraz stabilność termiczna.



Rys. 50. Badane w pracy doktorskiej alkilidenowe katalizatory rutenowe.

Istotnym etapem reakcji metatezy olefin jest tworzenie się 14-elektronowego kompleksu aktywnego (Rys. 45 rozdział 3 i Rys. 51) [72,148,149,154,159,211,215, 259]. W przypadku katalizatorów Grubbsa (1-3) reakcja zachodzi na drodze dysocjacji ligandów L, natomiast w przypadku katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa (4-6) następuje dekoordynacja ugrupowania eterowego. Drugi etap reakcji to koordynacja

olefiny i przegrupowanie do rutenacyklobutanowego produktu pośredniego [72,259] (Rys. 51). Właściwości donorowo-akceptorowe odpowiednich ligandów kompleksu rutenowego wpływają znacząco na właściwości elektronowe centrum aktywnego, a tym samym na szybkości aktywacji katalizatora [72,215,216]. W kolejnych rozdziałach rozprawy doktorskiej omówiono wyniki badań procesów katalizowanych przez kompleksy 1, 3 oraz 4 (Rys. 50). Różnice w aktywności rutenowych katalizatorów metatezy były przedmiotem wielu prac, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych [2,210,213,215,216,244].

Celem postawionym w tej części pracy doktorskiej było zbadanie mechanizmu reakcji aktywacji katalizatorów rutenowych na przykładzie sześciu kompleksów **1-6** (Rys. 50). Schemat tych reakcji przedstawiono na rys. 45 (rozdział 3). Warto zauważyć, że po kolejnych etapach cyklu katalitycznego (addycja olefiny i cyklorewersja) we wszystkich przypadkach powstaje ta sama forma aktywna katalizatora (**A**, Rys. 51).



Rys. 51. Reakcja metatezy z udziałem katalizatora typu Grubbsa oraz typu Hoveydy-Grubbsa [72].

W pracy prawdopodobnie po raz pierwszy wykonano badania teoretyczne mechanizmu reakcji dysocjacji wybranych katalizatorów typu Grubbsa (1-3, Rys. 50) [246]. Porównano także szybkość reakcji aktywacji trzech różnych katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa (4-6, Rys. 50). Badane kompleksy są popularnymi, komercyjnymi katalizatorami metatezy [2]. Należy wspomnieć, że ostatnio została opublikowana podobna praca innych autorów [211], w której bardzo dokładnie opisano mechanizm aktywacji katalizatorów Hoveydy-Grubbsa. Jej celem było zbadanie preferencji dla mechanizmu dysocjacyjnego, asocjacyjnego lub wymiennego, w odniesieniu do metatezy olefin z udziałem kompleksów Hoveydy-Grubbsa. Autorzy tej publikacji

wskazują na mechanizm dysocjacyjny, jako preferowany, podczas gdy nieco wcześniejsze badania kinetyczne [215] sugerowały, że zachodzą oba mechanizmy, tzn. dysocjacyjny i wymienny, w zależności od ligandów i substratu.

W przypadku katalizatorów typu Grubbsa (1-3), w niniejszej pracy, została przeprowadzona również szczegółowa analiza energetyczna oddziaływania ligandów (L) z resztą cząsteczki katalizatora, w oparciu o metodę dekompozycji energii ETS Zieglera-Rauka [260]. Oddziaływania między dysocjującymi fragmentami zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem orbitali naturalnych wartościowości chemicznej (NOCV) [202-205]. Analiza ETS-NOCV dała pełny teoretyczny opis oddziaływania ligandów L z cząsteczką katalizatora rutenowego. Obliczenia te stanowią uzupełnienie badań dotyczących mechanizmu reakcji dysocjacji.

4.3.2. Metodyka badań

Do obliczeń wybrano hybrydowy funkcjonał PBE0, w kombinacji z bazami funkcyjnymi def2-SVP i def2-TZVPP, zastosowanymi odpowiednio do optymalizacji geometrii i wyznaczenia energii. Obliczenia energii single point wykonano równolegle z użyciem funkcjonału M06, który cechuje się dobrą dokładnością w badaniach reakcji z udziałem tego typu katalizatorów (rozdział 4.2 oraz pozycja [261]). Parametry termodynamiczne reakcji wyznaczono dla T = 298 K i p=1 atm. W obliczeniach energii dla reakcji w rozpuszczalniku (metoda PCM) symulowanym medium był toluen. Wartości entalpii i entalpii swobodnej dla reagentów w roztworze toluenu oszacowano jako sumę energii z obliczeń single point M06/def2-TZVPP metodą PCM oraz odpowiednio poprawek na entalpię i entalpię swobodna wyznaczonych z obliczeń PBE0/def2-SVP dla fazy gazowej. W pracy określono również błąd superpozycji bazy funkcyjnej (BSSE), stosując metodę CP [200]. Analizowano także właściwości elektronowe badanych katalizatorów, używając metod MPA (analiza populacyjna Mullikena) [262] i NPA (naturalna analiza populacyjna) [263,264] oraz wyznaczając rzędy wiązań Mayera [207] i indeksy Wiberga [206], te ostatnie w bazie naturalnych orbitali atomowych.

W badaniach dotyczących katalizatorów typu Grubbsa zastosowano również metodę dekompozycji energii ETS (ang. *Extended-Transition-State energy decomposition analysis*) [202,203,260]. Dla oddziałujących ze sobą fragmentów katalizatorów wyznaczono orbitale naturalne dla wartościowości całkowitej (NOCV,

ang. *Natural Orbitals for Chemical Valence*), w oparciu o metodę zaproponowaną przez Michalaka i Mitoraja [202,203], na podstawie opisu globalnej wartościowości według metodologii Nalewajskiego-Mrozka [204,205]. W obliczeniach zastosowano funkcjonał BP86 oraz bazy z zamrożeniem rdzenia TZP dla atomu rutenu oraz DZP dla pozostałych atomów. Obliczenia metodą ETS-NOCV wykonane zostały przy użyciu oprogramowania ADF [265] w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, w ramach współpracy naukowej z dr M. Mitorajem.

4.3.3. Omówienie wyników

4.3.3.1. Optymalizacja geometrii katalizatorów

W tabeli 10 oraz 11 przedstawiono struktury katalizatorów **1-6**, po optymalizacji geometrii. Katalizatory typu Grubbsa zawierające ligand fosfinowy (**1**, **2**) różnią się nieznacznie długością charakterystycznych wiązań. Katalizator posiadający dwa ligandy bromopirydynowe (**3**) ma dłuższe wiązanie karbenowe w porównaniu do katalizatorów z ligandem fosfinowym (tabela 10), co przypuszczalnie wynika z obecności σ-donorowego liganda 3-bromopirydynowego w pozycji *trans* do węgla karbenowego. Zauważyć także można skrócenie wiązania rutenu z ligandem NHC, po zastąpieniu liganda PCy₃ ligandem 3-Br-py, słabiej związanym z centrum Ru. Przedstawione w tabeli 11 katalizatory Hoveydy-Grubbsa nie różnią się między sobą w znaczący sposób strukturą. Kompleks **4** ma trochę krótsze wiązanie Ru–O, w stosunku do związków **5** i **6**. Porównując oba typy inicjatorów metatezy można zauważyć, że kompleksy typu Hoveydy-Grubbsa charakteryzują się krótszym wiązaniem karbenowym Ru=C1 oraz mniejszą odległością liganda NHC od centrum rutenowego (Ru-C2), w porównaniu do katalizatorów typu Grubbsa. Obliczone parametry geometryczne dla kompleksów **1** i **4** są zbliżone do odpowiednich wielkości doświadczalnych (tabela 10 i 11).

Struktura	Wiazanie	Długość [Å]			
Struktura	vv iązanie	obliczona	dośw. [68]		
Cl2 Ru Cl Cl2 Ru Cl	Ru = C1 $Ru - C2$ $Ru - P$ $Ru - C11$ $Ru - C12$	1.826 2.070 2.450 2.415 2.410	1.835 2.085 2.425 2.399 2.391		
$(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh (1).$					
	Ru = C1 $Ru - C2$ $Ru - P$ $Ru - C11$ $Ru - C12$	1.827 2.062 2.447 2.415 2.413	_		
$(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHiBu$ (2)					
	Ru = C1 $Ru - C2$ $Ru - N1$ $Ru - N2$ $Ru - C11$ $Ru - C12$	1.855 2.040 2.221 2.398 2.436 2.418	_		
$(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh(3)$					

Tabela 10. Struktura katalizatorów typu Grubbsa, otrzymana z obliczeń PBE0/def2-SVP.

Strulturo	Wiozonia	Długość [Å]			
Struktura	wiązanie	obliczona	dośw. [<mark>67</mark>]		
Tr To The					
C2	Ru = C1	1.812	1.824		
Cl2 Ru	Ru – C2	1.965	1.979		
CI1 CI	Ru – O	2.279	2.263		
	C1 – C3	1.449	1.448		
	Ru – Cl1	2.353	2.339		
	Ru – Cl2	2.351	2.328		
$(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4) (4).$					
aa					
the the	Ru = C1	1.808			
the second of the second	Ru - C2	1.967			
J B	Ru – O	2.304			
*	C1 – C3	1.451	-		
	Ru – Cl1	2.344			
	Ru – Cl2	2.344			
$(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(5-NO_2-2-OiPrC_6H_3) (5)$					
the for					
the second r					
	Ru = C1	1.809			
and a second sec	Ru - C2	1.967			
	Ru – O	2.302			
	C1 – C3	1.450	-		
SP	Ru – Cl1	2.371			
	Ru – Cl2	2.348			
Jan					
$(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(2-OiPr-3-PhC_6H_3) (6)$					

Tabela 11. Struktura katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa, otrzymana z obliczeń PBE0/def2-SVP.

4.3.3.2. Mechanizm dysocjacji katalizatorów typu Grubbsa

Na rysunkach 52-54 przedstawiono wyniki obliczeń oraz ścieżki reakcji dla katalizatorów typu Grubbsa (1-3).



Rys. 52. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1). Uwzględniono dwa izomery formy aktywnej katalizatora, $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1_2, 1_3) Względna entalpia oraz entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔH_s , ΔG_s (kJ/mol) obliczone zostały metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP, natomiast energia reakcji w fazie gazowej ΔE_0 (kJ/mol) metodą PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. (PCy₃= tricykloheksylofosfina)



Rys. 53. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHiBu$ (2). Względna entalpia oraz entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔH_s , ΔG_s (kJ/mol) obliczone zostały metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP, natomiast energia reakcji w fazie gazowej ΔE_0 (kJ/mol) metodą PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. (PCy₃= tricykloheksylofosfina)

Reakcje aktywacji kompleksów typu Grubbsa o ogólnym wzorze $(H_2IMes)(L)(Cl)_2Ru=CHR$ zachodzą według tego samego ogólnego mechanizmu, czyli na drodze dysocjacji liganda L. W przypadku katalizatorów 1 oraz 2 jest to ligand tricykloheksylofosfinowy (PCy₃), dla katalizatora 3 są to dwie cząsteczki 3-bromopirydyny.

W przypadku katalizatorów (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1) i (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH*i*Bu (2) zlokalizowano stany przejściowe limitujące szybkość ogólną procesu. Jednak na diagramach ilustrujących zmianę energii potencjalnej w T=0 K (ΔE_0 (kJ/mol), Rys. 52 i 53) widać, że energia stanu przejściowego jest niewiele niższa od energii kompleksu koordynacyjnego, będącego bezpośrednim produktem dysocjacji PCy3 oraz jest niższa od energii układu (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHR + zdysocjowany ligand PCy₃. Ponadto w przypadku zmiany entalpii w T=298 K (ΔH_s (kJ/mol), Rys. 52 i 53) ścieżka reakcji odwrotnej jest monotoniczna (obliczenia energii funkcjonałem M06). Zlokalizowany stan przejściowy nie wpływa zatem na bariere energii potencjalnej w T=0 K oraz entalpii w T=298 K. Dopiero uwzględnienie efektu entropowego zmienia obraz sytuacji, co widoczne jest na diagramach entalpii swobodnej, gdzie entalpia swobodna aktywacji jest większa od entalpii swobodnej reakcji. Wcześniej pomijano w rozważaniach tę dodatkową barierę aktywacji [118,153,208,242,266], chociaż obliczono ją dla katalizatora modelowego (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂ [267]. W ramach pracy doktorskiej prawdopodobnie po raz pierwszy wyznaczono profil entalpii swobodnej dla reakcji aktywacji katalizatorów 1-3 [246]. Zgodnie z nim, reakcja dysocjacji katalizatora (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1) zachodzi z energią aktywacji równą 99 kJ/mol lub 92 kJ/mol, po uwzględnieniu poprawki BSSE. Uzyskana wartość teoretyczna jest bardzo bliska wyznaczonej doświadczalnie entalpii swobodnej aktywacji reakcji wymiany liganda PCy₃ (96±2 kJ/mol) [148,149]. W ostatnio opublikowanej pracy [211] również wyznaczono entalpię swobodną aktywacji reakcji dysocjacji kompleksu (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1), ale wyznaczona wartość (123 kJ/mol) znacznie bardziej odbiegała od wartości eksperymentalnej. W przypadku katalizatora (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH*i*Bu (2) obliczona entalpia swobodna aktywacji jest nieco większa niż dla 1 (100 kJ/mol lub 95 kJ/mol po uwzględnieniu korekty BSSE), a zatem można prognozować, że katalizator 1 jest bardziej aktywny w reakcjach metatezy niż katalizator 2. Autorzy pracy eksperymentalnej [149] dowiedli, że dla katalizatorów rutenowych o ogólnym wzorze $(L_1)(L_2)(Cl)_2Ru=CHR$ podstawnik R ma również duży wpływ na szybkość wymiany liganda fosfinowego PCy₃ oraz uszeregowali katalizatory rutenowe według wzrastającej aktywności gdy R=H << CHC(CH₃)₂ < Ph < CH₂CH₃. Generalnie duże podstawniki R o właściwościach elektrono-donorowych, promują reakcję dysocjacji fosfiny [149].

Jak już wspomniano w podrozdziale 4.2.3.2, badania teoretyczne przewidują wystepowanie izomerów rotacyjnych aktywnej formy katalizatora (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1) (Rys. 49 i 52, Tabela 12). Obie struktury mogą powstawać bezpośrednio w wyniku dysocjacji prekursora, przy czym w przypadku kompleksu **1_3** ścieżka reakcji jest monotoniczna (Rys. 52). Obliczona różnica w

stabilności obu izomerów wynosi 25 kJ/mol (ΔG_s) (Rys. 52). Bariera energetyczna ($\Delta G_s^{\#}$) przekształcenia bardziej stabilnej formy **1_2** w strukturę **1_3**, co wiąże się z rotacją liganda alkilidenowego wokół wiązania karbenowego, wynosi 35 kJ/mol. W stanie przejściowym **1_TS2** wiązanie karbenowe jest tylko nieznacznie wydłużone, o 0.025 Å (Tabela 12). Mniej korzystne energetycznie jest ułożenie ligandu benzylidenowego w strukturze **1_3** ze względu na możliwość oddziaływania ze sobą dwóch pierścieni aromatycznych (dystans 3.72 Å, Tabela 12).

Tabela. 12. Struktura aktywnych form katalizatora Grubbsa $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ (1) oraz stanu przejściowego w reakcji rotacji wiązania karbenowego. Optymalizacja geometrii PBE0/def2-SVP.



Rodzaj fosfinowego (PR_3) liganda W katalizatorach typu (H₂IMes)(PR₃)(Cl)₂Ru=CHR' ma ogromny wpływ na ich aktywność. Zmiana z PPh₃ na PCy₃ powoduje wzrost szybkości inicjowania reakcji o ponad 2 rzędy wielkości [149]. Skrajnym przypadkiem jest katalizator 3, który jest wyjatkowo aktywny w reakcji metatezy olefin (stała szybkości inicjacji większa o kilka rzędów wielkości, w porównaniu do 1) [72], wykazuje również aktywność w reakcjach polimeryzacji [16]. Wyniki uzyskane w pracy doktorskiej potwierdzają, że spośród wszystkich przebadanych katalizatorów, (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3) najłatwiej tworzy formę aktywną. Ze względu na obecność dwóch ligandów 3-Br-py, zbadano dwa możliwe warianty reakcji dysocjacji (Rys. 54). Entalpia swobodna aktywacji, związana z dysocjacją pierwszej cząsteczki 3-bromopirydyny, wynosi odpowiednio $\Delta G_s^{\#}=52$ kJ/mol i $\Delta G_s^{\#}=25$ kJ/mol. Zgodnie z wynikami obliczeń, kompleks z dwoma ligandami 3-Br-py oraz z jednym ligandem 3-Br-py powinny pozostawać w stanie równowagi termodynamicznej. W przeciwieństwie do pierwszego kroku, reakcja dysocjacji drugiego liganda jest lekko endoergiczna. Chociaż nie zlokalizowano stanu przejściowego dla drugiego etapu ścieżki a, to należy spodziewać się pewnej bariery ΔG . Natomiast na ścieżce **b** znaleziono stan przejściowy dysocjacji drugiej cząsteczki 3-Br-py, a entalpia swobodna aktywacji wynosi 52 kJ/mol.

W przypadku kompleksów 1 oraz 3 występuje ta sama forma aktywna katalizatora. Jednak w przypadku kompleksów z jednym ligandem 3-Br-py (3 2a, 3 2b), ligand benzylidenowy nie jest równoległy do grupy mezytylowej, co skutkuje powstawaniem wyłącznie bardziej stabilnej formy aktywnej 1 2 po dysocjacji 3-Br-py (Rys. 54). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że katalizator 3 łatwiej dysocjuje, czyli reakcja inicjowania metatezy zachodzi szybciej. Katalizator (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3) występuje w równowadze termodynamicznej z formą częściowo zdysocjowaną (H₂IMes)(3-Br-py)(Cl)₂Ru=CHPh, natomiast entalpia swobodna reakcji dysocjacji drugiego liganda 3-Br-py jest znacznie mniejsza niż w przypadku dysocjacji liganda PCy₃ w inicjatorach 1 i 2. Można zatem prognozować, że stężenie formy aktywnej (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHPh jest znacznie większe w przypadku 3 niż w przypadku 1 i 2. Jest to zgodne z obserwowaną doświadczalnie większą aktywnością inicjatora 3, w porównaniu z 1 [72].



Rys. 54. Dwie ścieżki reakcji dla procesu aktywacji katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3). Względna entalpia oraz entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔH_s , ΔG_s (kJ/mol) obliczone zostały metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP, natomiast energia reakcji w fazie gazowej ΔE_0 (kJ/mol) metodą PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP (3-Br-py= 3-bromopirydyna)

4.3.3.3. Mechanizm reakcji aktywacji katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa

Na rysunkach 55-57 przedstawiono wyniki obliczeń oraz ścieżki reakcji dla katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa (**4-6**).



Rys. 55. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora (H_2IMes) $Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (4). Względna entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔG_s (kJ/mol) obliczona została metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.



Rys. 56. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora $(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(5-NO_2-2-OiPrC_6H_3)$ (5). Względna entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔG_s (kJ/mol) obliczona została metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.



Rys. 57. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora (H_2IMes) $Cl_2Ru=CH(2-OiPr-3-PhC_6H_3)$ (6). Względna entalpia swobodna reakcji w rozpuszczalniku ΔG_{298_s} (kJ/mol) obliczona została metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

Tabela. 13. Struktura stanów przejściowych na ścieżkach reakcji dekoordynacji katalizatorów **4-6**. Optymalizacja geometrii metodą PBE0/def2-SVP.

Struktura						
the a	Ru – C1	1.795				
the states of	Ru – C2	1.936				
y se c	Ru – O	3.496				
CI2 Ruct	C1 – C3	1.481				
	Ru – Cl1	2.320				
4_18	Ru – Cl2	2.323				
	Ru – C1	1.793				
and a star of	Ru - C2	1.939				
your is a	Ru – O	3.538				
¥.	C1 – C3	1.484				
	Ru – Cl1	2.314				
5_TS	Ru – Cl2	2.319				
Let the	Ru – C1	1.792				
and the second of the second	Ru – C2	1.937				
	Ru – O	3.582				
	C1 – C3	1.484				
and a second	Ru – Cl1	2.318				
6_TS	Ru – Cl2	2.325				

Zakładając preferowany w literaturze mechanizm dysocjacyjny [211,268], reakcja aktywacji kompleksów typu Hoveydy-Grubbsa o ogólnym wzorze (H₂IMes)Cl₂Ru=CH(o-O*i*Pr-R-C₆H₃) jest reakcją endotermiczną i zachodzi na drodze zerwania wiązania koordynacyjnego Ru-O oraz rotacji wiązania C-C podstawnika benzylidenowego. Analizując strukturę stanów przejściowych można zauważyć prawidłowość, że im większa jest odległość między atomami Ru i O (Tabela 13), tym niższa jest bariera energetyczna. Dłuższe wiązanie Ru-O oznacza, że TS jest bardziej zbliżony do produktu na ścieżce reakcji. Obliczona odległość między atomem Ru i O zwiększa się, przy przejściu z wyjściowego kompleksu do TS, o 1.233, 1.234 i 1.280 Å odpowiednio dla katalizatorów **4**, **5** i **6**, czyli największa różnica odpowiada najniższej barierze energetycznej reakcji dekoordynacji, która występuje dla katalizatora **6**. W tym też przypadku efekt endotermiczny reakcji jest najmniejszy, a więc spełniona jest zasada Bella-Evansa-Polanyi'ego [166].

Brak liganda fosfinowego, który może przechwycić i dezaktywować aktywne cząsteczki katalizatorów rutenowych powstające po pierwszym cyklu reakcji metatezy, jest jednym z głównych powodów unikalnej reaktywności kompleksów Hoveydy-Grubbsa [159]. Aktywność tego typu kompleksów można znacznie modyfikować przez zmianę właściwości sterycznych i/lub właściwości elektronowych podstawnika izopropoksylowego chelatującego atom rutenu. Prace eksperymentalne wskazują, że obecność elektrono-akceptorowej grupy NO2 w pierścieniu benzylidenowym katalizatora 5, znanego, jako katalizator Greli, powoduje znaczny wzrost aktywności w porównaniu z 4 [84,85]. Jednak najlepszą reaktywność przypisuje się sterycznie aktywowanemu kompleksowi 6 [85]. Z ostatnich badań teoretycznych [212] wynika, że ugrupowanie metalocykliczne w kompleksach typu Hoveydy-Grubbsa nie ma postulowanych wcześniej [213,269] właściwości aromatycznych, mimo pewnego stopnia delokalizacji elektronów π w ligandach. Autorzy sugerują, że wiązanie Ru-O ma charakter głównie elektrostatyczny. Podstawniki elektrono-donorowe w pierścieniu benzenowym, w pozycji para do grupy alkoksylowej wzmacniają oddziaływanie między atomami tlenu i rutenu. W przypadku podstawników elektrono-akceptorowych efekt jest odwrotny [212]. Wynika to z osłabienia wiązania Ru-O poprzez zmniejszenie gęstości elektronowej na tlenie. Natomiast obecność podstawników w pozycji meta do grupy alkoksylowej i jednocześnie *para* do węgla karbenowego wpływa przede wszystkim na polarność wiązania karbenowego, co wywołuje odwrotny efekt niż przy podstawieniu w pozycji para do grupy alkoksylowej (meta do wegla karbenowego)



[212]. W kontekście uzyskanych w pracy wyników (Tabela 14), nie można stwierdzić, że elektrostatyczne oddziaływanie Ru-O tłumaczy róznicę w aktywności katalizatorów (wartości Δq_{Ru-O}). Większa aktywność kompleksu 5 może wynikać z osłabienia wiązania Ru-O (wpływ podstawnika NO₂ w pozycji para do tlenu), jak również słabszego wiązania C1-C3, w porównaniu do 4 (długości wiązań, Tabela 11, wartości indeksów wiązań, Tabela 14). Na ten drugi aspekt wskazują również autorzy prac [212,213], wiążąc częściowo podwójny charakter tego wiązania z delokalizacją elektronów π w ligandzie, stabilizującą układ. Długości wiązań Ru-O i C1-C3 w kompleksach 5 i 6 sa zbliżone (Tabela 11), natomiast porównanie odpowiednich indeksów wiązań wskazywałoby, że w kompleksie 6 są one mocniejsze, podobnie jak oddziaływanie elektrostatyczne Ru-O (Tabela 14). Tak więc, w przypadku katalizatora 6 to bliska obecność dwóch podstawników (alkoksylowy oraz fenylowy), które stanowią zawadę steryczna, prawdopodobnie ułatwia dekoordynację i decyduje o największej aktywności tego kompleksu [85].

