

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.

*„Mechanizmy wybranych reakcji organicznych katalizowanych superkwasami
Lewisa-Brønsteda i zależność kwasowości tych układów od struktury”*

Jakub Brzeski

Superkwas określa się jako kwas silniejszy niż bezwodny kwas siarkowy(VI). Ze względu na swoje ekstremalne właściwości znalazły one szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz nauki. Szczególnie ważnym przykładem zastosowania tej grupy związków zdaje się być kataliza organiczna.

Głównym celem mojej pracy było dokonanie teoretycznej oceny możliwości zastosowania wybranych superkwasów Lewisa-Brønsteda jako katalizatorów addycji elektrofilowej wody oraz siarkowodoru do alkenów. Biorąc pod uwagę wyniki eksperymentalnych badań dotyczących zależności szybkości reakcji addycji wody do alkenów od wartości funkcji Hammeta zastosowanego katalizatora, zdecydowałem się na zbadanie możliwości zastosowania popularnych superkwasów Lewisa-Brønsteda do katalizowania hydratacji oraz hydrosulfuryzacji reprezentatywnego alkenu (izobutenu). Z uwagi na to, że zastosowanie superkwasów w katalizie opiera się głównie na wykorzystaniu ich ekstremalnych właściwości kwasowych, przebadłem również czynniki wpływające na moc superkwasów Lewisa-Brønsteda.

W pierwszej części swoich badań określiłem mechanizm reakcji addycji wody do izobutenu katalizowanej superkwasem fluoroantymonowym oraz porównałem rzeczony mechanizm z przebiegiem reakcji przy zastosowaniu powszechnie używanego w tym celu katalizatora – kwasu siarkowego(VI). Ponadto, w celach porównawczych zbadłem również mechanizm omawianej reakcji bez udziału katalizatora. Jak pokazały uzyskane wyniki, reakcja ta ze względu na znaczną wysokość bariery aktywacji nie może przebiegać w warunkach standardowych bez udziału katalizatora. Efektywność katalizy okazała się być silnie zależna od mocy zastosowanego kwasu (zastosowanie HSbF_6 doprowadziło do efektywniejszej redukcji bariery aktywacyjnej niż miało to miejsce w przypadku H_2SO_4).

W drugiej części swojej pracy zbadałem możliwość katalizy addycji siarkowodoru (hydrosulfuryzacji) izobutenu katalizowanej superkwasami HBF_4 , HAsF_6 oraz HSbF_6 . Analogicznie do wspomianej powyżej addycji wody, proces addycji siarkowodoru nie może przebiegać bez obecności katalizatora. Jak wykazałem, zastosowanie każdego z wspomnianych katalizatorów prowadzi do znacznego obniżenia bariery aktywacji reakcji addycji. Pokazałem też, że zastosowanie HBF_4 jako katalizatora prowadzi do obniżonej wydajności reakcji ze względu na tworzenie niepożądanego produktu ubocznego. Zastosowanie superkwasów HAsF_6 oraz HSbF_6 jako katalizatorów okazało się skutecznie redukować barierę aktywacji do poziomu $\sim 2\text{kcal/mol}$.

W trzeciej części badań przeanalizowałem wpływ stechiometrii stosunku molowego kwasu Lewisa i kwasu Brønsteda, a konkretnie wpływ nadmiaru tego pierwszego na moc wynikowego kwasu Lewisa-Brønsteda. Badania przeprowadziłem na układach dwóch typów, mianowicie $\text{HClO}_4/n(\text{AlF}_3)$ oraz $\text{HClO}_4/n(\text{SbF}_5)$. Z przeprowadzonych przeze mnie obliczeń wynika, że solwatacja cząsteczki kwasu Brønsteda przez cząsteczki kwasu Lewisa prowadzi do zwiększenia mocy superkwasu. Wysycenie kwasowości $\text{HClO}_4/n(\text{AlF}_3)$ zachodzi dla wartości $n=2-3$, natomiast w przypadku $\text{HClO}_4/n(\text{SbF}_5)$ wartość n jest większa niż 3.

W kolejnym rozdziale swoich badań określiłem wpływ elektronoakceptorowych zdolności podstawników (X) na moc kwasów Lewisa-Brønsteda HF/AlX_3 . Podjęcie tego temat badawczego wiązało się z intuicją, iż przesuwanie gęstości elektronowej z kwasu Brønsteda do kwasu Lewisa w jednostce kwasu Lewisa-Brønsteda jest jednym z najważniejszych czynników determinujących moc tych ostatnich. Jak pokazałem, moc kwasów Lewisa-Brønsteda silnie zależy od zdolności elektronoakceptorowych (wyrażonych powinowactwem elektronowym) podstawnika X.

W ostatniej części swoich badań przeanalizowałem moc kwasów karboranowych zbudowanych z karboranowego rdzenia oraz rozmaitych podstawników. Wykazałem, że proton przyłączony do elektroujemnego podstawnika może swobodnie migrować między podstawnikami pasa orto oraz podstawnikiem związanym z antypodalnym atomem boru rdzenia karboranowego. Badając wpływ dimeryzacji kwasów karboranowych na moc kwasów pokazałem, że zwiększa ona moc wynikowego układu.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań rozszerzają gamę reakcji organicznych, które potencjalnie mogą być katalizowane przez superkwas o reakcje

hydratacji oraz hydrosulfuryzacji alkenów. Ponadto, uzyskane rezultaty rzucają światło na problem zależności mocy kwasów (a w szczególności kwasów Lewisa-Brønsteda) od ich struktury.