



# Termodinamička i kinetička hidričnost nemetalnih hidrida

Kemijski seminar I

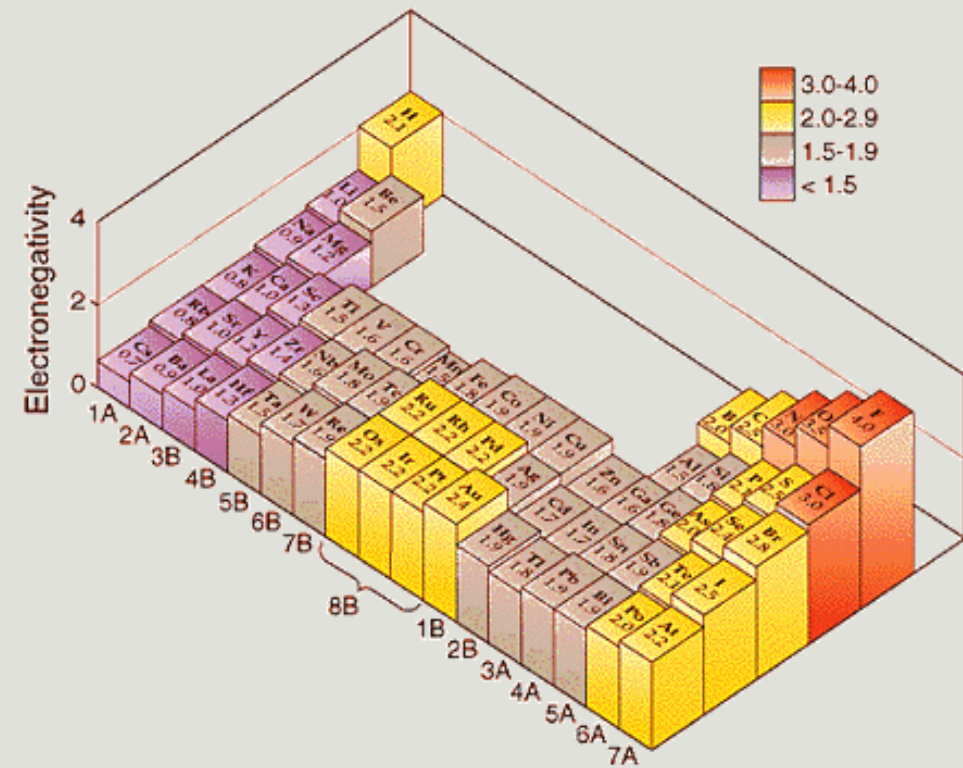
Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija (smjer Fizikalna kemija)

Izrađen prema:

Ilic, S.; Alherz, A.; Musgrave, C. B.; Glusac, K. D. Thermodynamic and Kinetic Hydricities of Metal-Free Hydrides. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 2809–2836.