Badania teoretyczne [211] opublikowane już po wykonaniu obliczeń opisanych w tym rozdziale wskazują, że inicjator 4 powinien łatwiej ulegać dekoordynacji niż inicjator 5, odwrotnie niż należałoby się spodziewać. Dopiero uwzględnienie i analiza pełnej ścieżki reakcji sugeruje większą aktywność katalizatora 5 [211]. Natomiast wykonane przeze mnie badania w ramach pracy doktorskiej pokazują, że zarówno katalizator 5 jak i 6 są lepszymi inicjatorami reakcji metatezy niż 4, już na etapie dekoordynacji ugrupowania eterowego. Wniosek ten jest w pełni zgodny z wynikami eksperymentalnymi [85]. Należy również podkreślić, że w niniejszej pracy prowadzono obliczenia dla rzeczywistych struktur katalizatorów Hoveydy-Grubbsa, podczas gdy w pracach teoretycznych [211,212] grupa izopropoksylowa została zastąpiona mniejszą grupa etoksylowa.

Tabela 14. Ładunki cząstkowe na atomach rutenu i tlenu oraz ich różnica, obliczne metodami analizy populacyjnej Mullikena (MPA) i naturalnej analizy populacyjnej (NPA). Obliczone indeksy Mayera (P_M) oraz Wiberga (P_W) dla wiązań Ru-O, C2-C3 i Ru-C1. Oznaczenia zgodnie z tabelą 11. Obliczenia wykonane metodą PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

	$q_{ m Ru}$		q_{Ru} q_O		Δq_{Ru-O}		Ru–O		C1–C3		Ru–C1	
	MPA	NPA	MPA	NPA	MPA	NPA	P _M	P _W	P _M	P _W	P _M	P _W
4	-0.113	-0.110	-0.186	-0.424	0.073	0.314	0.307	0.226	1.084	1.158	1.664	1.530
5	-0.101	-0.103	-0.185	-0.417	0.084	0.314	0.287	0.215	1.080	1.144	1.682	1.544
6	-0.087	-0.082	-0.284	-0.452	0.197	0.370	0.307	0.217	1.096	1.154	1.678	1.534



4.3.3.4. Porównanie aktywności badanych katalizatorów

W tabeli 15 przedstawiono zestawienie najważniejszych parametrów energetycznych dla reakcji aktywacji kompleksów **1-6**.

Tabela 15. Entropia (ΔS , J/mol K), entalpia i entalpia swobodna reakcji (ΔH , ΔG , kJ/mol)^a oraz entropia (ΔS^{\ddagger} , J/mol K), entalpia i entalpia swobodna aktywacji (ΔH^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} , kJ mol⁻¹)^a reakcji dysocjacji lub dekoordynacji ligandów w katalizatorach **1-6**, w fazie gazowej oraz w roztworze toluenu, obliczone metodami PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP i M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

	Metoda	ΔS_{g}	ΔH_{g}	ΔG_{g}	ΔH_s	ΔG_s	$\Delta S_{g}^{\ \#}$	$\Delta {\rm H_g}^{\#}$	$\Delta {G_g}^{\#}$	$\Delta {\rm H_s}^{\#}$	$\Delta G_s^{\#}$
	M06		155 (146)	85 (75)	145 (136)	75 (65)		122 (115)	108 (101)	113 (106)	99 (92)
1	PBE0	237	85 (79)	14 (9)			47	87 (85)	73 (71)		
	dośw. ^b [1	48,149]					54±25			113±8	96±2
2	M06		161 (151)	95 (85)	149 (140)	83 (74)		114 (110)	105 (100)	109 (105)	100 (95)
2	PBE0	222	94 (89)	28 (23)			31	85 (83)	76 (73)		
2 -	M06		162 (153)	40 (31)	145 (136)	23 (14)		68 (66)	54 (52)	66 (64)	52 (50)
3 a	PBE0	410	92 (86)	-30 (-36)			46	56 (55)	42 (41)		
21	M06		162 (153)	40 (31)	145 (136)	23 (14)		71 (68)	53 (50)	69 (66)	52 (49)
3 D	PBE0	410	92 (86)	-30 (-36)			60	61 (59)	43 (42)		
4	M06		62	51	56	45		86	81	81	77
4	PBE0	36	47	36			14	73	68		
5	M06		65	57	56	48		81	79	75	73
3	PBE0	25	50	42			7	69	67		
(M06		48	39	43	34		62	59	57	54
0	PBE0	31	40	31			9	57	54		

^a wartości w nawiasach uwzględniają korektę BSSE

^b reakcja wymiany liganda PCy₃ w roztworze toluenu

Na podstawie otrzymanych wyników można prognozować, że spośród wszystkich badanych katalizatorów najszybciej dysocjuje kompleks **3**. Aktywacja kompleksów Grubbsa **1** i **2** oraz Hoveydy-Grubbsa **4** i **5** powinna zachodzić wolniej. W przypadku kompleksu **6** bariera aktywacji reakcji, obliczona metodą M06, jest porównywalna do tej dla **3**.

Główne wnioski, dotyczące prognozowanej aktywności katalizatorów, są niezależne od zastosowanej w pracy metody obliczeniowej. Można jednak zauważyć, że funkcjonał M06 przewiduje wyższe względne wartości entalpii swobodnej dysocjacji liganda PCy₃, w porównaniu z obliczeniami metodą PBE0. Widać to bardzo wyraźnie

na przykładzie katalizatora **3**, dla którego zmiana metody DFT powoduje zmianę preferencji termodynamicznych (dodatnia lub ujemna wartość Δ G). Funkcjonały z grupy metod M06 lepiej niż PBE0 opisują oddziaływania niekowalencyjne średniego zasięgu, dlatego bardziej nadają się do obliczeń energii dysocjacji dużych ligandów [227]. Warto podkreślić, że obliczone tą metodą parametry aktywacji reakcji dysocjacji katalizatora **1** (Δ H[#]_s i Δ G[#]_s, Tabela 15) są bardzo zbliżone do wartości doświadczalnych [148,149]. Trzeba jednak zauważyć, że zgodnie z wynikami obliczeń entalpia dysocjacji jest większa od entalpii aktywacji (Rys. 52). Wynika z tego, że stosowanie eksperymentalnej wartości Δ H[#]_s jako wartości referencyjnej dla obliczeń entalpii dysocjacji [153,227,261] może być jedną z przyczyn otrzymywanych rozbieżności (tabela 8, rozdział 4.2.3.2).

Oszacowany błąd superpozycji bazy funkcyjnej, w przypadku względnej energii kompleksów koordynacyjnych oraz stanów przejściowych, dla reakcji katalizatorów 1-3, jest niewielki i mieści się w przedziale 1-7 kJ/mol. Korekta BSSE obniża obliczone wartości entalpii swobodnej dysocjacji katalizatorów typu Grubbsa o 6-10 kJ/mol (Tabela 15). Uwzględnienie w obliczeniach obecności rozpuszczalnika zmniejsza teoretyczne wartości entalpii swobodnej dysocjacji wartości katalizatorów 1-6 o 5-17 kJ/mol oraz entalpii swobodnej aktywacji o 1-9 kJ/mol (Tabela 15). Niekiedy może to zmieniać wnioski odnośnie ich względnej aktywności (obliczenia M06 dla katalizatorów 1 i 2).

4.3.3.5. Obliczenia ETS-NOCV

W celu lepszego zrozumienia charakteru wiązania ligandów PCy₃ oraz 3-Br-py, w kompleksach typu Grubbsa (1-3), przeprowadzono dekompozycję energii oddziaływania pomiędzy dysocjującymi fragmentami **A** oraz **B** (Rys. 58). Stosując metodę Zieglera-Rauka [202,203,260], całkowitą energię oddziaływania między dwoma fragmentami (ΔE_{int}) można podzielić na energię oddziaływania orbitali, zwiazaną z przepływem gęstości elektronowej (ΔE_{orb}), energię oddziaływania elektrostatycznego (ΔE_{elstat}) oraz energię odpychania Pauliego (ΔE_{Pauli}). Wyniki analizy dla badanych układów katalitycznych przedstawiono w tabeli 16.

90

(H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1)



(H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH*i*Bu (2)



 $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3-a) $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3-b)



(H₂IMes)(3-Br-py)(Cl)₂Ru=CHPh (3_2a)



Rys. 58. Struktury kompleksów rutenowych typu Grubbsa. Podział na fragmenty A i B.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Struktura	ΔE_{orb}	ΔE_{elstat}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{int}
1	-273	-526	635	-164
2	-269	-526	639	-156
3-а	-164	-326	397	-94
3-b	-124	-256	314	-66
3_2a	-173	-351	424	-100

Tabela 16. Całkowita energia oddziaływania (ΔE_{int}) pomiędzy fragmentami A i B (Rys. 58) z podziałem na przyczynki ΔE_{orb} , ΔE_{Pauli} i ΔE_{elstat} [kJ/mol].

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 16 można stwierdzić, że wartość bezwzględna całkowitej energii oddziaływania ΔE_{int} jest największa dla kompleksu 1. Niewielka różnica ΔE_{int} dla 1 i 2 jest zgodna z tym, co uzyskano w przypadku obliczenia bariery energetycznej $\Delta E_0^{\#}$ (Rys. 52 i 53). Najmniejszą energią wiazania ligandu charakteryzuje sie kompleks 3, a co za tym idzie, najłatwiej dysocjuje. Ponadto, energia wiązania każdego z dwóch ligandów 3-Br-py w kompleksie 3 jest inna. Słabiej związany jest ligand ułożony w pozycji trans do grupy alkilidenowej i cis do grupy NHC (przypadek 3-b). Skutkuje to mniejszą barierą energetyczną dysocjacji tego liganda (Rys. 54, ścieżka b). W przypadku katalizatora 3 częściowo zdysocjowanego (3 2a, Rys. 58) wartość bezwzględna energii oddziaływania jest niewiele większa niż energia oddziaływania fragmentów w układzie 3-a cząsteczki iniciatora (3). Ligand 3-Br-py w pozycji *cis* do grupy NHC w ograniczonym stopniu wpływa zatem na energię wiązania liganda 3-Br-py w pozycji trans. Mniejsza energia oddziaływania, o średnio około 80 kJ/mol, dla inicjatora 3, w porównaniu z katalizatorem 1 dobrze tłumaczy eksperymentalny fakt związany z większą szybkością aktywacji katalizatora 3 w stosunku do 1 [72].

Analiza przyczynków do energii dla układu **1** i **2** (Tabela 16) wskazuje, że wartość energii odpychania (efekt steryczny) jest tylko o około 4 kJ/mol większa dla kompleksu **2**. Oddziaływania elektrostatyczne są w obu przypadkach takie same. Na wypadkową wartość energii oddziaływania ma natomiast wpływ energia oddziaływania orbitali molekularnych, która jest większa dla **1**, znów zaledwie o około 4 kJ/mol. Dla katalizatora **3** wartości modułów wszystkich przyczynków do energii są znacznie mniejsze niż odpowiednie wartości dla kompleksów **1** i **2**. Długość wiązania Ru-N2 dla odchodzącego liganda w przypadku **3-b** jest o 0.18 Å większa niż dla drugiego liganda

(przypadek **3-a**). Większy dystans wiąże się z mniejszym o około 30 kJ/mol modułem całkowitej energii oddziaływania. Różnica ta wynika ze słabszych o około 40 kJ/mol oddziaływań orbitalnych w układzie **3-b**, w porównaniu do **3-a**, słabszych o około 70 kJ/mol oddziaływań elektrostatycznych oraz mniejszego o około 80 kJ/mol efektu sterycznego. We wszystkich rozważanych przypadkach, w oddziaływaniach wiążących około dwa razy większy udział mają oddziaływania elektrostatyczne (ΔE_{elstat}) niż kowalencyjne (ΔE_{orb}).

Orbitale NOCV rozkładają różnicową gęstość elektronową na przyczynki diagonalne. Dzięki temu wiązanie pomiędzy fragmentami A-B może być opisane w kategorii donacji gęstości elektronowej A \rightarrow B oraz donacji zwrotnej A \leftarrow B. Na rysunku 59 przedstawiono sumy kwadratów komplementarnych par NOCV pomnożonych przez odpowiadające im wartości własne, które stanowią przyczynki ($\Delta \rho_1$, $\Delta \rho_2$, $\Delta \rho_3$) do różnicowej gęstości elektronowej i reprezentują elementarne kanały przepływu gęstości. Kolor czerwony oznacza obszar odpływu gęstości elektronowej, niebieski obszar przypływu. Podane również na rysunku wkłady energetyczne danego kanału w energię oddziaływania orbitalnego są miarą istotności danego kanału dla wiązania fragmentów układu. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że dla inicjatorów typu Grubbsa zdecydowanie dominuje proces σ -donacji A \rightarrow B dla wiązania ligandów L z centrum rutenowym ($\Delta \rho_1$). Donacja zwrotna gęstości elektronowej z orbitali d rutenu na orbitale typu π ligandów ($\Delta \rho_2$, $\Delta \rho_3$) odgrywa mniejszą rolę.

Porównując katalizatory **1** oraz **3** (posiadające tę samą formę aktywną) można zauważyć, że zamiana liganda PCy₃ na ligandy 3-bromopirydynowe spowodowała zmniejszenie transferu gęstości elektronowej pomiędzy rozpatrywanymi fragmentami kompleksu, co wyraża się przede wszystkim w mniejszym o około 60-100 kJ/mol efekcie energetycznym związanym z σ -donacją ligand—centrum rutenowe. Wartość przyczynku orbitalnego pochodzącego od donacji zwrotnej jest również mniejsza o około 16-24 kJ/mol. Oznacza to, że każdy z ligandów 3-Br-py jest słabiej związany niż ligand PCy₃ w **1** i **2**. Porównując parametry orbitali NOCV dla wiązania obu ligandów bromopirydynowych w kompleksie **3** można ocenić, zgodnie z przedstawioną wyżej analizą ETS, że oddziaływanie orbitalne z ligandem bromopirydynowym usytuowanym w pozycji *trans* do grupy alkilidenowej (układ **3-b**) jest słabsze zarówno ze względu na mniejszy efekt donorowy jak i redonorowy. W przypadku katalizatora częściowo zdysocjowanego (**3_2a**) przepływ gęstości elektronowej wzdłuż wiązania Ru-N, jest praktycznie taki sam jak dla wiązania Ru-N1 w kompleksie z dwoma ligandami (układ **3-a**).



Rys. 59. Analiza ETS-NOCV dla katalizatorów typu Grubbsa (1, 2, 3): przyczynki ($\Delta \rho_1$, $\Delta \rho_2$, $\Delta \rho_3$) do różnicowej gęstości elektronowej oraz ich udziały w energii oddziaływania orbitalnego pomiędzy danym ligandem a resztą kompleksu.

4.3.4. Wnioski

1. W ramach pracy doktorskiej prawdopodobnie po raz pierwszy wyznaczono stany przejściowe dla reakcji aktywacji katalizatorów typu Grubbsa (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1), (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH*i*Bu (2) i (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3). Uzyskane wartości teoretyczne parametrów aktywacji dla dysocjacji inicjatora (1) są bardzo bliskie odpowiednim wielkościom wyznaczonym doświadczalnie [148,149].

2. Wykonane w pracy doktorskiej badania wskazują, że zarówno katalizator $(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(5-NO_2-2-OiPrC_6H_3)$ (5) jak i $(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(2-OiPr-3-PhC_6H_3)$ (6) sa lepszymi inicjatorami reakcji metatezy niż $(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (4) już na etapie dekoordynacji ugrupowania eterowego.

3. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że spośród wszystkich badanych prekursorów, typu Grubbsa i typu Hoveydy-Grubbsa, katalizator Grubbsa modyfikowany 3-bromopiridyną (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh najłatwiej ulega przekształceniu do reaktywnego 14-elektronowego kompleksu karbenowego. W oparciu o analizę ETS-NOCV wykazano, że wartość energii wiązania ligandów 3-Br-py jest znacznie mniejsza, w porównaniu z energią wiązania liganda PCy₃ w tradycyjnym katalizatorze Grubbsa II generacji. Wyniki te są zgodne z wyznaczoną doświadczalnie [72] różnicą aktywności tych katalizatorów.

4. Wartości energii dysocjacji ligandów obliczone z zastosowaniem metody M06 są znacznie wyższe niż w przypadku zastosowania funkcjonału PBE0, natomiast uwzględnienie w obliczeniach obecności rozpuszczalnika ma mniejszy wpływ na otrzymane wyniki.

4.4. Reakcja winylosilanów z kompleksem alkilidenowym rutenu (katalizator Grubbsa II generacji)

4.4.1. Cel i zakres badań

Ze względu na obecność atomu krzemu w cząsteczce, metateza winylosilanów jest bardzo ciekawym przykładem procesu katalitycznego z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych. Pomimo wielu badań doświadczalnych w tej dziedzinie [3-6,160-163,270], brakuje prac teoretycznych dotyczących reakcji metatezy

winylosilanów z udziałem tego typu układów. Niejasne pozostają między innymi aspekty dotyczące regioselektywności procesu.

Celem tej części pracy doktorskiej było scharakteryzowanie mechanizmu reakcji katalizatora Grubbsa drugiej generacji z wybranymi winylosilanami, prowadzących do pierwotnych produktów reakcji metatezy oraz wyjaśnienie przyczyn regioselektywność procesu (Rys. 60).



Rys. 60. Reakcja metatezy winylosilanów. Dwie konkurencyjne ścieżki reakcji inicjacji procesu.

Badania eksperymentalne [3] wskazują, że regioselektywność metatezy winylosilanów wiąże się z rodzajem podstawników R w cząsteczce substratu. W zależności od tego obserwowano produkty świadczące o przebiegu obu ścieżek reakcji lub wyłącznie ścieżki A (Rys. 61).



 R^1 = alkil, aryl, $CH_2Si(CH_3)_3$, $CH_2OC_4H_9$

Rys. 61. Reaktywność wybranych winylosilanów w reakcji metatezy [3].

🗝 BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

oparciu o badania doświadczalne [3] wytypowano odpowiednie W trójpodstawione winylosilany, jako substraty analizowanych reakcji: CH₂=CHSiCl₂CH₃, CH₂=CHSiCl₂(OSi(CH₃)₃), CH₂=CHSiCl₃, CH₂=CHSiCl(CH₃)₂, $CH_2=CHSi(CH_3)_3$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$. Wykonane prace teoretyczne obejmowały optymalizację geometrii substratów i produktów, obliczenia termodynamiczne dla wszystkich reagentów oraz lokalizację stanów przejściowych i produktów pośrednich na obu konkurencyjnych ścieżkach reakcji, wraz z ich charakterystyką.

Otrzymane wyniki stanowią uzupełnienie rezultatów prac doświadczalnych, prowadzonych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz są pomocne w ich interpretacji pod kątem zrozumienia mechanizmu procesu oraz prób syntezy nowych kompleksów alkilidenowych rutenu zawierających grupę sililową bezpośrednio związaną z węglem karbenowym.

4.4.2. Metodyka badań

Do badań reakcji winylosilanów z kompleksem alkilidenowym rutenu wybrano hybrydowy funkcjonał PBE0, stosowany w kombinacji z bazami funkcyjnymi def2-SVP i def2-TZVPP, odpowiednio do optymalizacji geometrii i obliczeń energii single point. W celu weryfikacji punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej wykonywano obliczenia częstości drgań harmonicznych oraz procedurę IRC. Parametry termodynamiczne reakcji wyznaczono dla T = 298 K i p=1atm. Na podstawie wyników obliczeń testowych z rozdziału 4.2 [261], do obliczenia energii single point zastosowano równolegle funkcjonał M06. W obliczeniach single point uwzględniono także efekt rozpuszczalnika (dichlorometan), stosując metodę PCM.

Analizowano również strukturę elektronową substratów oraz pośrednich produktów rutenacyklobutanowych stosując metody: MPA (analiza populacyjna Mullikena) [262] i NPA (naturalna analiza populacyjna) [263,264] Dla kompleksów rutenacyklobutanowych obliczono również indeksy wiazań Mayera [207] i Wiberga [206], te ostatnie zdefiniowane w bazie naturalnych orbitali atomowych.

4.4.3. Omówienie wyników

Metateza winylosilanów w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych zachodzi według mechanizmu karbenowego, z kompleksem rutenacyklobutanowym, jako produktem pośrednim (Rys. 62). Reakcja przebiega w trzech etapach, dysocjacja, cykloaddycja oraz cyklorewersja, według tzw. mechanizmu dysocjacyjnego (Rys. 62) [148,149,270]. Jak wspomniano powyżej, w przypadku podstawionych winylosilanów reakcja cykloaddycji może zachodzić według dwóch konkurencyjnych ścieżek A i B (Rys. 60).



Rys. 62. Mechanizm dysocjacyjny reakcji metatezy winylosilanów zachodzącej według ścieżki A w obecności katalizatora Grubbsa II generacji.

Reakcja aktywacji katalizatora Grubbsa II generacji polega na dysocjacji liganda fosfinowego PCy₃, w wyniku której powstaje 14-elektronowy kompleks alkilidenowy. Reakcja ta związana jest z barierą energetyczną $\Delta G^{\#}=108$ kJ/mol (Obliczenia M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP, faza gazowa, tabela 8, rozdział 4.3.3.4). Proces aktywacji katalizatora omówiono szczegółowo w rozdziale 4.3.

4.4.3.1. Optymalizacja geometrii substratów i produktów reakcji, charakterystyka termodynamiczna procesu

Na rysunkach 63-66 przedstawiono obliczone struktury substratów oraz produktów reakcji A i B (Rys. 60).



Rys. 63. Struktury badanych winylosilanów po optymalizacji geometrii. Obliczone wartości względnej entalpii swobodnej różnych konformerów, ΔG_g [kJ/mol], PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Obliczone długości wiązań C-C oraz C-Si [Å].

Tabela 17. Wartości ładunków cząstkowych [a.u.] na fragmencie $CH_2=CH$ dla badanych winylosilanów $CH_2=CH$ -SiR₃, otrzymane z analizy populacyjnej Mullikena (MPA) oraz naturalnej analizy populacyjnej (NPA). Obliczona długość wiązania C-Si [Å]. Obliczenia PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

		q			
Substrat	C-Si	MPA	NPA		
CH ₂ =CHSiCl ₃	1.844	-0.063	-0.370		
CH ₂ =CHSiCl ₂ CH ₃	1.854	-0.078	-0.386		
CH ₂ =CHSiCl(CH ₃) ₂	1.869	-0.104	-0.399		
CH ₂ =CHSi(CH ₃) ₃	1.881	-0.129	-0.401		
CH ₂ =CHSiCl ₂ (OSi(CH ₃) ₃)	1.846	-0.067	-0.394		
CH ₂ =CHSi(OC ₂ H ₅) ₃	1.849	-0.100	-0.437		

Analiza strukturalna substratów wskazuje, że różnice energii pomiędzy konformerami o różnej symetrii są bardzo małe. Można zauważyć, że długość wiązania C-Si w CH₂=CH-SiR₃ koreluje w przybliżeniu z właściwościami elektrono-donorowymi podstawnika SiR₃, które rosną w szeregu: SiCl₃ < SiCl₂(OSi(CH₃)₃) < SiCl₂CH₃ < Si(OC₂H₅)₃ < SiCl(CH₃)₂ < Si(CH₃)₃. Właściwości elektrono-donorowe podstawników SiR₃ oszacowano na podstawie wartości ładunków cząstkowych na fragmentach CH₂=CH oraz SiR₃, otrzymanych z analizy populacyjnej Mullikena (MPA) (Tabela 17). Obliczone ładunki NPA sugerują nieco inną kolejność, ale w obu metodach te same trzy związki są na początku szeregu (CH₂=CHSiCl₃, CH₂=CHSiCl₂(OSi(CH₃)₃)) i pozostałe trzy na końcu szeregu.

