

دراسة نظرية لتحفيز العمليات المرتبطة بتغير مسار تفاعلات الهيدروكربونات بواسطة محفزات متجانسة وغير متجانسة

إعداد الطالبة:

منى عبيد سلمان البلوي

إشراف: أ.د/ عثمان عبد الكريم

أ.د/ شعبان الروبي

المستخلص

لا تزال المحفزات المتجانسة وغير المتجانسة هي أكثر المتراكبات نجاحًا في حفز عمليات التكوين التبادلي لإنتاج هيدروكربونات جديدة تحتوي روابط أحادية أو ثنائية تربط بين ذرات الكربون. أدت الدراسة المستمرة لتأثير تغير التركيب البنائي للحفاز على أدائه إلى تحسينات مهمة في هذا المجال. علاوة على ذلك، يمكن استخدام الكيمياء النظرية لتسريع تصميم المحفزات الجديدة ذات الخصائص المحسنة من خلال توفير نهج تكاملي لفهم آليات التحفيز. إلى هذا الحد، ساهمت حسابات نظرية دالة الكثافة بشكل كبير من خلال توفير فهم أساسي لتطوير محفزات جديدة. من خلال هذا الهدف، قدمنا في هذه الأطروحة دراسة حاسوبية مفصلة لكيفية تأثير طبيعة الروابط المرتبطة بالعنصر الإنتقالي على الخواص الإلكترونية للمحفز وعلى كفاءته في إتمام التفاعل. تم إجراء تحليلات هندسية و فراغية وإلكترونية من أجل الحصول على رؤى رئيسية لإيضاح العلاقة بين التركيب والوظيفة.

في هذه الرسالة تم تقديم دراسة حسابية لاستخدام المحفزات من نوع هوفيدا-قربس مع ارتباطها بمتصلات أنيونية مختلفة ودورها في إتمام تفاعل المحفز مع الإيثين بهدف تكوين أوليفينات جديدة. على الرغم من أن خطوة التنشيط يمكن أن تحدث عن طريق آليات الترابط أو الانفصال أو التبادل، فإن دراستنا تشير إلى أن آلية الانفصال هي الأكثر منطقية لتفاعل المحفز مع الإيثين. بالإضافة إلى ذلك، تم دراسة تأثير استبدال متصلات الكلوريد الموجودة في التركيب البنائي الأساسي للمحفز المماثل بأنواع أخرى من المتصلات مختلفة الكهروسالبية. كشفت النتائج أن المحفزات التي تحمل متصلات ذات سحب إلكتروني قوي، مثل تراي-فلوروميثيل CF_3 أو النيتريل CN ، زادت كفاءة المحفز عن طريق خفض الطاقة اللازمة لتنشيط المحفز وإتمام تفاعل التكوين التبادلي للهيدروكربونات.

من جهة أخرى، تمت دراسة المحفزات السطحية لكربين التنجستن وهيدريد التنجستن المدعومة على سطح من أوكسيد السيليكا، فيما يتعلق بآلية تنشيطها في تفاعل تكوين الألكان الحلقي. أظهر كل من محفزي كربين التنجستن وهيدريد التنجستن تفاعلاً مشابهاً في إنتاج كربين-هيدريد التنجستن كجزيئ نشط. ومع ذلك، عند النظر في التفاعل الحفزي لإنتاج الألكان الحلقي، فإنه يرجح تكوين جزيئات كربين-هيدريد التنجستن عبر آلية انتقال ألفا هيدروجين المتصلة بذرة التنجستن عند استخدام محفز هيدريد التنجستن بينما تتم هذه الخطوة عبر آلية انتقال بيتا هيدروجين الأقل في الطاقة في حالة استخدام محفز كربين التنجستن. من ناحية أخرى، افترضت دراسة الخواص الإلكترونية أن محفز هيدريد التنجستن كان أكثر تفاعلاً بسبب نقص الكثافة الإلكترونية على ذرة فلز التنجستن مما يشجع الهجوم النيوكليوفيلي من الألكان الحلقي المتفاعل.

من المتوقع أن توفر هذه الدراسة إطاراً نظرياً للجهود المستقبلية في تطوير المحفزات كما أنه يساعد الباحثين في اختيار المحفز المناسب لكل تفاعل. علاوة على ذلك، على المدى الطويل، سيساعد مثل هذا البحث في التنبؤ بخصائص المحفزات المصممة حديثاً عن طريق إجراء الدراسات الحاسوبية للحكم على مدى فاعليتها.

Computational Study of the Processes Relevant to Hydrocarbon Metathesis Pathways Catalyzed by Homo and Heterogeneous Catalysts

By: Mona Obead Salman Albalawi

Supervised By

Prof. Dr. Osman Abdelkarim

Prof. Dr. Shaaban A. Elroby

Abstract

Homogeneous and Heterogeneous catalysts remain to be the most useful complexes used in the catalysis of metathesis processes for the synthesis of new carbon-carbon sigma or double bonds. The investigation of the influence of changing the Ligand environment on the catalytic performance has led to important improvements in the field. Furthermore, Theoretical chemistry can be used to speed up the design of new catalysts with improved properties by providing a complementary approach for understanding catalysis mechanisms. To this extent, Density Functional Theory (DFT) calculations have significantly contributed by providing fundamental understandings for the development of new catalysts. With this aim, we presented in this thesis a detailed computational study of how the nature of the ligands binding to the metal affects the global properties and reactivity of the catalyst. Geometric, energetic, and electronic analyses were carried out in order to obtain the key insights required to construct structure-performance correlations.

The use of Hoveyda-Grubbs-type complexes with different anionic ligands were studied computationally to promote the initiation reaction for ethene metathesis. Although the activation step can occur via the Associative, Dissociative, or Interchange mechanisms, our energetic calculations indicate that the dissociative route is the most plausible one for the ethene metathesis reaction. In addition, the effect of replacing the chloride anionic ligands in analogous catalysts with different

ligands having variable electrodonicity scales were investigated in this study. The results revealed that the pre-catalysts carrying strong electron withdrawing ligands, such as trifluoromethyl CF_3 or nitrile CN ligands, afforded the most reactive and the lowest energy needed for catalyzing the activation reaction.

Furthermore, silica supported tungsten carbyne and tungsten hydride complexes were investigated regarding their activation mechanism in cyclic alkane metathesis. Both tungstocarbynes and tungstohydride catalysts demonstrated comparable reactivity in the production of the active species tungstocarbene-hydride. However, when considering the catalytic cycle for the cycloalkane metathesis, the formation of the propagating tungstocarbene-hydride proceeds via α -H transfer pathway for tungstohydrides versus the less energy barrier β -H transfer pathway in the case of tungstocarbyne complexes. On the other hand, the electronic analysis suggested that the tungstohydride catalyst was more reactive due to the favored electron deficiency of tungsten metal atom with a higher electrophilicity and stability, which assisted the nucleophilic attack from the cycloalkane substrate.

This study is expected to provide a conceptual framework for future catalyst development efforts and to aid practitioners in selecting a specific catalyst for a given application. Furthermore, in the long term, research like this will help in the prediction of new catalyst properties through computation.