

**Streszczenie rozprawy doktorskiej mgra Marcina Czapli pt.
„Ocena mocy i stabilności wybranych superkwasów Lewisa-Brønsteda przy użyciu
metod teoretycznych”**

Superkwasy stanowią obiekt intensywne badań naukowych już od 1927 roku, jednakże dopiero w drugiej połowie dwudziestego wieku zostały poprawnie zdefiniowane jako substancje chemiczne silniejsze od 100% kwasu siarkowego(VI). Ze względu na swoje niespotykane silne właściwości kwasowe są one zdolne do protonowania nawet bardzo słabych zasad takich jak związki karbonylowe i węglowodory, dzięki czemu znajdują zastosowanie przede wszystkim w chemii organicznej, gdzie pełnią rolę katalizatorów. Najczęściej używanym w praktyce laboratoryjnej superkwasem jest kwas fluoroantymonowy (zapisywany w literaturze jako HF/SbF₅ lub HSbF₆) należący do grupy superkwasów mieszanych typu Lewisa-Brønsteda. Jest on także powszechnie uznawany za najsilniejszy superkwas występujący w fazie ciekłej. Teoretyczne wyniki badań opisujących właściwości superkwasów w fazie gazowej pokazują jednak, że mogą istnieć związki silniejsze nawet od wspomnianego kwasu fluoroantymonowego. Dlatego też uzasadnione wydaje się projektowanie nowych układów superkwasowych, które mogłyby charakteryzować się jeszcze większą mocą niż dotychczas poznane substancje.

Klasyczna metoda otrzymywania wspomnianych superkwasów mieszanych polega na łączeniu ze sobą silnych kwasów Lewisa (na przykład SbF₅, AsF₅, BCl₃) i kwasów Brønsteda (HF, HCl). Jednakże superkwasy Lewisa-Brønsteda można traktować również jako odpowiednie aniony superhalogenowe (takie jak (SbF₆)⁻, (AsF₆)⁻, (BCl₄)⁻), do których przyłączono proton. Można zatem założyć, że poszukiwania nowych superkwasów Lewisa-Brønsteda należy prowadzić w oparciu o znane związki superhalogenowe stanowiące ich naturalne prekursorsy. Zależność pomiędzy superkwasami a superhalogenami można także wykorzystać przy opracowywaniu nowych metod syntezy układów superkwasowych, co mogłoby umożliwić eksperymentalne otrzymywanie związków, których nie da się uzyskać metodą klasyczną (dotyczy to na przykład superkwasów zawierających atomy złota).

Superhalogeny, które stanowią naturalne prekursorsy superkwasów Lewisa-Brønsteda, to grupa związków chemicznych o wzorze ogólnym MX_{k+1} (M oznacza atom centralny, X to pierwiastek z grupy fluorowców, a k jest maksymalną wartościowością atomu M).

Superhalogeny charakteryzują się ekstremalnie wysokimi wartościami powinowactwa elektronowego (EA), które z reguły znacznie przekracza 3,62 eV (EA atomu chloru). Z tego względu tworzą one bardzo silnie związane walencyjnie aniony superhalogenowe o wzorze ogólnym $(MX_{k+1})^-$, których wertykalna energia odrywania elektronu (VDE) może osiągać wartość nawet około 14 eV. Ekstremalne właściwości superhalogenów pozwalają na zastosowanie tych związków między innymi w roli ujemnie naładowanych komponentów cieczy jonowych, czy też w bateriach litowo-jonowych. Obojętne układy superhalogenowe mogą być także użyteczne jako efektywne utleniacze związków charakteryzujących się dużym potencjałem jonizacji (na przykład woda, benzen, dwutlenek węgla).

