

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Keemia instituut

PÄRT VEISPAK

Hüdrasiini derivaadi tsükli sulgemise metateesi modelleerimine gaasifaasis.

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: PhD Lauri Sikk

Tartu 2018

Hüdrasiini derivaadi tsükli sulgemise metateesi modelleerimine gaasifaasis.

Pärt Veispak

Lühikokkuvõte:

Grubbs' catalysts can be used for the catalysis of metathesis reactions, among which are ring closing metathesis reactions in which a linear compound with two terminal alkenes can be used to synthesize a cyclical compound. This method of synthesis has been little studied for hydrazine derived heterocyclical compounds and the determination of the reaction mechanism could aid in improving the application of the catalyst in the creation of such cycles.

Grubbsi katalüsaatoreid saab kasutada metateesi reaktsioonide katalüüsiks ning nende hulka kuuluvad ka tsükli sulgemise metateesi reaktsioonid. Tsükli sulgemise reaktsioonides moodustub kahe terminaalse alkeeniga ühendist tsükliliga ühend. Seda meetodit on vähe uuritud hüdrasiini derivaatidest heterotsüklite moodustamises ning selle reaktsiooni mehhanismi määramine aitaks Grubbsi katalüsaatorite rakendamist nende tsüklite sünteesis.

Selles töös luuakse arvutuslik mudel reaktsioonist, kus Grubbsi II põlvkonna katalüsaatoriga katalüüsitud tsükli sulgemise metateesi teel moodustub etüül- ja *tert*-butüüloksükarbonüülrühmaga asendatud hüdrasiini derivaadist heterotsükkelühend.

Reaktsioonil on kaks potentsiaalset reaktsiooniteed. Leiti, et reaktsioon on energeetiliselt soodsam, kui seondub esimesena kaksikside, mis on seotud etüül rühmaga lämmastiku külge. Seda reaktsiooniteed limiteerib heterotsükli dissotsiatsioon ruteenatsüklobutaanist ($\Delta G = 11,1$ kcal/mol). Kui seondub esimesena *tert*-butüüloksükarbonüülrühmaga kaitstud lämmastiku küljes olev alkeen, on limiteerivaks etapiks eteeni dissotsiatsioon kus üleminekuolekusse on vaja ületada peaaegu kaks korda suurem vabaenergia barjäär ($\Delta G = 21,1$ kcal/mol).

Leiti, et katalüütiline tsükkel on summaarselt endotermiline ($\Delta H_{\text{tsükkel}} = 1,1$ kcal/mol), aga energeetiliselt suunatud produkti moodustumise poole ($\Delta G_{\text{tsükkel}} = -11,6$ kcal/mol).

Võtmesõnad:

Grubbs, hüdrasiin, DFT, M06

CERCS: P410 Teoreetiline ja kvantkeemia

Modelling of the ring closing metathesis of a hydrazine derivate in the gas phase.

Pärt Veispak

Abstract:

Grubbs' catalysts can be used for the catalysis of metathesis reactions, among which are ring closing metathesis reactions in which a linear compound with two terminal alkenes can be used to synthesize a cyclical compound. This method of synthesis has been little studied for hydrazine derived heterocyclical compounds and the determination of the reaction mechanism could aid in improving the application of the catalyst in the creation of such cycles. In this thesis a model is created to study the Grubbs II generation catalyst catalyzed ring closing metathesis of an ethyl and *tert*-butyloxycarbonyl substituted hydrazine derivative and the formation of a hydrazine heterocycle.

The reaction has two potential pathways which were explored in this work. It was found, that the reaction pathway, during which the double bond of the alkene that is attached to the ethyl substituted nitrogen, is energetically favored. The limiting step of this reaction path is the dissociation of the heterocycle from the ruthenacyclobutane ($\Delta G = 11,1$ kcal/mol). The reaction path on which the double bond connected to the *tert*-butyloxycarbonyl substituted nitrogen initiates the reaction has to cross an energy barrier almost twice as high in the ethene dissociation step ($\Delta G = 21,1$ kcal/mol).

It was found that the catalytic cycle is endothermic ($\Delta H_{\text{cycle}} = 1,1$ kcal/mol), and is energetically favorable towards the formation of the product ($\Delta G_{\text{cycle}} = -11,6$ kcal/mol).

Keywords:

Grubbs, hydrazine, DFT, M06

CERCS: P410 Theoretical chemistry, quantum chemistry

Sisukord

Sisukord.....	1
Lühendid.....	2
1. Sissejuhatus.....	4
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1. Tsükli sulgemise metatees ja Chauvini mehhanism.....	5
2.2. Grubbsi katalüsaator.....	6
2.3. Hüdrasiin heterotsükli süntees tsükli sulgemise metateesi meetodiga.....	8
2.4. Alkeenide Grubbsi katalüsaatoriga tsükli sulgemise reaktsioonide arvutusmeetodite võrdlus.....	10
2.5. Grubbsi tsükli arvutuslik ülevaade.....	13
3. Arvutuste meetoodika.....	14
4. Tulemused ja arutelu.....	15
4.1. Grubbsi katalüsaator.....	15
4.2. Hüdrasiinsubstraat.....	15
4.3. Substraadi koordineerumine katalüsaatoriga ning metallatsükli moodustumine.....	17
4.4. Eteeni dissotsiatsioon.....	20
4.5. Substraadi teise kaksiksideme koordineerumine ruteeniumiga ning uue metallatsükli moodustumine.....	23
4.6. Produkti eraldumine ning katalüsaatori regeneratsioon.....	26
4.7. Tsükli sulgemise tsükli mehhanismi terviklik ülevaade.....	29
5. Kokkuvõte.....	33
6. Summary.....	34
7. Kirjanduse loetelu.....	35

Lühendid

DFT – Tihedusfunktsionaali teooria

T-CID – Lävendiga põrkegaasiga indutseeritud dissotsiatsioon massispektromeetria

CID-MS - Põrkegaasiga indutseeritud dissotsiatsioon massispektromeetria

NMR – Tuumamagnetresonantspektroskoopia

SVP – Ahlrichi Karlsruhe ühe ζ , lõhestatud valentsi ja polarisatsioonifunktsiooniga baas.

def2-SVP – Ahlrichi uuendatud Karlsruhe ühe ζ lõhestatud valentsi ja polarisatsioonifunktsiooniga baas.

TZVPP – Ahlrichi Karlsruhe kolmik ζ valentsiga ja kahe polarisatsiooni funktsiooniga baas.

def2-TZVPP – Ahlrichi uuendatud Karlsruhe kolmik ζ valentsiga ja kahe polarisatsiooni funktsiooniga baas.

QZVPP - – Ahlrichi Karlsruhe nelik ζ valentsiga ja kahe polarisatsiooni funktsiooniga baas.

ZORA-TZP – Nullinda järgu korrapärase lihtsustusega kolmik ζ valentsiga ja polarisatsiooni funktsiooniga baas.

LACV3P++**(2f) – Los Alamose tuuma pseudopotentiaalidega kolmik ζ valentside ja välise tuumaga baas. Rakendab diffuseid ja polarisatsiooni funktsioone kõikidele aatomitele.

GGA – Gradient korrigeeritud meetod

LC- ω PBE – Kaugkorrektsiooniga Perdew-Burke-Ernzerhof funktsionaal.

ω B97X-D – Becke Head-Gordoni kaugkorrektsiooniga empiirilist dispersiooni arvestav funktsionaal.

PBE0 - Perdew-Burke-Ernzerhof funktsionaal.

B-P86 – Becke hübriid funktsionaal Perdew mittelokaalse parandusega.

B97-D - Becke empiirilist dispersiooni arvestav funktsionaal.

B3-LYP – Becke kolme parameetriga Lee, Yang ja Parri mittelokaalse korrektsiooniga funktsionaal

TPSSH – Tao, Perdew, Staroverov ja Scuseria hübriid funktsionaal.

B2-PLYP – Grimme Lee, Yang ja Parri mittelokaalse korrektsiooniga topelt hübriid funktsionaal

MP2 – Møller-Plesseti teist järku häiritusteooria.

SCS-MP2 – Skaleeritud spinnkomponendiga Møller-Plesseti teist järku häiritusteooria.

QCISD(T) – Kolme seoseta molekuli suurusliku järjekindlust rakendav kvadraatilise konifuratsioonilise interaktsiooni meetod.

M06 – Truhlar ja Zhao Minnesota Hartree-Fock vahetusega hübriid funktsionaal.

M05-2X – Truhlar ja Zhao Minnesota kahekordse Hartree-Fock vahetusega hübriid funktsionaal.

M06-L - Truhlar ja Zhao Minnesota Hartree-Fock vahetuseta lokaalne funktsionaal.

MMFF94 -Halgreni mercki molekulaarne jõuväli.

IRC – Loomuliku reaktsioonikoordinaadi meetod.

HPC – Hratchiani Hessiani põhine ennustus-korrektor integraatori IRC algoritm.

LQA – Kohaliku kvadraadi lähenduse IRC algoritm.

NBO – Loomuliku sideme järgu meetod.

1.Sissejuhatus

Alkeenide metateesi reaktsioonidega on võimalik ümber organiseerida kahe alkeeni kaksiksidemed. Nende reaktsioonide mehhanism avastati 1971 aastal [1]. Metateesi reaktsioonide jaoks sobivad perioodilisuse tabeli parempoolsete gruppide üleminekumetallidest loodud katalüsaatorid [2,3]. Sellised metateesi reaktsiooni jaoks sobilikud katalüsaatorid hakkasid ilmuma 1980.-1990. aastatel Schrocki ja Grubbsi katalüsaatorite näol. Üheks metateesi erijuhuks on tsükli sulgemise metatees, kus kaksiksidemed kuuluvad mõlemad samale ühendile. Selle meetodiga on võimalik sünteesida mitmetest ühenditest tsüklilisi ühendeid, isegi kui varem puudusid nendeks uuteks ühenditeks sünteesimeetodid [1].

Hüdrasiinide heterotsükleid on sünteesitud tsükli sulgemise metateesi meetodiga alles 2004. aastast ning seda meetodit on proovitud mitmeti edasi arendada. Tsükli sulgemise meetodi saagised langevad kiiresti tsükli suuruse kasvades ning üle 10 lüluga hüdrasiini pderivaatide heterotsükleid ei ole sünteesitud [4,5]. Kirjanduses puuduvad arvutusmudelid, et kirjeldada hüdrasiini sisaldavate ühendite tsükli sulgemise reaktsioone.

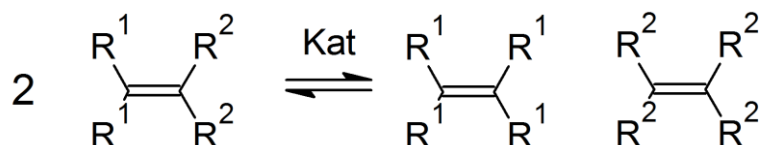
Grubbsi katalüsaatorit on raske uurida, sest paljud vaheolekud on termodünaamiliselt ebastabiilsed [6]. Ruteeniumit on ka raske karakteriseerida, sest tal on palju elektrone ning tähtsad on relativistlikud efektid [7].

Käesoleva töö eesmärk on Grubbsi katalüsaatoriga katalüüsitud tsükli sulgemise metateesi reaktsiooniga hüdrasiintsükli saamise reaktsiooni mudeli loomine. See võimaldaks uurida reaktsioonimehhanismi ning reaktsioonikineetikat. Mudel funktsioneeriks ka alusena, millest edasi arendada keerulisemate hüdrasiintsüklite reaktsioonide modelleerimist.

2. Kirjanduse ülevaade

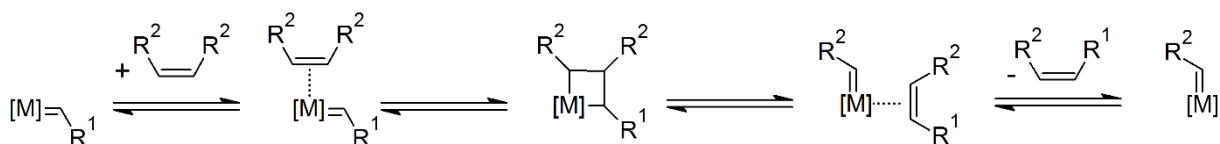
2.1. Tsükli sulgemise metatees ja Chauvini mehhanism

Alkeenide metateesi reaktsioonide käigus toimub kahe alkeeni kaksiksidemete ümberorganiseerimine. Kaksiksidemed lõhutakse ja neid moodustavate karbeenidega luuakse uued sidemed ning seeläbi uued ühendid [1].



Skeem 1. Alkeenide rekombinatsioon metateesiga. [1] R^1 ja R^2 on sellel skeemil defineerimata funktsionaalrühmad. [.

Alkeenide metateesireaktsioonid toimuvad läbi 1971 aastal Yves Chauvini poolt välja pakutud Chauvini mehhanismi [8,9]. Chauvini mehhanismi kohaselt toimub järjestikku mitmeid alkeenide tsüklooliitumisi ja -elimineerumisi, kus kaks küllastumata molekuli reageerivad metall-karbeenkompleksi kaudu ja üle metallatsüklobutaan üleminekuolekute. Reaktsiooni kiirendavad katalüsaatorid baseeruvad seetõttu üleminekumetallist südamikul, mis on võimelised kergelt moodustama kompleksühendeid ning on kergelt muudetava oksüdatsiooniastmega. Eriti sobivad perioodilisuse tabelis parempoolsed üleminekumetallid nagu rutenium, molübdeen, osmium jt, sest need metallid reageerivad kergelt süsinik-süsinik kaksiksidemetega [2,3]. Kõik katalüütilise tsükli reaktsioonid on pöörduvad, aga soovitud produkti moodustumist on võimalik soodustada näiteks lenduva produkti eemaldamisega reaktsioonist [9].

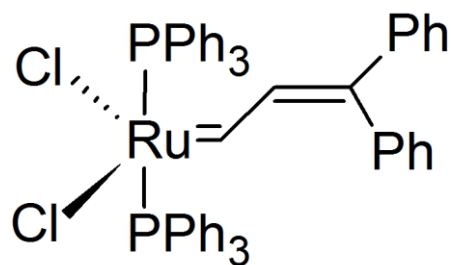


Skeem 2. Chauvini mehhanism [10]. R^1 ja R^2 on sellel skeemil defineerimata funktsionaalrühmad.