# Hidridi

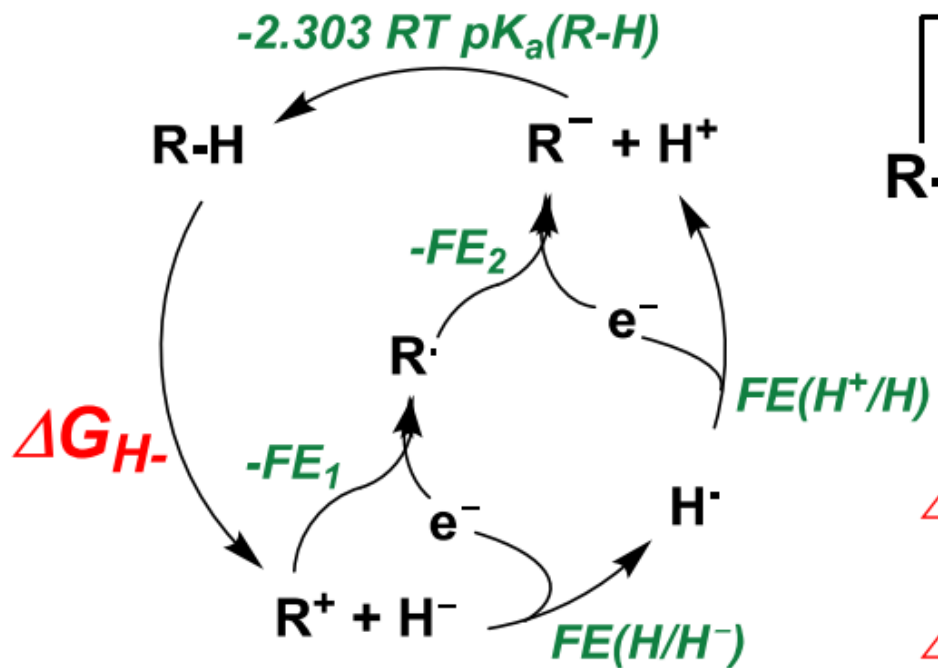
- Spojevi s vodikom
- Vodik je u negativnom oksidacijskom stanju (-1)
- Pretežito spojevi s metalima
- Koriste se kao reducensi



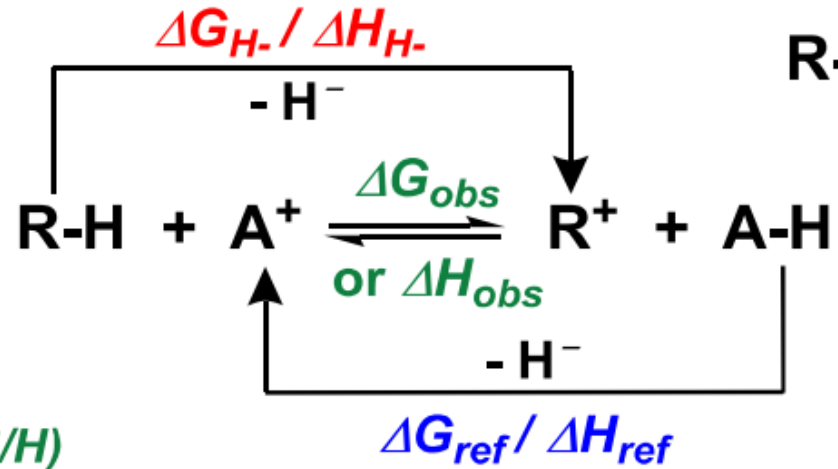


# Metode određivanja hidričnosti

Potencijal- $pK_a$



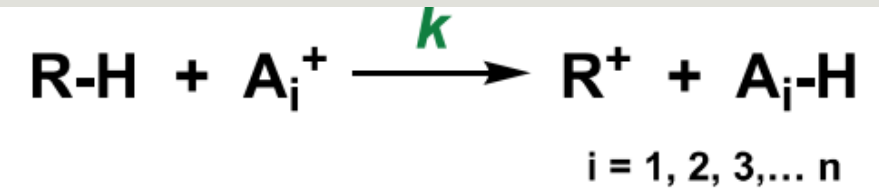
Transfer hidrida



$$\Delta G_{H-} = \Delta G_{obs} + \Delta G_{ref}$$

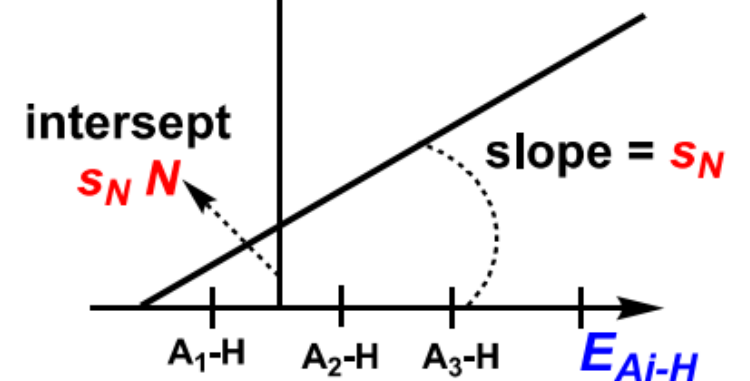
$$\Delta H_{H-} = \Delta H_{obs} + \Delta H_{ref}$$

