

Patrycja Sitek

Praca doktorska

Streszczenie

Mechanizm reakcji przeniesienia grupy metylowej w wybranych kompleksach kobaltu i niklu. Obliczenia metodą DFT

Przy użyciu metody funkcjonału gęstości (DFT/BP86) i modelu polaryzowalnego kontinuum (PCM/acetonytryl) do opisu rozpuszczalnika zbadano reakcję przeniesienia metylu z CH_3I do $\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt})_2$. Rozważano dwa różne mechanizmy: $\text{S}_{\text{N}}2$ i rodnikowy. Wyznaczono ścieżki reakcji dla obu badanych mechanizmów oraz porównano geometrie możliwych substratów i produktów. Na podstawie obliczeń potwierdzono mechanizm $\text{S}_{\text{N}}2$.

Metodą DFT wykonano obliczenia dla kobalamin, kompleksów glioksymianu kobaltu i kompleksów niklu z ligandami Triphos (bis(difenylofosfinoetylo)fenylofosfina) i $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ w związku z reakcjami przeniesienia metylu.

Dla badanych kompleksów wyznaczono geometrie, energie wiązania metylu oraz potencjały redoks. Dla kompleksu niklowego z ligandem $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SEt}$ wzięto pod uwagę struktury trzy- i cztero-koordynacyjne, natomiast dla jego pochodnej metylowej cztero- i pięcio-koordynacyjne. Na podstawie obliczeń rozpatrzono możliwy mechanizm reakcji przeniesienia metylu pomiędzy kompleksami kobaltu i niklu.

Przeprowadzono obliczenia reakcji przeniesienia metylu z $\text{CH}_3\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2\text{py}$ do $\text{Ni}(\text{Trifos})\text{PPh}_3$. Zastosowano metodę DFT z funkcjonałem BP86 i PBE. Dodatkowo wykonano obliczenia z poprawkami dyspersyjnymi. Obliczenia wykazały, że mechanizm reakcji to $\text{S}_{\text{N}}2$. Przed przeniesieniem metylu z kobaltu do niklu, ligand fosfinowy ulega dysocjacji. Reakcja jest słabo egzoenergetyczna po skoordynowaniu cząsteczki rozpuszczalnika z kompleksem niklu. Obliczenia z poprawkami na dyspersję pokazują, że możliwa jest asocjacja cząsteczek produktu. Najlepsze wyniki uzyskuje się dla poprawki dyspersji VV10. Poprawki D3-BJ dają bardzo małą energię reakcji. Analiza energetyczna wykazała, że energię reakcji można opisać jako funkcję energii dysocjacji liganda, energii wiązania metylu oraz potencjałów redoks kompleksów kobaltu i niklu. Jednym z czynników silnie wpływających na energię reakcji jest energia wiązania niklu z fosfiną. Metoda BP86 daje zbyt małą energię wiązania nikiel-fosfina, natomiast metoda BP86-D3BJ daje zbyt dużą energię wiązania nikiel-fosfina. Obliczenia wykazały, że asocjacja cząsteczek produktu i koordynacja cząsteczek rozpuszczalnika są bardzo ważne w mechanizmie reakcji.