Chauvini mehhanism töötab ka juhul, kui metateesitavad alkeenid on sama ühendi terminaalsed dialkeenid. Siis on produktiks võimalik saada tsüklilisi ühendeid, kus alkeenidest otsad on omavahel seotud [1]. Tsükli sulgemise metateesi suunab produktide poole entroopia. Sulgemisreaktsioonis tekib ühe substraatmolekuli kohta kaks produkti. Selle reaktsiooni üheks produktiks on tavaliselt väiksed lenduvad molekulid, nagu eteen, mis lahkuvad reaktsioonianumast ning mistõttu tsükli sulgemise reaktsioon võib lõpuni kulgeda [11]. Tsükli sulgemiseks vajaminev energia on seotud tsüklisiseste pingetega, mida põhjustavad sidemete vaheliste nurkade deformatsioonid, asendusrühmade ruumiline asetus ning ümber sidemete toimuvad pöördumised. Need pinged soodustavad energeetiliselt tsükli avamise metateesi polümerisatsiooni reaktsioone, kus kaksikside lõhutakse ning moodustub polümeer avatud tsüklite vahel [11,12]. Tavaliselt sünteesitakse tsükli sulgemise metateesiga 5-7 lüliga tsükleid. Tsüklite moodustamisel on konkurents intramolekulaarsete sulgemis- ja intermolekulaarsete oligomerisatsiooniprotsesside vahel. Reaktsiooni on võimalik suunata, reguleerides temperatuure, substraadi kontsentratsioone ning katalüsaatori aktiivsust ning ehitust. Näiteks esimese põlvkonna Grubbsi katalüsaatoril on suurem eelistus katalüüsida tsükli sulgemise reaktsioone kui teise põlvkonna variandil, millel on suurem kalduvus oligomerisatsiooniprotsessidele [13].

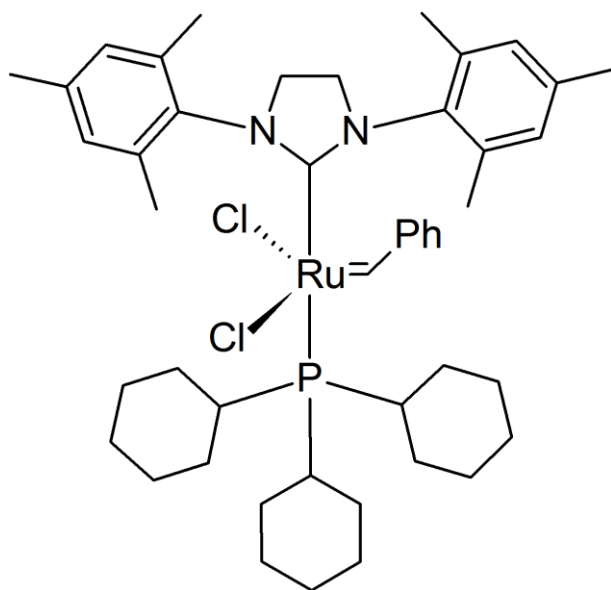
2.2. Grubbsi katalüsaator

Halvasti määratletava struktuuriga ruteeniumipõhiseid katalüsaatoreid uuriti juba 1960s aastatel, $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ (n on tavaliselt 3) [14] näol. Hästimääratletud struktuuriga katalüsaatoreid hakati välja arendama 1990. aastatel. 1992 aastal saadi ruteeniumipõhine katalüsaator, reageerides $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ või $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ 3,3-difenüülfenüülsüklopropeeniga. Tegemist on stabiilse kompleksiga, mis ei lagune kergelt (peab vastu lõpmatult inertses atmosfääris, nädalaid orgaanilistes hapnikuvabades lahustites ning minuteid õhkkeskkonnas) nagu on iseloomulik VIII B rühma katalüsaatoritele. See katalüsaator on küllaltki madala reaktiivsusega, aga selle struktuuri edasiarendusel põhinevad hilisemad Grubbsi katalüsaatorid [11,15].



Skeem 3. 1992 loodud ruteeniumipõhine katalüsaator [15].

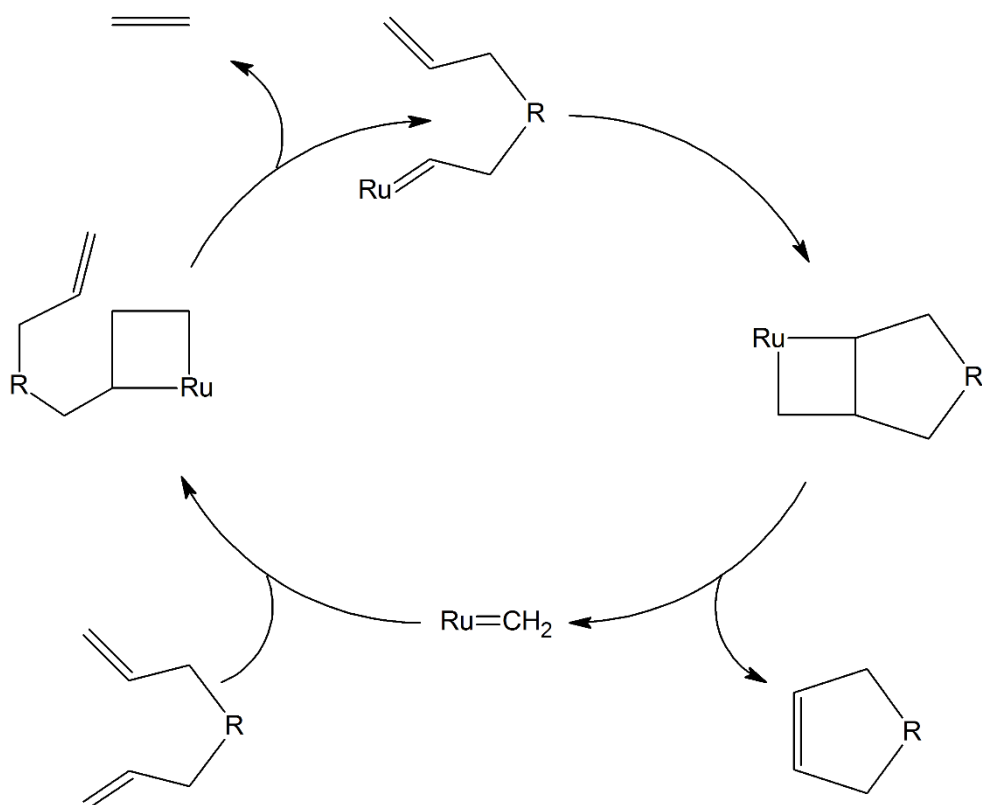
Hilisematel katalüsaatoritel on sisse viidud ühe fosfiinrühma asemele N-heterotsükliline karbeenrühm, kusjuures Grubbsi teise põlvkonna katalüsaatori puhul 1,3-bis(2,4,6-trimetüülfenüül)dihüdroididasool rühm. See on madala labiilsusega rühm, mis võrreldes fosfiinliganditega annab organometallilisele kompleksile parema oksüdatiivse ja termalse stabiilsuse. Mõnede karbeenide puhul langeb ka katalüsaatori reaktsioonivõime funktsionaalrühmadega (vinüüleeteri, laktoonrühmadega) [16], mis veelgi parandab selle molekuli stabiilsust. N-heterotsüklilised karbeenid suurendavad katalüsaatori aktiivsust, aga vähendavad initsieerimiskiirust [11].



Skeem 4. Grubbsi teise põlvkonna katalüsaator [11].

Grubbsi katalüsaatoriga tsükli sulgemise reaktsioon kulgeb mööda Chauvini mehhanismi. Esimesena toimub mittekorduv reaktsioon, kus labiilne fosfiinrühm vahetub dialkeensubstraadiga. Kõigepealt dissotseerub fosfiinirühm, peale mida on võimalik alkeeni

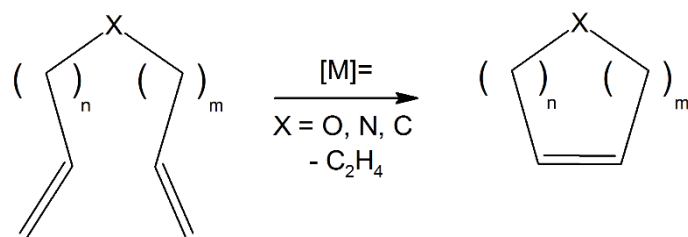
liitumisreaktsioon ruteeniumiga. Selle etapi kiirus oleneb suuresti katalüsaatori ligandite ning solvendi valikust [17]. Tegemist on väga endergoonilise sideme lõhkumisega, mistõttu on initsiatsioonikiirus madal ning nõuab kõrgemaid temperatuure [6]. Katalüütiline tsükkel algab ühe alkeeni tsükloliitumisega katalüsaatorile ning tekib metallatsüklobutaan vaheühend. Seejärel toimub tsükloelimineerimine ja eraldub väike alkeen, tavaliselt eteen. Tekkinud kahe alkeeni vaheühendis toimub intramolekulaarne tsüklolisamine ja tekib metallatsüklobutaan. Seejärel toimub jälle tsüklopöördumisreaktsioon, eraldub lõppprodukt ja katalüsaator [18].



Skeem 5. Grubbsi katalüsaatori tsükli sulgemise mehhanism [19].

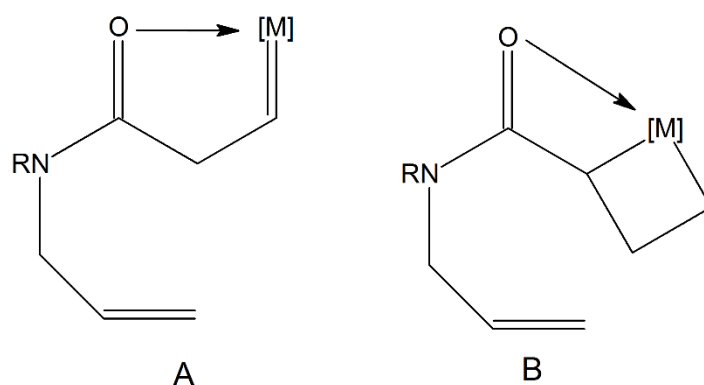
2.3. Hüdrasiin heterotsükli süntees tsükli sulgemise metateesi meetodiga

Tsükli sulgemise metateesiga sünteesiti lämmastikheterotsükleid juba 1992. aastal. G. C. Fu ja R. H. Grubbs kasutasid molübdeenipõhist katalüsaatorit, et sünteesida küllastamata lämmastikuga heteotsükleid. Meetod oli rakendatav ka küllastamata laktaami heterotsükliite sünteesiks [20]. 1993. aastal avaldati sama labori artikkel ruteeniumkarbeenkatalüsaatoriga lämmastiktsükliite sünteesimisest (Skeem 8) [21].



Skeem 6. Ruteeniumil baseeruva katalüsaatoriga tsükli sulgemise metateesi mudel [21].
Dieni harude pikkuseid CH₂ lülides määravad vastavalt harule n ja m väärtused.

See karbeen kannatas funktsionaalrühmi palju paremini kui molübdeenil põhinev protsess ning on vähem tundlik hapnikule, niiskusele ning ebapuhtustele [21]. Lämmastikuvaba elektronpaari koordineerumist metall-alkülideen kompleksiga peab vältima, et tekkinud side ei segaks katalüsaatori funktsioneerimist. Ühe võimalusena kasutatakse steeriliselt takistatud tertsiaalseid amiine, mis takistavad aminorühma koordineerumist metalliga, kuigi mõningate funktsionaalrühmade puhul on reaktsioon võimalik ka sekundaarsete amiinidega. Kasutatav on ka lämmastikule liidetud fenüülrühm, mis konjugatsiooniga vähendavad lämmastikul elektrontihedust. Elektronaktseptorite kaitserühmadena kasutamine vähendab lämmastiku elektrontihedust ning seeläbi vähendab lämmastiku võimet deaktiveerida katalüsaatorit. Ohuks on kelaatide teke, näiteks amiidi sisaldavate heterotsükliite ringi sulgemisel võib tekkida kelaatunud adukt, mis inhibeerib katalüsaatorit (Skeem 9) [22,23].



Skeem 7. Aduktide tekke kaks varianti [22].

Reaktsioonide saagis lämmastiktsükliite puhul sõltub väga tugevalt reaktsioonitingimustest, ruteeniumkatalüsaatori valikust ja substraadi väiksematestki struktuurierinevustest [23].

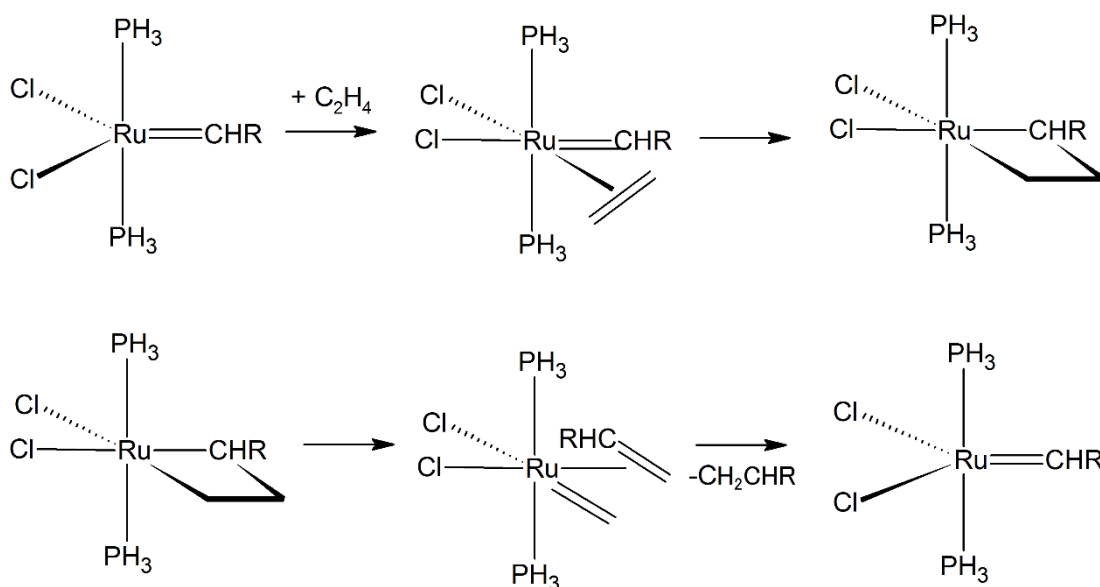
Diasatsükleid sünteesisid tsükli sulgemise meetodil 2004. aastal Tae J. *et al.* Grubbsi esimese põlvkonna katalüsaatoriga suudeti sünteesida 6- kuni 10- lüliseid N-N sidemega tsükleid. Viie- ja kuuelülise tsüklite saagised olid üle 90%, aga pikemate tsüklite sünteesiks oli vaja kasutada madalamaid katalüsaatorikontsentratsioone ning saagised jäid 70% lähedale [4]. 2008.a. avaldatud artiklis sünteesis Lim A. *et al.* 1,2-aminoalkoholidest tsüklilised hüdrasiinid Grubbsi esimese ja teise põlvkonna katalüsaatoritega. Kaheksaliikmeliste hüdrasiintsüklite saagised olid vahemikus 66%-92% [24]. Tšupalova S. *et al.* sünteesis hüdrasiini heterotsükleid, kasutades Grubbsi I ja II põlvkonna katalüsaatoreid. Ühe hüdrasiinsubtraadi puhul oli näha, et esimese põlvkonna katalüsaatori rakendus ei viinud produktini. Põhjuseks pakuti, et see subtraat deaktiveerib katalüsaatori. Reaktsioon töötas II põlvkonna katalüsaatoriga, mille ruteniumi aatomil on kõrgem elektrontihedus. 6-8 lülise tsüklite saagised olid vahemikus 71-94%, aga 9 lülise tsükli saagised langesid 51 ja 54%ni. 9-lülise tsüklite sünteesil ei parandanud katalüsaatori vahetamine saagist [5].