Nukleofilnost



$$\log k = s_N (N + E)$$

$\log k$



## EKSPERIMENTALNE



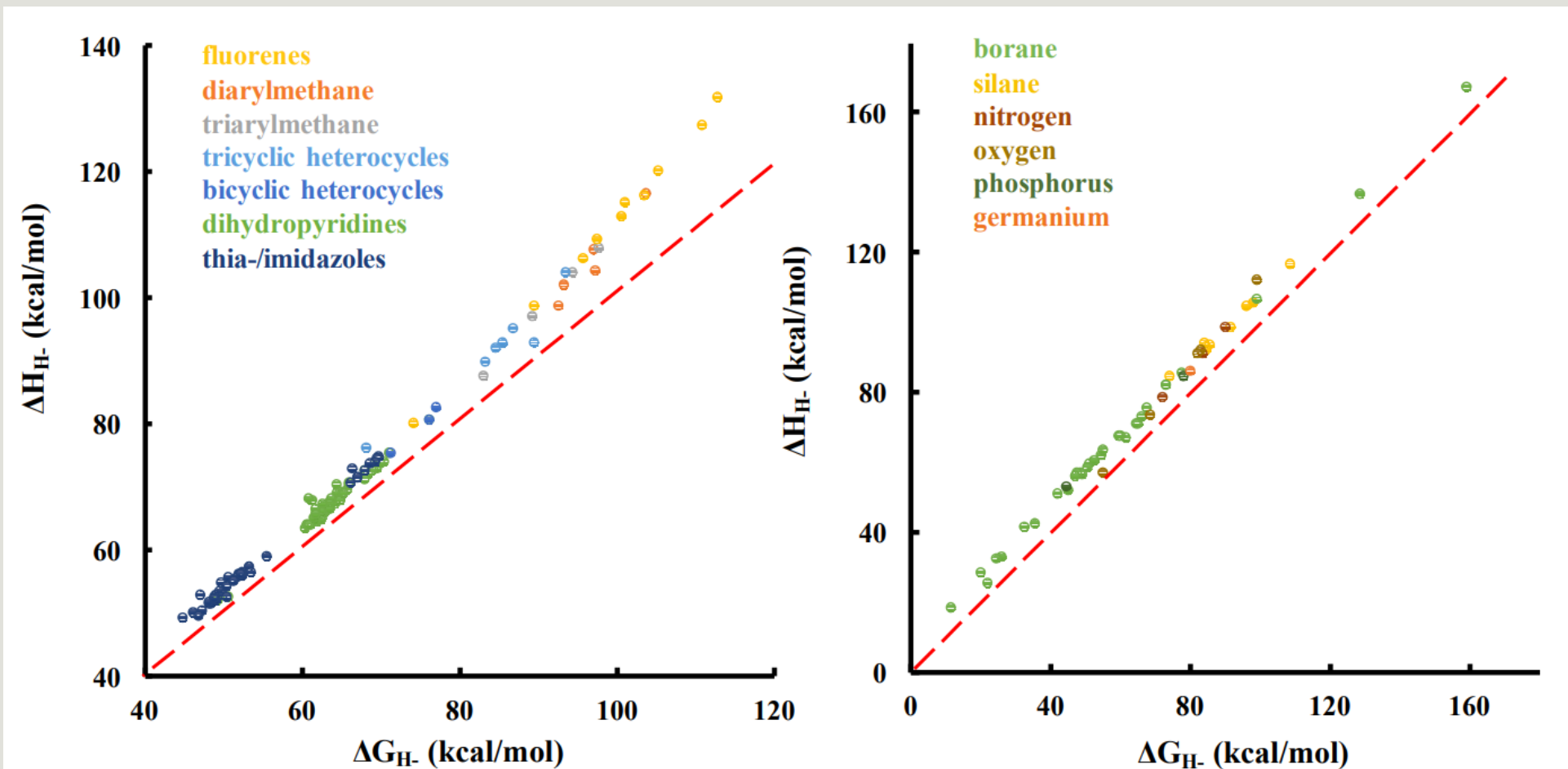
- Potencijal- $pK_a$
- Transfer hidrida
- Zahtjevne metode
- Određivanje entalpije ( $\Delta H_{H^-}$ )