Głównym celem niniejszego projektu doktorskiego była ocena mocy i stabilności wybranych superkwasów Lewisa-Brønsteda. Cel ten został zrealizowany poprzez zaprojektowanie i opisanie nowych układów superkwasowych o wzorach ogólnych $HAInF_{3n+1}$ ($n=1-4$), HIn_nF_{3n+1} , HSn_nF_{4n+1} , HSb_nF_{5n+1} i HAu_nF_{5n+1} ($n=1-3$), które otrzymałem na drodze protonowania odpowiednich anionów superhalogenowych. Dodatkowo postanowiłem zweryfikować hipotezę dotyczącą możliwości otrzymywania układu superkwasowego przy użyciu dowolnego prekursora superhalogenowego, sprawdzić wpływ zwiększania liczby cząsteczek kwasu Brønsteda otaczających kwas Lewisa na zmianę kwasowości badanego układu oraz określić skutki przyłączenia nadmiarowego elektronu przez obojętną cząsteczkę superkwasu $HAIF_4$. Wszystkie swoje badania wykonałem na drodze teoretycznej, przy użyciu odpowiednich metod obliczeniowych chemii kwantowej (*ab initio* oraz *DFT*). Moc uzyskanych superkwasów określiłem wyznaczając wartości energii deprotonowania (DE) oraz entalpii swobodnej reakcji deprotonowania (ΔG_{acid}), natomiast ich stabilność geometryczną i termodynamiczną zweryfikowałem poprzez obliczenie energii eliminacji (EE) i entalpii swobodnej reakcji eliminacji (ΔG_{elim}) odpowiedniej molekuly kwasu Brønsteda (HF lub HCl).

Uzyskane przeze mnie wyniki jednoznacznie wskazują na fakt, że superkwas Lewisa-Brønsteda rzeczywiście mogą być traktowane jako odpowiednie aniony superhalogenowe z przyłączonym protonem. Potwierdziłem tym samym przypuszczenia, iż badania superkwasów, jak również alternatywne metody syntezy tych związków mogą być oparte o opisane uprzednio związki superhalogenowe. Należy również podkreślić, iż wszystkie zbadane przeze mnie układy o wzorach ogólnych $HAInF_{3n+1}$ ($n=1-4$), a także HIn_nF_{3n+1} , HSn_nF_{4n+1} , HSb_nF_{5n+1} i HAu_nF_{5n+1} ($n=1-3$) wykazują silne właściwości superkwasowe. Dodatkowo, udowodniłem, że moc superkwasów Lewisa-Brønsteda zależy w dużej mierze

od wartości wertykalnej energii odrywania elektronu odpowiadających im anionów superhalogenowych (wzrost energii *VDE* koreluje ze zwiększeniem mocy superkwasu). Poprzez zbadanie szeregu innych układów, zawierających atomy pierwiastków z pierwszej, drugiej, trzynastej oraz czternastej grupy układu okresowego wykazałem także, że protonowanie anionów superhalogenowych nie zawsze prowadzi do otrzymania silnych superkwasów Lewisa-Brønsteda. Oznacza to, że w celu uzyskania układów o właściwościach superkwasowych należy zastosować aniony superhalogenowe charakteryzujące się odpowiednio dużą energią wiązania nadmiarowego elektronu.

Ponadto, wyniki moich badań pokazują, że zastosowanie nadmiaru cząsteczek kwasu Brønsteda w stosunku do kwasu Lewisa powoduje wzrost kwasowości badanego układu. Badania mające na celu wyznaczenie dokładnej mocy superkwasów Lewisa-Brønsteda powinny zatem uwzględniać występujące w ich roztworach efekty mikrosolvacyjne (przy badaniach teoretycznych oznacza to rozpatrywanie co najmniej pięciu molekuł kwasu Brønsteda otaczających jedną molekułę kwasu Lewisa). Dodatkowo, ze względu na swoją polarność, superkwasy Lewisa-Brønsteda są w stanie związać nadmiarowy elektron i utworzyć związane dipolowo stany anionowe. Układy te są jednak niestabilne geometrycznie i ulegają spontanicznej fragmentacji, która prowadzi do utworzenia silnie związanego anionu superhalogenowego oraz atomu wodoru. Wspomniana podatność na proces dysocjacyjnego przyłączenia elektronu stanowi prawdopodobnie cechę charakterystyczną superkwasów Lewisa-Brønsteda.