2.4. Alkeenide Grubbsi katalüsaatoriga tsükli sulgemise reaktsioonide arvutusmeetodite võrdlus

Grubbsi-tüüpi katalüsaatorite reaktsioonimehhanismi täpset uurimist raskendab tähtsate vaheolekute spektroskoopilise uurimise raskus ning madal termodünaamiline stabiilsus. Seepärast on tarvilik arvutuslike meetodite rakendamine [6]. Ruteniumiühendite arvutamine on keerukas, sest arvutuslikult on Ru aatom olemasolevate meetoditega halvasti karakteriseeritav. Kõrge elektronide arvu tõttu on vaja rakendada küllaltki kiireid meetodeid ning nende arvukus raskendab arvutusi, sest peab arvestama elektronide omavaheliste mõjudega. Relativistlikud efektid on märgatavad juba 4 perioodi üleminekumetallide puhul ning nende osatähtsus kasvab veelgi viiendas perioodis [7]. Tihetusfunktsionaali teooria (DFT) võimaldab arvutada metallikompleksening teeb seda täpsemalt kui alternatiivsed meetodid sama aja jooksul. Lihtsamad *ab initio* mudelid, nagu Hartree-Fock, ei ole võimelised üleminekumetallidega süsteeme karakteriseerima. Probleemiks on DFT funktsionaali valik, mis ei ole triviaalne – funktsionaalid võivad olla kitsa rakendusala ja üksteise suhtes anda võrdlemisi erinevaid tulemusi [25,26].

Piacenza *et al.* võrdles B-P86, B97-D B3-LYP, TPSSh ja B2-PLYP DFT funktsionaalide ning MP2 ja SCS-MP2 häiritusteooria rakenduvust ruteniumkatalüsaatoriga metateesi reaktsioonile. Vaadeldakse ka baasi valikut. Referentsiks on võetud QCISD(T)

konfiguratsioonilise interaktsiooni meetodiga saadud tulemusi. Arvutuste kiirendamiseks on ruteeniumi 28 tuumalähedast elektroni asendatud pseudopotsiaaliga ning katalüsaatori molekul on lihtsustatud struktuuriga (Skeem 6) [26].



Skeem 8. Piacenza poolt kasutatud lihtsustatud struktuuriga katalüsaatori assotsiatiivne reaktsioonitee [26].

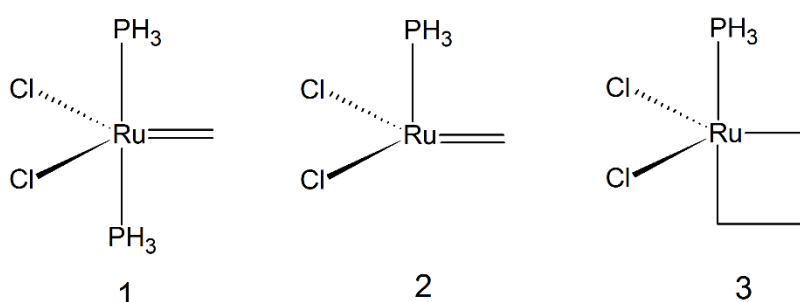
Baasi valik oli väga suure tähtsusega ning Piacenza soovitas DFT arvutustel vähemalt kolmekordse ζ kvaliteediga baasifunktsioone. Arvutustes kasutati LACV3P++** $(2f)$ väikse tuuma pseudopotsiaali. Kõige paremaid tulemusi andsid TPSSh ja B2-PLYP funktsionaalid, mille ruutkeskmised erinevused ja keskmine absoluutne erinevus olid vahemikus 3-4 kcal mol⁻¹. B97-D suutis hästi kirjeldada üleminekuolekuid [26].

Benitez *et al.* uuris M06 funktsionaalide sobivust Grubbsi katalüsaatoriga metateesi reaktsiooni dissotsiatsiooni etapi gaasifaasi energiatega arvutamiseks. Võrreldi nii fosfiintsükloheksüüli dissotsiatsiooni energiad kui gaasifaasis norborneeni tsükli avamise reaktsiooni energiad T-CID kokkupõrke dissotsiatsiooni andmetega ning saadi kokkulangevad tulemused. Uuriti 1,2-divinüülbenseeni ja atseenaftaleeni metateesi reaktsioone, kus arvutuslikult ennustatud isomeeride suhteid võrreldi tuumamagnetresonantsi tulemustega. Selle põhjal väideti, et M06 funktsionaal on B3LYP funktsionaalist parem, andes umbes 0,5 kcal mol⁻¹ täpsemad tulemusi. [27].

Torker *et al.* artiklis uuriti CID-MS abil kokkupõrkel tekitatud dissotsiatsiooniga ruteeniumkarbeeni komplekse. Tritsükloheksüülfosfiini dissotsiatsiooni energiaks saadi

esimese põlvkonna Grubbsi katalüsaatori jaoks 33,4 kcal mol⁻¹ ning teise põlvkonna katalüsaatori jaoks 36,9 kcal mol⁻¹. See on küllaltki hea kokkulangevus M06-L arvutuste tulemustega 34,2 kcal mol⁻¹ ja 38,2 kcal mol⁻¹. BP86 funktsionaali tulemused ZORA-TZP baasil olid eksperimentidist väga erinevad [28].

Šliwa *et al.* võrdles alkülideeni komplekside metateesi reaktsiooni arvutamisel 31 erinevat DFT meetodit. Uuriti mudelruteenium kompleksi (PH₃)₂(Cl)₂Ru=CH₂ PH₃ ligandi dissotsiatsiooni ja seejärgselt metallatsüklobutaani kompleksi moodustumist (Skeem 7) [29].



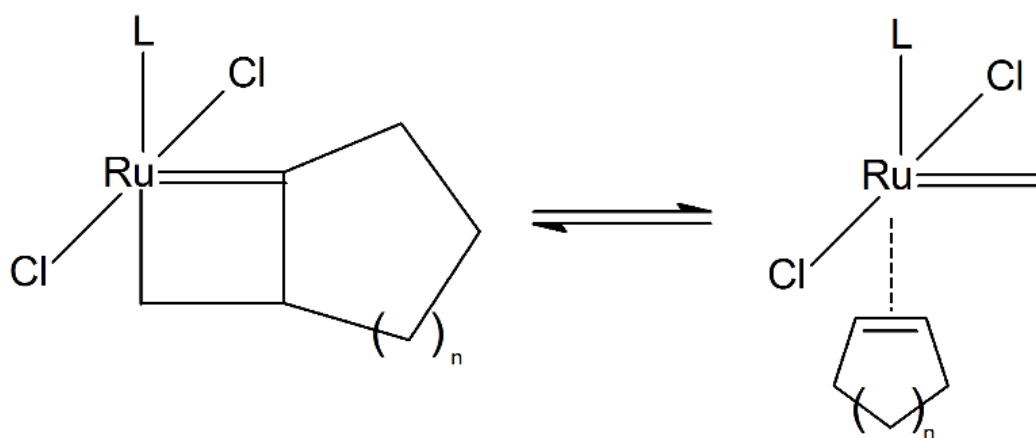
Skeem 9. Šliwa poolt rakendatud mudel kompleksid. 1 – Reaktsioonideelne katalüsaatori mudel 2 – Dissotsieerunud PH₃ ligandita kompleks 3 – Metallatsüklobutaani kompleks [29].

Referentsenergia väärtusteks kasutati CCSD(T) energiad. Geomeetriad optimeeriti nii QZVPP kui TZVPP baasiga ning ruteeniumi sisemised 28 elektroni asendati Stuttgarti pseudopotsiaaliga. Energia arvutuste vahe eri geomeetrial oli 3 kJ mol⁻¹ PH₃ dissotsiatsioonireaktsiooni jaoks ning metallatsüklobutaani kompleksi moodustumise puhul 4 kJ mol⁻¹. Kõik DFT funktsionaalid alahindasid fosfiini ligandi dissotsiatsiooni energiat. Kõige parema tulemuse andsid M06 ja LC- ω PBE funktsionaalid, allahinnates energiat vastavalt 10 kJ mol⁻¹ ja 7 kJ mol⁻¹. Kompleksi moodustumise reaktsiooni puhul annavad parima tulemuse ω B97X-D, PBE0 ja M06 funktsionaalid.

Grubbsi teise põlvkonna katalüsaatori puhul uuriti tsükloheksüülfosfiini ligandi dissotsieerumist. Reaalsete katalüsaatorite struktuurid optimeeriti palju väiksema SVP baasiga. Nende energiatega puhul kasutati võrdluseks eksperimentaalseid CID energiad ja NMR kiiruskonstante. DFT mudelite vahelised erinevused olid suuremad kui mudelühendite puhul. Eksperimentaalsetele väärtustele lähedaseimad tulemused saadi M06 ja M05-2X funktsionaalidega. Üle kõikide arvutuste leiti, et keskmiselt kõige täpsemad tulemused andis M06 funktsionaal [29].

2.5. Grubbsi tsükli arvutuslik ülevaade

Hillier et al. on kaardistanud Grubbsi teise põlvkonna katalüsaatoriga lihtsate dienide tsüklike sulgemise reaktsiooni energiad. Võrdluse all olid 5-10 lüliliste tsüklike moodustamise reaktsiooniteed. Uuriti nii konformatsioone, mida reaktsioon läbib, kui ka statsionaarsete punktide struktuure. Arvutusteks kasutati DFT meetodit M06-L funktsionaaliga. Konformatsioone uuriti Monte Carlo meetodil MMFF94 väljaga. Reaktsioonid arvutati diklorometaani keskkonnas. Väga lamedate energiapindade tõttu oli üleminekuolekuid raske leida ning tulemusi saadi vaid osadel juhtudel. Reaktsiooni karakteriseeriti läbi tsükli statsionaarsete punktide energiatega ning kahe üleminekuoleku – metallatsüklobutaanikompleksi moodustamise ja tsükloalkeenidissotsieerumise üleminekuolekutega. Tsüklohekseeni moodustumine oli väga soodne protsess. Limiteerivaks etapiks oli 5-9 tsüklimoodustumise protsesside puhul tsükloalkeenidissotsieerumine. Protsess oli endergooniline 5 ja 8-10 lüliga tsüklike moodustumisel. Üheks põhjuseks pakuti tsüklohekseeni tsükloalkeenidissotsieerumisprotsessi produkti steerilist destabiliseerumist. Tsüklononeeni moodustumine on energeetiliselt kõige vähem soodne [30].



Skeem 10. Tsüklohekseeni dissotsieerumine (n näitab CH₂ lülide arvu, tavaliselt 1-4) [30].

Van der Eide *et al.* uurisid Grubbsi katalüsaatori reaktsiooni reaktsiooniteed tuumamagnetresonantsiga ning määrasid eksperimentaalselt, et tsükli sulgemise suunas on kõrgeimaks barjääriks 65 kJ mol⁻¹ energianõudega on tsüklopenteeni derivaadi dissotsiatiisiooni etapp [6].

3. Arvutuste meetodika

Arvutused sooritati Gaussian 09 [31] ja Gaussian 16 [32] tarkvarapakettidega. DFT meetodi funktsionaaliks kasutati Zhao ja Truhleri poolt arendatud metahübriidset GGA M06-t. M06 funktsionaal eeldab ühtlast elektrongaasi, kasutab spinni kineetilise energia tihedust, vahetusintegraal kasutab 27% Hartree-Fock vahetust, ning korrelatsiooniintegraal on endesekorrelatsioonivaba (üksiku elektroni korrelatsioonienergia on null) [33]. Geomeetria optimeerimiseks kasutati def2-SVP baasi, energiatega arvutamiseks täpsemat def2-TZVPP baasi. [34,35] Ruteeniumi aatomi jaoks kasutati Stuttgart/Kölni pseudopotsiaale vastavalt baasikomplektile [36]. M06 kombinatsioon andis kõige täpsemaid tulemusi Sliwa, P. artiklis kus võrreldi erinevate funktsionaalide rakenduvust Grubbsi teise põlvkonna katalüsaatori energiatega ja geomeetria arvutamiseks. Häid tulemusi energiatega saadi def2-TZVPP baasil ning head geomeetriad saadi seal def2-SVP baasil [29].

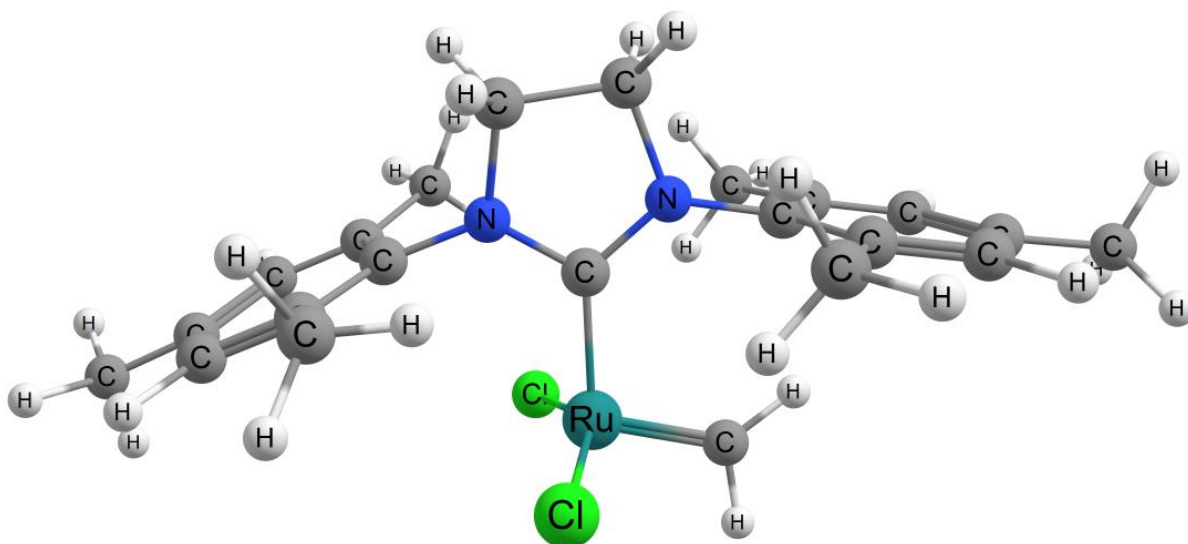
Geomeetriad saadi, lähtudes võimalikest konformeeridest ning leides globaalsed energiamiinimumid potentsiaalse energia pinnal, kasutades väiksemat baasi. Miinimumi energia leiti täpsema def2-TZVPP baasiga, kasutades eelnevalt leitud väiksema baasiga optimeeritud geomeetriaid. Energia arvutuste jooksul kontrolliti ka sageduste arvu, kus null imaginaarset sagedust ($N_{\text{Imag}} = 0$) tähendas et tegemist on tõelise miinimumiga. Üleminekuolekud otsimiseks sooritati seeria optimisatsioone, nihutades kahe miinimumi vahel kõige enam liikunud aatomit ning optimeerides selle ümber igas vahepealses punktis geomeetria. Selliselt leitud energiaprofiili maksimumis sooritati aktiveeritud oleku otsimine. Leitud aktiveeritud olekule arvutati täpsema baasiga energia ning kontrolliti, kas on aktiveeritud olek (üks imaginaarne olek, $N_{\text{Imag}} = 1$). Aktiveeritud olekute lähte- ja lõppolekud tehti kindlaks IRC arvutustega, kus kasutati kas HPC algoritmi [37,38] või, kui üleminekuoleku ümbrus oli väga lameda energiaprofiiliga, LQA algoritmi [39,40]. Aatomite osalaengud on arvutatud kõikide aatomite puhul Mullikeni laenguanalüüsiga. Osade geomeetria puhul on rakendatud NBO analüüsi, et saada täpsemaid osalaenguid [41]. Vabaenergia väärtused on viidud 1 mol/L standardolekusse [42].