Produktami reakcji zachodzącej według ścieżki A są styrylosilany oraz aktywny w kolejnych etapach metatezy kompleks metylidenowy rutenu (Rys. 64). Styrylosilany mogą występować w postaci izomerów cis lub trans. Te ostatnie są stabilniejsze termodynamicznie o około 20 kJ/mol W wyniku koordynacji liganda PCy3 do kompleksu 14-elektronowego powstaje 16-elektronowy kompleks (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH₂ (Rys. 64). Porównując odpowiednie długości wiązań w kompleksach metylidenowych rutenu widać, że kompleks zawierający ligand PCy₃ ma nieznacznie dłuższe wiązanie karbenowe oraz wiązanie między ligandem NHC i centrum rutenowym, w porównaniu do zdysocjowanej formy tego związku. Natomiast w obu przypadkach wiązanie karbenowe jest wyraźnie krótsze, o około 0.03-0.04 Å od wiązania Ru=C w wyjściowych kompleksach (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh i (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHPh (Tabela 10 i 12, rozdział 4.3.3).





Obliczone długości wiązań w kompleksach metylidenowych [Å].





Rys. 65. Struktury kompleksów (H_2IMes)(Cl)₂Ru=CH-SiR₃ (produkty reakcji według ścieżki B), po optymalizacji geometrii. Obliczone wartości względnej entalpii swobodnej, ΔG_g [kJ/mol], PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Obliczone długości wiązań Ru-C1, Ru-C2 [Å].





(H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH-Si(Cl)₂CH₃



 $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CH-SiCl(CH_3)_2$ $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CH-Si(CH_3)$





(H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH-SiCl₂(OSi(CH₃)₃)



(H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH-Si(OCH₂CH₃)₃



Rys. 66. Struktury kompleksów (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH-SiR₃ (produkty reakcji według ścieżki B), po optymalizacji geometrii. Obliczone długości wiązań Ru-C1, Ru-C2, Ru-P [Å].

Produkty reakcji zachodzącej według ścieżki B to styren oraz kompleksy rutenowe zawierające grupę sililową bezpośrednio związaną z węglem karbenowym, które w formie zdysocjowanej mogą występować jako dwa izomery rotacyjne (Rys. 65). Większą stabilność energetyczną mają kompleksy, w których płaszczyzna wiązania karbenowego jest prostopadła do pierścienia mezytylowego kompleksu rutenowego, podobnie jak w przypadku wyjściowego katalizatora Grubbsa II generacji (rozdział 4.2 i 4.3). Względna różnica entalpii swobodnej, obliczona na poziomie PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP, wynosi od 31 do 52 kJ/mol (Rys. 65). Takie ułożenie grupy alkilidenowej nie jest możliwe po koordynacji liganda PCy₃ (Rys. 66). Porównując charakterystyczne długości wiązań w zdysocjowanych kompleksach rutenowych można zauważyć nieznaczną różnicę w długości wiązania karbenowego oraz wiązania liganda NHC z centrum rutenowym dla obu rotamerów. Z dwoma wyjatkami, w bardziej stabilnych kompleksach oba wiązania są krótsze (Rys. 65). Długość wiązania karbenowego w kompleksach rutenowych z grupa sililowa jest większa niż w przypadku kompleksu metylidenowego (Rys. 64), ale mniejsza niż dla tradycyjnego katalizatora Grubbsa II generacji (Tabela 10 i 12).

W tabeli 18 przedstawiono obliczone wartości entalpii i entalpii swobodnej reakcji winylosilanów z formą aktywną katalizatora oraz reakcji sumarycznej, uwzględniającej formę wyjściową katalizatora rutenowego (pełny mechanizm procesu) (Rys. 67). Jak można zaobserwować, w przypadku reakcji z udziałem zdysocjowanej formy katalizatora preferowana termodynamicznie jest zawsze ścieżka (B). Jednak biorąc po uwagę entalpię swobodną reakcji całkowitej, zdecydowanie uprzywilejowana jest ścieżka (A). Różnica ta wynika z bardziej egzotermicznego efektu przyłączenia liganda PCy₃ do kompleksów metylidenowych, w porównaniu z kompleksami rutenowymi zawierającymi grupę sililową (reakcje A1_D i B1_D, rys. 67).

Uzyskane wartości parametrów termodynamicznych różnią się znacznie w zależności od zastosowanej metody obliczeniowej. Najwyraźniej jest to widoczne dla reakcji dysocjacji liganda PCy₃ (reakcje D, A1_D, B1_D, tabela 18). Tendencję tą zaobserwowano również w przypadku obliczeń testowych, opisanych w rozdziale 4.2, oraz wskazują na nią inni autorzy [152,153,227]. Dodatkowo, można zauważyć, że obliczenia metodą PBE0, w przeciwieństwie do obliczeń z wykorzystaniem metody M06, przewidują dodatnią wartość entalpii swobodnej reakcji przyłączenia liganda PCy₃ do kompleksu (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CH-SiR₃. Oznaczałoby to, że w środowisku reakcji związki te występują wyłącznie w formie zdysocjowanej, co jest mało

prawdopodobne. Tym niemniej, wszystkie wyniki wskazują, że są to najbardziej aktywne spośród opisanych w tym rozdziale kompleksów rutenowych (inicjator, kompleksy metylidenowe). Może to być jedna z przyczyn, dla której nieudało się do tej pory bezpośrednio wykryć tych związków doświadczalnie, a tym bardziej ich wyodrębnić [3,6]. Warto zauważyć, że prognozowane wartości entalpii swobodnej dysocjacji kompleksów (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH-SiR₃ (reakcja odwrotna do B1_D, tabela 18) są zbliżone do odpowiednich wielkości obliczonych dla bardzo aktywnego inicjatora (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (Rys.54, tabela 15, rozdział 4.3.3).



Rys. 67. Reakcje winylosilanów z katalizatorem Grubbsa drugiej generacji.

105

Tabela 18. Entalpia (ΔH_g , ΔH_s [kJ/mol]) oraz entalpia swobodna (ΔG_g , ΔG_s [kJ/mol]) reakcji winylosilanów z katalizatorem Grubbsa drugiej generacji, w fazie gazowej i w dichlorometanie. Obliczenia energii single point wykonane z zastosowaniem dwóch funkcjonałów (M06 i PBE0, baza funkcyjna def2-TZVPP) dla struktur optymalizowanych metodą PBE0/def2-SVP.

	ΔH_{s}	ΔG_{s}	Δ	Gg	ΔH_{s}	ΔG_{s}	Δ	Gg
	M06	M06	M06	PBE0	M06	M06	M06	PBE0
		Reak	cja D					
	137	66	85	14	-			
SiR ₃		Reak	cja A1			Reak	cja B1	
SiCl ₃	10	11	14	8	5	6	-1	3
SiCl ₂ CH ₃	11	13	16	10	3	0	-7	-3
SiCl(CH ₃) ₂	12	14	16	11	-1	3	-2	5
Si(CH ₃) ₃	13	14	17	11	-5	-4	-11	-4
SiCl ₂ (OSi(CH ₃) ₃)	11	12	15	9	7	11	3	8
$Si(OC_2H_5)_3$	11	12	15	10	-32	-15	-27	-1
		reakcja A1_D				reakcj	a B1_D	
	-144	-76	-92	-45				
SiCl ₃					-109	-30	-37	39
SiCl ₂ CH ₃					-107	-24	-33	48
SiCl(CH ₃) ₂					-105	-34	-45	30
Si(CH ₃) ₃					-95	-18	-26	48
SiCl ₂ (OSi(CH ₃) ₃)					-117	-35	-43	41
$Si(OC_2H_5)_3$					-96	-18	-25	49
		reako	eja A2			reako	cja B2	
SiCl ₃	3	2	7	-22	33	42	46	56
SiCl ₂ CH ₃	5	3	9	-21	33	42	45	60
SiCl(CH ₃) ₂	6	4	9	-20	31	35	38	48
Si(CH ₃) ₃	6	4	10	-20	37	44	48	59
SiCl ₂ (OSi(CH ₃) ₃)	4	2	8	-21	27	42	45	64
$Si(OC_2H_5)_3$	4	3	8	-21	9	33	32	62

Jak udowodniono doświadczalnie [3] regioselektywność procesu zależy od podstawników przy atomie krzemu. Ponieważ o kierunku reakcji decydować muszą względy kinetyczne, w dalszej części pracy przedstawiono wyniki obejmujące pełne badania mechanizmu procesu.



4.4.3.2. Mechanizm reakcji, charakterystyka kinetyczna procesu

Na rysunku 68 przedstawiono schemat badanych dwóch konkurencyjnych reakcji zachodzących w procesie metatezy winylosilanów. Ogólnie, obie reakcje zachodzą według tego samego mechanizmu polegającego na cykloaddycji substratów do wiązania podwójnego Ru=C katalizatora i utworzeniu produktu pośredniego o strukturze rutenacyklobutanu. W kolejnym kroku następuje rozpad układu cyklicznego i tworzą się produkty reakcji. Jest to mechanizm analogiczny do mechanizmu metatezy zwykłych olefin z udziałem tych samych katalizatorów [148,149]. W wyniku reakcji powstają inne winylosilany oraz aktywne w dalszych etapach reakcji kompleksy rutenowe.



Rys. 68. Mechanizm reakcji winylosilanów z kompleksem alkilidenowym rutenu (powstawanie pierwotnych produktów metatezy winylosilanów).

Badania mechanizmu polegały na zlokalizowaniu wszystkich punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej dla etapu cykloaddycji wybranych winylosilanów do aktywnej formy katalizatora Grubbsa $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ (**1_2**) oraz następującej po niej cyklorewersji. Obliczone ścieżki reakcji wraz z parametrami energetycznymi (ΔG_s) przedstawiono na rysunkach 69-74.



Rys. 69. Ścieżka reakcji $CH_2=CH$ -Si Cl_3 z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.


Rys. 70. Scieżka reakcji $CH_2=CH-SiCl_2(CH_3)$ z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.



Rys. 71. Ścieżka reakcji $CH_2=CH-SiCl(CH_3)_2$ z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.



TS2 A



TS2 B			
	K.	E I	-7. /
4		3 374	see of
- X		Joseph	ر وړ کار
\sim	X.		

Dhugość [Å]	Δ	B
	11	D
Ru-C1	2.233	2.208
Ru-C3	1.805	1.830
C3-C4	2.427	2.355
C1-C4	1.399	1.397
Ru-C2	2.036	2.061

Rys. 72. Ścieżka reakcji $CH_2=CH-Si(CH_3)_3$ z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$, w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.



Rys. 73. Ścieżka reakcji $CH_2=CH$ -Si $Cl_2(OSi(CH_3)_3)$ z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$, w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.

Ścieżka A



23



Rys. 74. Ścieżki reakcji $CH_2=CH-Si(OCH_2CH_3)_3$ z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh$ w dichlorometanie. Względne wartości entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Struktura stanów przejściowych TS2.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że etap addycji winylosilanu może poprzedzać tworzenie się kompleksu katalizator-substrat o charakterze π -kompleksu, podobnie jak w przypadku reakcji metatezy innych olefin [231,259]. Nie musi to być jednak reguła, w niektórych przypadkach nie udało się zlokalizować takiego produktu przejściowego na ścieżce reakcji. Dla wszystkich reagentów, na obu ścieżkach reakcji A oraz B, znaleziono dwa stany przejściowe. Pierwszy, związany z cykloaddycją (TS1), prowadzi do powstawania rutenacyklobutanowych produktów pośrednich. Drugi (TS2) charakteryzuje ich rozpad do produktów reakcji. O szybkości reakcji zawsze decyduje druga bariera energetyczna. Etap cyklorewersji zachodzi również poprzez stadium π kompleksu, tym razem zlokalizowanego we wszystkich badanych ścieżkach reakcji (Rys. 69-74). Najważniejsze parametry geometryczne stanów przejściowych TS2 dla danego reagenta różnią się nieznacznie, w zależności od tego czy reakcja przebiega według ścieżki A lub B. We wszystkich przypadkach reakcja zachodzi według mechanizmu uzgodnionego. Na etapie cyklorewersji (TS2) rozpad wiązań zachodzi jednak asynchronicznie, najpierw C3-C4, a następnie Ru-C1. Zaś na etapie cykloaddycji, pierwsze zaczyna się tworzyć nowe wiązanie karbenowe (Ru-C3), a potem wiązanie C1-C4.

Pomimo tego, że TS2 reakcji zachodzacej według ścieżki B ma zawsze wyższa energię niż TS2 dla ścieżki A, nie zawsze wysokość bariery aktywacji świadczy o preferencji kinetycznej dla tej ostatniej. O wartości entalpii swobodnej aktywacji decyduje stabilność produktu pośredniego o strukturze rutenacyklobutanu. W przypadku reakcji zachodzącej według ścieżki A tworzą się kompleksy rutenacyklobutanowe o większej stabilności, niż odpowiadające im produkty przejściowe na ścieżce B, co w niektórych przypadkach powoduje, że preferowaną ścieżką reakcji jest właśnie ścieżka B. Całkowita bariera energetyczna dla ścieżki B wynika bowiem zawsze z różnicy energii pomiędzy TS2 a układem katalizator-substrat (Rys. 69-74). Jeżeli natomiast chodzi o ścieżkę A, w większości przypadków powstanie kompleksu rutenacyklobutanowego jest procesem egzoergicznym, w związku z czym całkowita bariera aktywacji procesu stanowi różnicę entalpii swobodnej TS2 i kompleksu rutenacyklobutanowego. Stabilizacja produktu przejściowego na ścieżce A zwiększa więc barierę energetyczną procesu i może spowodować, że preferowana kinetycznie będzie ścieżka B (Rys. 71 i 72). Można zatem stwierdzić, że o regioselektywności reakcji decyduje stabilność energetyczna pośrednich produktów rutenacyklobutanowych. W tabeli 19 zamieszczono obliczone wartości entalpii



swobodnej aktywacji reakcji A oraz B dla poszczególnych reagentów oraz podano informacje dotyczące eksperymentalnych preferencji kinetycznych. W tabeli 20 przedstawiono struktury kompleksów rutenacyklobutanowych wraz z obliczonymi rzędami wiązań w pierścieniu.

Tabela 19. Obliczona entalpia swobodna aktywacji reakcji winylosilanów z kompleksem $(H_2IMes)(Cl)_2Ru=CHPh (\Delta G^{\neq_s} [kJ/mol]), w dichlorometanie. Metoda M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP. Doświadczalnie wyznaczona regioselektywność reakcji. (X- reakcja zachodzi)$

Substrat		ΔG_{s}^{\neq}	Eksperyment [3]
CH -CH SiCl	Α	54	Х
	В	62	
CU = CU S(C1)(CU)	Α	57	Х
CH_2 - CH - $SICI_2(CH_3)$	В	65	Х
CH = CH S(C)(CH)	Α	56	Innu maahanizm
	В	53	miny mechanizm
CH - CH Si(CH)	Α	61	Inny machanizm
CI12-CI1-SI(CI13)3	В	52	
CH = CH S(C1 (OS(CH)))	Α	48	Х
$CH_2 - CH - SICI_2(OSI(CH_3)_3)$	В	71	Х
	A	50	X
$CH_2 - CH_3 - SI(OCH_2 CH_3)_3$	В	59	

Badania doświadczalne wskazują, że dla grup sililowych Si(OCH₂CH₃)₃, i SiCl₃, reakcja zachodzi selektywnie wg ścieżki A, natomiast dla SiR₃ = SiCl₂CH₃ i $SiCl_2(OSi(CH_3)_3)$ obserwuje się obie ścieżki reakcji. Ponadto, gdy $SiR_3 = Si(CH_3)_3$ lub SiCl(CH₃)₂ ma miejsce przede wszystkim inny mechanizm prowadzący do rozpadu kompleksu karbenowego [3,161]. Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 19 można natomiast prognozować, że dla CH₂=CH-SiCl₃, CH₂=CH-Si(OCH₂CH₃)₃, CH₂=CH-SiCl₂(CH₃) i CH₂=CH-SiCl₂OSi(CH₃)₃ preferowana kinetycznie jest ścieżka A reakcji, chociaż w przypadku CH₂=CH-SiCl₂(CH₃) różnice entalpii swobodnej aktywacji są na tyle niewielkie, że rezultaty obliczeń nie stoją w sprzeczności z obserwowanym doświadczalnie przebiegiem obu reakcji. Jednak podobną różnicę bariery energetycznej ścieżki A i B uzyskano dla CH₂=CH-SiCl₃, gdzie obserwuje się tylko reakcję A. Dla CH₂=CH-SiCl(CH₃)₂ obliczenia sugerują, że prawdopodobne są obie reakcje z niewielką preferencją dla ścieżki B. Wyraźniej faworyzowana kinetycznie jest ścieżka B dla substratu CH₂=CH-Si(CH₃)₃. Jednak badania eksperymentalne wskazują w obu przypadkach raczej na inny mechanizm reakcji, prowadzący do rozpadu kompleksu karbenowego [161], niebadany w ramach niniejszej pracy.

	R	P _M	P_{W}	A Struktura B	R	P _M	Pw
Ru-C1	1.995	0.873	0.864	÷	1.968	0.903	0.918
Ru-C3	1.948	1.045	0.972	and called a start of the	1.966	0.960	0.937
C3-C4	1.568	0.893	0.932	Ru S Darks Aller	1.559	0.853	0.957
C1-C4	1.571	0.761	0.923	α α α	1.594	0.696	0.873
C-Si	1.875	0.930	0.642	β C4	1.878	1.032	0.746
Ru […] C4	2.210	0.393	0.211		2.279	0.444	0.200
ΣΡ		2.311	2.047	$SiR_3 = SiCl_3$		2.307	2.055
Ru-C1	1.991	0.877	0.865	it is it is a start	1.966	0.897	0.922
Ru-C3	1.943	1.057	0.974	Contraction of the second seco	1.972	0.958	0.940
C3-C4	1.567	0.896	0.932	Ru Francisco P	1.560	0.849	0.958
C1-C4	1.569	0.760	0.928		1.594	0.693	0.872
C-Si	1.893	0.873	0.630		1.887	1.021	0.747
Ru […] C4	2.213	0.401	0.219	$SiR_2 = SiCl_2(CH_2)$	2.228	0.457	0.200
ΣΡ		2.335	2.058			2.312	2.062
Ru-C1	1.996	0.855	0.859	JA AN	1.972	0.883	0.903
Ru-C3	1.951	1.044	0.969	the all	1.961	0.951	0.967
C3-C4	1.557	0.910	0.950	Ru J's and the same	1.579	0.814	0.927
C1-C4	1.558	0.764	0.943		1.576	0.749	0.907
C-Si	1.911	0.838	0.614	and a start	1.902	0.985	0.747
Ru […] C4	2.202	0.427	0.231		2.230	0.460	0.192
ΣΡ		2.326	2.059	SiR ₃ =SiCl(CH ₃) ₂		2.294	2.062
Ru-C1	1.997	0.854	0.853	17-4.	1.963	0.883	0.922
Ru-C3	1.946	1.054	0.969		1.978	0.931	0.945
C3-C4	1.557	0.911	0.950	Ru James James	1.566	0.817	0.950
C1-C4	1.553	0.775	0.953		1.590	0.704	0.882
C-Si	1.935	0.797	0.603	sit a soon	1.912	0.973	0.751
Ru […] C4	2.206	0.432	0.239	1.1	2.225	0.492	0.198
ΣΡ		2.340	2.061	SiR ₃ =Si(CH ₃) ₃		2.306	2.065
Ru-C1	1.996	0.871	0.864	ATTA TA	1.968	0.896	0.917
Ru-C3	1.948	1.050	0.974	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	1.966	0.950	0.949
C3-C4	1.566	0.900	0.933	Ru GI CI	1.562	0.842	0.952
C1-C4	1.565	0.771	0.931	β(c4	1.589	0.697	0.876
C-Si	1.875	0.901	0.621	Jan Jack Jack	1.878	1.047	0.736
Ru […] C4	2.205	0.399	0.221	The second	2.270	0.460	0.201
ΣΡ		2.320	2.059	$SiR_3 = SiCl_2(OSi(CH_3)_3)$		2.306	2.067
Ru-C1	1.999	0.870	0.853	star interest	1.966	0.877	0.919
Ru-C3	1.946	1.060	0.974	the calles in the ale	1.968	0.921	0.956
C3-C4	1.562	0.896	0.943	Ru (3 Ca	1.567	0.803	0.947
C1-C4	1.558	0.794	0.949	a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	1.587	0.709	0.885
C-Si	1.899	0.797	0.558		1.874	0.953	0.695
Ru […] C4	2.204	0.409	0.237	to be age o	2.230	0.498	0.198
ΣΡ		2.339	2.064	SiR ₃ =Si(OCH ₂ CH ₃) ₃		2.296	2 073

Tabela 20. Długości wiązań R [Å], indeksy wiązań Mayera (P_M) oraz Wiberga (P_W) w pierścieniu rutenacyklobutanowym produktów pośrednich dla ścieżki A i B. Obliczenia metodą $PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.(\Sigma P = P_{Ru-C1} + P_{Ru-C3} + P_{Ru-C4})$

116

Na podstawie analizy strukturalnej (Tabela 20) można stwierdzić, że układ cykliczny powstający w reakcji B cechuje się zbliżonymi długościami wiązań Ru-C, w przeciwieństwie do kompleksów rutenacyklobutanowych na ścieżce A. Z kolei, wiązania C-C w pierścieniu są na ogół bardziej asymetryczne w przypadku ścieżki B. Związane jest to z innym rozmieszczeniem podstawników w pierścieniu, przy węglach α,β (C1, C4) i α,α (C1,C3) odpowiednio dla ścieżek A i B (Tabela 20).

Za względną stabilność kompleksów rutenacyklobutanowych odpowiedzialne są prawdopodobnie dwa efekty. Pierwszy, o charakterze sterycznym, jest wynikiem oddziaływań podstawników w pierścieniu rutenacyklobutanowym. W przypadku metatezy zwykłych olefin, katalizowanych przez inne układy [271], proponowano, że kompleksy metalacyklobutanowe podstawione przy obu węglach α są generalnie stabilniejsze od odpowiednich α,β -podstawionych izomerów, ze względu na oddziaływania pomiędzy podstawnikami. W przypadku badanego procesu zależność jest odwrotna, α , β -podstawione kompleksy rutenacyklobutanowe (reakcja A) są bardziej stabilne, co częściowo może wynikać z oddziaływań sterycznych pomiędzy podstawnikiem SiR₃ w pozycji β i grupą mezytylową liganda NHC. Drugi efekt wynika z elektrono-donorowych właściwości podstawników SiR₃. Układy rutenacyklobutanowe stabilizowane są przez 4-centrowe oddziaływania agostyczne α,β -(C-C-C) w pierścieniu, w wyniku których następuje σ-donacja z fragmentu C-C-C do centrum rutenowego [151,272,273]. Ponieważ oddziaływanie dwucentrowe pomiędzy weglem β (C4) a rutenem ma charakter dominujący [274], to podstawniki o właściwościach elektronowo-donorowych przy węglu C4 powinny powodować dodatkowy efekt stabilizujący, wzmacniając te oddziaływania. Świadczy o tym na przykład mniejsza odległość pomiędzy atomami Ru i C4 pierścienia rutenacyklobutanowego w przypadku ścieżki A, w porównaniu ze ścieżką B (Tabela 20). Ponadto, obliczone rzędy P_M wiązania Ru-C4 dla mechanizmu A (Tabela 20) korelują bardzo dobrze z oszacowanymi właściwościami elektrono-donorowymi grup SiR₃ (Tabela 17), które szeregu gdy SiR₃ to SiCl₃<SiCl₂(OSi(CH₃)₃)<SiCl₂CH₃ zwiększają się w <Si(OC₂H₅)₃<SiCl(CH₃)₂<Si(CH₃)₃, według wyników analizy MPA. Rząd wiązania Ru-C4 jest mniejszy dla kompleksów na ścieżce A, niż w odpowiednich kompleksach na scieżce B, natomiast suma wszystkich rzędów wiązań w pierścieniu z udziałem rutenu (Ru-C4, Ru-C1 i Ru-C3) jest większa w przypadku produktów pośrednich na ścieżce A. Wartość tej sumy koreluje również ze wzrastającymi właściwościami



elektrono-donorowymi grupy SiR₃. W przypadku indeksów Wiberga (P_w, Tabela 20), rząd wiązania Ru-C4 jest większy dla kompleksów na ścieżce A, niż w odpowiednich kompleksach na scieżce B, a suma indeksów wiązań Ru-C4, Ru-C1 i Ru-C3 jest mniejsza w przypadku produktów pośrednich na ścieżce A, czyli odwrotnie niż dla obliczonych rzędów wiązań Mayera (Tabela 20). Obliczone indeksy P_w dla wiązania Ru-C4 (mechanizm A), wyznaczone w bazie naturalnych orbitali atomowych, korelują z właściwościami elektrono-donorowymi grupy SiR₃ oszacowanymi na podstawie ładunków NPA (tabela 17 i 20). Podobna zależność występuje w przypadku sumy indeksów P_w dla wiązań Ru-C4, Ru-C1 i Ru-C3. Analogiczne wielkości wyznaczone dla ścieżki B nie korelują tak dobrze z właściwościami elektrono-donorowymi grupy SiR₃.