## RAČUNALNE



- Brze i učinkovite
- Izravno
- Potencijal- $pK_a$
- Transfer hidrida

# Usporedba $\Delta H_{H^-}$ i $\Delta G_{H^-}$



# Rasprava

---

Glušac i suradnici napravili su pregled s 280 nemetalnih hidrida.

Pregled obuhvaća više različitih skupina hidrida, čije su hidričnosti određivane različitim metodama.

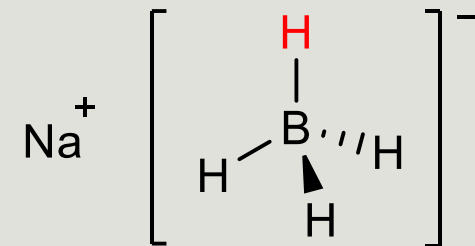
Također sadrži pregled nukleofilnosti (N) za manji broj spojeva.

Istražuju mogućnost upotrebe hidrida kao katalizatora te ostale mogućnosti primjene

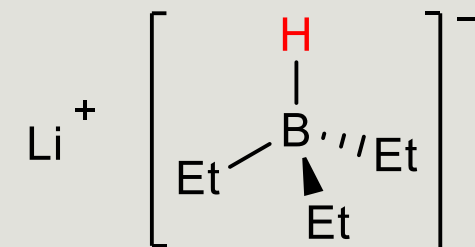
# Bor

- Smatraju se najjačim donorima hidrida
- Široko primjenjivani
- Povoljna polarizacija B-H veze

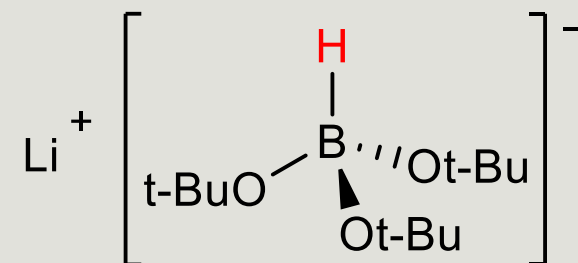
$$\Delta G_{\text{H}^-} = 50,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$



$$\Delta G_{\text{H}^-} = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$$

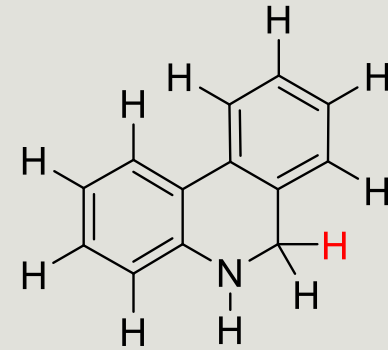
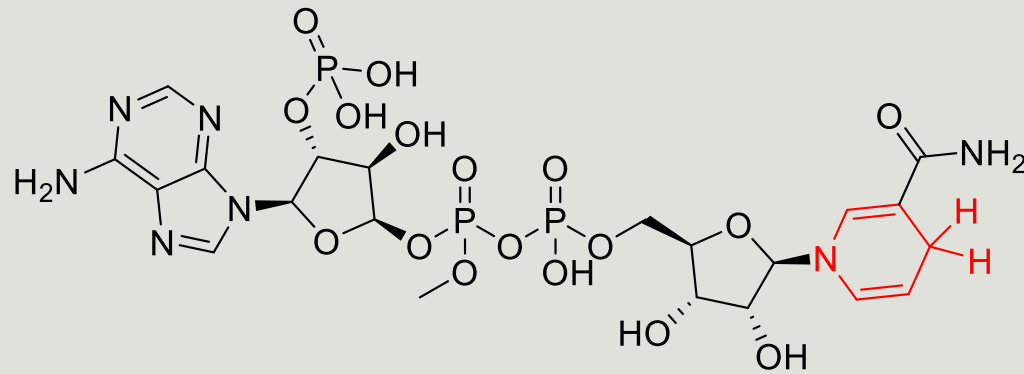