Kõik arvutused viidi läbi solventideta, eeldusel et gaasikeskkond on nende arvutuste jaoks piisavalt sarnane tavaliselt rakendatavate reaktsioonikeskkondadega.

4. Tulemused ja arutelu

4.1. Grubbsi katalüsaator

Selle töö raames uuritakse Grubbsi teise põlvkonna katalüsaatorit intialiseerimisjärgses tsüklis. Vaatamata jäetakse katalüsaatori fosfiintriitsükloheksüülrühma dissotsieerumine, ning ruteeniumil on karbeenligand, mitte esimese tsükli alguses olev fenüülkarbeenligand. Katalüsaatori algstruktuur tsükli alguses on juba dissotsieerunud fosfiintsükloheksüülga ning lisaks on ruteeniumi fenüülmetülideenrühm asendunud jooksvas tsüklis regeneereeritud katalüsaatori metülideenrühmaga.



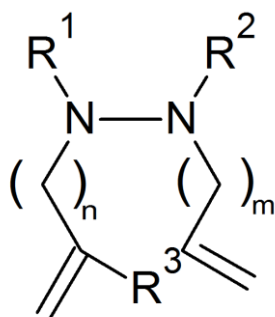
Joonis 1. Grubbsi katalüsaatori optimeeritud struktuur.

Selles vabas olekus on ruteeniumi aatomi osalaeng Mullikeni meetodiga 0,473 elementaarlaengut. Metülideeni süsinikuaatomi ja ruteeniumi vaheline kaugus on 1,778 Å.

4.2. Hüdrasiinsubstraat

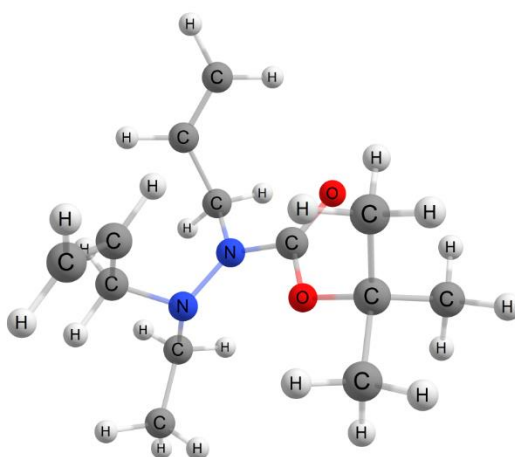
Selles töös uuritakse *tert*-butüüloksükarbonüül (Boc) ja etüül asendusrühmadega hüdrasiindieeni reaktsiooni Grubbsi II põlvkonna katalüsaatoriga. Tšupalova et al. on katseliselt läbi viinud reaktsioone hüdrasiindieenidega, mille põhjal oli võimalik valida teadaolevalt töötav reaktsioon – seeläbi garanteerides, et arvutus rakendatakse reaktsioonile, mis realselt toimub. Teise põlvkonna katalüsaatoriga tehti selles artiklis kolm reaktsiooni, kus asendusrühmad R^1 ja R^2 olid vastavalt etüül ja *Boc*, fenüülrühm ja *Boc* või siis vastavalt *Boc*

ja fenüülrühm. Viimasel kahel reaktandil oli R^3 metüülrühm, esimesel vaid vesinik. Kõik kolm reaktsiooni olid artiklis õnnestunud, saagistega vastavalt 71%, 80%, 82%. Tsükli pikkuse parameetrid n ja m olid kõigi kolme reaktsiooni puhul 1 [5]. Valik, milline molekul nendest kolmest sobiks kõige paremini arvutusteks, baseerus molekuli arvutuslikul keerukusel - kõige lihtsam on mudelit rakendada etüül- ja *Boc* variandile, sest sellel on kõige vähem aatomeid ning ka ruumiliselt on ta kõige kompaktsem molekul, mis peaks kiirendama geomeetria optimeerimise sammu.



Skeem 11. Hüdrasiinsubstraat. Dieeni harude pikkuseid CH_2 lülides määravad vastavalt harule n ja m väärtused. Selles töös $n, m=1$ ja funktsionaalrühmad R^1 , R^2 on etüülrühm ja *Boc* ning R^3 on vesinik.

Etüül ja *Boc* asendusrühmadega hüdrasiinühendi puhul võimalik kaks reaktsiooniteed, olenevalt sellest, kumb alkeenharudest assotsieerub ruteeniumiga. Nendel juhtudel on elektrontihedused reaktsioonis osalevatel aatomitel erinevad asendusrühmade erinevate elektrondonoorsete ja -aktseptoorsete omaduste tõttu.

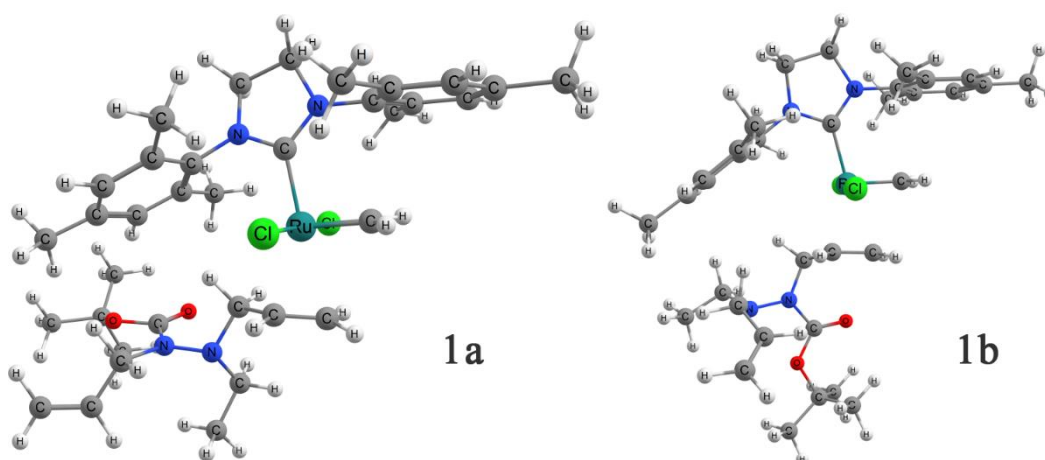


Joonis 2. Hüdrasiinsubstraadi optimeeritud struktuur.

Boc asendusrühmaga seotud lämmastiku Mullikeni osalaeng on -0,169 elementaarlaengut ning eteeniga seotud lämmastiku osalaeng -0,103 elementaarlaengut. NBO meetodiga saadud osalaengud on vastavalt -0,301 ning -0,254 elementaarlaengut. Seega võib arvata, et *Boc* on tõmmanud seotud lämmastiku laengutiheduse alla, mida on omakorda kompenseerinud eteeniga seotud lämmastik, osutudes seeläbi positiivsema osalaenguga lämmastikuks. Etüül rühmaga lämmastiku küljes oleva alkeeni CH₂ rühmade süsiniku laengud on NBO meetodiga -0,174 ja -0,376 ning teise alkeenharu kaksiksideme süsinike laengud on vastavalt -0,206 ja -0,356, kus negatiivsemate laengutega on terminaalsed süsinikud. Laengujaotuste erinevus nendel süsinikel on liiga väike, et and akindlat hinnangut kaksiksideme reaktiivsuse kohta.

4.3. Substraadi koordineerumine katalüsaatoriga ning metallatsükli moodustumine.

Tsükli sulgemise reaktsioon algab substraadi ühe alkeeni kaksiksideme katalüsaatori ruteeniumile koordineerumisega. Koordineerumiseks on kaks võimalust: seondub etüülrühmaga lämmastiku küljes olev alkeen (Joonis 3, **1a**) või *Boc* rühmaga lämmastiku küljes olev alkeen (Joonis 3, **1b**).

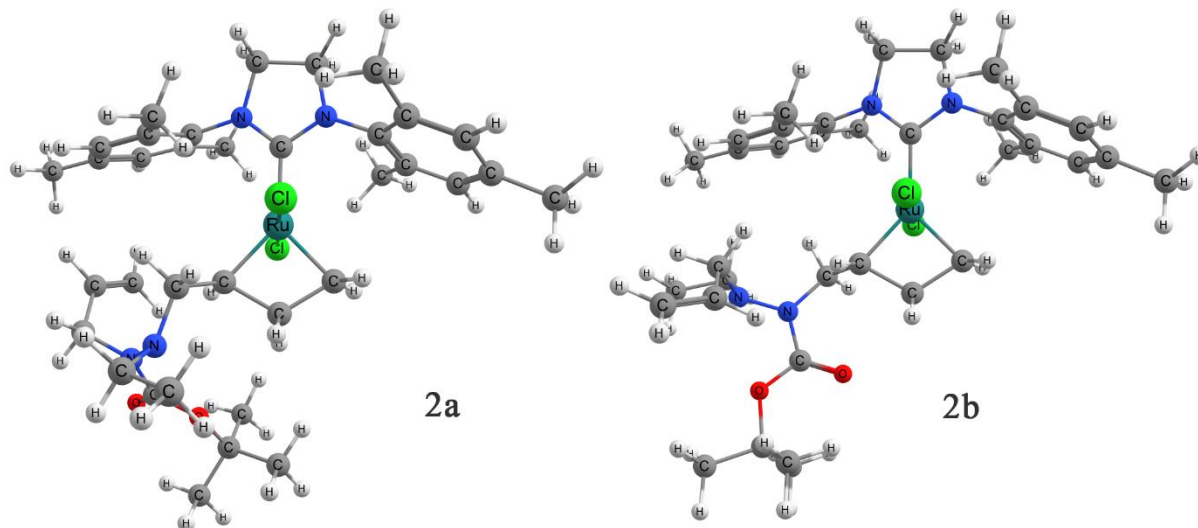


Joonis 3. Koordineeritud substraat-katalüsaator komplekside optimeeritud struktuurid.

1a puhul on metüleenrühma süsiniku ja ruteeniumi vaheline kaugus 1,800 ja **1b** puhul 1,804 Å, ehk see side on pikenenud vastavalt 0,022 ja 0,026 Å. Substraadi kaksikside on **1a** korral 1,365 ja **1b** puhul 1,374 Å. Seega võib hinnata, et nende erinevate juhtude puhul ei ole väga suurt struktuurierinevust eelkompleksi moodustumise faasis. Koordineerumine on mõlemal juhul eksotermiline protsess ($\Delta H_{1a} = -21,2$ kcal/mol, $\Delta H_{1b} = -17,25$ kcal/mol). Gibbsi

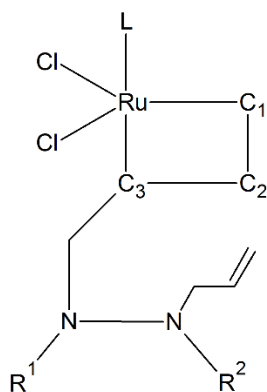
vabaenergia muut on mõlemal puhul samuti negatiivne ($\Delta G_{1a} = -3,2$ kcal/mol, $\Delta G_{1b} = -0,4$ kcal/mol). Koordinaatsioon on seega soodsam **1a** ruteeniumile lähenemise puhul. Ruteeniumil on **1a** lähenemisel Mullikeni osalaeng 0,186 ning **1b** korral 0,189 elementaarlaengut.

Metallitsükli moodustumine toimub läbi üleminekuoleku stantsionaarsesse olekusse, kus on moodustunud ruteenatsüklobutaan (Joonis 4).



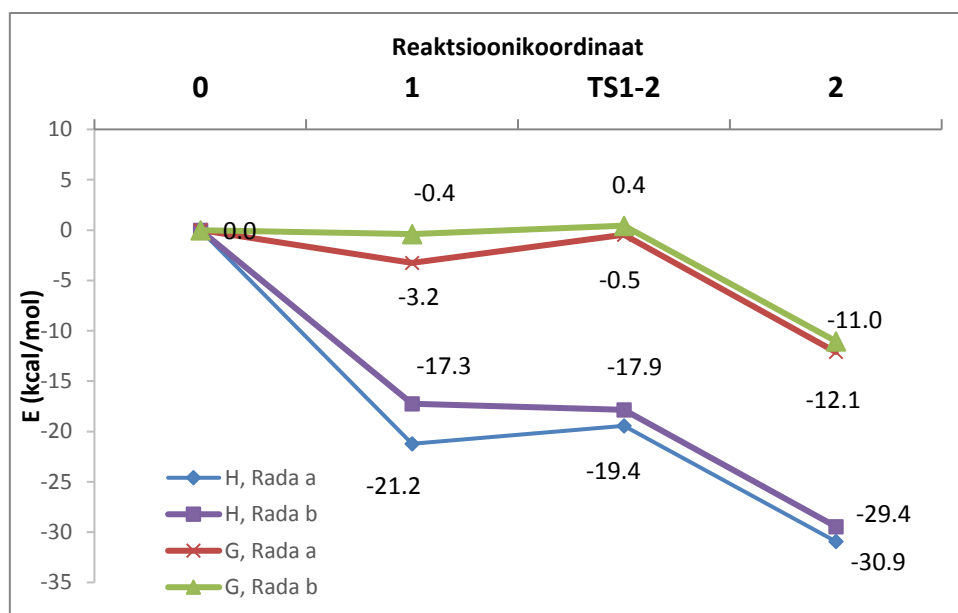
Joonis 4. Ruteenatsüklobutaaniga optimeeritud struktuurid. Koordineerub etüül funktsionaalrühmaga lämmastiku küljes olev alkeen (**2a**), *Boc* funktsionaalrühmaga lämmastiku küljes olev alkeen (**2b**).

Statsionaarsest olekust 1 olekusse 2 (Joonis 3, **1a**, **1b**. Joonis 4, **2a**, **2b**) reaktsiooni jooksul toimub ruteenatsüklobutaani moodustavate atomite vaheliste kauguste märgatav muutus (Skeem 12). Raja **a** puhul väheneb Ru-C₃ vaheline kaugus 0,389 Å ja C₁-C₂ vaheline 1,148 Å. Ru-C₂ side pikeneb 0,156 Å ning C₂-C₃ side pikeneb 0,221 Å. Raja **b** puhul on sarnaselt näha Ru-C₃ ja C₁-C₂ vaheliste kauguste vähenemist vastavalt 0,337 Å ning 0,999 Å. Ru-C₂ side pikeneb siin omakorda 0,145 Å ning C₂-C₃ side 0,211 Å (Skeem 12).