Analizując wartości ładunku cząstkowego, zlokalizowanego na całym fragmencie C3-C4-C1 kompleksu rutencyklobutanowego, obliczone metodą NPA (Tabela 21), można zauważyć, że donacja ładunku do centrum rutenowego jest zawsze większa dla kompleksów na ścieżce A, w porównaniu ze ścieżką B. Odwrotną zależność uzyskano w przypadku obliczeń ładunków metodą Mullikena, tzn. transfer ładunku z fragmentu C3-C4-C1 do Ru jest większy w kompleksach powstających na ścieżkach B (Tabela 21). Obliczone obiema metodami wartości ładunków zwiększają się w podobnej kolejności jak właściwości elektrono-donorowe grup SiR₃ oszacowane wcześniej (Tabela 17 i 21).

W tabeli 22 przedstawiono różnice energii oraz entalpii swobodnej kompleksów rutenacyklobutanowych na ścieżce A i B. Porównując wartości ΔE_0 z transferami ładunków (Tabela 21) można zauważyć, że większym przepływom ładunku odpowiada na ogół większa stabilizacja rutenacyklobutanu na ścieżce A, w porównaniu ze ścieżką B. Tendencja ta jest widoczna zwłaszcza w przypadku małych podstawników (SiR₃= SiCl₃, Si(CH₃)₃), gdy efekty steryczne nie odgrywają tak dużej roli. Pomimo przybliżonego charakteru takiej analizy, można zaryzykować wniosek, że podstawniki o silniejszych właściwościach elektrono-donorowych przy węglu β bardziej stabilizują układ rutenacyklobutanowy niż w przypadku położenia w pozycji α . Potwierdzałoby to występowanie wspomnianych wyżej oddziaływań agostycznych lub dwucentrowych C_β-Ru.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można zatem przypuszczać, że większa stabilność kompleksów rutenacyklobutanowych powstających w reakcji według ścieżki

A, jest wypadkową destabilizującego efektu sterycznego oraz stabilizującego układ oddziaływania agostycznego (C_{α} - C_{β} - C_{α})-ruten lub oddziaływania C_{β} -ruten, któremu sprzyjają podstawniki elektrono-donorowe przy węglu β . Dodatkowo w przypadku kompleksów rutenacyklobutanowych z podstawnikami w pozycjach α (ścieżka B), zawierających duże grupy sililowe mogą również występować destabilizujące oddziaływania między pierścieniem mezytylowym katalizatora a ugrupowaniem sililowym.

Tabela 21. Wartości ładunków cząstkowych [a.u.] na fragmencie –CH₂-CHSiR₃-CH(Ph)- lub – CHSiR₃-CH₂-CH(Ph)- dla kompleksów rutenacyklobutanowych na ścieżkach A i B. Wartości otrzymano na podstawie analizy populacyjnej Mullikena (MPA) oraz naturalnej analizy populacyjnej (NPA). Obliczenia PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

	I	ł	I	3
		C	1	
SiR ₃	MPA	NPA	MPA	NPA
SiCl ₃	+0.424	+ 0.336	+ 0.436	+ 0.295
SiCl ₂ (CH ₃)	+0.468	+ 0.363	+ 0.485	+ 0.316
SiCl(CH ₃) ₂	+0.504	+0.385	+ 0.514	+ 0.342
Si(CH ₃) ₃	+ 0.539	+ 0.412	+ 0.576	+ 0.369
SiCl ₂ OSi(CH ₃) ₃	+0.472	+ 0.356	+ 0.492	+0.320
Si(OCH ₂ CH ₃) ₃	+ 0.531	+0.408	+0.588	+ 0.351

Tabela 22. Różnica w stabilności termodynamicznej kompleksów rutenacyklobutanowych (ΔG_{s} , ΔG_{g} w T=298K, ΔE_{0} w T=0K, [kJ/mol]). Obliczenia na poziomie M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP oraz PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP.

	ΔG_s	Δ	Gg	ΔE_0
Grupa SiR ₃	M06	M06	PBE0	PBE0
SiCl ₃	11	10	11	16
SiCl ₂ (CH ₃)	37	39	39	35
SiCl(CH ₃) ₂	34	28	31	24
Si(CH ₃) ₃	41	36	38	36
SiCl ₂ OSi(CH ₃) ₃	28	24	26	24
Si(OCH ₂ CH ₃) ₃	30	27	30	25

119

Generalnie, na podstawie wszystkich przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że skierowaniu reakcji na ścieżkę B sprzyja zastosowanie substratów zawierających stosunkowo małe ugrupowania SiR₃ o silnych właściwościach elektronodonorowych, o ile proces nie będzie przebiegał z rozkładem katalizatora, czyli według innego mechanizmu. Taka taktyka może być pomocna w syntezie kompleksów rutenowych zawierających grupę sililową przy węglu alkilidenowym, co jest obecnie celem prac eksperymentalnych prowadzonych w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu.

4.4.3.3. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika na parametry aktywacji

Wybór metody DFT może mieć istotny wpływ na wyznaczone wartości parametrów charakteryzujących poszczególne ścieżki reakcji [152,251,261]. W ramach badań reakcji z udziałem winylosilanów wykonano obliczenia single point z użyciem dwóch funkcjonałów DFT, PBE0 oraz M06, dla wcześniej zoptymalizowanych metodą PBE0 struktur. Parametry aktywacji porównano w tabeli 23. Analizując entalpię swobodną, można zauważyć, że zmiana metody DFT powoduje zmianę wniosków dotyczacych regioselektywności procesu, na przykład dla substratów CH₂=CHSiCl(CH₃)₂ i CH₂=CHSi(CH₃)₃. Obliczenia metodą PBE0, w przeciwieństwie do wyników M06, dają zawsze preferencje dla ścieżki A. Uwzględnienie w obliczeniach efektu rozpuszczalnika również może zmienić wnioski dotyczące regioselektywności, co widać wyraźnie na przykładzie substratu CH₂=CHSi(OCH₂CH₃)₃ lub CH₂=CHSiCl₂(CH₃). Trzeba również wziąć pod uwagę, że stosowana do symulacji obecności rozpuszczalnika metoda PCM opisuje go jako ciągłe medium, pomijając specyficzne oddziaływania cząsteczek rozpuszczalnika z substratem. Kolejnym źródłem błędu jest obliczanie parametrów termodynamicznych dla fazy gazowej, co w szególności powoduje zawyżenie efektów entropowych [213], ponieważ udziały translacyjne i rotacyjne w fazie gazowej są większe niż w roztworze. jest zawyżanie względnej entalpii swobodnej kompleksów Skutkiem tego rutencyklobutanowych (ujemna zmiana entropii procesu cykloaddycji), co może wpływać na wnioski dotyczące regioselektywności procesu, zgodnie z rozważaniami w podrozdziale 4.4.3.2. Alternatywnie, można analizować zmiany entalpii aktywacji lub energii aktywacji reagentów na ścieżce reakcji, z uwzględnieniem efektu

rozpuszczalnika [213]. W tym przypadku stabilność kompleksów rutenacyklobutanowych jest z kolei zawyżona (nieuwzględnienie efektu entropowego). Jak widać z tabeli 23, prognozy oparte na entalpii aktywacji wskazują na preferencję kinetyczną dla ścieżki B (metoda M06) lub na różne preferencje w poszczególnych przypadkach (metoda PBE0).

Tabela. 23. Porównanie względnych wartości energii aktywacji ($\Delta E_{s}^{\#}, \Delta E_{g}^{\#}$ [kJ/mol]), entalpii aktywacji ($\Delta H_{s}^{\#}, \Delta H_{g}^{\#}$ [kJ/mol]) oraz entalpii swobodnej aktywacji ($\Delta G_{s}^{\#}, \Delta G_{g}^{\#}$ [kJ/mol]) dla reakcji winylosilanów z kompleksem alkilidenowym rutenu, uzyskanych różnymi metodami teoretycznymi.

		$\Delta H^{\#}_{s}$	Δ	H#g	$\Delta G^{\#}_{s}$	Δ	$G_{g}^{\#}$	dośw [3]
		M06	M06	PBE0	M06	M06	PBE0	uosw. [5]
CH -CH SiCl	А	52	55	59	54	56	71	•
	В	40	41	61	62	52	94	A
		52	56	61	57	61	65	AiB
	В	37	38	61	65	50	100	AID
CU = CU S(C)(CU)	А	58	61	66	56	59	66	Inny
Cn_2 - Cn - $SiCi(Cn_3)_2$	В	30	31	49	53	35	86	mechanizm
СН -СН Si(СН)	А	61	64	69	61	64	69	Inny
	В	36	39	56	52	39	87	mechanizm
CH ₂ =CH-SiCl ₂ OSi(CH ₃) ₃	А	48	51	56	48	51	67	A : D
	В	39	41	60	71	55	103	AID
CH ₂ =CH-Si(OCH ₂ CH ₃) ₃	Α	51	55	58	50	55	76	
	В	35	39	56	59	41	98	A

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że biorąc pod uwagę dokładność stosowanych metod teoretycznych, nie da się precyzyjnie przewidzieć regioselektywności reakcji metatezy winylosilanów. Niewielkie zmiany parametrów energetycznych wpływają bowiem na prognozowane preferencje kinetyczne. Stosując podejście teoretyczne można natomiast analizować, jakie czynniki wpływają na regioselektywność procesu (podrozdział 4.4.3.2).

4.4.4. Wnioski

 Stabilność rutenacyklobutanowych produktów pośrednich jest czynnikiem decydującym o regioselektywności reakcji winylosilanów z katalizatorem Grubbsa II generacji. W przypadku ścieżki A, w większości przypadków bariera aktywacji procesu stanowi róznicę entalpii swobodnej odpowiedniego stanu przejściowego i kompleksu rutenacyklobutanowego, podczas gdy bariera energetyczna dla ścieżki B wynika zawsze z różnicy energii pomiedzy odpowiednim stanem przejściowym a układem katalizator-substrat.

- 2. Różne właściwości elektrono-donorowe podstawników w winylosilanach są główną przyczyną, obok efektów sterycznych, różnej stabilności kompleksów rutenacyklobutanowych na ścieżkach reakcji A i B. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że skierowaniu reakcji na ścieżkę B sprzyja zastosowanie substratów zawierających stosunkowo małe ugrupowania SiR₃ o relatywnie silnych właściwościach elektrono-donorowych, o ile proces nie będzie przebiegał z rozkładem katalizatora, czyli według innego mechanizmu.
- Ze względu na różnice w prognozowanych wartościach energii, zastosowane w pracy metody obliczeniowe nie pozwoliły na precyzyjne określenie preferencji kinetycznych badanej reakcji. Mimo to, stosując podejście teoretyczne, scharakteryzowano czynniki wpływające na regioselektywność procesu.
- 4. Powstające według mechanizmu B kompleksy alkilidenowe rutenu z grupą sililową przy węglu karbenowym są niestabilne termodynamicznie, w porównaniu z innymi obecnymi w układzie kompleksami alkilidenowymi rutenu oraz znacznie łatwiej ulegają dysocjacji, co świadczy o ich dużej reaktywności. Może być to powodem niepowodzeń w syntezie tych związków.

4.5. Polimeryzacja 3-butyn-2-olu w obecności modyfikowanego katalizatora Grubbsa II generacji oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa.

4.5.1. Cel i zakres badań

Katalizator Grubbsa II generacji modyfikowany dwoma cząsteczkami 3bromopirydyny oraz II generacji katalizator Hoveydy-Grubbsa (odpowiednio **3** i **4** na Rys. 75) są aktywnymi inicjatorami reakcji polimeryzacji pochodnych acetylenu zawierających w strukturze grupy hydroksylowe (Rys. 75) [16]. Analiza ¹H NMR sugeruje wysoką stereoregularność otrzymywanych w tej reakcji polimerów.





Rys. 75. Schemat reakcji polimeryzacji hydroksyalkiloacetylenu oraz kompleksy alkilidenowe rutenu stosowane jako katalizatory (Mes=mezytyl).

Badania eksperymentalne, prowadzone z zastosowaniem zaawansowanych technik spektroskopowych [15,16], nie dostarczyły jednak dokładnego opisu mechanizmu polimeryzacji funkcyjnych pochodnych acetylenu. Wyjaśnienia wymagają przede wszystkim aspekty odnoszące się do regioselektywności reakcji, a w tym analiza możliwych struktur produktów.

Podstawowym celem tej części pracy doktorskiej było zbadanie mechanizmu polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu, na przykładzie 3-butyn-2-olu, w obecności modyfikowanego katalizatora typu Grubbsa oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa (Rys. 75). Obliczenia dotyczyły etapu aktywacji katalizatora, insercji monomeru do formy wyjściowej katalizatora oraz etapu wzrostu łańcucha. Obliczenia ścieżek reakcji obejmowały lokalizację wszystkich możliwych minimów oraz punktów siodłowych I stopnia na hiperpowierzchni energii potencjalnej. Ze względu na budowę monomeru należało także uwzględnić możliwość powstawania układów cyklicznych, które tworzą się w wyniku koordynacji atomu tlenu do centrum rutenowego [16]. W celu prognozowania regioselektywności procesu, w badaniach uwzględniono dwa możliwe mechanizmy insercji cząsteczki hydroksyalkiloacetylenu do wiązania karbenowego (Rys. 76). W wyniku kolejnych reakcji α -addycji powstają 3,5podstawione regioizomery (reakcja (2)), zaś w przypadku dwóch etapów β -addycji 2,4podstawione (reakcja (5)). W wyniku reakcji mieszanych, (3) i (4), powstają odpowiednio polimery z podstawnikami w pozycjach 3,4 i 2,5.



Rys. 76. Możliwe ścieżki reakcji polimeryzacji pochodnej acetylenu katalizowanej przez kompleksy alkilidenowej rutenu.

Ze względu na to, że niejednoznaczna pozostaje interpretacja niektórych rezultatów badań spektroskopowych produktów polimeryzacji hydroksyalkiloacetylenów [16], w tym kwestia przypisania sygnałów ¹H NMR odpowiednim protonom związanym z atomami węgla łańcucha polimerowego, kolejnym zadaniem postawionym w pracy było obliczenie wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR dla analizowanych produktów insercji monomeru do wiązania alkilidenowego. Obliczone wartości przesunięć chemicznych dla odpowiednich atomów wodoru zostały porównane z opublikowanymi eksperymentalnymi widmami ¹H NMR [16].

Otrzymane wyniki stanowią uzupełnienie rezultatów prac doświadczalnych, prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz są pomocne w ich interpretacji pod kątem zrozumienia mechanizmu procesu oraz prognozowania struktury powstającego polimeru.

4.5.2. Metodyka badań

Do optymalizacji geometrii zastosowano funkcjonał BP86 należący do klasy metod GGA. Metoda ta była z powodzeniem, wielokrotnie stosowana do badania procesów z udziałem kompleksów rutenowych [16,35,152,153,208,210,214,218,219, 221,224-227,229-235]. Jest ona bardzo efektywna, jeżeli chodzi o czas obliczeń, co było istotne, biorąc pod uwagę rozmiar badanych struktur. W obliczeniach energii single point równolegle zastosowano funkcjonał BP86 oraz hybrydowe funkcjonały PBE0, M06 oraz ω B97XD. Te ostatnie metody cechują się dobrą dokładnością w badaniach reakcji z udziałem kompleksów alkilidenowych rutenu (rozdział 4.2, [261]) i były z sukcesem stosowane do badania tych procesów [227,232,236,238-243,251,261].

W obliczeniach zastosowano rzeczywiste struktury badanych katalizatorów, co gwarantowało uwzględnienie w pełni wpływu czynników elektronowych i sterycznych na mechanizm procesu. Geometria wszystkich badanych struktur była optymalizowana, po czym wykonywano obliczenia częstości drgań harmonicznych w celu weryfikacji punktów krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej (minima lub stany przejściowe) oraz określenia parametrów termodynamicznych. Dodatkowe sprawdzenie zlokalizowanych na PES punktów siodłowych odbywało się z wykorzystaniem procedury IRC. Tak jak jak we wcześniej opisanych badanich do optymalizacji geometrii zastosowano bazy funkcyjne def2-SVP, zaś dokładne wartości energii (obliczenia *single point*) wyznaczano z użyciem baz funkcyjnych def2-TZVPP. W wybranych przypadkach określono rzędy wiązań Mayera. W obliczeniach energii uwzględniono również efekt rozpuszczalnika, stosując model PCM. Symulowanymi rozpuszczalnikami były toluen oraz trichlorometan.

Teoretyczne wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR dla analizowanych produktów wyznaczono metodą GIAO [275] (ang. *Gauge Including Atomic Orbitals*), wykonując obliczenia referencyjne dla TMS (tetrametylosilan), stosowanego jako standard w pomiarach eksperymentalnych. W celu oceny dokładności metod DFT w odniesieniu do obliczonych wartości przesunięć chemicznych, dla modyfikowanego katalizatora Grubbsa wykonano szereg obliczeń z zastosowaniem różnych funkcjonałów: BP86, M06, PBE0, ωB97XD, LC-ωPBE oraz baz funkcyjnych o różnej wielkości i klasie, a następnie porównano uzyskane wyniki z wartością doświadczalną. Optymalizację struktur wykonano w większości przypadków z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-SVP. W dwóch przypadkach użyto większe bazy def2-TZVP oraz def2-TZVPP. Ze względów praktycznych bazę def2-TZVPP zastosowano do opisu atomu rutenu oraz atomów znajdujących się w pierwszej i drugiej strefie koordynacyjnej, do pozostałych atomów zastosowano bazę def2-SVP. Obliczenia wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR wykonano w większości przypadków z zastosowaniem bazy funkcyjnej def2-TZVPP. W trzech przypadkach, do opisu atomów



węgla alfa i beta wiązania karbenowego oraz protonu przy atomie węgla alfa, użyto baz: aug-cc-pVTZ-J [276,277], aug-pcJ-2 [278], igloIII [279].

4.5.3. Omówienie wyników

Głównym zadaniem postawionym w tej części pracy było zbadanie mechanizmu polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu, na przykładzie 3-butyn-2-olu, w obecności katalizatorów rutenowych. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 76.



Powstawanie formy aktywnej katalizatorów

Rys. 77. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu w obecności katalizatorów rutenowych.

Reakcja polimeryzacji 3-butyn-2-olu w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych zachodzi według mechanizmu przedstawionego na rys. 77. W pierwszym etapie reakcji tworzy się 14-elektronowa aktywna forma katalizatora, która następnie bierze udział w przyłączeniu cząsteczki alkinu. Koordynacja cząsteczki substratu następuje w pozycję *trans* w stosunku do ligandu NHC i może przebiegać według dwóch ścieżek α – i/lub β -addycji (Rys. 77, reakcje 6 i 7). Produktami głównymi reakcji są kompleksy zawierające układ sprzężonych wiązań podwójnych, oznaczonych na Rys.

77 **ap** oraz **bp**. Produkty te biorą udział w kolejnych etapach wzrostu łańcucha polimeru, których mechanizm jest analogiczny do mechanizmu pierwszego etapu. W trakcie badań stwierdzono również możliwość tworzenia się produktów cyklicznych **apc**, **bpc**, **bpcb** (Rys. 77). Występowanie takich struktur potwierdzają również inne prace, zarówno doświadczalne [16,223], jak i teoretyczne [16,118,154,223,245] dotyczące podobnych procesów. Autorzy tych publikacji wskazują przy tym na zależność regioselektywności reakcji od zastosowanego katalizatora oraz podstawników w cząsteczkach substratu [118,154,223,245].

4.5.3.1. Charakterystyka termodynamiczna substratu oraz katalizatorów

Jako geometrie startowe w optymalizacji struktury cząsteczek badanych katalizatorów rutenowych posłużyły eksperymentalne struktury krystaliczne (Rys. 78) [67,69]. W przypadku modyfikowanego katalizatora Grubbsa, struktura krystaliczna dotyczyła katalizatora z ligandami pirydynowymi bez podstawników Br (**3_0**, Rys. 78) [69]. Dlatego w ramach pracy zbadano względną stabilność kompleksów, w zależności od ułożenia ligandów 3-bromopirydynowych (Rys. 79) względem wiązania alkilidenowego oraz pierścienia mezytylowego. Na podstawie oceny względnej stabilności przebadanych struktur (Tabela 24), do dalszych obliczeń wytypowano strukturę **3-3**, oznaczaną w dalszej części pracy oraz w rozdziale 4.3 jako **3**.



Rys. 78. Struktura krystaliczna katalizatora $(H_2IMes)(py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (**3_0**) [69] oraz $(H_2IMes)Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (**4_0**) [67].



(H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3-1)



3-3









Rys. 79. Struktury katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3), optymalizowane metodą BP86/def2-SVP.

Struktura	ΔG_{g}
3-1	4.8
3-2	4.5
3-3	0.0
3-4	6.5
3-5	4.5
3-6	4.7
3-7	6.5
3-8	0.7

Tabela 24. Względna stabilność termodynamiczna (ΔG_g [kJ/mol]) konformerów (H₂IMes)(3-Brpy)₂(Cl)₂Ru=CHPh obliczona metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP.

W przypadku katalizatora Hoveydy-Grubbsa możliwe są różne ułożenia podstawnika *i*-propoksylowego, jednak entalpia swobodna reakcji rotacji jest bardzo mała. Dlatego jako strukturę prekursora katalizatora przyjęto geometrię kompleksu **4_0** (Rys. 78) [67].

Monomerem w badanej reakcji polimeryzacji był 3-butyn-2-ol, który posiada w strukturze chiralny atom węgla C2 (Rys. 80). Powoduje to konieczność uwzględnienia w badaniach różnych możliwych sposobów przyłączenie się substratu do aktywnej formy katalizatora rutenowego.



Rys. 80. Struktury monomeru optymalizowane metodą BP86/def2-SVP.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

4.5.3.2. Powstawanie aktywnej formy katalizatora

Aktywną, w reakcji polimeryzacji, formą katalizatorów rutenowych typu Grubbsa oraz Hoveydy-Grubbsa są 14-elektronowe kompleksy alkilidenowe, te same co w procesie metatezy olefin. Dlatego reakcję przyłączenia cząsteczki monomeru musi poprzedzać reakcja aktywacji katalizatora. Mechanizm reakcji jest różny dla obu typów prekursorów i został szczegółowo omówiony w rozdziale 4.3 pracy doktorskiej.

