

Mgr Katarzyna Młodzikowska-Pieńko

Warszawa, dn. 09-09-2021 r.

Laboratorium Symulacji Systemów Chemicznych i Biologicznych,
Centrum Nowych Technologii UW, Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Autoreferat pracy doktorskiej zatytułowanej:

Computational studies of the structure and reactivity of ruthenium catalysts in olefin metathesis and hydrogenation reactions

Tytuł w języku polskim:

Badanie struktury i reaktywności katalizatorów rutenowych w reakcjach metatezy olefin i uwodornienia metodami obliczeniowymi

Promotor: dr hab. Bartosz Trzaskowski

Kataliza jest jedną z 12 *Zasad Zielonej Chemii*, określającą sposób planowania i przeprowadzania przemian chemicznych, które mają na celu znaczącą redukcję zużycia i wytwarzania potencjalnie szkodliwych substancji. W związku z tym, kataliza przyczynia się do redukcji odpadów powstających podczas procesów syntetycznych, jak również jest pomocna w skróceniu czasu reakcji i obniżeniu kosztów ekonomicznych. Działanie katalizatorów polega na modyfikowaniu szlaku kinetycznego reakcji poprzez obniżenie energii aktywacji reakcji. Wśród wielu rodzajów katalizatorów, jedną z istotnych grup są kompleksy na bazie rutenu, stosowane m.in. w metatezie olefin oraz reakcji uwodornienia.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie reaktywności katalizatorów rutenowych stosowanych w reakcji metatezy olefin i uwodornienia, przy zastosowaniu metod obliczeniowych. W ramach pracy zbadalam wpływ substratów na reaktywność analizowanych katalizatorów oraz ich podatność na rozkład. Pod uwagę wzięłam również modyfikacje strukturalne kompleksów rutenu, w szczególności w odniesieniu do liganda - N-heterocyklicznego karbenu (NHC). W tym celu wykorzystywałam techniki chemii obliczeniowej-teorii funkcjonału gęstości (DFT- ang. *Density Functional Theory*), które są powszechnie wykorzystywane we współczesnych badaniach dotyczących badania mechanizmów reakcji.

Pierwszy rozdział pracy poświęciłam zagadnieniom teoretycznym związanym z historią metatezy olefin oraz katalizatorów rutenowych w tej reakcji stosowanych. Dodatkowo, przedstawiłam możliwe modyfikacje stosowanych kompleksów rutenowych oraz ich chemiczne konsekwencje, wpływające na reaktywność. Ponadto, przybliżyłam możliwe mechanizmy rozpadu danych katalizatorów, które były rozważane w mojej pracy. Z uwagi na to, że katalizatory rutenowe wykorzystywane są także w reakcji uwodornienia, omówiłam również ten mechanizm reakcji z jednoczesną aktywacją C-H oraz kompleksami tam stosowanymi. Ostatnią część pierwszego rozdziału stanowi przegląd metod obliczeniowych, obecnie stosowanych w przypadku katalizy i badania mechanizmów reakcji.

Drugi rozdział stanowi zbiór czterech, oryginalnych prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Pierwsze dwie z nich dotyczą wpływu substratów stosowanych w metatezie olefin na przebieg tej reakcji, a w szczególności na szybkość rozkładu uczestniczących w niej katalizatorów. W swoich badaniach wzięłam pod uwagę akrylonitryl, który znany jest jako wymagający substrat w metatezie oraz jedno- i dwupodstawione pochodne etylenu. W swojej pracy rozważałam skłonność danych substratów do indukowania inaktywacji katalizatorów w wyniku dwóch możliwych mechanizmów: eliminacji β -wodorków oraz sprzężenia bimolekularnego. Przeprowadzone obliczenia wyjaśniły niską stabilność katalizatorów Hoveydy- Grubbsa 2giej generacji w reakcji z akrylonitrylem oraz wpływ modyfikacji strukturalnych na wyższą stabilność w przypadku katalizatorów z cyklicznymi (alkilo)(amino)karbenami (CAACs). Kolejna praca traktująca o substratach poświęcona była stabilności katalizatora Hoveyda- Grubbsa 2giej generacji w obecności pochodnych etylenu podstawionych chlorem i grupą metoksyłową. Te dwie grupy podstawników chemicznych posiadają różne właściwości elektronowe, co przekłada się na odmienną aktywność podczas metatezy olefin. W pracy wykazałam, że zastosowanie jednopodstawionych pochodnych metoksyłowych prowadzi do powstania wysoce niestabilnych kompleksów rutenu, podatnych na rozkład. Z drugiej strony, dwupodstawione chloro- i metoksyetylenowe związki tworzyły stabilne produkty pośrednie i hamowały rozkład katalizatora.

W kolejnej pracy zbadałam wpływ modyfikacji strukturalnych katalizatorów na ich stabilność podczas reakcji metatezy. W tym celu rozważyłam układy oparte na strukturze katalizatora Hoveydy-Grubbsa 2giej generacji, posiadające w strukturze N-heterocyklicznego karbenu ładunek formalny +1 lub -1. Katalizatory kationowe zyskały ostatnimi czasy na popularności, z uwagi na rozpuszczalność w wodzie, a co za tym idzie, możliwość prowadzenia reakcji metatezy w środowisku wodnym. Z kolei kompleksy anionowe nie zostały jeszcze otrzymane doświadczalnie, jednakże badania obliczeniowe sugerują ich wysoką stabilność użyteczność w reakcji metatezy. Przeprowadzone badania wykazały, że ładunek dodatni nie wpływa znacząco na reaktywność badanych katalizatorów, natomiast znacząco utrudnia powstawanie dirutenowych produktów pośrednich, co prawdopodobnie zapobiega rozkładowi kompleksów. Z kolei katalizatory z anionowym N-heterocyklicznym karbenem wykazały znaczną odporność na rozkład w obu mechanizmach: sprzężenia bimolekularnego oraz eliminacji β -wodorków.

W ostatniej pracy zajęłam się kompleksami wodororutenowymi, stosowanymi jako katalizatory w reakcji uwodornienia olefin z jednoczesną aktywacją C-H. Rozważałam cztery nowe, potencjalne kompleksy posiadające różne ligandy NHC oraz etylen jak modelowy substrat. Analiza obliczeniowa pozwoliła mi wyznaczyć etap ograniczający szybkość reakcji jak również określić zależność pomiędzy strukturą i aktywnością.

Kolejny rozdział pracy stanowi podsumowanie, wraz ze wskazaniem kierunków rozwoju podejmowanej w pracy tematyki. Praca zakończona jest oświadczeniami współautorów publikacji oraz materiałami uzupełniającymi do przedstawionych w dysertacji artykułów.

Wyniki zaprezentowane w pracy doktorskiej zostały opublikowane w czterech pracach naukowych w czasopismach międzynarodowych: *Organometallics*: "Molecular modelling of mechanisms of decomposition of ruthenium metathesis catalysts by acrylonitrile", *Physical Chemistry Chemical Physics*: „Impact of the olefin structure on the catalytic cycle and decomposition rates of Hoveyda-Grubbs metathesis catalyst” oraz *Journal of Physical Chemistry A* (dwie prace): „Impact of the Carbene Derivative Charge on the Decomposition Rates of Hoveyda-Grubbs-Like Metathesis Catalysts” oraz „Rate-Limiting Steps in the Intramolecular C-H Activation of Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes”.