Skeem 12. Ruteenatsüklobutaan Ru-C₁, C₁-C₂, C₂-C₃ ja C₃-Ru sidemetega. R¹ ja R² on vastavalt **a** raja puhul eteen ja *Boc* ja **b** raja puhul *Boc* ja eteen.

Üleminek statsionaarsest punktist 1 punkti 2 on eelneva oleku suhtes madala energiabarjääriga. Arvutuslikult saadud imaginaarsete sagedustega vibratsioonid selles punktis olid väikese absoluutväärtusega. Raja **a** puhul saadi -142 cm⁻¹ väärtusega imaginaarne sagedus. Raja **b** puhul oli sagedust väga keeruline leida, sest üleminek oli palju madalama energiaga ning potentsiaalse energia pind oli väga lame (Joonis 5). Madalama def2-SVP baasiga oli vibratsiooni imaginaarne sagedus -34 cm⁻¹ ning def2-TZVPP baasiga vaid -8 cm⁻¹. Mõlema raja puhul vastasid vibratsioonid põhiliselt C₁-C₂ sideme moodustumisele. Mõlemad üleminekuolekud said kinnitatud IRC arvutustega, kasutades LQA meetodit, mis oli edukam raskete madalasagedusega üleminekute arvutamises. Üleminek struktuurist **1** **2**-ni on endotermiline, **b** raja puhul on aga reaktsioon eksotermiline ($\Delta H_{akt,2a} = 1,8$ kcal/mol, $\Delta H_{akt,2b} = -0,6$ kcal/mol). Eksotermilist üleminekuolekut saab selgitada arvutustäpsusest tuleneva veaga. Geomeetriad said arvutatud def2-SVP baasiga aga energiad def2-TZVPP baasil nõrgema baasi geomeetriaga leitud punktis. Sellest tulenevalt on def2-TZVPP põhjal arvutatud üleminekuolek vähesel määral nihkes, mis võib väga madala energiabarjääriga üleminekuolekul anda piisavalt eksitavaid tulemusi. Gibbsi vabaenergia kasvab mõlemal juhul ($\Delta G_{akt,2a} = 2,8$ kcal/mol, $\Delta G_{akt,2b} = 0,8$ kcal/mol). Ruteenatsüklobutaankompleksi teke on mõlemal juhul eksotermiline ning üleminekuoleku suhtes suure vabaenergia langusega ($\Delta H_{2a} = -11,5$ kcal/mol, $\Delta H_{2b} = -11,6$ kcal/mol ja $\Delta G_{2a} = -11,6$ kcal/mol, $\Delta G_{2b} = -11,5$ kcal/mol). Energeetiliselt on soodsam reaktsioonitee läbi olekute **1a** ja **2a**.

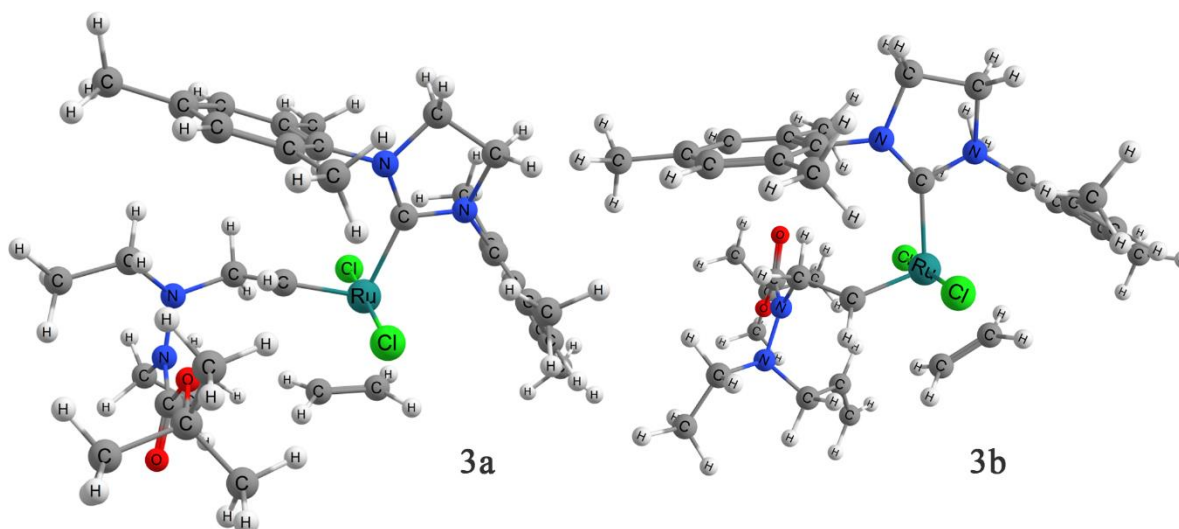


Joonis 5. Ruteenatsüklobutaani moodustumise entalpia ja vabaenergiate muutude sõltuvus reaktsioonikoordinaatidest

Ruteeniumil olev osalaeng muutub Mullikeni meetodil reaktsiooni käigus algsest 0,186 ja 189 elementaarlaengust **a** ja **b** puhul 0,209 ja 0,185 elementaarlaenguni üleminekuolekus. Statsionaarses punktis 2 on **a** raja puhul osalaeng 0,021 ning **b** raja puhul 0,081 elementaarlaengut. Moodustunud kompleksi võime **a** puhul ruteeniumi laengut paremini langetada võib olla üheks põhjuseks, miks see reaktsioonitee on siin soodsam.

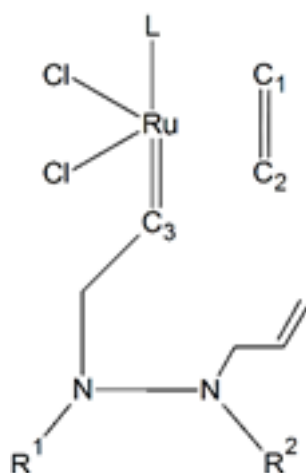
4.4. Eteeni dissotsiatsioon.

Reaktsiooni järgmiseks etapiks on metallatsüklist eteeni eraldumine ning substraadi vaba C-C kaksiksideme ruteeniumiga koordineerumine. Selle reaktsioonitee esimeseks stabiilseks olekuks osutub struktuur, kus eralduv eteen on koordineerunud ruteeniumiga (Joonis 6).



Joonis 6. Optimeeritud struktuurid, kus eralduv eteen on koordineeritud ruteeniumiga.

A raja puhul pikenevad eteeni eraldumisel Ru-C₁ ja C₂-C₃ sidemed 0,337 Å ja 1,150 Å. 0,184 Å lüheneb eteenisisene C₂-C₃ side. Lüheneb ka Ru-C₃ side -0,126 Å võrra. Samaselt on reaktsiooniraja **b** puhul näha pikenemisi Ru-C₁ ja C₂-C₃ vahelistes kaugustes 0,314 Å ja 1,187 Å võrra. Samuti lüheneb sellel puhul eteenisisene C₂-C₃ side -0,194 Å võrra ning Ru-C₃ side -0,143 Å võrra (Skeem 13).

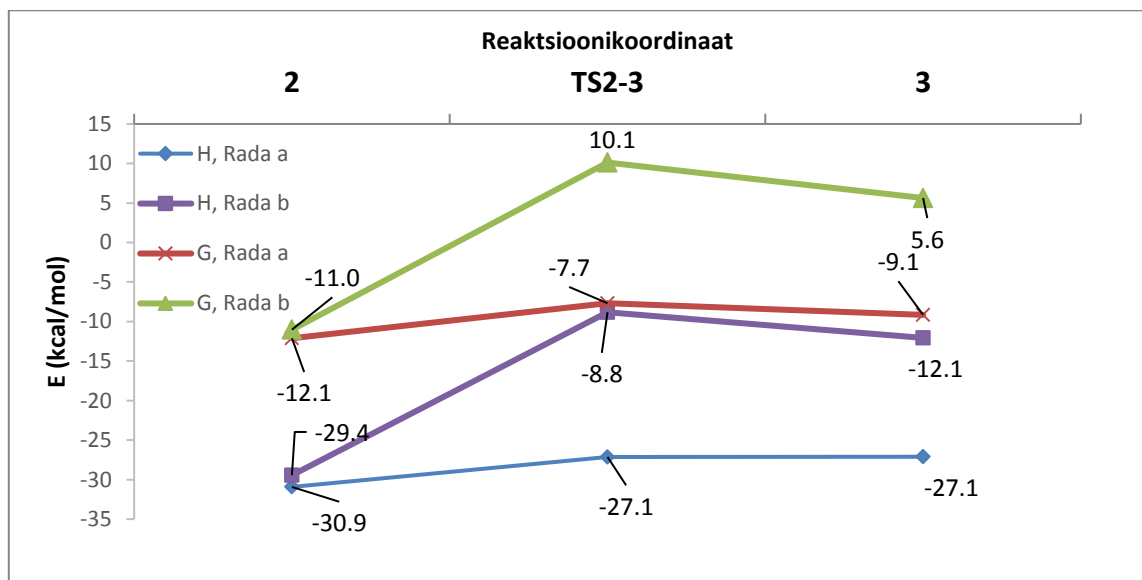


Skeem 13. Sidemed koordineeritud eteeniga struktuuri puhul. R¹ ja R² on vastavalt **a** raja puhul etüülrühm ja *Boc* ja **b** raja puhul *Boc* ja etüül.

Üleminekuolekut oli raja **a** puhul palju raskem arvutada, sest tegemist oli palju madalama energiabarjääriga kui **b** raja puhul. Mõlemal juhul leiti üleminekuolekus 1 imaginaarse

sagedusega vibratsioon – raja **a** puhul oli sagedus -49 cm^{-1} ja **b** imaginaarne sagedus oli -175 cm^{-1} . Vibratsioonid näitasid mõlemal juhul C_3 ja C_2 süsinike vahelise sideme katkemist. Üleminekuolekuid kontrolliti IRC meetodiga, kus **b** raja puhul sai rakendada HPC meetodit, aga **a** madala sageduse ja lameda energiabarjääri tõttu rakendati LQA meetodit.

Mõlemal juhul oli üleminekuolekusse minnes reaktsioon endotermiline, aga energiateg erinevus oli suur ($\Delta H_{\text{akt},3a} = 3,8\text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{\text{akt},3b} = 20,6\text{ kcal/mol}$). Sarnaselt oli ka vabaenergiateg kasv rajal **a** palju madalam ($\Delta G_{\text{akt},3a} = 4,4\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{\text{akt},3b} = 21,2\text{ kcal/mol}$). Edasi statsionaarsesse olekusse liikudes ei kasvanud raja **a** entalpia märgatavalt, aga raja **b** puhul oli tegemine eksotermilise reaktsiooniga ($\Delta H_{3a} = 0,0\text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{3b} = -3,3\text{ kcal/mol}$). Gibbsi energiad langesid mõlema reaktsioonitee puhul ($\Delta G_{3a} = -1,5\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{3b} = -4,5\text{ kcal/mol}$) (Joonis 7). Siit on näha, et kuigi reaktsioonitee **b** algenergiad olid kõrgemad, on selle ruteeniumkompleksi lõhkumine energeetiliselt väga ebasoodne.

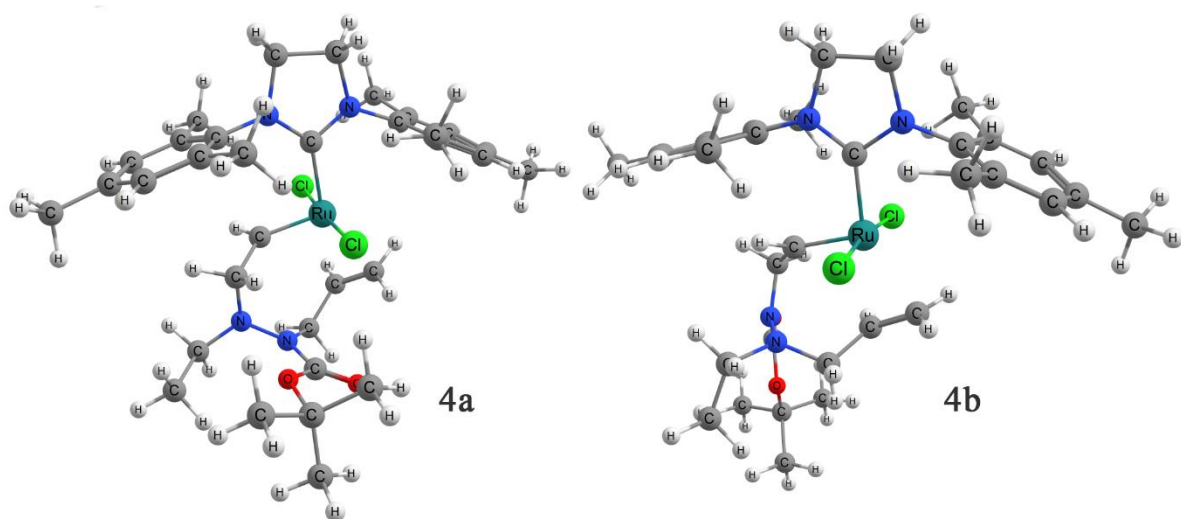


Joonis 7. Ruteenatsüklobutaanist eteeni eraldumise entalpia ja vabaenergiateg muutude sõltuvus reaktsioonikoordinaatidest.

Ruteeniumi Mullikeni osalaeng selle reaktsiooni käigus kasvab **a** rajal kiiresti 0,021 elementaarlaengult 0,187-le üleminekuolekus ja statsionaarses punktis **3a**. **B** rajal on kasv aeglasem, alustades 0,081 elementaarlaenguga punktis **2b**, kasvades 0,129 ja siis lõpuks 0,142 elementaarlaenguni. Võib arvata, et eteeni lahkudes nihkub ruteeniumi osalaeng positiivsemaks, sest vabanevad ruteeniumi orbitaalid, mis olid täidetud katkeva Ru-C sideme elektronidega.

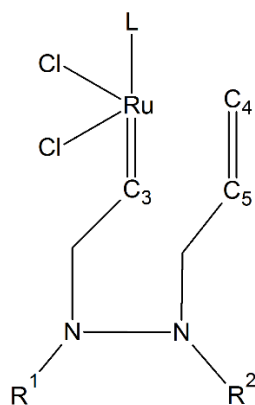
4.5. Substraadi teise kaksiksideme koordineerumine ruteeniumiga ning uue metallatsükli moodustumine.

Reaktsiooni edasi liikudes koordineerub substraadi teine C-C kaksikside ruteeniumiga. Selle protsessi üleminekuolekut ei olnud gaasikeskkonnas võimalik leida, sest puuduvad solvendi molekulid, mis eteeni lahkudes täidaksid tekkinud tühimikku ja stabiliseeriks seda üleminekuprotsessi. Seda reaktsioonietappi vaadatakse käesolevas töös kui üleminekuta reaktsiooni kahe statsionaarse punkti vahel.