Aktywacja modyfikowanego katalizatora typu Grubbsa zachodzi na drodze dwóch kolejnych dysocjacji ligandów bromopirydynowych (Rys. 81). Jak wspomniano wcześniej, forma aktywna tego katalizatora występuje w postaci dwóch izomerów geometrycznych o różnej stabilności termodynamicznej, które mogą ulegać wzajemnemu przekształceniu jeden w drugi. Nie ma jednak jednoznacznych preferencji odnośnie udziału danego konformeru w reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu. Ten aspekt omówiono w kolejnym rozdziale pracy.

W przypadku katalizatora Hoveydy-Grubbsa aktywna forma katalizatora powstaje w wyniku dekoordynacji ugrupowania benzylidenowego (Rys. 82). Różnice w aktywności obu prekursorów w reakcji polimeryzacji zostały omówione w dalszej części pracy.



Rys. 81. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3) (ścieżka a). Względna entalpia swobodna reakcji ΔG_g [kJ/mol] obliczona została metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. Oznaczenia struktur zostały częściowo zmienione, w stosunku do tych w rozdziale 4.3, 3-Br-py=3-bromopirydyna.



Rys. 82. Ścieżka reakcji dla procesu aktywacji katalizatora (H_2IMes) $Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (4). Względna entalpia swobodna reakcji ΔG_g [kJ/mol] obliczone została metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. Oznaczenia zgodne z tymi w rozdziale 4.3.

4.5.3.3. Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu

Na rysunku 76 w rozdziale 4.5.1 przedstawiono schemat dwóch kolejnych kroków polimeryzacji pochodnej acetylenu. Inicjowanie reakcji oraz wzrost łańcucha zachodzą według tego samego mechanizmu polegającego na insercji 3-butyn-2-olu do wiązania podwójnego Ru=C katalizatora lub produktu etapu poprzedniego. Jest to mechanizm analogiczny do mechanizmu metatezy enyn z udziałem tych samych katalizatorów [118,154,223,245]. W wyniku reakcji powstają głównie produkty zawierające układ sprzężonych wiązań podwójnych oraz nieaktywne w dalszych etapach polimeryzacji produkty cykliczne.

Badania mechanizmu polegały najpierw na zlokalizowaniu wszystkich punktów krytycznych na PES reakcji przyłączenia pierwszej cząsteczki 3-butyn-2-olu do dwóch aktywnych form katalizatora typu Grubbsa (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHPh (**3_4** oraz **3_5**). Wyniki obliczeń w postaci diagramów energetycznych ścieżek reakcji przedstawiono na rysunkach 83-85. Zaprezentowany mechanizm dotyczy ścieżki α -addycji. Z otrzymanych rezultatów wynika, iż etap bezpośredniej insercji pochodnej acetylenu poprzedza tworzenie się produktu pośredniego o charakterze π -kompleksu katalizator-substrat. Usytuowanie cząsteczki monomeru w takim π -kompleksie może być prostopadłe (**a1_pk1**) lub równoległe (**a1_pk2**) do wiazania karbenowego (Rys. 83-85).



Rys. 83. Ścieżka reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem mniej stabilnej formy zdysocjowanej katalizatora (H_2IMes)(Cl)₂Ru=CHPh (**3_5**). Wartości względnej entalpii swobodnej reakcji ΔG_g [kJ/mol] obliczone metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. (ha=3butyn-2-ol, 3-Br-py= 3-brompirydyna)

W przypadku formy aktywnej katalizatora o równoległej orientacji grupy alkilidenowej i mezytylowej (**3**_5) formowanie π -kompleksu (**a1_pk2**) zachodzi bez bariery energetycznej (Rys. 83). Wynika to z braku konieczności rotacji wiązania karbenowego katalizatora, którą obserwujemy w przypadku reakcji z udziałem formy aktywnej katalizatora **3_4**, o większej stabilności (Rys. 83 i 84). Obliczona bariera aktywacji koordynacji monomeru wynosi $\Delta G_g^{\#}=51$ kJ/mol dla koordynacji monomeru w położeniu prostopadłym do wiązania karbenowego katalizatora (**a1_pk1**, Rys. 84) lub $\Delta G_g^{\#}=61$ kJ/mol dla orientacji równoległej (**a1_pk2**, Rys. 85). Struktury **a1_s1** oraz **a1_s2** na Rys. 84 i 85 to kompleksy koordynacyjne monomeru i katalizatora. Mechanizm przyłączenia 3-butyn-2-olu komplikuje również możliwość zmiany konformacji π -kompleksu na wstępnym etapie procesu (Rys. 84). Bariera aktywacji związana ze zmianą ułożenia cząsteczki monomeru w stosunku do wiązania karbenowego wynosi $\Delta G_g^{\#}=35$ kJ/mol. Ostatecznie, powstawanie obu π -kompleksów (a1_pk1, a1_pk2) wiąże się z tą samą sumaryczną barierą aktywacji (51 kJ/mol, rys. 84), natomiast entalpia swobodna aktywacji formy aktywnej katalizatora do a1_pk1 zgodnie z mechanizmem przedstawionym na rys. 85 jest o 10 kJ/mol większa. Dopiero w ostatnim kroku analizowanego mechanizmu następuje insercja monomeru do wiązania ruten-węgiel i powstaje produkt. Etap ten ma charakter nieodwracalny (duża ujemna wartość ΔG_g), a związany z nim stan przejściowy TS3 w każdym wariancie mechanizmu decyduje o barierze energetycznej całego procesu ($\Delta G_g^{\#}=68$ kJ/mol), a tym samym jego szybkości. Natomiast sam etap insercji charakteryzuje się niewielką entalpią swobodną aktywacji ($\Delta G_g^{\#}=19$ kJ/mol). W tabelach 25 i 26 zestawiono struktury zlokalizowanych π -kompleksów oraz stanów przejściowych. Analiza strukturalna wskazuje, że etap insercji zachodzi według mechanizmu uzgodnionego, podobnie jak metateza olefin z udziałem podobnych katalizatorów (Rozdział 4.4).



Rys. 84. Ścieżka reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem stabilniejszej formy zdysocjowanej katalizatora (H₂IMes)(Cl)₂Ru=CHPh (**3_4**) oraz ze zmianą konformacji π -kompleksu. Wartości względnej entalpii swobodnej reakcji ΔG_g [kJ/mol] obliczono metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. (ha= 3-butyn-2-ol, 3-Br-py= 3-bromopirydyna)



Rys. 85. Ścieżka reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem stabilniejszej formy dysocjowanej katalizatora (H_2IMes)(Cl)₂Ru=CHPh (**3_4**). Wartości względnej entalpii swobodnej reakcji ΔG_g [kJ/mol] obliczono metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. (ha=3-butyn-2-ol, 3-Br-py= 3-bromopirydyna)

Tabela. 25. Struktury produktów pośrednich (π -kompleksów) w reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu. Optymalizacja geometrii metodą BP86/def2-SVP.

Struktura		[Å]
-1-4	Ru - C1	1.858
and the second	Ru - C2	2.112
J. J. J. C. L.	Ru - C3	2.126
CA BU CA	Ru - C4	2.071
200	C1 - C4	3.195
s1 pk1	C3 - C4	1.280
	Ru - C1	1.862
17 13	Ru - C2	2.011
a country affer a	Ru - C3	2.314
	Ru - C4	2.430
and a state	C1 - C4	2.857
a1_pk2	C3-C4	1.243

Struktura		[Å]
17th	Ru - C1	1.842
a provide the second	Ru - C2	1.930
3	Ru - C3	3.226
	Ru - C4	3.571
a1_TS1	C3 - C4	1.227
it is	Ru - C1	1.840
for the forther	Ru - C2	1.935
the Second	Ru - C3	3.462
at TS1 2	Ru - C4	3.549
	C1 - C4	3.549
	C3 - C4	1.226
17-5-5	Ru - C1	1.862
a contraction of the contraction	Ru - C2	2.018
in the second	Ru - C3	2.312
a1 TS2	Ru - C4	2.378
_	C1 - C4	2.863
	C3 - C4	1.245
17-4.	Ru - C1	1.888
- and the states	Ru - C2	2.029
J to A and	Ru - C3	2.126
t The second sec	Ru - C4	2.333
a1_155	C1 - C4	2.283
	C3 - C4	1.269

Tabela. 26. Struktury stanów przejściowych w reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu, optymalizowane metodą BP86/def2-SVP.

4.5.3.4. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Grubbsa modyfikowanego 3-bromopirydyną

W celu prognozowania regioselektywności procesu, badania prowadzone były dla dwóch możliwych mechanizmów przyłączenia cząsteczki hydroksyalkiloacetylenu (α-addycji i β-addycji, Rys. 76).

Ze względu na obecność w cząsteczce substratu chiralnego atomu węgla, w badaniach etapu inicjowania reakcji przeanalizowano 12 możliwych sposobów przyłączenia 3-butyn-2-olu do wiązania karbenowego katalizatora (Rys. 86 i 87). We wszystkich przypadkach zlokalizowano stany przejściowe, a następnie w wyniku obliczeń IRC uzyskano struktury produktów oraz π -kompleksów będących bezpośrednimi substratami etapu insercji (Rys. 86 i 87). W tabelach pod rysunkami przedstawiono zestawienie uzyskanych wartości entalpii swobodnej przebadanych reakcji (odniesionej do układu inicjator-monomer) oraz entalpii swobodnej aktywacji (zdeterminowanej przez stan przejściowy etapu insercji oraz układ forma aktywna katalizatora-monomer).

Obliczenia wskazują, iż preferowaną kinetycznie jest reakcja zachodząca według ścieżki α -addycji, co sugerują również autorzy pracy eksperymentalnej [16]. Bariera energetyczna na ścieżce β jest wyższa średnio o 16 kJ/mol, w porównaniu do ścieżki α . swobodnej aktywacji Natomiast różnica entalpii pomiedzy najbardziej uprzywilejowanymi kinetycznie ścieżkami α -addycji ($\alpha 6$) i β -addycji ($\beta 1$) wynosi 9 kJ/mol. Otrzymane w badaniach produkty reakcji zachodzącej według mechanizmu αaddycji oraz β-addycji mają strukturę łańcuchową z układem sprzeżonych wiązań podwójnych. Badania teoretyczne reakcji według ścieżki β-addycji przewiduja również możliwość powstawania stabilnego produktu pośredniego (reakcja β 4, Rys. 87) o strukturze rutenacyklobutenu oraz produktu heterocyklicznego (reakcja β1, Rys. 87). Produkt tej ostatniej reakcji jest najbardziej stabilny termodynamicznie, spośród wszystkich otrzymanych w badaniach. W porównaniu do innych reakcji β-addycji, powstawanie tego produktu jest również kinetycznie uprzywilejowane. Pomimo wielu prób, nie udało się zlokalizować produktu rozpadu kompleksu o strukturze rutenacyklobutenu. Prace doświadczalne oraz teoretyczne dotyczące metatezy enyn, z udziałem acetylenu oraz jego pochodnych [154,223,245], potwierdzają możliwość powstawania tego typu produktów w reakcji z katalizatorami Grubbsa II generacji lub Hoveydy-Grubbsa II generacji.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 86. Insercja 3-butyn-2-olu według mechanizmu α . Wartości entalpii swobodnej ΔG_g [kJ/mol] oraz entalpii swobodnej aktywacji $\Delta G_g^{\#}$ [kJ/mol] całego procesu inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3). Obliczenia metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP.

-150

-148 -145 74 73

65

 $\alpha 4$

 α 5

α6



	$\Delta G_{298} [kJ/mol]$	$\Delta G_{298}^{\#}$ [kJ/mol]
β1	-181	74
β2	-156	88
β3	-148	98
β4	-54	96
β5	-134	89
β6	-129	88

Rys. 87. Insercja 3-butyn-2-olu według mechanizmu β . Wartości entalpii swobodnej ΔG_g [kJ/mol] oraz entalpii swobodnej aktywacji $\Delta G_g^{\#}$ [kJ/mol] całego procesu inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3). Obliczenia metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP.

W tabeli 27 przedstawiono struktury stanów przejściowych w reakcjach $\alpha 6$ oraz $\beta 1$. Porównując zmiany odpowiednich odległości międzyatomowych przy przejściu π kompleks - stan przejściowy - produkt można stwierdzić, że dla wszystkich rozpatrywanych wariantów insercji, struktury TS są bliższe geometrii odpowiednich π kompleksów (bezpośrednie substraty), niż produktów, czego należało się spodziewać dla reakcji egzotermicznej, zgodnie z postulatem Hammonda [166].

Tabela. 27. Struktura produktów przejściowych (π -kompleksy) oraz stanów przejściowych na ścieżkach $\alpha 6$ i $\beta 1$. Długości wiązań w strukturach wszystkich π -kompleksów oraz stanów przejściowych ([Å]). Geometrię optymalizowano metodą BP86/def2-SVP.

	π-kc	mpleks			TS	Produkt
. the states	Ru - C1	1.860		Ru - C1	1.890	2.600
and the second	Ru - C3	2.117	-frank - f	Ru - C3	2.114	1.832
C3 C4	C1 - C4	3.197	C1 C1	C1 - C4	2.244	1.388
~ ~	C3 - C4	1.284	^ະ c3 ^{C4}	C3 - C4	1.273	1.454
a6 pk			a6_TS			
a1_pk		2.297	a1_TS		2.126	1.825
a2_pk		2.122	a2_TS		2.151	1.823
a3_pk	Ru - C3	2.123	a3_TS	Ru - C3	2.120	1.841
a4_pk		2.131	a4_TS		2.119	1.832
a5_pk		2.378	a5_TS		2.143	1.825
د د			the set			
the second	Ru - C1	1.858	the these	Ru - C1	1.896	4.146
the second	Ru - C3	2.070	7	Ru - C3	2.063	1.845
the second	C1 - C3	3.135	and the	C1 - C3	2.192	1.379
sle ser	C3 - C4	1.280	R h1 ts	C3 - C4	1.284	1.456
b1_pk			01_t3			
b2_ts		2.071	b2_ts		2.076	1.821
b3_ts		2.064	b3_ts		2.067	1.835
b4_ts	Ru - C4	2.070	b4_ts	Ru - C4	2.062	1.890
b5_ts		2.068	b5_ts		2.075	1.822
b6_ts		2.064	b6_ts		2.069	1.835

^{Ru}C1 C4 C1 C3 C3 139

Na rysunku 88 przedstawiono ścieżkę całej reakcji inicjowania polimeryzacji 3butyn-2-olu, według preferowanego kinetycznie mechanizmu α -addycji ($\alpha 6$). W trakcie obliczeń zlokalizowano dwa stany przejściowe związane z koordynacją ($a6_TS1$) oraz insercją ($a6_TS2$) cząsteczki substratu. Struktura $a6_s$ jest to kompleks koordynacyjny stanowiący jedno z minimów na PES związanych ze stanem przejściowym $a6_TS1$. W tabeli 28 zamieszczono odległości między odpowiednimi atomami, zmieniające się wzdłuż ścieżki reakcji, oraz odpowiadające im rzędy wiązań Mayera.



a6_TS1

Rys. 88. Kinetycznie preferowana ścieżka reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu w obecności modyfikowanego katalizatora Grubbsa II generacji (ΔG_g [kJ/mol]). Obliczenia metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP.(ha= 3-butyn-2-ol, 3-Br-py= 3-bromopirydyna)

Wiązanie karbenowe Ru=C1 wydłuża się nieznacznie w pierwszych etapach, aby w ostatnim kroku ulec zerwaniu. Jednocześnie tworzy się nowe wiązanie karbenowe Ru=C3 produktu inicjowania reakcji polimeryzacji. Stan przejściowy TS2 przyjmuje strukturę zbliżoną do cyklicznej. Analizując zmiany odległości międzyatomowych, przede wszystkim Ru-C1, Ru-C3, C1-C4 i C3-C4, można zauważyć, że struktury obu stanów przejściowych są bardziej zbliżone do struktury odpowiedniego substratu niż do geometrii produktu, szczególnie **a6_TS1**. Ten sam wniosek można wyciągnąć na podstawie zmian odpowiednich wartości indeksów wiązań (Tabel 28). Jest to zgodne z postulatem Hammonda, biorąc pod uwagę, że oba rozpatrywane etapy elementarne są egzotermiczne.

	Struktura					
	3_4	a6_s	a6_TS1	a6_pk	a6_TS2	a6_p
Ru-C1	1.839	1.838	1.839	1.860	1.890	2.600
Р	1.675	1.677	1.690	1.567	1.246	0.300
Ru-C3	-	3.933	3.663	2.117	2.114	1.832
Р	-	0.006	0.016	0.728	0.675	1.630
C1-C4	-	4.562	4.238	3.197	2.244	1.388
Р	-	0.000	0.002	0.015	0.169	1.376
C3-C4	-	1.225	1.226	1.284	1.273	1.454
Р	-	2.780	2.757	2.028	2.098	0.976

Tabela 28. Zmiana wybranych odległości międzyatomowych wzdłuż ścieżki reakcji $\alpha 6$ [Å] oraz rzędy wiązań Mayera (P). Obliczenia metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP.

Badając mechanizm wzrostu łańcucha, przeanalizowano również oba sposoby przyłączenia drugiej cząsteczki monomeru (Rys. 89). W każdym z analizowanych wariantów zlokalizowano jeden stan przejściowy związany z insercją drugiej cząsteczki 3-butyn-2-olu (**TS3**). Struktury **a6_p2** i **b2_p2** są to izomery produktów pierwszego etapu polimeryzacji, uzyskane w wyniku optymalizacji π -kompleksów odpowiednio **aa_pk** i **ba_pk**, po usunięciu cząsteczki monomeru. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż preferowana kinetycznie jest reakcja zachodząca zgodnie z mechanizmem α addycji, co widać z porównania ścieżek $\beta\alpha$ i $\beta\beta$. Co więcej, przyłączenie drugiej cząsteczki substratu według mechanizmu α do produktu inicjowania otrzymanego zgodnie z mechanizmem β -addycji zachodzi z większą barierą aktywacji niż w przypadku ścieżki $\alpha\alpha$. Pomimo wielu prób, nie udało się natomiast zlokalizować stanu przejściowego przyłączenia cząsteczki substratu zgodnie z mechanizmem β do produktu inicjowania według ścieżki α . Przyczyną może być zawada steryczna, jaką jest podstawnik hydroksyetylowy. Można zatem przypuszczać, że potencjalny mechanizm

141

αβ nie byłby kinetycznie preferowany. W tabeli 29 przedstawiono struktury stanów przejściowych zlokalizowanych dla drugiego etapu polimeryzacji.



Rys. 89. Ścieżki reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem drugiej cząsteczki monomeru, w obecności katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3). Wartości względnej entalpii swobodnej ΔG_g [kJ/mol] obliczone metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. (ha=3-butyn-2-ol)

Tabela 29. Struktura stanów przejściowych na badanych ścieżkach reakcji drugiego etapu polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem kompleksu $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3). Zmiana odpowiednich odległości międzyatomowych wzdłuż ścieżek reakcji [Å]. Optymalizacja geometrii metodą BP86/def2-SVP.

	π-kompleks	TS	Produkt
Ru-C1 Ru-C3 C1-C4 C3-C4	1.901 2.279 2.698 1.247	1.932 2.129 2.302 2.302 1.267	3.297 1.827 1.393 1.471
		aa_ts3	
Ru-C1 Ru-C3 C1-C4 C3-C4	1.877 2.108 3.156 1.285	1.913 2.074 2.125 1.289	2.471 1.828 1.412 1.451
Ru-C1 Ru-C4 C1-C3 C3-C4	1.877 2.061 3.211 1.285	Ru 1.908 2.068 2.236 1.282 ba_ts3	3.078 1.827 1.388 1.461

Porównując powyższe informacje z danymi z pierwszego etapu reakcji (Tabela 27), można zauważyć, że wiązanie Ru-C1 w stanach przejściowych drugiego etapu polimeryzacji jest nieco dłuższe, o około 0.01-0.04 Å. Analizując zmiany wybranych odległości międzyatomowych (Ru-C1, Ru-C3(C4), C1-C4(C3) i C3-C4) w drugim etapie polimeryzacji, można zauważyć, że struktury stanów przejściowych są bardziej

zbliżone do struktury odpowiedniego substratu niż do geometrii produktu, podobnie jak w pierwszym etapie reakcji.

Przeprowadzono również analizę termodynamiczną możliwych produktów rozpatrywanych etapów polimeryzacji. W przypadku badanego etapu inicjowania, część wyników została opublikowana i stanowiła wstępny etap badań mechanizmu reakcji [16]. Uzyskano 31 konformerów, które mogą być produktami reakcji insercji 3-butyn-2-olu do wiązania karbenowego katalizatora. W badaniach przeanalizowano także możliwość przyłączenia substratów do katalizatora częściowo zdysocjowanego oraz bez wstępnego etapu dysocjacji ligandów bromopirydynowych. W pracy [16] wnioskowano również o możliwości tworzenia się stabilnych termodynamicznie heterocyklicznych produktów pośrednich, które mogą wpływać na wydajności reakcji polimeryzacji.

Tabela 30. Struktury cyklicznych produktów pierwszego etapu polimeryzacji 3-butyn-2-olu, zoptymalizowane metodą BP86/def2-SVP.

		[Å]
1.75		
the start	Ru-C1	2.103
Ser 1	Ru-C4	1.890
- Carton	C1-C3	1.502
C4 C1	C3-C4	1.379
b4 p		
3 A s		
Land the states of	Ru-C4	1.845
The second	Ru-O	2.279
ITT	C4-C3	1.456
X Z Z	C3-C1	1.379
b1_p		

W wyniku obliczeń będących częścią pracy doktorskiej, otrzymano kolejne dwanaście struktur mogących być produktami etapu inicjacji polimeryzacji (Rys. 86 i 87). Intersujące jest to_{Ru}że jeden z najbardziej stabilnych termodynamicznie i
jednocześnie aktywnych w kolejnych etapach polimeryzacji produkt uzyskano w reakcji zachodzącej według ścieżki α6, a więc także kinetycznie preferowanej. W wyniku obliczeń uzyskano, wspomniany już, stabilny produkt o strukturze rutenacyklobutenu **b4_p** oraz pięcioczłonowy produkt cykliczny **b1_p** (Tabela 30). Druga struktura posiada nieznacznie wydłużone nowe wiązanie karbenowe Ru=C4, w porównaniu do innych produktów pierwszego etapu insercji. Co ciekawe, odległość ta oraz długość wiązania Ru-O są porównywalne z tymi w obliczonej strukturze katalizatora Hoveydy-Grubbsa (4) (1.841, 2.334 [Å]). Strukturę rutenacyklobutenu (**b4_p**) można porównać do kompleksów rutenacyklobutanowych otrzymanych w reakcji metatezy winylosilanów według ścieżki A (Tabela 20, podrozdział 4.4.3.2). Cykliczny produkt inicjowania polimeryzacji jest mniej symetryczny, co wynika z tego, że wiązanie C3-C4 jest podwójne.

Badania ścieżek reakcji przyłączenia drugiej cząsteczki 3-butyn-2-olu pozwoliły na otrzymanie trzech produktów (Rys. 89). Największą stabilnością termodynamiczną charakteryzuje się produkt kolejnego przyłączenia według mechanizmu α -addycji (ścieżka $\alpha\alpha$), posiadający podstawniki hydroksyalkilowe przy atomach węgla C³ i C⁵ łańcucha polimeru (Tabela 31). Podobą stabilność termodynamiczną wykazuje produkt ścieżki $\beta\beta$. Na rysunku 90 przedstawiono położenie podstawników w polimerach otrzymywanych w reakcjach zachodzących tylko według mechanizmu α -addycji lub β addycji oraz na przemian następujących po sobie dwóch sposobów insercji. Na podstawie uzyskanych w pracy wyników przewiduje się, że reakcja polimeryzacji 3butyn-2-olu zachodzi według mechanizmu α -addycji, czyli preferowanym produktem będzie regioizomer $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$ (przyłączenie ogon do głowy) (Rys. 90). Nie można jednak wykluczyć innych możliwych kombinacji powstawania produktów, ponieważ obliczone różnice barier aktywacji dla mechanizmów α i β nie są duże, a każdy kolejny etap jest termodynamicznie nieodwracalny.