$$\Delta G_{\text{H}^-} = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

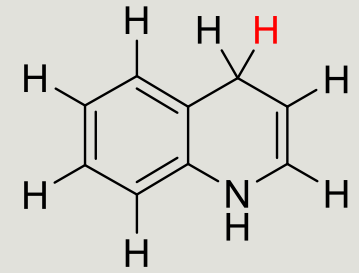


# Ugljik

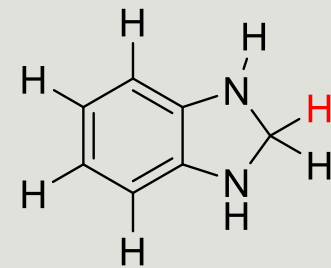
- Umjereni donori hidrida
- Dihidroheterocikli
- Stabilizacija aromatizacijom
- Nalaze se u prirodi (NADPH)



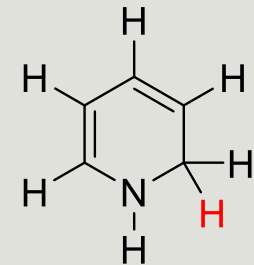
dihydrofenantridin



dihidrokinolin



dihidrbenzimidazol

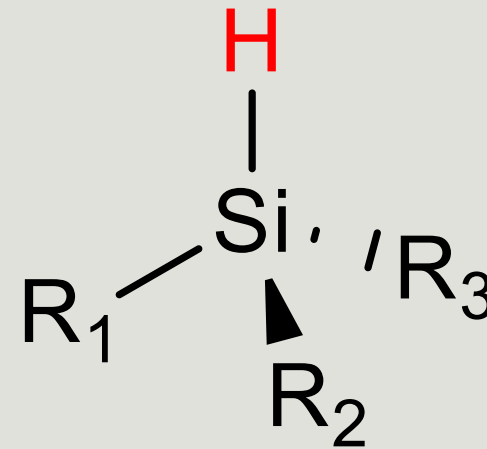


dihidropiridin

# Silicij

---

- Niska elektronegativnost 1,8
- Povoljna polarizacija Si-H veze
- Nestabilni kationi
- Nepovratno reagiraju s produktima



# Ostali hidridi (N,O,P,Ge)

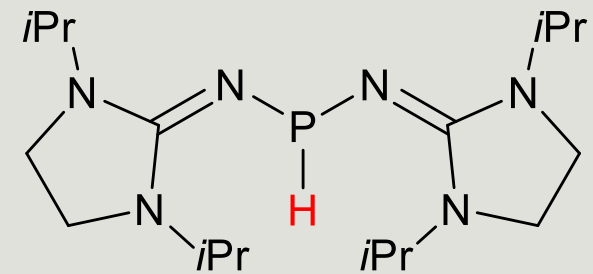
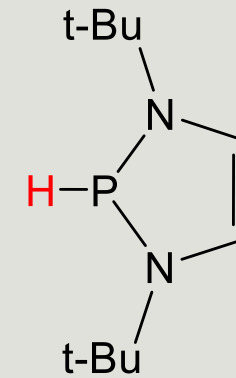
---