Joonis 8. Optimeeritud geometriad statsionaarsetele punktidele, kus substraadi teine kaksikside on koordineerunud ruteeniumiga.

Lähenenud kaksiksidemega haru ja ruteeniumi ning tema küljes oleva kaksiksidemega moodustub uus koordinatsioonikompleks (Skeem 14).



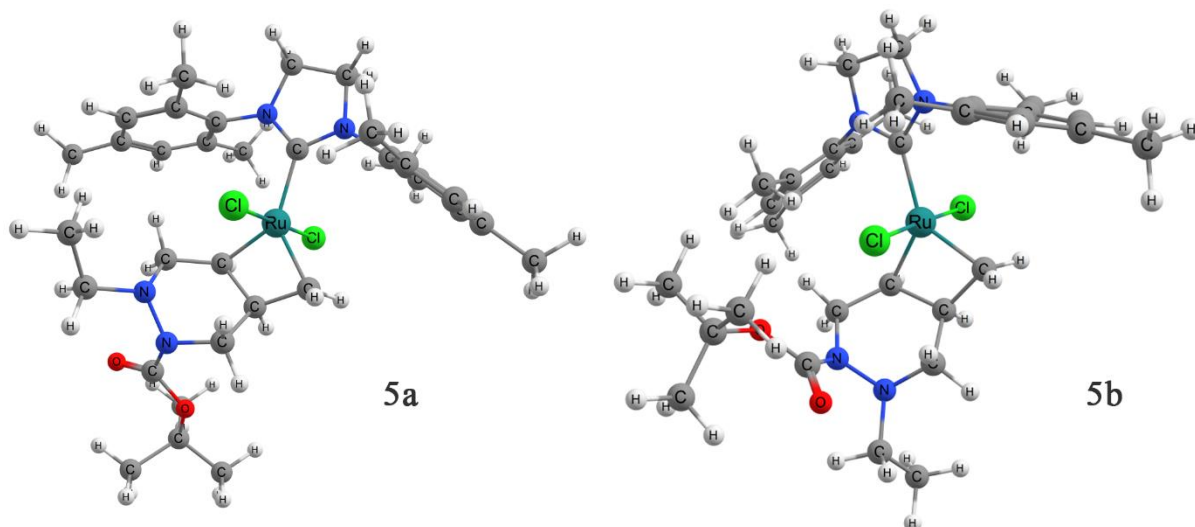
Skeem 14. Substraadi teise kaksiksideme koordineerumine ruteeniumiga. R^1 ja R^2 on vastavalt **a** raja puhul etüülrühm ja *Boc* ja **b** raja puhul *Boc* ja etüülrühm.

Reaktsioonitee **a** puhul on Ru-C₄ kaugus 2,286 Å, C₄-C₅ kaugus 1,365 Å, C₃-C₅ 2,975 Å ja Ru-C₃ 1,813 Å. Võrdluseks on statsionaarse punkti **3a** kaugused Ru-C₁ 2,293 Å, C₁-C₂ 1,364 Å, C₂-C₃ 2,738 Å ja Ru-C₃ 1,829 Å. Suurim erinevus on **4a** C₃-C₅ ja **3a** C₂-C₃ kauguste vahel, kus substraadi harude süsinikud on statsionaarses punktis **4a** 0,237 Å kaugemal kui substraadi C₂ ja koordineerunud eteeni C₃ kaugus (Skeem 13, 14). Selle põhjuseks võib olla, et eraldi eteeni molekuli on lihtsam paigutada optimaalsesse energeetilisse asukohta kui ühe molekuli kahte haru. Reaktsioonitee **b** puhul on näha sarnaseid kaugusi, kus Ru-C₄ kaugus on 2,334 Å, C₄-C₅ kaugus 1,364 Å, C₃-C₅ 2,840 Å ja Ru-C₃ 1,821 Å.

Statsionaarsed punktid **4a** ja **4b** on mõlemad madalama Gibbsi vabaenergiaga kui **3a** ja **3b**, kuigi madalama energiaga reaktsioonitee **a** puhul on muutus väiksem kui raja **b** puhul. ($\Delta G_{4a} = -1,9$ kcal/mol, $\Delta G_{4b} = -15,8$ kcal/mol) Reaktsioonitee **a** puhul on see üleminek endotermiline, **b** puhul aga eksotermiline ($\Delta H_{4a} = 11,4$ kcal/mol, $\Delta H_{4b} = -2,3$ kcal/mol).

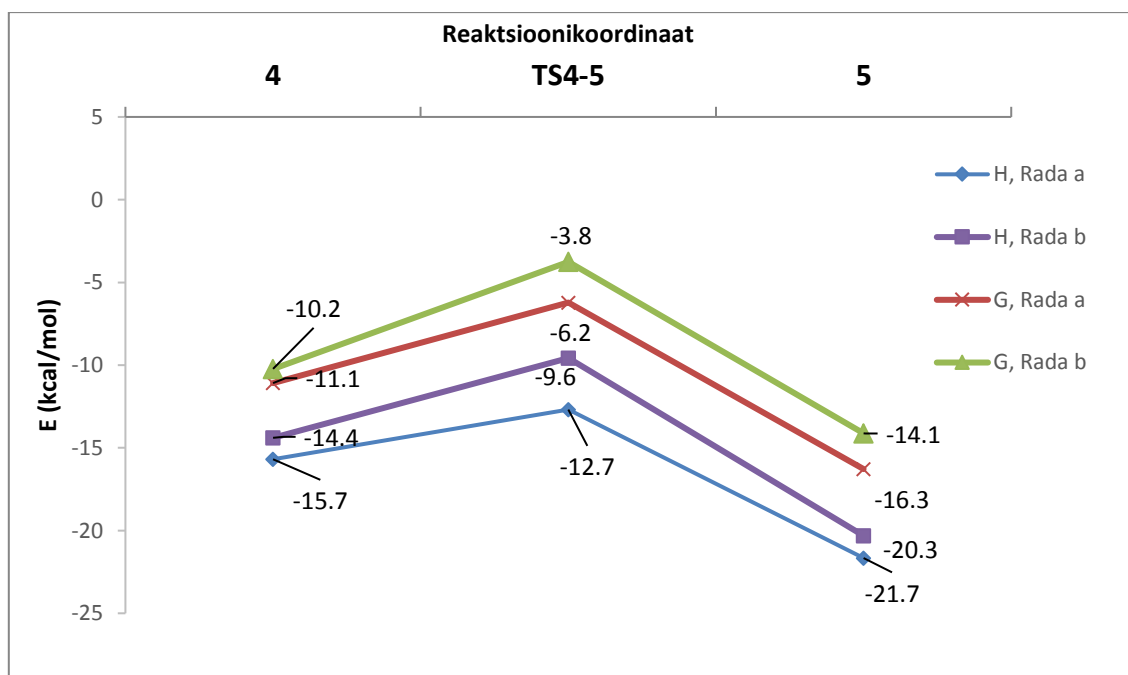
Ruteeniumi osalaeng on **4a** puhul 0,135 ja **4b** korral 0,098 elementaarlaengut. Mõlemal korral on toimunud langus, vastavalt 0,052 ja 0,044 elementaarlanegut.

Edasi moodustub sarnane metallatsükel nagu oli **2a** ja **2b** puhul, aga siin on esimest korda kokku viidud produkti moodustavad tsüklid (Joonis 9). Siin pikenevad Ru-C₃ ja C₄-C₅ sidemed (reaktsioonitee **a** puhul vastavalt 0,145 Å ja 0,203 Å, reaktsioonitee **b** puhul 0,145 Å ning 0,203 Å) ja lähenevad Ru-C₄ ja C₃-C₅ (**a** korral -0,335 Å ja -1,407 Å, **b** korral -0,383 Å ja -1,235 Å) (Skeem 14). **4a** ja **5a** vahelise üleminekuoleku puhul leiti -157 cm⁻¹ juures imaginaarse sagedusega vibratsioon ning **4b** ja **5b** vahel leiti selline vibratsioon -160 cm⁻¹ juures. Mõlemal juhul näitas vibratsioon C³ ja C⁵ süsinike vahelise sideme moodustumist. Üleminekuolekud kontrolliti IRC-ga HPC meetodil.



Joonis 9. Tsükli moodustavate metallatsükli optimeeritud geomeetriad.

Üleminekuolekusse liikudes on mõlemad reaktsioonid endotermilised ning kasvavad Gibbsi vabaenergiad ($\Delta H_{akt,5a} = 3,0$ kcal/mol, $\Delta H_{akt,5b} = 4,8$ kcal/mol, $\Delta G_{akt,5a} = 4,9$ kcal/mol, $\Delta G_{akt,5b} = 6,5$ kcal/mol) ja mõlemal juhul on reaktsioonitee **b** vähem soodne. Statsionaarsesse punkti suundudes on mõlemal juhul tegemist eksotermilise protsessiga ($\Delta H_{5a} = -9,0$ kcal/mol, $\Delta H_{5b} = -10,7$ kcal/mol, $\Delta G_{5a} = -10,1$ kcal/mol, $\Delta G_{5b} = -10,4$ kcal/mol). Läbi terve selle reaktsioonietapi on reaktsioonirada **a** madalama energiaga (Joonis 10).

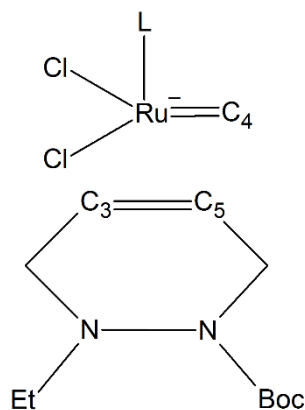


Joonis 10. Tsükli moodustava metallitsükli moodustumise entalpia ja vabaenergiate muutude sõltuvus reaktsioonikoordinaatidest.

Ruteenatsüklobutaanis on ruteeniumil Mullikeni meetodiga saadud osalaengud madalad, **a** raja puhul 0,082 ja **b** raja puhul 0,020 elementaarlaengut, mis tähendab olekuga **4** võrreldes 0.053 ja 0.078 elementaarlaengulist langust. Väikseid osalaenguid oli näha ka eelneva metallatsükli puhul ning tegemist on küllaltki sarnaste struktuuridega.

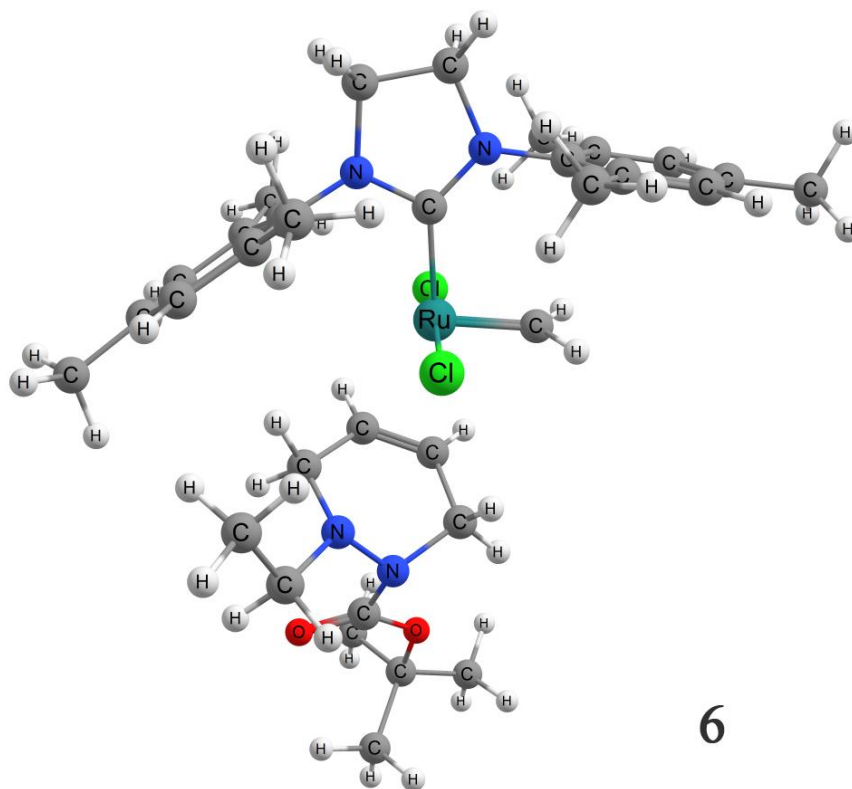
4.6. Produkti eraldumine ning katalüsaatori regeneratsioon

Tsükli sulgemise reaktsiooni viimaseks etapiks on produkti eraldumine ning katalüsaatori regeneratsioon. Sarnaselt eteeni eraldumise etapiga koordineerub siin kaksiksides ruteeniumiga. Siin punktis saavad reaktsioonid kokku, sest lämmastiku inversiooni võime tõttu moodustub madalaima energiaga produkt.



Skeem 15. Produkti dissotsieerumine katalüsaatorist ning katalüsaatori regeneratsioon.

Ruteeniumiga koordineeritud produktiga statsionaarsesse punkti liikudes pikenevad märgatavalt Ru-C₃ ja C₄-C₅ aatomite kaugused. Raja **a** puhul Ru-C⁴ vaheline kaugus muutub - 0,157 Å ning C³-C⁵ vaheline side -0,206 Å, raja **b** puhul Ru-C⁴ -0,155 Å ja C³-C⁵ -0,244 Å.

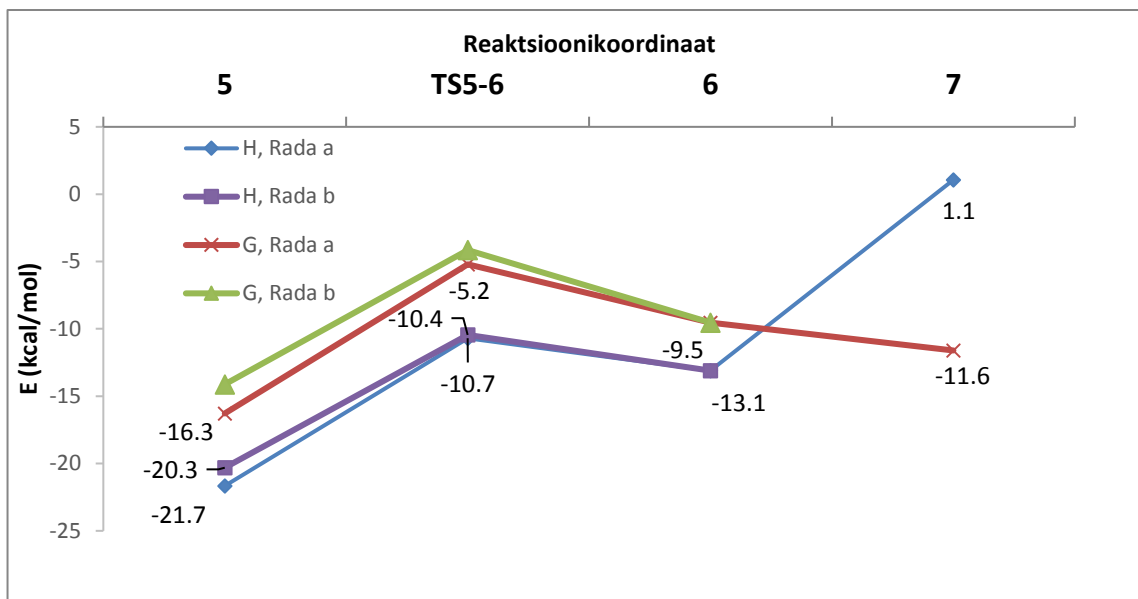


Joonis 11. Optimeeritud geomeetriad struktuurile, kus suletud tsükliga produkti kaksikside on koordineeritud katalüsaatori ruteeniumiga.

