

CENTRUM BADAŃ MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

DZIAŁ CHEMII STRUKTURALNEJ



ROZPRAWA DOKTORSKA  
streszczenie

TEORETYCZNE BADANIA MECHANIZMU  
KATALITYCZNEGO PODSTAWIENIA  
NUKLEOFILOWEGO PRZY KRZEMIE

mgr Bartłomiej Gostyński

promotor: prof. dr hab. Marek Cypryk

ŁÓDŹ 2019

Celem rozprawy jest zbadanie reakcji podstawienia nukleofilowego przy atomie krzemu, w szczególności katalizowanej jonem fluorkowym, przeprowadzonych metodami teoretycznymi. Podstawienie nukleofilowe jest jednym z głównych typów reakcji zachodzących dla tego pierwiastka, które wciąż jest aktywnym polem badań naukowych z uwagi na wieloznaczność i niekonkluzywność wielu otrzymywanych wyników eksperymentalnych.

**Rozdział 1** to krótki wstęp obejmujący zarys historii badań prowadzonych nad chemią krzemu oraz omówienie dotychczas przyjętego mechanizmu substytucji nukleofilowej w reakcjach angażujących atom krzemu.

**Rozdział 2** jest wprowadzeniem do tematyki pracy przedstawiającym właściwości krzemu jako pierwiastka i krótko charakteryzującym właściwości jego hiperwalencyjnych związków.

**Rozdział 3** to omówienie pojęć i metod stosowanych w chemii obliczeniowej. Przybliżone zostały pojęcia hiperpowierzchni energii potencjalnej oraz jej punktów stacjonarnych, a następnie formalizm metod *ab initio* na przykładzie metody Hartree-Focka oraz na tej podstawie wprowadzono formalizm wykorzystywany w teorii funkcjonału gęstości (DFT), która jest metodą stosowaną w niniejszej pracy. Krótko omówione zostają poprawki dalekiego zasięgu oraz dyspersyjne, jak również analiza orbitalna. Opis zależności termodynamicznych, oddziaływań międzycząsteczkowych oraz uwzględniania wpływu rozpuszczalnika *implicite* (przybliżenia ośrodka ciągłego) oraz *explicite* (metoda ONIOM) zamykają rozdział.

**Rozdział 4** jest poświęcony reakcji podstawienia nukleofilowego. Krótko opisano reakcję podstawienia nukleofilowego dla atomu węgla i krzemu i omówiono różnice między nimi. Przegląd danych eksperymentalnych służy pełniejszemu niż w rozdziale 1 omówieniu addycji-eliminacji jako dotychczas przyjętego mechanizmu substytucji nukleofilowej, który angażuje hiperwalencyjne związki krzemu. Przedstawiony zostaje profil energetyczny takiej reakcji oraz interpretacja teoretyczna eksperymentalnych wyników stereochemicznych. Kataliza nukleofilowa przedstawiono na przykładzie hydrolizy i alkoholizy halosilanów, hydrolizy alkoksylanów oraz kondensacji silanoli. Katalityczny wpływ jonu fluorkowego omówiony zostaje na przykładzie roli TBAF w tworzeniu klatek silseskwioxanowych.

**Rozdział 5** jest w całości poświęcony wynikom uzyskanym w procesie dobierania odpowiedniego funkcjonału gęstości dla związków krzemoorganicznych na przykładzie reakcji kondensacji chlorosilanów oraz homofunkcjonalnej kondensacji silanolu do disiloksanu. Badania zgodności otrzymywanych wartości funkcjonałów termodynamicznych oraz parametrów geometrycznych z wynikami referencyjnymi objęły 12 funkcjonałów gęstości stosowanych w rozmaitych zagadnieniach chemicznych oraz 5 baz funkcyjnych. Jako wartości referencyjne służyły wyniki eksperymentalne bądź pochodzące z obliczeń metodami kwantowomechanicznymi wysokiego poziomu.

**Rozdział 6** jest przedstawieniem wyników badań dotyczących identycznościowego podstawienia nukleofilowego dla alkilo- i alkoksylfluoro- oraz -chlorosilanów uwzględniające m.in. grupy charakteryzujące się dużą zawadą przestrzenną i posiadające duże znaczenie praktyczne w chemii krzemu (podstawnik fenyłowy i tert-butyłowy), co pozwoliło na określenie wpływu efektów sterycznych podstawników na możliwy mechanizm katalizy jonami fluorkowymi. Reakcje w fazie gazowej oraz rozpuszczalnikach (metanol, woda) obejmowały mechanizm ataku nukleofila od strony przeciwnej oraz z boku w stosunku do grupy opuszczającej.

**Rozdział 7** to prezentacja wyników efektów energetycznych związanych z nukleofilową addycją jonu fluorkowego do alkiloalkoksylsilanów. Otrzymane rezultaty pozwoliły na rewizję dotychczasowych założeń literaturowych dotyczących roli jonu fluorkowego jako katalizatora podstawienia nukleofilowego angażującego atom krzemu. Badania objęły jon fluorkowy w postaci „gołego” jonu jak również stowarzyszonego z kationem organicznym ( $\text{Me}_4\text{N}^{(+)}$ ) oraz nieorganicznym ( $\text{Na}^{(+)}$ ).

**Rozdział 8** przedstawia wyniki energetyczne związane z uszeregowaniem na osi energii konformerów hiperwalencyjnych związków krzemu zawierających wiązanie Si-F jak również bariery pseudorotacji takich związków oraz analizę NBO ich wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań.

**Rozdział 9** skupia się na energetyce reakcji hydrolizy podstawionych silanów w środowisku obojętnym. Katalityczna rola jonu fluorkowego zbadana została poprzez porównanie wyników energetycznych dla dwóch możliwych mechanizmów katalizy – tworzenia kompleksów typu jon-dipol oraz pentakoordynacyjnych związków przejściowych – z reakcją hydrolizy tych związków bez udziału jonu fluorkowego.

**Rozdział 10** to badania efektów energetycznych związanych z enkapsulacją jonów w klatkach silseskwioxanowych (POSS) oraz z możliwymi mechanizmami enkapsulacji jonu fluorkowego wewnątrz archetypowej klatki  $T_8$ . Otrzymane wyniki pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu enkapsulacji  $\text{F}^{(-)}$  wewnątrz klatki oraz mechanizmu katalizy nukleofilowej jonem fluorkowym procesu powstawania POSS.

**Rozdział 11** to zakończenie zawierające podsumowanie zaprezentowanych wyników. Bibliografia pracy liczy 218 pozycji.