

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.

„Mechanizm wybranych reakcji uwodornienia katalizowanych superkwasami”

Olimpia Ciepła

Superkwasami są to związki wykazujące kwasowość większą niż stężony kwas siarkowy(VI), określoną za pomocą funkcji kwasowości Hammeta (H_0) bądź entalpii swobodnej reakcji deprotonowania (ΔG_{acid}^{298}). Jak wiadomo na podstawie opublikowanych badań, układy wykazujące znaczną kwasowość są w stanie pełnić rolę katalizatorów w wielu ważnych reakcjach chemicznych. Ponadto, związki tego typu umożliwiają wytworzenie na tyle silnie kwasowego środowiska, że pozwala to na stabilizację karbokationów.

Głównym celem moich badań było określenie mechanizmów wybranych reakcji uwodornienia, w których rolę katalizatora pełniły podwójne superkwasami Lewisa-Brønsteda, a także zbadanie wpływu mocy użytego katalizatora kwasowego na jego efektywność. Ponadto dodatkowym celem, jaki sobie postawiłam, było określenie możliwości projektowania podwójnych superkwasów Lewisa-Brønsteda poprzez łączenie cząsteczki silnego kwasu Lewisa z cząsteczką o słabej kwasowości, ale formalnie mogącej pełnić rolę kwasu Brønsteda (z uwagi na obecność co najmniej jednego atomu wodoru). Wszystkie badania wykonywałam przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej z rodziny *ab initio*. Zasadowość i kwasowość badanych układów określałam obliczając wartości entalpii swobodnej reakcji deprotonowania (ΔG_{acid}^{298}) i zasadowości związku w fazie gazowej (ΔG_{base}^{298}), natomiast stabilność termodynamiczną kompleksów o wzorze ogólnym X/AlF_3 (gdzie $X=HF, HCl, H_2S, AsH_3, PH_3, NF_2H, NFH_2, NH_3$ i H_2O) zweryfikowałam poprzez określenie entalpii swobodnej reakcji fragmentacji (ΔG_{frag}^{298}).

Podczas moich badań określałam mechanizmy dwóch różnych reakcji uwodornienia, mianowicie: (i) mechanizm reakcji uwodornienia tlenku węgla (skutkującej utworzeniem formaldehydu), w której rolę katalizatora pełnił kwas siarkowy(VI) oraz dwa superkwasami ($HAIF_4$ i $HSbF_6$), a także (ii) mechanizm reakcji uwodornienia aldehydu octowego (prowadzącej do otrzymania alkoholu etylowego) przy użyciu superkwasu $HSbF_6$ jako katalizatora. Mechanizm zbadanych procesów różni się od mechanizmu typowej katalizy z zastosowaniem metalu przejściowego. Mianowicie, w początkowym etapie reakcji nie dochodzi do aktywowania cząsteczki wodoru (jak ma to miejsce w katalizie heterogenicznej), lecz do protonowania molekuly tlenku węgla lub aldehydu octowego, a dopiero w kolejnym etapie ma miejsce rozerwanie wiązania H-H, wskutek czego jony H^- i H^+ są przyłączane

odpowiednio do wytworzonego w wyniku protonowania kationu (CH_3CHOH^+ lub HCO^+) i anionowej formy kwasu. Taki mechanizm można określić mianem odwróconej katalizy jonowej.

Ponadto, określiłam kwasowość kompleksów dwuskładnikowych zbudowanych z cząsteczki AlF_3 , (będącej typowym kwasem Lewisa) oraz cząsteczki zawierającej w swojej strukturze co najmniej jeden atom wodoru i jednocześnie posiadającej wolną parę elektronową. W szczególności zbadalam jak wybór kwasu Brønsteda (X) wpływa na kwasowość związku kompleksowego o wzorze ogólnym $\text{X} \rightarrow \text{AlF}_3$.

Na podstawie wyników moich badań można stwierdzić, że zastosowanie kwasu siarkowego(VI) i superkwasów (HAlF_4 i HSbF_6) jako katalizatorów w reakcji uwodornienia tlenku węgla prowadzącej do utworzenia formaldehydu pozwala na istotne obniżenie barier aktywacyjnych w porównaniu z reakcjami przebiegającymi bez udziału katalizatorów. Co więcej, zastosowanie superkwasu HSbF_6 w roli katalizatora podczas reakcji tworzenia etanolu na drodze uwodornienia aldehydu octowego umożliwia znaczące obniżenie bariery aktywacyjnej. Ponadto stwierdziłam, że kompleksy X/AlF_3 wykazują silne właściwości kwasowe, mimo, że komponentem (X) wielu z nich jest cząsteczka, której zazwyczaj nie klasyfikuje się jako kwas (np. H_2O , NH_3).