Reaktsioonitee **a** puhul oli imaginaarne sagedus üleminekuolekul **5a** ja **6** vahel -195 cm^{-1} ning reaktsioonitee **b** puhul -177 cm^{-1} . Mõlemal juhul näitas see vibratsioon C_4 ja C_5 süsinike vahelise sideme katkemist. IRC-ga sai kontrollitud mõlemad üleminekuolekud, kasutades selleks LQA meetodit.

Üleminekuolekusse liikudes on energiabarjäär suurem reaktsioonitee **a** puhul ning protsess on eksotermiline nii **a** kui **b** puhul ($\Delta H_{\text{akt},6a} = 11,0\text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{\text{akt},6b} = 9,9\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{\text{akt},6a} = 11,1\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{\text{akt},6b} = 10,0\text{ kcal/mol}$).

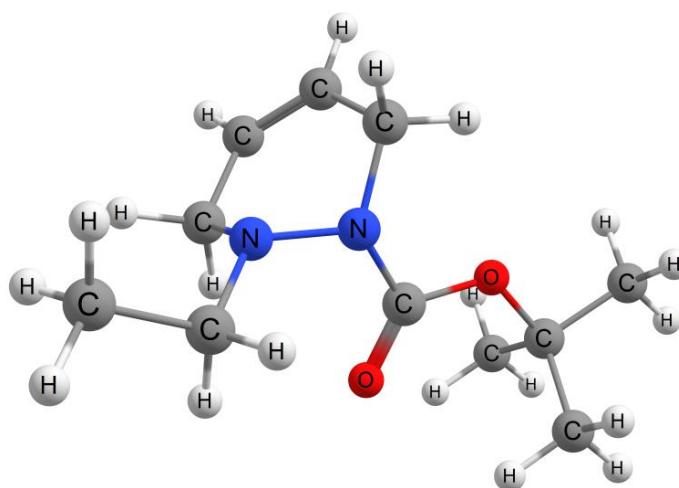
Statsionaarsesse olekusse **6** minnes langevad mõlemal reaktsioonil nii entalpiad kui Gibbsi vabaenergiad ($\Delta H_{6a} = -2,4\text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{6b} = -2,7\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{6a} = -4,3\text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{6b} = -5,4\text{ kcal/mol}$).



Joonis 12. Produkti ja katalüsaatori vaheliste sidemete katkemise ja koordinatsioonikompleksi moodustumise entalpiate ja vabaenergiate sõltuvus reaktsioonikoordinaatidest.

Mullikeni osalaengud kasvavad mõlema reaktsioonitee puhul, kus statsionaarses lõppolekus **6** on ruteeniumi osalaeng 0,198 elementaarlaengut.

Edasi toimub produkti täielik eraldumine katalüsaatorist ning katalüsaatori ruteeniumi külge jääb metülideenrühm, nagu ka reaktsioonistaadiumis **1**. Produkti eraldumise protsess **7** on endotermiline ($\Delta H = 14,2$ kcal/mol). Gibbsi vabaenergia langeb natuke võrreldes koordineeritud olekuga **6** ($\Delta G_a = -0,2$ kcal/mol).

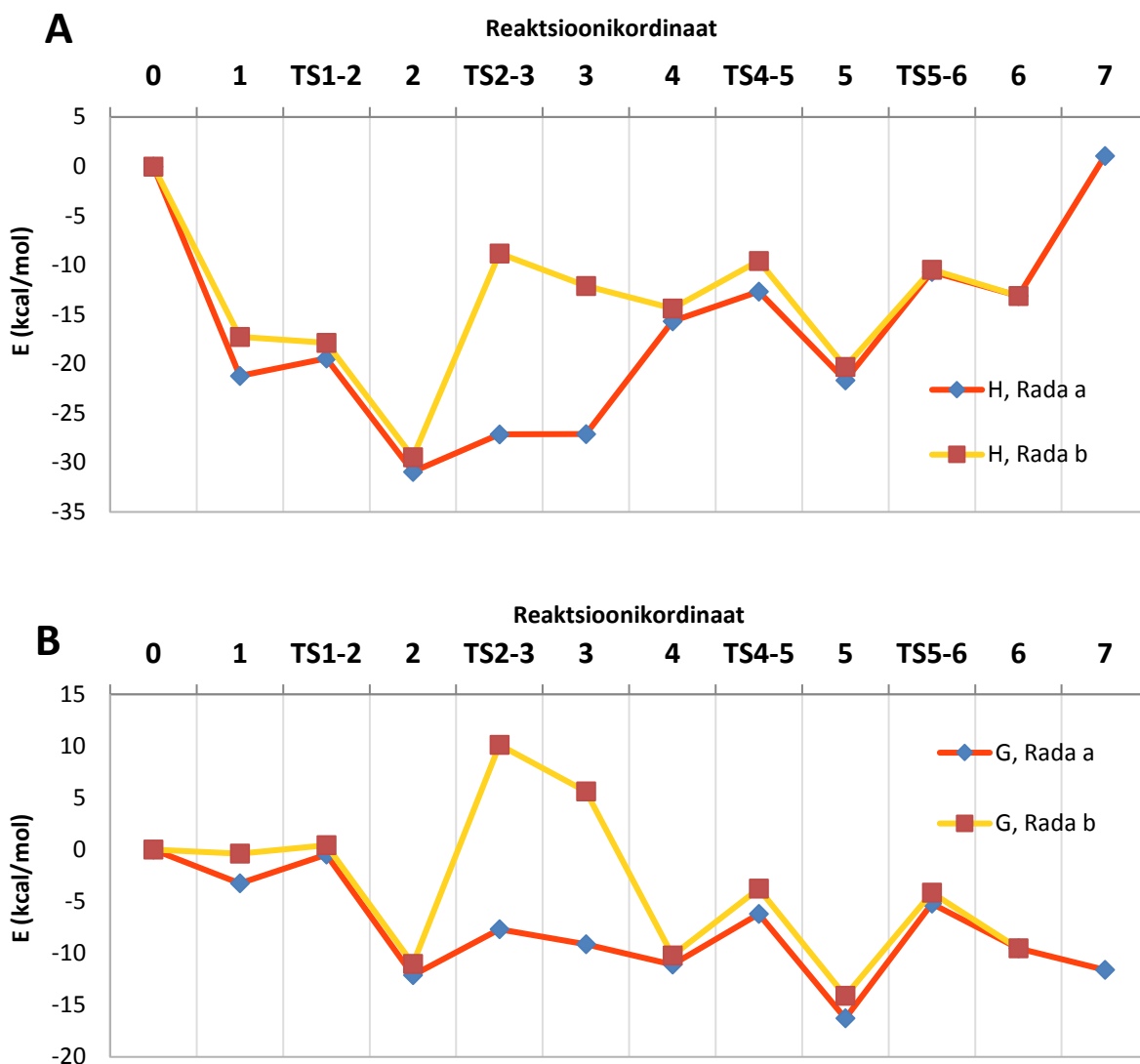


Joonis 13. Produktmolekuli optimeeritud geomeetria.

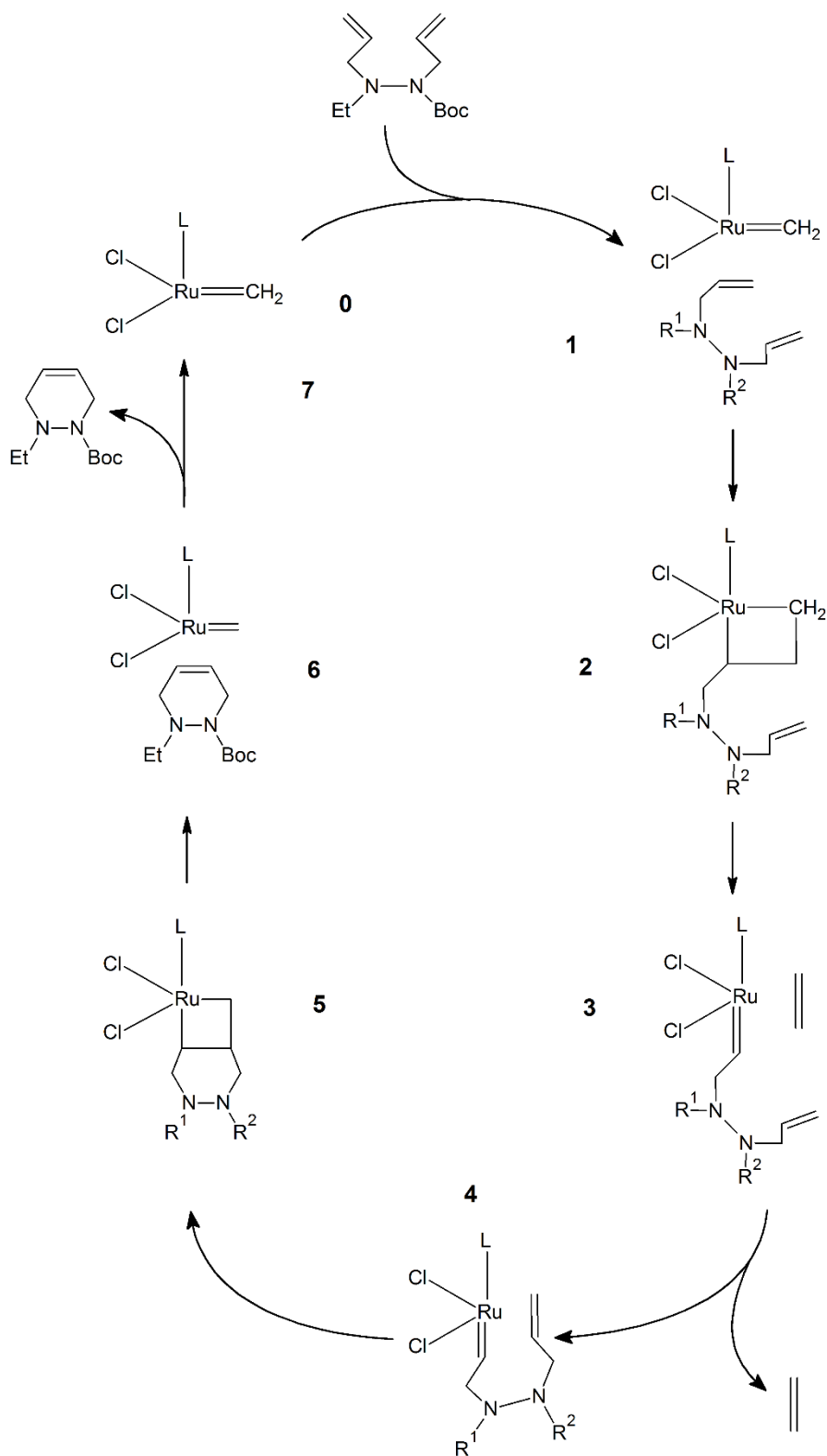
4.7. Tsükli sulgemise tsükli mehhanismi terviklik ülevaade.

Entalpia ning Gibbsi vabaenergiate muute võrreldes on näha, et reaktsioonitee **b**, kus esimesena koordineerub kaksikisidemega asendusrühm, mis on seotud *Boc* rühmaga kaitstud lämmastikuga, on energeetiliselt vähem soodne läbi terve reaktsiooni. Reaktsiooni rajal **a** on kõige kõrgem energiabarjäär üleminekul struktuurilt **5a** struktuurile **6**, ehk etapis, kus produkt eraldub kompleksist. Seal kasvab Gibbsi vabaenergia üleminekuolekusse liikudes 11,1 kcal/mol. See on kooskõlas nii Hillieri kui van der Eide artiklites avaldatuga [6,30]. Rajal **b** on statsionaarse oleku **6** suunas liikudes Gibbsi vabaenergia kasv üleminekuolekusse liikudes statsionaarse oleku **5b** suhtes 10,0 kcal/mol. Sellel reaktsiooniteel on see vaid suuruselt teine barjäär ja määravaks on eteeni eraldumine. **2b** ja **3b** vahelisse üleminekuolekusse minemiseks tuleb ületada 21,2 kcal/mol suurune Gibbsi vabaenergia barjäär, mis on üle kahe korra suurem kui kõige kõrgem energiabarjäär reaktsiooniteel **a**. Siit võib järeldada, et hüdrasiini lämmastike asendusrühmade paigutus omab reaktsioonitee valikul väga suurt tähtsust.

Tsükkel on summaarselt endotermiline, mis on näha sellest, et tsükli lõpuks on algolekuga võrreldes entalpia kasvanud ($\Delta H_{\text{tsükkel}} = 1,1$ kcal/mol). Entroopia kasv suudab tsükli sulgemise reaktsiooni teha energeetiliselt soodsaks, andes Gibbsi lõplikeks vabaenergiate muutudeks - 11,6 kcal/mol.



Joonis 14. Entalpia (A) ja Gibbsi vabaenergia (B) muut üle tsükli sulgemise metateesi reaktsiooni, järgides reaktsiooni mööda radu **a** ja **b**. Reaktsiooni algkoordinaat (**0**), substraadi koordineerumine katalüsaatoriga (**1**), üleminekuolek statsionaarse oleku **1** ja **2** vahel (**TS1-2**), substraadi ja katalüsaatoriga moodustunud metallatsüklobutaan (**2**), üleminekuolek statsionaarse oleku **2** ja **3** vahel (**TS2-3**), statsionaarne olek, kus eteen on koordineerunud ruteeniumiga (**3**), substraadi teine c-c kaksiksides on koordineerunud ruteeniumiga (**4**), üleminekuolek statsionaarse oleku **4** ja **5** vahel (**TS4-5**), metallatsüklobutaan, kus substraat on tsükliis (**5**), üleminekuolek statsionaarse oleku **5** ja **6** vahel (**TS5-6**), statsionaarne olek, kus produkt on koordineerunud regenereerunud katalüsaatoriga (**6**), regenereerunud katalüsaator ja produkt (**7**).



Skeem 16. Tsükli sulgemise metatees antud töös uuritud ühendiga. Raja **a** puhul on R^1 etüül ja R^2 Boc funktsionaalrühm. Raja **b** puhul on R^1 Boc ja R^2 etüül funktsionaalrühm.

