



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mario Damjanović

Termodinamička i kinetička hidričnost nemetallnih 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.

Zagreb, 2026.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijska osnova	2
2.1. Eksperimentalne metode	2
2.1.1. Potencijal pK_a metoda	3
2.1.2. Metoda prijenosa hidrida	3
2.2. Računalne metode	3
2.2.1. Neizravne metode	4
3. Rasprava	4
3.1. Borohidridi	4
3.2. Hidridi na bazi ugljika	5
3.3. Hidridi na bazi silicija	6
3.4. Ostali hidridi	6
3.5. Kinetika	7
3.6. Hidridi kao katalizatori	8
3.6.1. Elektrokatalitička redukcija	9
4. Zaključak	10
5. Literatura	11

1. Uvod

Sve veće potrebe svijeta za energijom uzrokuju sve veći utjecaj čovjeka na okoliš, što se posebice vidi u rastućoj proizvodnji CO₂. Kako bi se taj utjecaj smanjio razvijaju se nove tehnologije za hvatanje, skladištenje i preradu CO₂. Jedan od načina prerade je redukcija do nižih oksidacijskih stanja, što uključuje npr. CO, mravlju kiselinu, formaldehid, metanol te metan. Metanol se smatra najboljom opcijom jer je energent visoke vrijednosti koji se lako skladišti i prevozi. Za redukciju CO₂ potrebni su jaki donori hidrida, moraju biti jači donori od HCOO⁻ čija hidričnost u acetonitrilu iznosi $\Delta G_{H^-} = 44 \text{ kcal mol}^{-1}$.¹ Hidričnost je sposobnost spoja da donira hidrid tj. slobodna Gibbsova energija reakcije disocijacije hidrida:



Poznato je da su hidridi nekih prijelaznih metala, naročito plemenitih metala, jako dobri donori hidrida koji mogu provoditi reakciju redukcije u katalitičkim količinama. Pokušavaju se pronaći druga rješenja zato što su oni jako rijetki metali koji su često toksični. U prirodi već postoji dobra alternativa za konverziju CO₂, a to je njegova redukcija u biljkama tijekom fotosinteze u kojoj sudjeluje više kofaktora, a NADPH ima ulogu donora hidrida. