

mgr inż. Kamil Kurlito

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

„Teoretyczne badania struktury form tlenkowych molibdenu i wolframu na krzemionce oraz ich aktywność w metatezie olefin”

Praca dotyczy teoretycznych badań struktury, stabilności oraz aktywności w metatezie olefin tlenkowych form molibdenu i wolframu osadzonych na powierzchni amorficznej krzemionki. W części literaturowej pracy podano informacje na temat struktury badanych układów oraz omówione zostały wyniki prac eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących aktywności tych układów w reakcji metatezy olefin. Ponadto, przedstawione zostały najważniejsze informacje dotyczące metod obliczeniowych z zakresu teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz modeli periodycznych i klasterowych ciała stałego.

Stosując modele periodyczne i klasterowe, określono parametry geometryczne form powierzchniowych Mo(VI) i W(VI), a otrzymane wyniki zostały porównane z dostępnymi w literaturze danymi doświadczalnymi i teoretycznymi. Wyznaczono względne energie poszczególnych struktur, stwierdzając że stabilność form tlenkowych Mo(VI) i W(VI) zależy od ich lokalizacji na powierzchni amorficznej krzemionki. Na powierzchni nośnika mogą występować zarówno formy monookso jak i diokso M(VI) (M = Mo, W), jednak forma monookso, o ile znajduje się w położeniu sprzyjającym formowaniu czterech wiązań $\equiv\text{Si-O-M}$, jest termodynamicznie uprzywilejowaną strukturą M(VI). Analiza względnej stabilności termodynamicznej tlenkowych struktur Mo(VI) i W(VI) pozwala też wnioskować, że struktura monookso jest bardziej preferowana dla układu W(VI)/SiO₂. Wyliczone wartości częstości drgań oscylacyjnych dla struktur Mo(VI)/SiO₂ potwierdzają literaturową interpretację widm ramanowskich dla układów MoO₃/SiO₂. Dla układów wolframowych otrzymane wyniki są mniej jednoznaczne.

Oszacowano dokładność różnych metod DFT w odniesieniu do reakcji metatezy olefin katalizowanej przez układy molibdenowe. Spośród 41 metod DFT testowanych w odniesieniu do reakcji metatezy olefin z udziałem modelowego katalizatora Mo(O)(CH₂)(OH)₂, najdokładniejsze okazały się funkcjonały: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX i MPW1B95. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki dla rzeczywistej struktury katalizatora Schrocka, dość uniwersalne okazały się metody: N12 i PBE0.

Przeprowadzono teoretyczne badania mechanizmu reakcji metatezy olefin przebiegającej w obecności katalizatorów molibdenowych oraz wolframowych, obejmującego etapy inicjacji,

propagacji oraz dezaktywacji. Etap inicjacji badano zarówno dla układów molibdenowych, jak i wolframowych, a etapy propagacji i dezaktywacji tylko dla układów molibdenowych. Na podstawie analizy obliczonych ścieżek reakcji można stwierdzić, że kinetycznie i termodynamicznie preferowanym produktem reakcji alkenu z prekursorem tlenkowym Mo(IV) jest kompleks metalacyklopentanowy, który może ulec dalszemu przekształceniu do centrum alkilidenu na drodze 1,4-przesunięcia wodoru. Innymi możliwymi mechanizmami inicjacji są: mechanizm 1,2-przesunięcia wodoru oraz mechanizm η^1 -allilowy. Wykazano również, że formy alkilidenu Mo mogą być łatwo generowane z udziałem cykloalkanów. W przypadku prekursorów tlenkowych Mo(VI), wykonane obliczenia wskazują mechanizm *pseudo*-Wittiga, jako prawdopodobną ścieżkę reakcji generowania centrów alkilidenu Mo(VI). Wykazano, że reaktywność olefin wzrasta w szeregu: eten < propen/but-1-en < but-2-en.

Etap inicjacji reakcji metatezy, przebiegającej w obecności katalizatorów wolframowych, badano dla mechanizmu 1,2-przesunięcia wodoru, mechanizmu z udziałem formy wolframacyklopentanowej oraz mechanizmu *pseudo*-Wittiga. Ogólne wnioski dla tej grupy katalizatorów są podobne do tych wyciągniętych dla analogicznych układów molibdenowych.

Analiza etapu dezaktywacji reakcji metatezy olefin wskazuje, że proces dezaktywacji na drodze redukcyjnej eliminacji formy molibdacyklobutanowej, prowadzący do powstawania propenu, powinien przebiegać wolniej niż alternatywne mechanizmy zbadane w pracy.

Kraków, 22.10.2017 r.

Abstract

Theoretical studies of structure and olefin metathesis activity of molybdenum and tungsten oxide species on silica.

In this work, theoretical investigations of the structure, stability and olefin metathesis activity of molybdenum and tungsten oxide species supported on amorphous silica were performed. On the basis of literature review, the structure of the investigated systems and the results of experimental and theoretical work on the activity of these systems in olefin metathesis are discussed. The most relevant information about the density functional theory (DFT) methods as well as periodic and cluster models of solids are also presented.

Using the periodic and cluster models, geometric parameters of the Mo(VI) and W(VI) surface species were determined, and the obtained results were compared with the experimental and theoretical data available in literature. The relative energies of the structures were calculated, showing that the stability of the Mo(VI) and W(VI) oxide species depends on their location on the amorphous silica surface. According to the calculations, both monooxo and dioxo forms of M(VI) (M = Mo, W) can be found on the surface of the support. However, the monooxo species, if it is in the position favouring the formation of the four $\equiv\text{Si-O-M}$ bonds, is thermodynamically preferred. The analysis of the relative thermodynamic stability of the Mo(VI) and W(VI) oxide species also suggests that the monooxo species is more preferred for the W(VI)/SiO₂ system. The calculated vibrational frequencies for the Mo(VI)/SiO₂ structures confirm the reported interpretation of the Raman spectra for MoO₃/SiO₂ systems. For the tungsten systems, the obtained results are not so unambiguous.

The accuracy of various DFT methods with regard to olefin metathesis catalyzed by molybdenum systems was investigated. Among the 41 DFT methods tested with regard to olefin metathesis over a model catalyst Mo(O)(CH₂)(OH)₂, the most accurate turned out the following: PBE, PW91, N12, M06-L, M11-L. PBE0, BMK, M05-2X, M06, MN12-SX and MPW1B95. Considering also the results obtained for the real structure of the Schrock catalyst, the N12 and PBE0 methods appeared to be quite universal.

Theoretical studies of the mechanism of olefin metathesis over the molybdenum and tungsten catalysts, including the initiation, propagation and deactivation stages, were performed. The initiation stage was investigated for both molybdenum and tungsten systems, whereas the propagation and deactivation stages were studied only for the molybdenum systems. Based on the analysis of the calculated reaction pathways, it can be concluded that the

kinetically and thermodynamically preferred product of the reaction of alkene with the Mo(IV) oxide precursor is a metallacyclopentane complex that can be further transformed into the alkylidene centre by 1,4-hydrogen shift. 1,2-hydrogen shift mechanism and η^1 -allyl mechanism are other possible initiation routes. It was also shown that the Mo alkylidene species can be easily generated with cycloalkanes. In the case of the Mo(VI) oxide precursors, the calculations indicate the *pseudo*-Wittig mechanism as a probable reaction pathway for the generation of the Mo(VI) alkylidene centers. It was shown that the reactivity of olefins increases in the order: ethene < propene/but-1-ene < but-2-ene.

The initiation stage of the metathesis reaction proceeding in the presence of the tungsten catalysts was investigated for the 1,2-hydrogen shift mechanism, the mechanism involving tungstacyclopentane species and the *pseudo*-Wittig mechanism. General conclusions for the tungsten catalysts are similar to those drawn for the analogous molybdenum systems.

The analysis of the deactivation stage of the olefin metathesis process indicates that deactivation proceeding via the reductive elimination of the molybdacyclobutane species, leading to the formation of propene, should be slower than the alternative mechanisms investigated in this work.