Analizując strukturę produktów drugiego etapu (Tabela 31), widać, że różne położenie podstawników hydroksyalkilowych zmienia długości wiązań w łańcuchu węglowym. Można przypuszczać, że produkty te będą mieć nieco inne właściwości przewodzące i/lub optyczne. Można zauważyć również, że produkty ścieżki $\alpha \alpha$ i $\beta \alpha$ mają izomerię *cis* zaś produkt $\beta\beta$ ma izomerię *trans*, względem podwójnego wiązania $C^3=C^4$. We wszystkich przypadkach natomiast produkty wykazują izomerię *trans* względem wiązania $C^1=C^2$ (pierwsza insercja monomeru). Badania doświadczalne [16] wskazują, że produkt polimeryzacji 3-butyn-2-olu posiada izomerię *trans*. W kontekście uzyskanych w pracy wyników można jedynie stwierdzić, że obliczenia dla dwóch etapów reakcji nie są wystarczające by można było przewidywać stereoizomerię polimeru.

Tabela 31. Struktura produktów drugiego etapu polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (3). Optymalizacja geometrii metodą BP86/def2-SVP. Na rysunku nie zaznaczono atomów wodoru.

		[Å]
Ru C^{5} C^{2} C^{1} Ru C^{2} C^{3} $C^$	$Ru=C^{5}$ $C^{5}-C^{4}$ $C^{4}=C^{3}$ $C^{3}-C^{2}$ $C^{2}=C^{1}$	1.827 1.471 1.393 1.452 1.371
aa_p ba_p ba_p	Ru= C^{5} $C^{5}-C^{4}$ $C^{4}=C^{3}$ $C^{3}-C^{2}$ $C^{2}=C^{1}$	1.828 1.451 1.412 1.469 1.376
bb_p	$Ru=C^{5}$ $C^{5}-C^{4}$ $C^{4}=C^{3}$ $C^{3}-C^{2}$ $C^{2}=C^{1}$	1.827 1.461 1.388 1.463 1.378



Rys. 90. Pozycja podstawników w produktach powstających po kilku etapach reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu według mechanizmów α -lub β -addycji oraz mechanizmu mieszanego. Założono izomerię trans.

4.5.3.5. Regioselektywność polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy - Grubbsa

Na rysunku 91 przedstawiono przebieg reakcji inicjowania polimeryzacji 3butyn-2-olu, według mechanizmu α - oraz β -addycji, z udziałem katalizatora Hoveydy-Grubbsa (H₂IMes)Cl₂Ru=CH(o-OiPrC₆H₄) (4). W celu porównania aktywności katalizatorów **3** i **4** w reakcji polimeryzacji, przyjęto konformację monomeru względem katalizatora **4** tak jak w reakcjach odpowiednio α 6 i β 2 z udziałem **3**. Wybrano reakcję β 2, ponieważ w reakcji β 1, która jest preferowaną kinetycznie, powstaje produkt cykliczny. W przypadku ścieżki α -addycji zlokalizowano dwa stany przejściowe związane z koordynacją oraz insercją cząsteczki substratu. Struktura **a7_s** jest kompleksem koordynacyjnym, podobnie jak analogiczne struktury w procesie z udziałem inicjatora **3**. O całkowitej szybkości procesu decyduje ostatni stan przejściowy (**TS3**). Tak jak w reakcji z udziałem katalizatora typu Grubbsa, preferowaną kinetycznie jest ścieżka α -addycji. Obliczona metodą BP86 entalpia swobodna aktywacji dla reakcji na ścieżce β wynosi 116 kJ/mol i jest większa o 21 kJ/mol w porównaniu do bariery aktywacji dla ścieżki α .

Analizując geometrię stanów przejściowych etapu insercji (Tabela 32), szczególnie wiązań Ru-C1, Ru-C3 lub Ru-C4 i C3-C4, można zauważyć, że ich struktura jest bardziej zbliżona do struktury odpowiedniego substratu niż do geometrii produktu, podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych ścieżek reakcji z udziałem kompleksu **3**.

Ścieżka α-addycji



Rys. 91. Ścieżki reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy-Grubbsa II generacji (H_2IMes) $Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (4). Wartości względnej entalpii swobodnej ΔG_g [kJ/mol] obliczone metodą BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. (ha=3butyn-2-ol)

Tabela 32. Struktura stanów przejściowych na ścieżkach reakcji inicjowania polimeryzacji 3butyn-2-olu z udziałem katalizatora (H_2IMes) $Cl_2Ru=CH(o-OiPrC_6H_4)$ (4). Zmiana odległości międzyatomowych wzdłuż tych ścieżek reakcji. Optymalizacja geometrii metodą BP86/def2-SVP.

	π -kompleks	TS	produkt	
Ru-C1	1.874	1.900	2.663	
Ru-C3	2.106	2.119	1.833	
C1-C4	3.174	Ru 2.269	1.386	
C3-C4	1.286	1.270	1.455	
		a7_TS3		
Ru-C1	1 864	1 897	2 978	
Ru-C4	2 079	2 076	1 825	
C1-C3	3.088	2.070	1 383	
C3-C4	1 279	1 273	1 4 5 9	
05 01	1.277	1.275	1.139	
		A A A A		
Por	ównując aktyv	vno tenowych ((3 1 4) w	
processe in	icjowania polir	nei Y: udziałem k	atalizatora	
typu Grul	obsa (H ₂ IMes))(3 reterowana	zarówno	
termodynamicznie jak i kine metodą BP86 entalpia				
swobodna aktywacji reakcj b7 TS3 α-addycji wynosi 65				
kJ/mol i 95 kJ/mol, odpowietanio ana procesow z adziatem kompieksów 3 i 4. Różnica				
w przypadku entalpia swobodnej reakcji inicjowania polimeryzacji jest jeszcze bardziej				
wyraźna (ΔG_g =-145 kJ/mol i ΔG_g =-66 kJ/mol), chociaż oba procesy sa nieodwracalne i				
nie powii	nno mieć to	wpływu na przebieg procesu. Tymczasem	ı badania	
eksperymentalne wskazują, że większe wydajności procesu polimeryzacji				
hydroksyal	kiloacetylenu u	zyskuje się w obecności katalizatora Hoveydy-Gru	bbsa (4) w	
porównaniu z inicjatorem 3. Trzeba jednak zauważyć, że oba katalizatory mogą się				

różnić aktywnością tylko na etapie inicjowania polimeryzacji, gdyż na etapie wzrostu łańcucha polimeru centra aktywne są w obu przypadkach w zasadzie takie same. W tym momencie przewagą katalizatora Hoveydy-Grubbsa jest brak możliwości chwilowej dezaktywacji poprzez koordynację ligandu innego niż monomer, podczas gdy w procesie inicjowanym przez katalizator Grubbsa **3** w każdej chwili do aktywnego centrum rutenowego może się przyłączyć obecna w układzie 3-bromopirydyna. Może to tłumaczyć większą efektywność katalizatora Hoveydy-Grubbsa w polimeryzacji, w porównaniu do katalizatora Grubbsa. Kolejnym ważnym aspektem jest wpływ zastosowanej metody teoretycznej na prognozowaną energetykę procesu (rozdział 4.5.3.7). Efekt ten dotyczy głównie procesu dysocjacji katalizatora **3**. Jeżeli wartość entalpii swobodnej aktywacji odnieść do form aktywnych katalizatorów, zamiast do inicjatorów, to odpowiednie wartości $\Delta G_g^{\#}$ obliczone metodą BP86 będą zbliżone dla procesów katalizowanych przez kompleksy Grubbsa i Hoveydy-Grubbsa, wynosząc odpowiednio 65 i 63 kJ/mol.

4.5.3.6. Obliczenia przesunięć chemicznych ¹H NMR

W celu oceny przydatności zastosowanej metody obliczania wartości przesunięć chemicznych wykonano obliczenia dla cząsteczki katalizatora Grubbsa II generacji modyfikowanego 3-bromopirydyną (3) oraz porównano z danymi literaturowymi. Przeanalizowano kilkanaście schematów obliczeniowych różniących się zarówno wielkością bazy funkcyjnej jak i metodą DFT (rozdział 4.5.2). Zestawienie uzyskanych wartości przesunięć chemicznych dla atomu wodoru przy alkilidenowym atomie węgla, wraz z referencyjną wartością doświadczalną [16], przedstawiono w Tabeli 33. Wykonano również obliczenia dla częściowo zdysocjowanego inicjatora oraz dwóch form aktywnych katalizatora. Obliczone wartości przesunięć chemicznych δ_{theo} dla katalizatora częściowo zdysocjowanego są mniejsze o 0.2-0.4 ppm niż w przypadku formy niezdysocjowanej, porównując wyniki uzyskane tymi samymi metodami. Prognozowana wartość przesunięcia chemicznego dla formy aktywnej katalizatora **3_4** jest jeszcze mniejsza, o około 1.3-2.2 ppm w stosunku do związku **3**, w zależności od schematu obliczeń. Natomiast prognozowana wartość δ_{theo} dla hipotetycznej formy aktywnej **3_5**, termodynamicznie niestabilnej w stosunku do **3_4**, jest większa o 2.1-4.4

ppm, w porównaniu do 3. Obecności zdysocjowanych form katalizatora w roztworze nie rejestrowano jednak techniką NMR [16].

Tabela 33. Teoretyczne wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR dla wodoru alkilidenowego obliczonych struktur inicjatora 3, produktu częściowej dysocjacji 3_2 oraz aktywnych form katalizatora (3_4, 3_5).

BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP

PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP

Metoda



4 4	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	CHCl ₃	15.93
	PBE0/aug-cc-pVTZ-J//BP86/def2-SVP	-	15.95
the second second	PBE0/aug-pcJ-2//BP86/def2-SVP	-	15.97
з д н у	PBE0/igloIII//BP86/def2-SVP	-	15.96
2.50 -34	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	-	16.05
the second	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	16.02
II.	PBE0/def2-TZVPP//	-	16.35
3	PBE0/def2-SVP/def2-TZVPP		
3	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-TZVP	-	16.36
	LC-@PBE/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	17.71
	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	17.61
	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	CHCl ₃	17.59
	ωB97xD/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	17.12
	LC-ωPBE/def2-TZVPP//	C ₆ H ₅ CH ₃	17.48
	LC-ωPBE /def2-SVP		
	Dośw. [16]	CDCl ₃	19.03
1 Start			
the line	BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	13.72
and I for and	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	15.67
🖌 Н	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	CHCl ₃	15.71
	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	C ₆ H ₆	15.69
and the second	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	-	15.70
and and	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	CHCl ₃	17.25
3 2 5	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	17.23
the about 1	BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	11,92
again a short	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	14,33
з 😽 🗸 н	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	CHCl ₃	14,60
a de la companya de l	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	-	14,10
34	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	CHCl ₃	16.32
	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	16.20
,			
1 × 1	BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	16,29
A been	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	-	18,91
the second have the	PBE0/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP	CHCl ₃	19,04
I para	PBE0/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	-	19,06
35 H	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	CHCl ₃	22.01
-	M06/def2-TZVPP//PBE0/def2-SVP	C ₆ H ₅ CH ₃	21.88

4

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

 δ_{theo}

[ppm]

14.16

15.97

rozpuszczalnik

_

-

Uzyskane wartości teoretyczne δ_{theo} dla inicjatora **3** są mniej lub bardziej zaniżone w stosunku do wartości referencyjnej. Zależą one przede wszystkim od zastosowanego funkcjonału gęstości - najbardziej dokładne wyniki uzyskano stosując metodę LC-wPBE i M06. W tym kontekście znaczenie ma również wybór funkcjonału do optymalizacji geometrii (wyniki dla LC-ωPBE). Na otrzymane wartości nie miał znaczącego wpływu rodzaj bazy funkcyjnej ani symulowana metodą PCM obecność rozpuszczalnika. Wszystkie stosowane bazy funkcyjne wydają się być wystarczająco zaawansowane do obliczeń przesunięć chemicznych ¹H NMR i stosowanie specjalistycznych baz typu aug-cc-pVTZ-J, aug-pcJ-2 czy igloIII nie jest konieczne, gdyż praktycznie nie ma wpływa na wyniki (zmiana o kilka setnych ppm). Z drugiej strony, większy efekt wywołuje zmiana bazy funkcyjnej zastosowanej do optymalizacji geometrii, ponieważ obliczone wartości przesunięć chemicznych są bardzo wrażliwe na parametry geometryczne. W przypadku związku 3 i funkcjonału PBE0, podniesienie jakości bazy funkcyjnej w optymalizacji geometrii (z def2-SVP na def2-TZVPP) poprawiło uzyskany wynik δ_{theo} o około 0.3 ppm. Stosowanie tej klasy bazy funkcyjnej do obliczeń geometrii wszystkich struktur byłoby jednak zbyt czasochłonne. Ostatecznie, do obliczania właściwości magnetycznych wybrano funkcjonał M06 z baza TZVPP, czyli kombinację stosowaną w pracy do obliczeń energii single point.

Kolejnym zadaniem były obliczenia wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR dla analizowanych produktów insercji monomeru do wiązania alkilidenowego modyfikowanego katalizatora Grubbsa **3**. Do analizy wybrano produkty pierwszego etapu reakcji, których powstawanie jest uprzywilejowane kinetycznie $\alpha 6$ i $\beta 1$, produkty otrzymane z obliczeń dla drugiego etapu insercji $\alpha \alpha$, $\beta \beta$ i $\beta \alpha$ oraz, w celu porównania, produkty **A2**, **A3**, **A4**, **A5** otrzymane w ramach obliczeń wstępnych, opisanych w publikacji [16]. Obliczone wartości przesunięć chemicznych dla atomów wodoru przy węglu alkilidenowym (β -addycja) lub węglu β (α -addycja) zostały przedstawione na Rys. 92.



Rys. 92. Teoretyczne wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR protonów alkililidenowych (β addycja) oraz protonów przy węglu β (α -addycja) produktów addycji z udziałem katalizatora Grubbsa (**3**). Metoda M06/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. Uwzględniono efekt rozpuszczalnika (chloroform).

W eksperymentalnych widmach ¹H NMR dla procesu polimeryzacji 3-butyn-2olu w obecności katalizatora **3** widoczne są dwa sygnały, przy $\delta_{dośw1}$ =18.49 ppm i $\delta_{dośw2}$ =17.18 ppm [16], które zinterpretowano, jako sygnały pochodzące od protonów nowo powstających produktów α -addycji. W kontekście wyników uzyskanych w pracy, dokładniej można stwierdzić, iż otrzymane w eksperymencie widma ¹H NMR pochodzą od produktów β-addycji, które zapewne powstają, być może w małych ilościach, obok produktów α -addycji. W strukturze tych ostatnich brak jest charakterystycznych protonów alkilidenowych, natomiast sygnał pochodzacy od wodorów w położeniu β (Rys. 92) pojawia się w obszarze sygnałów pochodzących również od protonów aromatycznych (6 – 8 ppm). W ten sposób, produkty α -addycji, nawet jeżeli dominują w mieszaninie reakcyjnej, są trudno wykrywalne za pomocą analizy ¹H NMR. Z dwóch wymienionych wyżej wartości eksperymentalnych przesunięć chemicznych, sygnał $\delta_{dośw2}$ =17.18 ppm jest znacznie wyraźniejszy [16] i w kontekście wyników prezentowanych na rys. 92, to on prawdopodobnie powinien być przypisany do protonu alkilidenowego produktów β -addycji. Drugi sygnał, $\delta_{dośw1}$ =18.49 ppm, jest bardzo słaby i rozmyty. Być może pochodzi on od protonu częściowo zdysocjowanej formy katalizatora rutenowego (3 2), co zgodne jest z wynikami teoretycznymi w tabeli 33, biorac pod uwagę ich zaniżone wartości (np. dla funkcjonału M06 obliczony sygnał dla 3 jest około 1.4 ppm niższy od wartości eksperymentalnej, co w przypadku 3 2 dawałoby wartość rzeczywistą około 18.7 ppm).

W pracy wykonano także obliczenia wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR dla cząsteczki katalizatora Hoveydy-Grubbsa **4** (Rys. 93), które porównano z wartościami eksperymentalnymi [16]. Uzyskana wartość jest niższa od referencyjnej o 0.83 ppm. Na Rysunku 93 przedstawiono również wartości δ_{teor} dla obliczonych struktur formy aktywnej katalizatora **4_1** i produktów α -addycji oraz β -addycji 3-butyn-2-olu.

W eksperymentalnych widmach ¹H NMR dla reakcji polimeryzacji 3-butyn-2olu z udziałem katalizatora **4** widoczne są trzy słabe sygnały przy $\delta_{dośw3}$ =18.10 ppm, $\delta_{dośw4}$ =16.69 ppm i $\delta_{dośw5}$ =16.60 ppm [16], które tak samo jak dla reakcji z **3**, zinterpretowano, jako sygnały pochodzące od protonów produktów α-addycji. Wyniki uzyskane w tej części pracy wskazują również, że obserwowane doświadczalnie sygnały ¹H NMR pochodzą od produktów β-addycji. Z trzech wymienionych wyżej wartości eksperymentalnych przesunięć chemicznych, dwa ostatnie sygnały leżą bardzo blisko siebie [16] i w kontekście wyników zamieszczonych na rys. 93, prawdopodobnie pochodzą od protonu alkilidenowego produktów β -addycji. Alternatywnie, można tak zinterpretować pierszy sygnał, $\delta_{dośw3}$ =18.10 ppm, biorąc pod uwagę zaniżoną wartość δ_{teor} , otrzymaną dla inicjatora **4**.



 δ_{teor} = 16.12 ppm $\delta_{dośw}$ =16.95 ppm



 δ_{teor} =16.94 ppm

produkty addycji (etap inicjowania reakcji)





 $\delta_{dośw3}$ =18.10 ppm, $\delta_{dośw4}$ =16.69 ppm, $\delta_{dośw5}$ =16.60 ppm

Rys. 93 Teoretyczne wartości przesunięć chemicznych ¹H NMR protonów alkilidenowych inicjatora (4) i formy aktywnej katalizatora (4_1) oraz protonu alkililidenowego (β -addycja) oraz protonu przy węglu β (α -addycja) produktów addycji z jego udziałem. Metoda M06/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. Uwzględniono efekt rozpuszczalnika (chloroform).

4.5.3.7. Wpływ zastosowanej metody DFT oraz rozpuszczalnika

Wybór metody DFT, chociaż na ogół nie powinien zmieniać podstawowych wniosków jakościowych na temat badanych mechanizmów, może mieć istotny wpływ na wyznaczone wartości parametrów energetycznych, charakteryzujących poszczególne ścieżki reakcji [152,251,261]. Dlatego w ramach pracy wykonano badania, dla preferowanych kinetycznie ścieżek reakcji, z użyciem trzech dodatkowych funkcjonałów DFT: M06, PBE0 oraz ωB97XD. Obliczenia single point wykonano dla struktur optymalizowanych metodą BP86. Na rysunku 94 przedstawiono diagramy energetyczne dla ścieżki αα reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora typu Grubbsa (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh. Zestawienie wartości uzyskanych dla pozostałych rozważanych mechanizmów reakcji przedstawiono w tabeli 34.



Rys. 94. Ścieżka $\alpha \alpha$ polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora (H₂IMes)(3-Brpy)₂(Cl)₂Ru=CHPh (**3**). Wartości względnej entalpii swobodnej w fazie gazowej ΔG_g [kJ/mol] obliczone metodami: BP86, M06, PBE0, ω B97XD z bazą funkcyjną def2-TZVPP. Optymalizacje struktur wykonano metodą BP86/def2-SVP. Oznaczenia zgodnie z Rys. 88 i 89.

Tabela.34. Porównanie entalpii swobodnej (ΔG_g , ΔG_s [kJ/mol]) oraz entalpii swobodnej aktywacji $(\Delta G_g^{\#}, \Delta G_s^{\#} [kJ/mol])^a$ dla reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora $(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ **(3)**, zachodzącej według dwóch konkurencyjnych ścieżek reakcji. Entalpia oraz entalpia swobodna (ΔH_g , ΔH_s , ΔG_g , ΔG_s [kJ/mol]) dysocjacji katalizatora 3. Obliczenia wykonano różnymi metodami DFT, dla struktur optymalizowanych metodą BP86/def2-SVP. W obliczeniach dla reakcji w roztworze symulowanym rozpuszczalnikiem był toluen.

	ΔH_g	ΔG_g	ΔH_s	ΔG_s				
	dysocjacja							
BP86	57	-61	40	-77				
M06	164	47	147	29				
PBE0	94	-23	-	-				
ωB97XD	183	66	-	-				
	ΔG_{g}	ΔG_s	$\Delta {G_g}^{\#}$	$\Delta G_s^{\ \#}$				
	α - add	ycja (ście	eżka α6)					
BP86	-145	-147	65 (65)	74 (74)				
M06	-73	-80	70 (23)	61 (32)				
PBE0	-135	-	52 (40)	-				
ωB97XD	-60	-	80 (14)	-				
	β - add	ycja (ście	eżka β1)					
BP86	-181	-185	74 (74)	86 (86)				
M06	-100	-109	88 (41)	80 (51)				
PBE0	-172	-	65 (53)	-				
ωB97XD	-96	-	99 (33)	-				
	α	α – addy	cja					
BP86	-231	-225	70	75				
M06	-162	-167	41	45				
PBE0	-235	-	53	-				
ωB97XD	-164	-	28	-				
$\beta \alpha$ – addycja								
BP86	-186	-175	92	101				
M06	-145	-145	62	68				
PBE0	-196	-	77	-				
ωB97XD	-143	-	60	-				
$\beta\beta$ – addycja								
BP86	-226	-219	102	108				
M06	-150	-156	68	73				
PBE0	-235	-	87	-				
ωB97XD	-160	-	64	-				

^a Wartości w nawiasach są odniesione do formy aktywnej katalizatora.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W przypadku obliczeń z funkcjonałami M06 oraz ω B97XD uzyskano zdecydowanie wyższe wartości entalpii i entalpii swobodnej reakcji dysocjacji katalizatora, zgodnie z wynikami uzyskanymi w rozdziale 4.2. Funkcjonały te lepiej opisują słabe oddziaływania średniego i dalekiego zasięgu [190,195,227]. W tym przypadku uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy dużymi ligandami stabilizuje kompleks wyjściowy i skutkuje wyższą obliczoną wartością energii dysocjacji niż w przypadku funkcjonałów BP86 i PBE0. Pomimo tych różnic, nie stwierdzono jednak zmiany preferencji kinetycznych tworzenia produktów polimeryzacji (Tabela 34).

W pracy wykonano obliczenia z symulacją obecności rozpuszczalnika (toluen) dla wybranych, najistotniejszych dla przebiegu całego procesu, ścieżek reakcji. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 34. Prognozowane wartości entalpii swobodnej reakcji i entalpii swobodnej aktywacji w roztworze ($\Delta G_s, \Delta G_s^{\#}$) róznią się od odpowiednich wartości obliczonych dla fazy gazowej o kilka-kilkanaście kJ/mol. Większy efekt, ale wciąż poniżej 20 kJ/mol, stwierdzono w przypadku reakcji dysocjacji inicjatora 3. Przykładowo entalpia swobodna reakcji w roztworze, obliczona metodą M06 jest niższa o 18 kJ/mol, w stosunku do obliczeń dla fazy gazowej. Uwzględnienie w obliczeniach obecności rozpuszczalnika nie wpływa jednak na kinetyczne reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu preferencje Z udziałem modyfikowanego katalizatora Grubbsa II genarcji (3).