Uglavnom slabi

N i O visoka elektronegativnost

Slabo istraženi

Fosforovi hidridi pokazuju potencijal

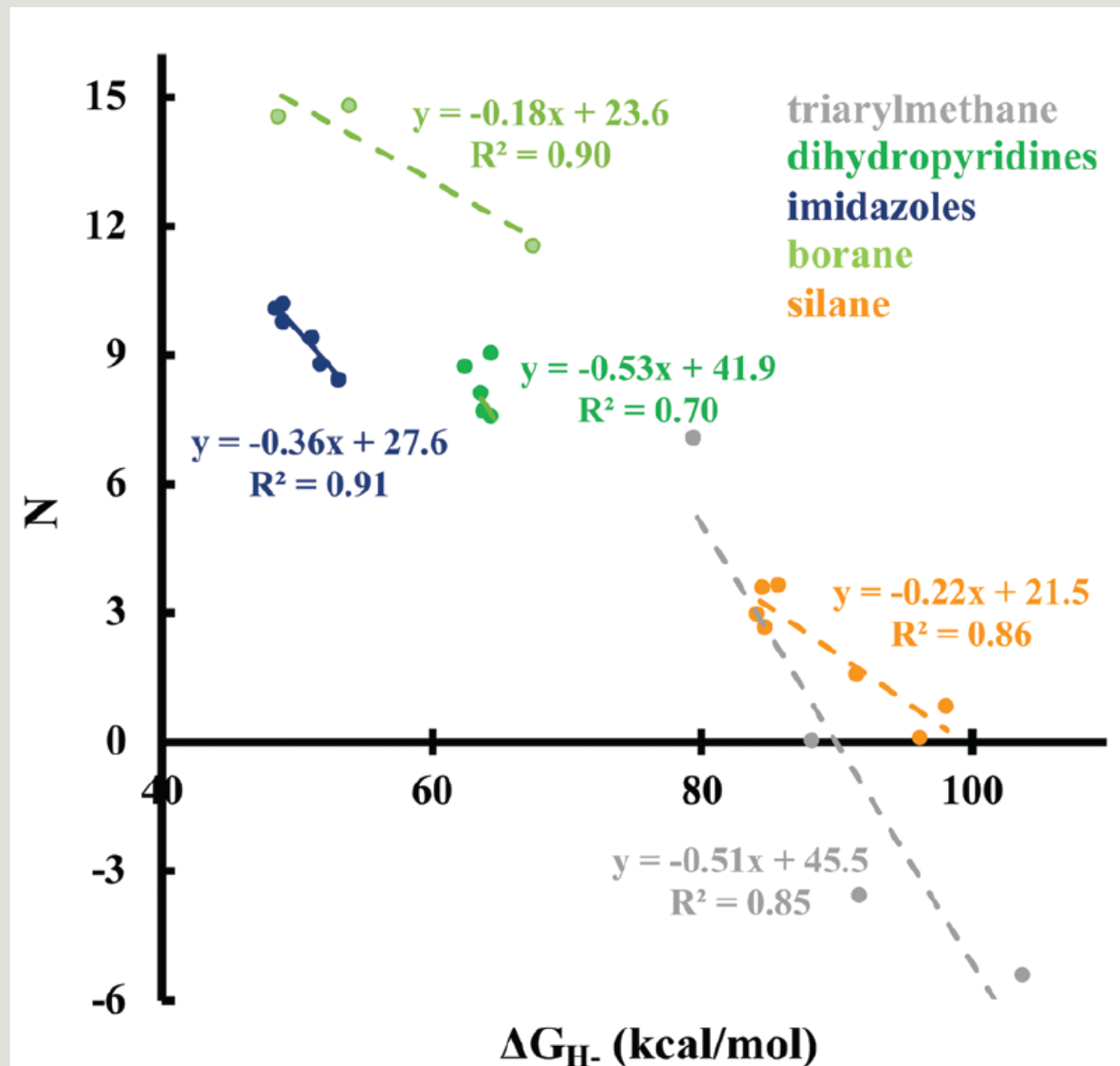


# Kinetika

Linearno ovisna o hidričnosti

$N > 10$  reaktivni hidridi

Borohidridi svojstveno  
posjeduju najbolju kinetiku



# Katalitička redukcija

---

## METALNI HIDRIDNI

Uspješno kataliziraju reakcije

Niska selektivnost

Rijetki metali

## NEMETALNI HIDRIDNI

Stohiometrijski reagensi

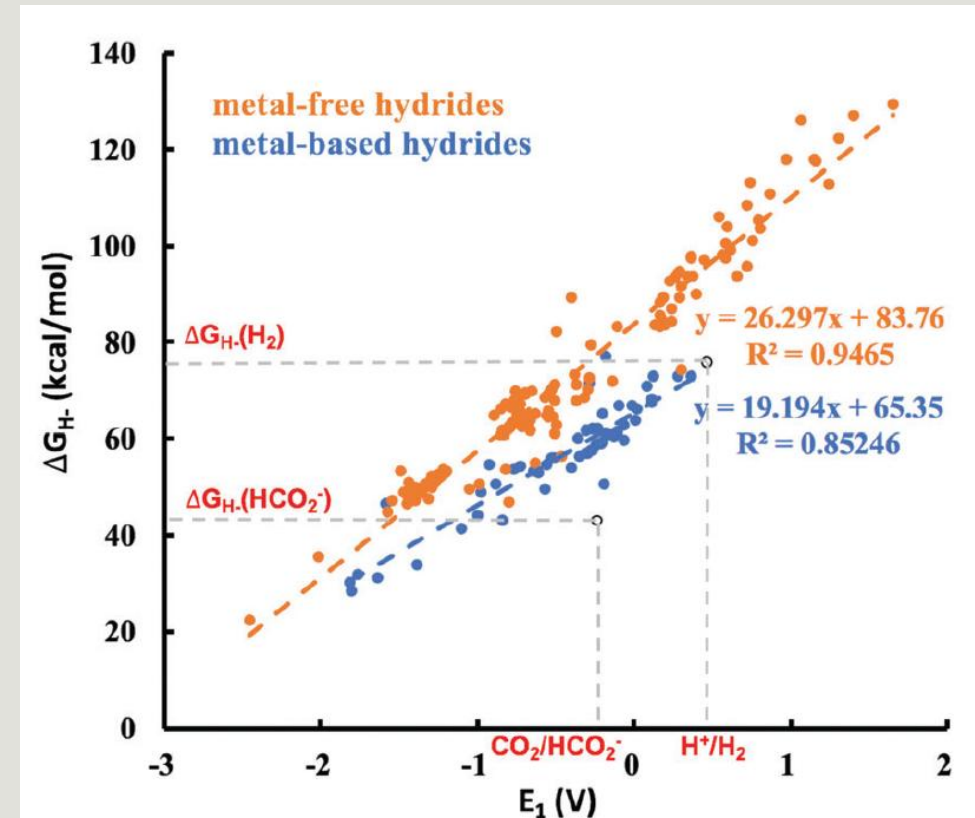
Vodikom aktivirana kataliza

Elektrokatalitička redukcija

# Vodikom aktivirana kataliza

- Frustriranih Lewisovi parovi (FLP)
- Lewisove baze i kiseline
- Uspješna kataliza redukcije C=C, C=O i C=N

# Elektrokatalitička redukcija



# Zaključak

---

- Razvoj nemetalnih hidrida doživio je značajan napredak
- Unatoč tome neki problemi još uvijek ostaju ili se javljaju novi
- Trenutno još ne postoji odgovarajuća zamjena za metalne katalizatore u reakcijama redukcije

Hvala na pažnji!

---