Tabel 1 Hüdrasiini ühendi tsükli sulgemise metateesi reaktsiooni etappide entalpiad, Gibbsi vabaenergiad ning ruteeniumi Mullikeni meetodiga määratud osalaeng reaktsiooniteedele A ja B.

Reaktsioonikoordinaat	ΔH (kcal/mol)		ΔG (kcal/mol)		Ru osalaeng e	
	A	B	A	B	A	B
0	0		0		0.103	
1	-21.2	-17.3	-3.2	-0.4	0,186	0,189
TS1-2	-19.4	-17.9	-0.5	0.4	0,209	0,185
2	-30.9	-29.4	-12.1	-11.0	0,021	0,081
TS2-3	-27.1	-8.8	-7.7	10.1	0,187	0,129
3	-27.1	-12.1	-9.1	5.6	0,187	0,142
4	-15.7	-14.4	-11.1	-10.2	0,135	0,098
TS4-5	-12.7	-9.6	-6.2	-3.8	0,064	0,084
5	-21.7	-20.3	-16.3	-14.1	0,082	0,020
TS5-6	-10.7	-10.4	-5.2	-4.2	0.198	0.166
6	-13.1		-9.5		0,198	
7	1.1		-11.6		0.103	

Arvutustes oli eeldus, et madalama energiaga olekutes on ruteeniumi aatomil madalam osalaeng ning kõrgema energiaga olekutes vastavalt kõrgem. Mullikeni laengute järgi see eeldus ei pea paika. Siin võib tegemist olla Mullikeni meetodi omapärade ja ebatäpsusega, mis ei võimalda sellise keerukusega molekulil täpset hinnangut anda. Osalaengute hinnang NBO meetodil ei jõudnud selle töö valmimise ajaks lõpuni.

Arvutustes on näha tugevaid vihjeid, et hüdrasiini lämmastike küljes olevatel funktsionaal rühmadel võib olla määrav tähtsus reaktsiooni etappide struktuuridel ja energieetikal.

Võimalik on, et reaktsiooni tugev eelistus valida üks reaktsioonitee ning mitte seonduda Boc rühmale lähema kaksiksidemega saab mõjutada ka oligomerisatsiooni protsesse, kus näiteks reaktsioon võib piirduda dimeeride moodustumisega.

Hüdrasiini derivaadi tsükli sulgemise metateesi modelleerimine gaasifaasis.

Pärt Veispak

5.Kokkuvõte

Selles töös modelleeriti etüüli- ja *tert*-butüüloksükarbonüülrühmadega kaitstud hüdrasiinist ühendi tsükli sünteesi tsükli sulgemise metateesi meetodil. Arvutusteks kasutati Gaussian 09 ja Gaussian 16 programmipakette, tihedusfunktsionaalteooria M06 meetodit ning def2-SVP ja def2-TZVPP baase. Reaktsiooni katalüüsis Grubbsi teise põlvkonna katalüsaator.

Reaktsioonis suudeti identifitseerida ja arvutada 8 statsionaarset olekut ning 4 üleminekuolekut. Reaktsiooni jooksul moodustub ruteenatsüklobutaanühend, millest eraldub eteen. Seejärel läheb reaktsioon edasi läbi teise ruteenatsüklobutaaniga vaheühendi, kuni eraldub tsüklikuline produkt. Reaktsioonil on kaks võimaliku reaktsiooniteed, kus substraadil võivad katalüsaatoriga esimesena koordineeruda elektronid kahelt erinevalt kaksiksidemelt. Reaktsioon, mis kulgeb mööda rada, kus assotsieerub esimesena alkeen, mis on seotud *tert*-butüüloksükarbonüül rühmaga kaitstud lämmastikuga, on energeetiliselt vähe soositud. Energia tase on selle reaktsioonitee igal etapil kõrgem ning eteeni dissotsiatsiooni etapis on 21,2 kcal/mol kõrgune Gibbsi vabaenergia barjäär. Teise reaktsioonitee puhul, kus koordineerub esimesena etüüliga kaitstud lämmastiku küljes olev alkeen, on kõrgeim energiabarjäär etapis, kus produkt eraldub ruteenatsüklobutaankompleksist ($\Delta G = 11,1$ kcal/mol). Reaktsiooni madalaim miinimum on peale eteeni vabanemist, kui on moodustunud tsükli sulgemise reaktsiooni teine ruteenatsüklobutaan. Seal on reaktsiooni algenergiaga võrreldes mõlemal rajal sügavaim Gibbsi vabaenergia miinimum ($\Delta G_{\text{soodsam}} = -16,3$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{mittesoodne}} = -14,1$ kcal/mol). Summarselt on reaktsioon endotermiline ($\Delta H_{\text{tsükkel}} = 1,1$ kcal/mol), aga energeetiliselt soositud ($\Delta G_{\text{tsükkel}} = -11,6$ kcal/mol). Arvutatud reaktsiooniskeem on kooskõlas kirjanduses avaldatuga.

Modelling of the ring closing metathesis of a hydrazine derivate in the gas phase.

Pärt Veispak

6.Summary

The ring closing metathesis of an ethyl and *tert*-butyloxycarbonyl derived hydrazine compound was modelled using the Gaussian 09 and Gaussian 16 software packages. The computation used the M06 density functional theory model on the def2-SVP and def2-TZVPP basis sets. The reaction was catalyzed by the Grubbs second generation catalyst.

Eight stationary states, as well as four transition states, were identified in this reaction. During the reaction, a ruthenacyclobutane compound forms from which ethene is released. The reaction then goes through another ruthenacyclobutane intermediary state from which the cyclic end product is released. The reaction has two possible paths, depending on which double bond's electrons coordinate with the catalyst. The path on which the olefin that's bonded to the *tert*-butyloxycarbonyl protected nitrogen of the hydrazine is energetically unfavored. This path has a higher energy on every stage of the reaction and has a 21,2 kcal/mol Gibbs' free energy barrier in the ethene disassociation step. The reaction path in which the olefin that's bonded to the ethene protected nitrogen coordinates with the catalyst has the highest energy barrier in the step where the product disassociates from the ruthenacyclobutane complex ($\Delta G = 11,1$ kcal/mol). The lowest minimum of the reaction is after the release of the ethene in the second ruthenacyclobutane stage. Compared to the initial energy of the reactants, it has the deepest Gibbs' free energy minimum for both the favored and unfavored reaction paths ($\Delta G_{\text{favored}} = -16,3$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{unfavored}} = -14,1$ kcal/mol). Overall, the reaction is endothermic ($\Delta H_{\text{cycle}} = 1,1$ kcal/mol), but energetically favored ($\Delta G_{\text{cycle}} = -11,6$ kcal/mol). The computed model of the reaction is consistent with published literature.

7. Kirjanduse loetelu

- [1] D. Astruc, The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments, *New J. Chem.* 29 (2005) 42. doi:10.1039/b412198h.
- [2] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, The Development of L₂X₂RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 18–29. doi:10.1021/ar000114f.
- [3] R. Castarlenas, M.A. Esteruelas, E. Oñate, N-Heterocyclic Carbene–Osmium Complexes for Olefin Metathesis Reactions, *Organometallics.* 24 (2005) 4343–4346. doi:10.1021/om050569e.
- [4] J. Tae, D.-W. Hahn, Synthesis of cyclic hydrazines by ring-closing metathesis of dienes and enynes tethered by an N–N bond, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 3757–3760. doi:10.1016/j.tetlet.2004.03.075.
- [5] S. Tšupova, O. Lebedev, U. Mäeorg, Combination of hydrazine polyanion strategy and ring-closing metathesis in the synthesis of heterocycles, *Tetrahedron.* 68 (2012) 1011–1016. doi:10.1016/j.tet.2011.11.091.
- [6] E.F. van der Eide, W.E. Piers, Mechanistic insights into the ruthenium-catalysed diene ring-closing metathesis reaction, *Nat. Chem.* 2 (2010) 571–576. doi:10.1038/nchem.653.
- [7] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10757. doi:10.1039/b907148b.
- [8] P.J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, *Makromol. Chem.* 141 (1971) 161–176. doi:10.1002/macp.1971.021410112.
- [9] Olefin Metathesis and Beyond - Fürstner - 2000 - *Angewandte Chemie International Edition* - Wiley Online Library, (n.d.).
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1521-3773%2820000901%2939%3A17%3C3012%3A%3AAID-ANIE3012%3E3.0.CO%3B2-G> (accessed May 14, 2018).
- [10] R. Credendino, A. Poater, F. Ragone, L. Cavallo, A computational perspective of olefins metathesis catalyzed by N-heterocyclic carbene ruthenium (pre)catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1287–1297. doi:10.1039/C1CY00052G.

- [11] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts †, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1746–1787. doi:10.1021/cr9002424.
- [12] G. Illuminati, L. Mandolini, Ring closure reactions of bifunctional chain molecules, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 95–102. doi:10.1021/ar00064a001.
- [13] S. Monfette, D.E. Fogg, Equilibrium Ring-Closing Metathesis, *Chem. Rev.* 109 (2009) 3783–3816. doi:10.1021/cr800541y.
- [14] R.E. Rinehart, H.P. Smith, The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds, *J. Polym. Sci. [B]*. 3 (1965) 1049–1052. doi:10.1002/pol.1965.110031215.
- [15] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3974–3975. doi:10.1021/ja00036a053.
- [16] A.K. Chatterjee, J.P. Morgan, M. Scholl, R.H. Grubbs, Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3783–3784. doi:10.1021/ja9939744.
- [17] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6543–6554. doi:10.1021/ja010624k.
- [18] Ring-closing metathesis (RCM), in: *Name React.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 499–500. doi:10.1007/3-540-30031-7_227.
- [19] L. Delaude, A. Demonceau, Retracing the evolution of monometallic ruthenium– arene catalysts for C–C bond formation, *Dalton Trans.* 41 (2012) 9257–9268. doi:10.1039/C2DT30293D.
- [20] G.C. Fu, R.H. Grubbs, The synthesis of nitrogen heterocycles via catalytic ring-closing metathesis of dienes, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7324–7325. doi:10.1021/ja00044a070.
- [21] G.C. Fu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9856–9857. doi:10.1021/ja00074a085.
- [22] R.H. Grubbs, S.J. Miller, G.C. Fu, Ring-Closing Metathesis and Related Processes in Organic Synthesis, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 446–452. doi:10.1021/ar00059a002.
- [23] P. Compain, Olefin Metathesis of Amine-Containing Systems: Beyond the Current Consensus, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1829–1846. doi:10.1002/adsc.200700161.

- [24] A. Lim, J.H. Choi, J. Tae, Organocatalytic α -amination–allylation-RCM strategy: enantioselective synthesis of cyclic hydrazines, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 4882–4885. doi:10.1016/j.tetlet.2008.06.004.
- [25] R.O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015) 897–923. doi:10.1103/RevModPhys.87.897.
- [26] M. Piacenza, I. Hyla-Kryspin, S. Grimme, A comparative quantum chemical study of the ruthenium catalyzed olefin metathesis, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 2275–2285. doi:10.1002/jcc.20709.
- [27] D. Benitez, E. Tkatchouk, W.A. Goddard, Conformational Analysis of Olefin–Carbene Ruthenium Metathesis Catalysts, *Organometallics.* 28 (2009) 2643–2645. doi:10.1021/om900041j.
- [28] S. Torker, D. Merki, P. Chen, Gas-Phase Thermochemistry of Ruthenium Carbene Metathesis Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4808–4814. doi:10.1021/ja078149z.
- [29] 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. doi:10.1016/j.cplett.2010.05.066.
- [30] I.H. Hillier, S. Pandian, J.M. Percy, M.A. Vincent, Mapping the potential energy surfaces for ring-closing metathesis reactions of prototypical dienes by electronic structure calculations, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1061–1072. doi:10.1039/C0DT01314E.
- [31] Gaussian 09, Revision E.01, 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, T. Keith, 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. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013., n.d.
- [32] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji,

- X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016., n.d.
- [33] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241. doi:10.1007/s00214-007-0310-x.
- [34] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297. doi:10.1039/b508541a.
- [35] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057. doi:10.1039/b515623h.
- [36] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, *Theor. Chim. Acta.* 77 (1990) 123–141. doi:10.1007/BF01114537.
- [37] H.P. Hratchian, H.B. Schlegel, Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9918–9924. doi:10.1063/1.1724823.
- [38] Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor–Corrector Reaction Path Following Method - *Journal of Chemical Theory and Computation* (ACS Publications), (n.d.). <https://cdn-pubs.acs.org/doi/10.1021/ct0499783> (accessed May 21, 2018).
- [39] M. Page, J.W. McIver, On evaluating the reaction path Hamiltonian, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 922–935. doi:10.1063/1.454172.

- [40] M. Page, C. Doubleday, J.W. McIver, Following steepest descent reaction paths. The use of higher energy derivatives with ab initio electronic structure methods, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5634–5642. doi:10.1063/1.459634.
- [41] E. Glendening, A. Reed, J. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1, NBO Version 3.1. (n.d.).
- [42] *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Edition, Wiley.Com. (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Essentials+of+Computational+Chemistry%3A+Theories+and+Models%2C+2nd+Edition-p-9780470091821> (accessed May 27, 2018).

Lisad

Tabel 2. Reaktooni radade **A ja B** arvutatud Gibbsi vabaenergiad, entalpiad ning Hartree-Fock energiad igas reaktsioonikoordinaadis.

Reaktsioonikoordinaat	$\Delta H(\text{Ha})$	$\Delta G(\text{Ha})$	HF (Ha)
1a	-2748.3592	-2748.4827	-2749.2138
1b	-2748.3529	-2748.4781	-2749.2073
TS1-2a	-2748.3564	-2748.4782	-2749.2103
TS1-2b	-2748.3539	-2748.4768	-2749.2073
2a	-2748.3747	-2748.4968	-2749.2311
2b	-2748.3723	-2748.4951	-2749.2291
TS2-3a	-2748.3687	-2748.4897	-2749.2227
TS2-3b	-2748.3395	-2748.4614	-2749.1943
3a	-2748.3686	-2748.4921	-2749.2233
3b	-2748.3447	-2748.4685	-2749.1996
4a	-2669.8558	-2669.9721	-2670.6540
4b	-2669.8538	-2669.9707	-2670.6521
TS4-5a	-2669.8510	-2669.9643	-2670.6494
TS4-5b	-2669.8461	-2669.9604	-2670.6440
5a	-2669.8653	-2669.9803	-2670.6651
5b	-2669.8632	-2669.9769	-2670.6635
TS5-6a	-2669.8479	-2669.9627	-2670.6448
TS5-6b	-2669.8475	-2669.9610	-2670.6447
6	-2669.8517	-2669.9696	-2670.6492
Produkt	-690.6100	-690.6661	-690.9295
Hüdrasiini ühend	-769.1063	-769.1707	-769.4821
Katalüsaator	-1979.2191	-1979.3037	-2749.1772
Eteen	-78.4946	-78.5201	-78.5486

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “ Hüdrasiini derivaadi tsükli sulgemise metateesi modelleerimine gaasifaasis.”,

mille juhendaja on Lauri Sikk,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu alates **28.05.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2018**