Na rysunkach 95 i 96 przedstawiono kinetycznie uprzywilejowane ścieżki reakcji polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora typu Grubbsa (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (**3**) oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa (H₂IMes)Cl₂Ru=CH(o-*Oi*PrC₆H₄) (**4**), obliczone metodą M06/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP z uwzględnieniem obecności rozpuszczalnika (toluen). W obu przypadkach etapy insercji są silnie egzoergiczne, a zatem, jak należało się spodziewać, proces wzrostu łańcucha jest reakcją nieowracalną. W tym wypadku, dla reakcji z udziałem katalizatora **3**, prognozowana entalpia swobodna aktywacji w reakcji inicjowania polimeryzacji wynosi 61 kJ/mol i 45 kJ/mol, odpowiednio dla etapu przyłączenia pierwszego i drugiego monomeru. Warto jednak zauważyć, że obniżenie całkowitej bariery aktywacji w etapie propagacji, w porównaniu z etapem inicjowania polimeryzacji, wynika z udziału reakcji dysocjacji katalizatora w pierwszym przypadku. Jeżeli porównamy barierę aktywacji inicjacji odniesioną do fazy aktywnej katalizatora (**3**_4), to entalpia swobodna aktywacji przyłączenia drugiego monomeu jest nieco większa (Rys. 95,

Tabela 34). W przypadku reakcji z udziałem katalizatora 4, obliczona według tego schematu, entalpia swobodna aktywacji w reakcji inicjowania polimeryzacji wynosi 83 kJ/mol, czyli zgodnie z tymi wynikami etap inicjacji z udziałem katalizatora 3 powinien przebiegać z większą szybkością.



Rys. 95. Ścieżka polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora (H_2IMes)(3-Brpy)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3). Wartości względnej entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP, w symulowanej obecności rozpuszczalnika (toluen). (ha= 3butyn-2-ol, 3-Br-py= 3-bromopirydyna)



Rys. 96. Ścieżki reakcji inicjowania polimeryzacji 3-butyn-2-olu z udziałem katalizatora Hoveydy-Grubbsa II generacji (H₂IMes)Cl₂Ru=CH(o-OiPrC₆H₄) (**4**). Wartości względnej entalpii swobodnej ΔG_s [kJ/mol] obliczone metodą M06/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP. Uwzględniono obecność rozpuszczalnika (toluen). (ha= 3-butyn-2-ol)

4.5.4. Wnioski

W tej części pracy doktorskiej zbadano mechanizm polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu, na przykładzie 3-butyn-2-olu, w obecności modyfikowanego katalizatora typu Grubbsa oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa.

1. Przeprowadzone studia teoretyczne wskazują na złożony mechanizm reakcji 3-butyn-2-olu z kompleksem alkilidenowym rutenu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku rozpatrywanych układów katalitycznych mechanizm α -addycji jest kinetycznie uprzywilejowany w porównaniu z β -addycją.

2. Wyznaczone teoretycznie wartości przesunięć chemicznych widma ¹H NMR dla produktów reakcji wskazują, że eksperymentalnie obserwowane sygnały pochodzą od produktów β -addycji, które powstają obok dominujących prawdopodobnie produktów α -addycji, trudno wykrywalnych techniką ¹H NMR.

3. Na podstawie uzyskanych w pracy wyników przewiduje się, że preferowanym kinetycznie produktem powinien być regioizomer powstający w wyniku następujących

po sobie addycji według mechanizmu α (przyłączenie ogon do głowy). Przeprowadzone obliczenia dla dwóch etapów insercji monomeru są niewystarczające, by można było na tej podstawie prognozować stereoizomerię polimeru (*trans-cis*).

4. W ramach pracy wykonano obliczenia energetyki wyznaczonych ścieżek reakcji, z użyciem równolegle czterech funkcjonałów DFT. Zastosowana metoda DFT wpłynęła istotnie na wartości energii dysocjacji katalizatora, która obliczona z użyciem metod M06 i ωB97XD była znacznie wyższa niż w przypadku zastosowania funkcjonałów BP86 i PBE0. Pozostałe wnioski, dotyczące kinetyki i termodynamiki procesu, nie zależą od wyboru funkcjonału DFT. Również symulacja obecności rozpuszczalnika metodą PCM ma mały wpływ na otrzymane wyniki.

4.6. Podsumowanie i wnioski.

W pracy doktorskiej przeprowadzono badania teroretyczne dotyczące mechanizmów reakcji zachodzących w obecności alkilidenowych katalizatorów rutenowych. Szczegółowo przeanalizowano mechanizm reakcji wybranych winylosilanów z katalizatorem Grubbsa II generacji oraz mechanizm polimeryzacji 3butyn-2olu w obecności modyfikowanego katalizatora Grubbsa i katalizatora Hoveydy-Grubbsa. Powyższe badania poprzedziła ocena metod DFT w odniesieniu do reakcji z udziałem katalizatorów rutenowych. Ponadto, dla wybranych katalizatorów wykonano badania mechanizmu ich aktywacji.

Przeprowadzone badania prowadzą do następujących wniosków:

1. Spośród 31 metod DFT testowanych w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem katalizatora modelowego $(PH_3)_2(Cl)_2Ru=CH_2$, najlepsze okazały się metody M06, ω B97XD i PBE0.

Najdokładniejszymi metodami, w odniesieniu do reakcji dysocjacji liganda fosfinowego PCy₃ z udziałem katalizatora Grubbsa drugiej generacji (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh, były funkcjonały klasy M06 oraz funkcjonał M05-2X. Najmniejsze rozbieżności pomiędzy obliczonymi oraz doświadczalnymi długościami wiązań w kompleksie rutenowym uzyskano dla metod LC-ωPBE, B1B95, MPW1B95 i PBE0. 2. W ramach pracy doktorskiej prawdopodobnie po raz pierwszy wyznaczono profil entalpii swobodnej dla reakcji aktywacji katalizatorów typu Grubbsa II generacji ((H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh (1), (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CH*i*Bu (2) i (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh (3)). Co również warto podkreślić, uzyskane wartości teoretyczne parametrów aktywacji dla inicjatora (1) były bardzo bliskie odpowiednim wielkościom wyznaczonym doświadczalnie.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można prognozować, że spośród wszystkich badanych prekursorów (katalizatory II generacji typu Grubbsa oraz Hoveydy-Grubbsa), katalizator Grubbsa modyfikowany 3-bromopiridyną najłatwiej ulega przekształceniu do reaktywnego 14-elektronowego kompleksu karbenowego. Otrzymane wyniki są zgodne z wyznaczonymi doświadczalnie różnicami aktywności badanych katalizatorów.

Uzyskane wartości energii dysocjacji ligandów obliczone z zastosowaniem metody M06 okazały się znacznie wyższe niż w przypadku zastosowania funkcjonału PBE0, natomiast uwzględnienie w obliczeniach obecności rozpuszczalnika miało mniejszy wpływ na otrzymane wyniki.

3. Badania teoretyczne reakcji winylosilanów z katalizatorem Grubbsa II generacji udowodniły, że czynnikiem decydującym o regioselektywności procesu jest stabilność rutenacyklobutanowych produktów pośrednich. Przyczyną różnej stabilności kompleksów rutenacyklobutanowych na konkurencyjnych ścieżkach reakcji są różnice we właściwościach elektrono-donorowych grupy SiR₃ w winylosilanach oraz oddziaływania steryczne, zależące od budowy i położenia podstawnika SiR₃. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że skierowaniu reakcji na ścieżkę umożliwiającą powstawanie pożądanego kompleksu alkilidenowego rutenu z grupą sililową przyłączoną bezpośrednio do węgla karbenowego powinno sprzyjać zastosowanie substratów zawierających stosunkowo małe ugrupowania SiR₃ o relatywnie silnych właściwościach elektrono-donorowych.

4. Przeprowadzone studia teoretyczne wskazują na złożony mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu katalizowanej przez kompleks rutenowy Grubbsa II generacji modyfikowany 3-bromopirydyną. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że mechanizm α-addycji jest kinetycznie uprzywilejowany w porównaniu z

β-addycją. Ten sam wniosek można wyciągnąć na podstawie wyników obliczeń wykonanych dla reakcji katalizowanej przez kompleks Hoveydy-Grubbsa II generacji.

Wyznaczone teoretycznie wartości przesunięć chemicznych widma ¹H NMR dla produktów obu badanych wariantów reakcji, wskazują, że eksperymentalnie obserwowane sygnały pochodzą od produktów β-addycji, które powstają obok dominujących prawdopodobnie produktów α -addycji.

Obliczenia z użyciem równolegle czterech funkcjonałów DFT (M06, wB97XD, BP86 i PBE0) potwierdziły, że wybór metody DFT wpływa istotnie na wartości energii dysocjacji katalizatora. Jednak podstawowe wnioski, dotyczące kinetyki i termodynamiki procesu, nie zależą od zastosowanego funkcjonału DFT. Symulacja obecności rozpuszczalnika ma także mały wpływ na otrzymane wyniki

5. Literatura

- [1] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 18
- [2] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, Chem. Rev. 110 (2010) 1746
- [3] C. Pietraszuk, H. Fischer, S. Rogalski, B. Marciniec, J. Organomet. Chem. 690 (2005) 5912
- [4] C. Pietraszuk, S. Rogalski, M. Majchrzak, B. Marciniec, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 5476
- [5] P. Żak, C. Pietraszuk, B. Marciniec, J. Mol. Catal. A: Chem. 289 (2008) 1
- [6] C. Pietraszuk, B. Marciniec, S. Rogalski, H. Fischer, J. Mol. Catal. A: Chem 240 (2005) 67
- [7] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer O. Nuyken, Macromolecules 32 (1999) 21
- [8] O. A. Scherman, R. H. Grubbs, Synthetic Metals 124 (2001) 431
- [9] J. P. Claverie, R. Soula, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 619
- [10] J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 5965
- [11] T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, Macromol. Chem. Phys. 207 (2006) 1244
- [12] S. T. Diver, A. A. Kulkarni, D. A. Clark, B. P. Peppers., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 5832
- [13] D. M. Haigh, A. M. Kenwright, E. Khosravi, Macromolecules 38 (2005) 7571
- [14] D. E. Schuehler, J. E. Williams, M. B. Sponsler, Macromolecules 37 (2004) 6255
- [15] T. Katsumata, M. Shiotsuki, S. Kuroki, I. Ando, T. Masuda, Polym. J. 37 (2005) 608
- [16] I. Czeluśniak, J. Handzlik, J. Organomet. Chem. 694 (2009) 1427
- [17] T. S. Halbach, J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, Macromol. Rapid Commun. 26 (2005) 784
- [18] T. Masuda, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45 (2007) 165
- [19] K. J. Ivin, J. C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press: San Diego, CA, 1997,
- [20] R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003
- [21] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 6899
- [22] S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J., Jr. Bonitatebus, J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1452
- [23] S. K. Armstrong, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1998) 371
- [24] R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3760
- [25] R. H. Grubbs, Tetrahedron 60 (2004) 60 7117
- [26] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3974
- [27] E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 726-764
- [28] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, J. Org. Chem. 63 (1998) 9904
- [29] A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 3783
- [30] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 100
- [31] A. N. Roberts, A. C. Cochran, D. A. Rankin, A. B. Lowe, H.-J. Schanz Organometallics 26 (2007) 6515
- [32] M. A. Dunbar, S.L. Balof, A. N. Roberts, E. J. Valente, H-J. Schanz, Organometallics 30 (2011) 199
- [33] F. Boeda, H. Clavier, M. Jordaan, W. H. Meyer, S. P. Nolan, J. Org. Chem. 73 (2008) 259



- [34] L. Achermann, A. Furstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 4787
- [35] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2416
- [36] M. Scholl, J. P. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, Tetrahedron Lett. 40 (1999) 2247
- [37] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. F. Petersen, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 2674
- [38] J. Huang, H. Schanz, S. P. Nolan, Organometallics 18 (1999) 5375
- [39] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. Organomet. Chem. 606 (2000) 49
- [40] A. Furstner, B. Gabor, R. Goddard, W.L. Christian, R. Mynott, F. Stelzer, R.T. Oliver, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3236
- [41] J. Louie, R.H. Grubbs, Organometallics 21 (2002) 2153
- [42] H. Katayama, H. Urushima, T. Nishioka, C. Wada, M. Nagao, F. Ozawa, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 39 (2000) 4513
- [43] H. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, Organometallics 18 (1999) 5187
- [44] A. Furstner, H. Krause, L. Ackermann, C. W. Lehmann, Chem. Comm. (2001) 2240
- [45] S. Pruhs, C. W. Lehmann, A. Furstner, Organometallics 23 (2004) 280
- [46] A. J. Boydston, Y. Xia, J. A. Kornfield, I. A. Gorodetskaya, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 12775
- [47] Y. Xia, A. J. Boydston, Y. Yao, J. A. Kornfield, I. A. Gorodetskaya, H. W. Spiess, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 2670
- [48] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, J. Am. Soc. Chem. 130 (2008) 2234
- [49] J. C. Conrad, D. Amoroso, P. Czechura, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, Organometallics 22 (2003) 3634
- [50] J. C. Conrad, H. H. Parnas, J. L. Snelgrove, D. E. Fogg, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 11882
- [51] S. Monfette, K. D. Camm, S. I. Gorelsky, D. E. Fogg, Organometallics 28 (2009) 944
- [52] M. Hans, Q. Willem, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude, Organometallics 30 (2011) 6133
- [53] Y. Kong, S. Xu, H. Song, B. Wang, Organometallics 31 (2012) 5527
- [54] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, Org. Lett. 1 (1999) 953
- [55] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2546
- [56] M. B. Dinger, P. Nieczypor, J. C. Mol, Organometallics 22 (2003) 5291
- [57] T. J. Seiders, W. D. Ward, R. H. Grubbs, Org. Lett. 3 (2001) 3225
- [58] J. P. Morgan, R. . Grubbs, Org. Lett. 3 (2000) 3153
- [59] P-A. Fournier, S. K. Collins, Organometallics 26 (2007) 2945
- [60] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, Chem. Eur. J. 14 (2008) 7545
- [61] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 3887
- [62] T.-L. Choi, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 3839
- [63] E. M. Leitao, E. F. van der Eide, P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 2784
- [64] A. Y. Khalimon, E. M. Leitao, W. E. Piers, Organometallics 31 (2012) 5634
- [65] R. Tuba, R. Correa da Costa, H. S. Bazzi, J. Gladysz, ACS Catalysis 2 (2012) 155



- [66] R. Tuba, E. N. Brothers, J. H. Reibenspies, H. S. Bazzi, J. Gladysz, Inorg. Chem. 51 (2012) 9943
- [67] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Gray, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8168
- [68] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 10103
- [69] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, Organometallics 20 (2001) 5314
- [70] C.-X. Bai, W.-Z. Zhang, R. He, X.-B. Lu, Z.-Q. Zhang, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 7225
- [71] C.-X. Bai, X.-B. Lu, R. He, W.-Z. Zhang, X.-J. Feng, Org. Biomol. Chem. 3 (2005) 4139
- [72] A. J. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4035
- [73] J. S. E. Lehman, K. B. Wagener, Organometallics 24 (2005) 1477
- [74] S. E. Lehman, K. B. Wagener, S. Akvan, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 43 (2005) 6134
- [75] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Hermann, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 2490
- [76] T. Weskamp, F. J. Kohl, A. Wolfgang, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 582 (1999) 362
- [77] C. L. Lund, M. J. Sgro, D. W. Stephan, Organometallics 31 (2012) 580
- [78] Y. Borguet, X. Sauvage, G. Zaragoza, A. Demonceau, L. Delaude, Organometallics 29 (2010) 6675
- [79] Y. Borguet, X. Sauvage, G. Zaragoza, A. Demonceau, L. Delaude, Organometallics 30 (2011) 2730
- [80] X. Miao, A. Blokhin, A. Pasynskii, S. Nefedov, S. N. Osipov, T. Roisnel, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, Organometallics 29 (2010) 5257
- [81] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 791
- [82] J. P. A. Harrity, D. S. La, D. R. Cefalo, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2343
- [83] J. P. A. Harrity, M. S. Visser, J. D. Gleason, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 1488
- [84] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4038
- [85] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9318
- [86] N. Buschmann, H. Wakamatsu, S. Blechert, Synlett 4 (2004) 667
- [87] M. Zaja, S. J. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschmann, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron* 59 (2003) 6545
- [88] K. Grela, M. Kim, Eur. J. Org. Chem. (2003) 963
- [89] R. Bujok, M. Bieniek, M. Masnyk, A. Michrowska, A. Sarosiek, H. Stepowska, D. Arlt, K. Grela, J. Org. Chem. 69 (2004) 6894
- [90] M. Bieniek, A. Michrowska, Ł. Gułajski, K. Grela, Organometallics 26 (2007) 1096
- [91] G-L. Wu, S-L. Cao, J. Chen, Z. Chen, Eur. J. Org. Chem. (2012) 6777
- [92] K. Endo, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 8525
- [93] P. S. Kumar, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, Organometallics 28 (2009) 1785
- [94] E. Borre, M. Rouen, I. Laurent, M. Magrez, F. Caijo, C. Crevisy, W. Solodenko, L. Toupet, R. Frankfurter, C. Vogt, A. Kirschning, M. Mauduit, *Chem. Eur. J.* (2012), DOI: 10.1002/chem.201201589
- [95] B. Autenrieth, E. Baird Anderson, D. Wang, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.* (2012), DOI: 10.1002/macp.201200544

- [96] B. Autenrieth, W. Frey, M. R. Buchmeiser, Chem. Eur. J. 18 (2012) 14069
- [97] D. Rix, F. Caijo, I. Laurent, F. Boeda, H. Clavier, S. P. Nolan, M. Mauduit, J. Org. Chem. 73 (2008) 4225
- [98] H. Clavier, S. P. Nolan, M. Mauduit, Organometallics 27 (2008) 2287
- [99] A. Ben-Asuly, E. Tzur, C. E. Diesendruck, M. Sigalov, I. Goldberg, N. G. Lemcoff, Organometallics 27 (2008) 811
- [100] A. Szadkowska, A. Makal, K. Woźniak, R. Kadyrov, K. Grela, Organometallics 28 (2009) 2693
- [101] A. Szadkowska, K. Żukowska, A. E. Pazio, K. Woźniak, R. Kadyrov, K. Grela, Organometallics 30 (2011) 1130
- [102] M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, Synlett (2000) 1007
- [103] L. Jafarpour, M. P. Heck, C. Baylon, H. M. Lee, C. Mioskowski, S. P. Nolan, Organometallics 21 (2002) 611
- [104] L. Jafarpour, S. P. Nolan, Org. Lett. 2 (2000) 4075
- [105] J. P. Gallivan, J. P. Jordan, R. H. Grubbs, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 2577
- [106] S. Zaman, H. Chen, A. D. Abell, Tetrahedron Lett. 52 (2011) 878
- [107] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 9248
- [108] H. Clavier, N. Audic, J.-C. Guillemin, M. Mauduit, J. Organomet. Chem. 690 (2005) 3585
- [109] S. Pruhs, C. W. Lehmann, A. Furstner, Organometallics 23 (2004) 280
- [110] D. Bek, R. Gawin, K. Grela, H. Balcar, Catal. Commun. 21 (2012) 42
- [111] A. Keraani, C. Fischmeister, T. Renouard, M. Floch, A. Baudry, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, J. Mol. Catal.: A Chem. 357 (2012) 73
- [112] A. Monge-Marcet, R. Pleixats, X. Cattoën, M. W. Chi Man, Tetrahedron (2012), doi: 10.1016/j.tet.2012.10.023
- [113] H. Shirakawa, Synth. Met. 69 (1995) 3
- [114] J. P. Claverie, R. Soula, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 619-662
- [115] J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, Chem. Eur. J. 10 (2004) 2029
- [116] A. Mortreux, O. Coutelier, J. Mol. Catal. 254 (2006) 96
- [117] A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymańska-Buzar, J. Mol. Catal. A : Chem 96 (1995) 95
- [118] J. J. Lippstreu, B. F. Straub, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 7444
- [119] D. Bicchielli, Y. Borguet, L. Delaude, A. Demonceau, I. Dragutan, V. Dragutan, C. Jossifov, R. Kalinova, F. Nicks, X.Sauvage, Green Metathesis Chemistry Recent Applications of Alkene Metathesis in Fine Chemical Synthesis, str. 207-274, 2010, Springer Netherlands
- [120] M. Schuster, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 36 (1997) 2036
- [121] R. H. Grubbs, S. Chang, Tetrahedron 54 (1998) 4413
- [122] A. Furstner, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 3012
- [123] S. J. Connon, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 1900
- [124] A. Kinoshita, M. Mori, Synlett (1994) 1020
- [125] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 446
- [126] J. C. Mol, J. Mol. Catal.: A Chem. 213 (2004) 39



- [127] Y. Chauvin, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3741, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3760, R. R. Schrock, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3748
- [128] A. Furstner, G. Seidel, J. Organomet. Chem. 606 (2000) 75
- [129] F. Lacombe, K. Sadkowski, G. Seidel, A. Furstner, Tetrahedron 60 (2004) 7315
- [130] A. Furstner, K. Grela, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000), 39, 1234
- [131] U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 478
- [132] W. Steffen, B. Kohler, M. Altmann, U. Scherf, K. Stitzer, H. C. Loye, U. H. F. Bunz, Chem. Eur. J. 7 (2001) 117
- [133] S. T. Diver, A. Giessert, J. Chem. Rev. 104 (2004) 1317
- [134] M. Mori, J. Mol. Catal. A: Chem 213 (2004) 73
- [135] S. T. Diver, J. Mol. Catal. A: Chem 254 (2006) 29
- [136] T. Kitamura, Y. Kuzuba, Y. Sato, H. Wakamatsu, R. Fujita, M. Mori, Tetrahedron 60 (2004) 7375
- [137] A. Kinoshita, M. Mori, J. Org. Chem. 61 (1996) 8356
- [138] M. Mori, T. Kitamura, N. Sakakibara, Y. Sato, Org. Lett. 2 (2000) 543
- [139] D. Banti, E. Groaz, M. North, Tetrahedron 60 (2004) 8043
- [140] F.-D. Boyer, I. Hanna, Eur. J. Org. Chem. (2006) 471
- [141] A. Ruckert, D. Eisele, S. Blechert, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 5245
- [142] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, Chem. Commun. (1999) 237
- [143] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc 125 (2003) 11360
- [144] J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, Tetrahedron 53 (1997) 16511
- [145] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 1
- [146] J. E. Schwendeman, A. C. Church, K. B. Wagener, Adv. Synth. Cat. 244 (2002) 597
- [147] D. K. Mohapatra, D. K. Ramesh, M. A. Giardello, M. S. Chorghade, M. K. Gurjar, R. H. Grubbs, Tetrahedron Lett. 48 (2007) 2621
- [148] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 749
- [149] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6543
- [150] S. F. Vyboishchikov, M. Buhl, W. Thiel, Chem. Eur. J. 8 (2002) 3962
- [151] C. H. Suresh, N. Koga, Organomet. 23 (2004) 76
- [152] M. Piacenza, I. Hyla-Kryspi, S. Grimme, J. Comput. Chem. 28 (2007) 2276
- [153] A. C. Tsipis, A. G. Orpen, J. N. Harvey, Dalton Trans. (2005) 2849
- [154] R. García-Fandino, L. Castedo, J. R. Granja, D. J. Cardenas, Dalton Trans. (2007) 2925
- [155] P. E. Romero, W. E. Piers, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5032
- [156] P. E. Romero, W. E. Piers, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 1698
- [157] M. Subner, H. Plenio, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 44 (2005) 6885
- [158] A. H. Hoveyda, D. J. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, Org. Biomol. Chem. 2 (2004) 1
- [159] J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 4510
- [160] B. Marciniec, C. Pietraszuk, M. Kujawa, J. Mol. Catal. A: Chem 133 (1998) 41
- [161] C. Pietraszuk, H. Fischer, Chem. Commun (2000) 2463
- [162] B. Marciniec, D. Chadyniak, S.Krompiec, J. Mol. Catal. A: Chem. 224 (2004) 111



- [163] M. Kujawa-Welten, B. Marciniec, J. Mol. Catal. A: Chem. 190 (2002) 79
- [164] D. C. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems., John Wiley & Sons, Inc., 2001
- [165] K. Burke, J. Chem. Phys. 136 (2012) 150901
- [166] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., 2nd edition 2006
- [167] O. A. Vydrov, J. Heyd, A.V. Krukau, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 074106
- [168] S. Grimme, Comput. Mol. Sci 1 (2011) 211
- [169] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098
- [170] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785
- [171] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822
- [172] P. M. W. Gill, Mol. Phys. 89 (1996) 433
- [173] A. D. Boese, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 114 (2001) 5497
- [174] N. C. Handy, A. J. Cohen, Mol. Phys. 99 (2001) 403
- [175] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- [176] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671
- [177] S. Grimme, J. Comput. Chem. 27 (2006) 1787
- [178] Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 125 (2006) 194101
- [179] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 108 (1998) 664
- [180] J. Toulouse, A. Savin, C. Adamo, J. Chem. Phys. 117 (2002) 10465
- [181] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401
- [182] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648
- [183] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623
- [184] P. J. Wilson, T. J. Bradley, D. J. Tozer, J. Chem. Phys. 115 (2001) 9233
- [185] H. L. Schmider, A. D. Becke, J. Chem. Phys. 108 (1998) 9624
- [186] N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 11127
- [187] A. J. Cohen, N. C. Handy, Mol. Phys. 99 (2001) 607
- [188] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158
- [189] O. A. Vydrov, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 234109
- [190] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615
- [191] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040
- [192] A. D. Boese, J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3405
- [193] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 123 (2005) 161103
- [194] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. 2 (2006) 364
- [195] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120 (2008) 215
- [196] Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 108 (2004) 6908
- [197] Y. Zhao, N. González-García, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 2012
- [198] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 43
- [199] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, J. Chem. Phys. 119 (2003) 12129
- [200] S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553

- [201] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105 (2005) 2999
- [202] M. Mitoraj, A. Michalak, J. Mol. Model. 13 (2007) 347
- [203] M. Mitoraj, A. Michalak, J. Mol. Model. (2012): DOI: 10.1007/s00894-012-1474-4
- [204] R. F. Nalewajski, J. Mrozek, Int. J. Quantum Chem. 51 (1994) 187
- [205] R. F. Nalewajski, J. Mrozek, A. Michalak, Int. J. Quantum Chem. 61 (1997) 589
- [206] K. Wiberg, Tetrahedron 24 (1968) 1093
- [207] I. Mayer, Chem. Phys. Letters 97 (1983) 270
- [208] L. Cavallo, J.Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8965
- [209] S. M. Hansen, F. Rominger, M. Metz, P. Hofmann, Chem. Eur. J. 5 (1999) 557
- [210] A. Poater, F. Ragone, A. Correa, L. Cavallo, Dalton Trans. 40 (2011) 11066
- [211] F. Nunez-Zarur, X. Solans-Monfort, L. Rodriguez-Santiago, M. Sodupe, Organometallics 31 (2012) 4203
- [212] F. Nunez-Zarur, J. Poater, L. Rodriguez-Santiago, X. Solans-Monfort, M. Sola, M. Sodupe, Comput. Theor. Chem. 996 (2012) 57
- [213] X. Solans-Monfort, R. Pleixats, M. Sodupe, Chem. Eur. J. 16 (2010) 7331
- [214] O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 7174
- [215] V. Thiel, M. Hendann, K. J. Wannowius, H. Plenio, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 1104
- [216] T. Vorfalt, K. J. Wannowius, H. Plenio, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 5533
- [217] I. W. Ashworth, I. H. Hillier, D. J. Nelson, J. M. Percy, M. A. Vincent, Chem. Commun. 47 (2011) 5428
- [218] C. Costabile, L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9592
- [219] A. Poater, F. Ragone, M. Garrido, S. Perez, M. Poch, A. Correa, L. Cavallo, Procedia Computer Science 4 (2011) 1222
- [220] C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8204
- [221] A. Correa, L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 13352
- [222] S. T. Diver, Coord. Chem. Review. 251 (2007) 671
- [223] H. Clavier, A. Correa, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, L. Cavallo, S. P. Nolan, Chem Eur. J. 15 (2009) 10244
- [224] C. Adlhart, P.Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4484
- [225] S. Torker, D. Merki, P. Chen, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 4808
- [226] A. Poater, F. Ragone, A. Correa, L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 9000
- [227] Y. Zhao, D. G. Truhlan, Org. Lett. 9 (2007) 1967
- [228] W. J. van Rensburg, P. J. Steynberg, W. H. Meyer, M. M. Kirk, G. S. Forman, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14332
- [229] F. Ragone, A. Poater, L. Cavallo, J. Am. Chem. Soc 132 (2010) 4249
- [230] A. Poater, L. Cavallo, J. Mol. Catal. A: Chem. 324 (2010) 75
- [231] J. Mathew, C. H. Suresh, Organometallics 30 (2011) 1438
- [232] N. Bahri-Laleh, R. Credendino, L. Cavallo, Beilstein J. Org Chem. 7 (2011) 40
- [233] H-C. Yang, Y-C. H., Y-K. Lan, T-Y. Luh, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Organometallics 30 (2011) 4196



- [234] A. Poater, F. Ragone, M. Garrido, S. Perez, M. Poch, A. Correa, L. Cavallo, Procedia Computer Science 4 (2011) 1222
- [235] I. Fernandez, N. Lugan, G. Lavigne, Organometallics 31 (2012) 1155
- [236] S. Fomine, S. Gutierrez, M. A. Tlenkopatchev, J. Organomet. Chem. 694 (2009) 3287
- [237] R. Tia, E. Adei, Dalton Trans. 39 (2010) 7575
- [238] G. Occhipinti, V. R. Jensen, Organometallics 30 (2011) 3522
- [239] S. Naumov, M. R. Buchmeiser, Organometallics 31 (2012) 847
- [240] Y. Dang, Z-X. Wang, X. Wang, Organometallics 31 (2012) 7222
- [241] S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev, Organometallics 26 (2007) 4491
- [242] S. Fomine, J. Vargas Ortega, M. A. Tlenkopatchev, J. Mol. Catal. A: Chem 236 (2005) 156
- [243] D.Benitez, E. Tkatchouk, W.A. Goddard III, Organometallics 28 (2009) 2643
- [244] E. M. Leitao, E. F. van der Eide, P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 2784
- [245] F. Nunez-Zarur, X. Solans-Monfort, L. Rodriguez-Santiago, R. Pleixats, M. Sodupe, Chem. Eur. J 17 (2011) 7506
- [246] P. Śliwa, J. Handzlik, Materiały HITY 2011 Zastosowanie teorii w badaniach molekularnych (ISBN 978-83-60514-14-6) IKiFP PAN, Kraków 2011, s. 41.
- [247] C. Peng, H. B. Schlegel, Israel J. Chem. 33 (1993) 449
- [248] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. Comp. Chem. 17 (1996) 49
- [249] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
- [250] Gaussian 09, Revision A.1, 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.

171

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.

- [251] S. Pandian, I. H. Hillier, M. A. Vincent, N. A. Burton, I. W. Ashworth, D. J. Nelson, J. M. Percy. G. Rinaudo, Chem. Phys. Lett. 476 (2009) 37
- [252] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297
- [253] D. Andrae, U. Haubermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preub, Theor. Chim. Acta 77 (1990) 123
- [254] J. Handzlik, Chem. Phys. Lett. 469 (2009) 140
- [255] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, Chem. Rev 109 (2009) 3708
- [256] J. W. Herndon, Coord. Chem. Rev. 255 (2010) 3
- [257] H. Wakamatsu, S. Blechert, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 2403
- [258] C.W. Bielawski, R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 2903
- [259] A. G. Wenzel, G. Blake, D. G. VanderVelde, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 6429
- [260] T. Ziegler, A. Rauk, Theor. Chim. Acta 46 (1977) 1
- [261] P. Śliwa, J. Handzlik, Chem. Phys. Lett. 493 (2010) 273
- [262] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833
- [263] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 88 (1988) 899,
- [264] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [265] ADF-GUI 2009.01, SCM, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com (O. Visser, P. Leyronnas, W.-J. van Zeist, and M. Lupki), ADF 2009.01; G. TeVelde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, J. Comput. Chem. 22 (2001) 931, and refs therein; ADF2009.01: E.J. Baerends, J. Autschbach, D. Bashford, A. Berces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Gotz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Gruning, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodriguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, M. Seth, J. G. Snijders, M. Sola, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, T. Ziegler, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam.
- [266] F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscione, Organometallics 22 (2003) 940
- [267] I. T. Sabbagh, P. T. Kaye, J. Mol. Struct.: Teochem 763 (2006) 37
- [268] P. van der Gryp, S. Marx, H. C. M. Vosloo, J. Mol. Catal. A: Chem. 355 (2012) 85
- [269] M. Barbasiewicz, A. Szadkowska, A. Makal, K. Jarzebska, K. Woźniak, K. Grela, Chem. Eur. J 14 (2008) 9330
- [270] C. Pietraszuk, H. Fischer, M. Kujawa, B. Marciniec, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 1175
- [271] J. Handzlik, J. Ogonowski, Metateza Olefin, Monografia 223, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 1998.
- [272] C. H. Suresh, M-H. Baik, Dalton Trans. 18 (2005) 2982



- [273] Cherumuttathu H. Suresh, J. Organomet. Chem. 691 2006 5366
- [274] C. N. Rowley, E. F. van der Eide, W. E. Piers, T. K. Woo, Organometallics 27 (2008) 6043
- [275] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 104 (1996) 5497
- [276] T. Enevoldsen, J. Oddershede and S. P. A. Sauer, Theor. Chem. Acc. 100 (1998) 275
- [277] P. F. Provasi, G. A. Aucar and S. P. A. Sauer, J. Chem. Phys. 115 (2001) 1324
- [278] F. Jensen, Theor. Chem. Acc. 126 (2010) 371
- [279] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in NMR Basic Principles and Progress, P. Diehl, E. Fluck, H. Gunter, R. Kosfeld, J. Seelig, Eds; Springer- Verlag, Heidelberg, 1990, vol. 23, p.165

Streszczenie

Alkilidenowe katalizatory rutenowe są jednymi z najbardziej popularnych spośród wszystkich katalizatorów metatezy olefin. Wynika to przede wszystkim z ich dużej odporności na działanie większości grup funkcyjnych w substratach. Największym zainteresowaniem cieszą się obecnie dobrze zdefiniowane katalizatory typu Grubbsa i Hoveydy-Grubbsa. Kompleksy te są również aktywnymi inicjatorami reakcji metatezy alkinów, enyn (alkinów z alkenami) oraz polimeryzacji alkinów.

Metateza olefin jest reakcją katalityczną o wielkim znaczeniu w chemii organicznej, chemii polimerów oraz technologiach małotonażowych. W trakcie reakcji metatezy zachodzi zrywanie wiązania z atomem metalu (Ru=C) oraz wiązań węgielwęgiel, dlatego dokładny teoretyczny opis procesu wymaga doboru metody, która będzie odpowiednia do obliczeń reakcji z udziałem związków chemicznych zawierających zarówno pierwiastki grup głównych jak i metale przejściowe. W tym celu w pracy doktorskiej określono dokładności różnych metod DFT w odniesieniu do reakcji katalizowanych przez kompleksy alkilidenowe rutenu, w szczególności do reakcji metatezy olefin. Spośród 31 metod DFT testowanych w obliczeniach dla reakcji metatezy olefin z udziałem katalizatora modelowego (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂, najlepsze okazały się M06, ωB97XD i PBE0. Najdokładniejszymi metodami, w odniesieniu do procesu dysocjacji liganda PCy₃ z udziałem katalizatora Grubbsa drugiej generacji (H₂IMes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh, były funkcjonały klasy M06 oraz metoda M05-2X.

Istotnym etapem reakcji metatezy olefin, z udziałem katalizatorów typu Grubbsa, jest tworzenie się 14-elektronowego kompleksu aktywnego. W pracy doktorskiej prawdopodobnie po raz pierwszy wykonano badania teoretyczne mechanizmu reakcji aktywacji wybranych katalizatorów typu Grubbsa. Porównano także parametry kinetyczne dla reakcji aktywacji trzech różnych katalizatorów typu Hoveydy-Grubbsa. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można prognozować, że spośród wszystkich badanych prekursorów, katalizator Grubbsa modyfikowany 3-bromopirydyną (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh najłatwiej ulega przekształceniu do reaktywnego kompleksu karbenowego.

Ze względu na obecność atomu krzemu w cząsteczce, metateza winylosilanów jest bardzo ciekawym przykładem procesu katalitycznego z udziałem alkilidenowych katalizatorów rutenowych. W kolejnej części pracy doktorskiej scharakteryzowano mechanizm reakcji katalizatora Grubbsa drugiej generacji z wybranymi winylosilanami,

prowadzący do pierwotnych produktów reakcji metatezy. Na podstawie obliczeń stwierdzono, że 0 regioselektywności procesu decyduje stabilność rutenacykolobutanowych produktów pośrednich. Przyczyną różnej stabilność tych kompleksów, na konkurencyjnych ścieżkach reakcji, są różne właściwości elektronosteryczne podstawników w winylosilanach. donorowe oraz Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że skierowaniu reakcji na ścieżke umożliwiającą powstanie kompleksu rutenu z grupą SiR₃ przy węglu karbenowym sprzyja zastosowanie substratów zawierających stosunkowo małe ugrupowania SiR₃ o relatywnie silnych właściwościach elektrono-donorowych.

W ostatniej części pracy doktorskiej zbadano mechanizm polimeryzacji hydroksyalkilowej pochodnej acetylenu, na przykładzie 3-butyn-2-olu, w obecności modyfikowanego katalizatora typu Grubbsa oraz katalizatora Hoveydy-Grubbsa. Przeprowadzone studia teoretyczne wskazują na złożony mechanizm reakcji tego monomeru z kompleksem alkilidenowym rutenu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku tych układów katalitycznych mechanizm α -addycji jest kinetycznie uprzywilejowany w porównaniu z mechanizmem β -addycji. Wyznaczone teoretycznie wartości przesunięć chemicznych widma ¹H NMR dla produktów reakcji, wskazują, że eksperymentalnie obserwowane sygnały pochodzą od produktów β -addycji, natomiast produkty α -addycji są trudno wykrywalne metodą NMR.

Otrzymane w pracy doktorskiej wyniki stanowią uzupełnienie rezultatów prac doświadczalnych, prowadzonych na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz na Uniwersytecie Wrocławskim i są pomocne w ich interpretacji pod kątem zrozumienia mechanizmu procesu oraz prób syntezy nowych związków oraz materiałów.

Abstract

Theoretical studies of reactions catalyzed by ruthenium alkylidene complexes

Ruthenium alkylidene catalysts are most commonly used among the metathesis catalysts. This is mainly because of their high tolerance to polar functional groups in the substrates. The most popular are well-defined Grubbs and Hoveyda-Grubbs catalysts. These complexes are active also in metathesis of alkynes, enynes (alkynes with alkenes) and polymerization of alkynes.

Olefin metathesis is a catalytic reaction of a great importance in organic chemistry, polymer chemistry and fine-chemicals technologies. As breaking and formation of transition metal bonds and organic bonds are involved in olefin metathesis mechanism, accurate theoretical description of the process requires methods which perform well for both main-group elements and transition metals. In this dissertation, the performance of various DFT methods in thermochemistry of the reaction catalyzed by ruthenium alkylidene complexes, and in particular to the olefin metathesis reaction, has been investigated. Among 31 functional tested for olefin metathesis reaction with a model catalyst $(PH_3)_2(Cl)_2Ru=CH_2$, the best metods were M06, and PBE0 ω B97XD. The most accurate methods for reaction with Grubbs second generation catalyst $(H_2IMes)(PCy_3)(Cl)_2Ru=CHPh$ were functionals M06-class and M05-2X.

An important step of the olefin metathesis employing the Grubbs-type catalyst is the formation of the 14-electron active complex. In this work, probably first, theoretical studies of the activation mechanism for selected II generation Grubbs-type catalysts have been performed. The kinetic parameters for the activation of three different Hoveydy-Grubbs-type catalysts were also compared. Among the examined catalysts, the formation of the active intermediate was most favored in the case of the initiator with 3-bromopyridine ligands (H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh.

Metathesis of vinylsilanes is a very interesting example of process employing ruthenium alkylidene catalysts. In the next part of the dissertation reactions between the second-generation Grubbs catalyst and trisubstituted vinylsilanes has been theoretically studied. It was found that the regioselectivity of the process determines the stability of the rutenacyclobutanes. The reasons for the different stability of these complexes, in the competitive reaction pathways, are different electron-donating and steric properties of substituents in the vinylsilanes. It could be concluded that the use of substrates containing a relatively small SiR_3 group with comparatively strong electron donor R, could promote the formation of the ruthenium complex with a SiR_3 group bonded to carbene carbon.

In the last part of the dissertation, the mechanism of acetylene with hydroxyl group (3-butyn-2-ol) polymerization, in the presence of modified Grubbs catalyst and Hoveydy-Grubbs catalyst, has been examinated. The theoretical studies indicate a complex mechanism of the reaction of the monomer with the ruthenium alkilidene catalyst. It can be concluded that, in the case of these catalytic systems, α -addition mechanism is kinetically favored versus β -addition. Theoretically determined the ¹H NMR chemical shifts of the reaction products showed that the experimentally observed signals are from β -addition products, and the α -addition products are difficult to detect by NMR.

The obteined results are complementary to the results of experimental works carrying out on Adam Mickiewicz University in Poznan and Wroclaw University, and are helpful in understanding the mechanism of the process in order to synthesize new compounds and materials.



Wykaz dorobku naukowego

PUBLIKACJE

[1] P. Śliwa, A. Tomaszkiewicz-Potępa, Wybielacze optyczne, czyli dlaczego pranie jest białe. Możliwość zastosowania pochodnych kumaryny, LAB, 1, 2010, 15-20

[2] P. Śliwa, J. Handzlik, Assessment of density functional methods for the study of olefin metathesis catalysed by ruthenium alkylidene complexes, Chem. Phys. Lett 493, 2010, 273–278, IF= 2.337

[3] A.Tomaszkiewicz-Potępa, K.Śliwa, P.Śliwa, Możliwość zastosowania związków powierzchniowo-czynnych do ekstrakcji substancji aktywnych z materiału roślinnego, Czasopismo Techniczne, 1-Ch, 2010, 343-352.

[4] J.Handzlik, M. Czernecki, A.Shiga, P. Śliwa, Paired interacting orbitals (PIO) study of Mo/SiO2 and Mo/HZSM-5 catalysts for olefin metathesis, Comput. Theoret. Chem., 991, 2012, 174-181, IF= 1.228

ABSTRAKTY W MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH

[1] P. Śliwa, J. Handzlik, I. Czeluśniak, "Mechanizm polimeryzacji 3-butyn-2-olu w obecności katalizatora rutenowego typu Grubbsa - obliczenia DFT", Materiały XLII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego (ISBN 978-83-60514-12-2), IKiFP PAN, Kraków 2010, s. 113.

[3] P. Śliwa, J. Handzlik, "Ocena dokładności metod DFT w badaniach metatezy olefin katalizowanej przez kompleksy alkilidenowe rutenu", Materiały XLII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego (ISBN 978-83-60514-12-2), IKiFP PAN, Kraków 2010, s. 114.

[4] P. Śliwa, J.Handzlik, I. Czeluśniak, "Theoretical study of 3-butyn-2-ol polymerization catalysed by ruthenium alkylidene complex", Materiały 17ISHC, Poznań 2010, s.310.

[5] J. Handzlik, P. Śliwa, "Assessment of density functionals for investigations of ruthenium olefin metathesis catalysts", Materiały 17ISHC, Poznań 2010, s.173.





[6] P. Śliwa, J. Handzlik, "Powstawanie formy aktywnej katalizatorów rutenowych typu Grubbsa oraz Hoveydy-Grubbsa – obliczenia DFT", Materiały XLIII Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego (ISBN 978-83-60514-13-9), IKiFP PAN, Kraków 2011, s. 117.

[7] P. Śliwa, J. Handzlik, "Teoretyczne badania etapu powstawania aktywnej formy rutenowych katalizatorów metatezy olefin", Materiały HITY 2011 Zastosowanie teorii w badaniach molekularnych (ISBN 978-83-60514-14-6) IKiFP PAN, Kraków 2011, s. 41.

[8] P. Śliwa, J. Handzlik, " DFT study of hydroxyacetylene polymerization catalysed by ruthenium complexes", Materiały Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists WATOC 2011, Santiago de Compostela 2011

[9] P. Śliwa, J.Handzlik, I. Czeluśniak, "Hydroxyacetylene polymerization catalysed by ruthenium alkylidene complexes – a computational study", Materiały EuropaCat X, Glasgow 2011

[10] J. Handzlik, P. Śliwa, C. Pietraszuk, "Vinylsilanes cycloaddition to the secondgeneration Grubbs catalyst – a DFT study", Materiały XLIV Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego (ISBN 978-83-60514-15-3), IKiFP PAN, Kraków 2012, s. 134.

[11] P. Śliwa, J. Handzlik, "Polymerization of 3-butyn-2-ol catalysed by Grubbs and Hoveyda-Grubbs alkylidene complexes – a DFT study", Materiały XLIV Ogólnopolskiego Kolokwium Katalitycznego (ISBN 978-83-60514-15-3), IKiFP PAN, Kraków 2012, s. 141.

KOMUNIKATY USTNE NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH

[1] 7 Kongers Technologii Chemicznej, Auditorium Maximum Uniwersytetu Jagielońskiego, Kraków, 8-12 lipiec 2012, prezentacja ustna: *Polimeryzacja 3-butyn-2olu na alkilidenowych katalizatorach rutenowych – badania DFT*, P. Śliwa, J. Handzlik

KOMUNIKATY PLAKATOWE NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH

[1] 42 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 15-17 marzec 2010, plakat 1: *Polymerization of 3-butyn-2-*



ol by Grubbs-type ruthenium catalyst - a DFT study, P. Śliwa, J. Handzlik, I. Czeluśniak, plakat 2: Assessment of DFT methods for the study of olefin metathesis catalysed by ruthenium alkylidene complexes, P. Śliwa, J. Handzlik

[2] 17 International Symposium of Homogeneous Catalysis, Adam Mickiewicz University, Poznań, 4-9 july 2010, poster 1: *Theoretical study of 3-butyn-2-ol polymerization catalysed by ruthenium alkylidene complex*, P. Śliwa, J.Handzlik, I.Czeluśniak, poster 2: *Assessment of density functionals for investigations of ruthenium olefin metathesis catalysts*, J.Handzlik, P.Śliwa

[3] 43 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 16-18 marzec 2011, plakat: *Formation of the propagating carbene from Grubbs-type and Hoveyda-Grubbs-type precursors – DFT studies*, P. Śliwa, J. Handzlik

[4] HITY 2011 Zastosowanie teorii w badaniach molekularnych, Instytut Katalizy I Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 18-20 maj 2011, plakat: *Teoretyczne badania etapu powstawania aktywnej formy rutenowych katalizatorów metatezy olefin*, P. Śliwa, J. Handzlik

[5] Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists WATOC 2011, Santiago de Compostela, 17-22 july 2011, plakat: *DFT study of hydroxyacetylene polymerization catalysed by ruthenium complexes*, P. Śliwa, J. Handzlik

[6] EuropaCat X, Glasgow, 28 august- 2 september 2011, plakat: *Hydroxyacetylene* polymerization catalysed by ruthenium alkylidene complexes – a computational study,
P. Śliwa, J. Handzlik

[7] 44 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 14-16 marzec 2012, plakat 1: *Vinylsilanes cycloaddition to the second-generation Grubbs catalyst – a DFT study*, J. Handzlik, P. Śliwa, C. Pietraszuk, plakat 2: *Polymerization of 3-butyn-2-ol catalysed by Grubbs and Hoveyda-Grubbs alkylidene complexes – a DFT study*, P. Śliwa, J. Handzlik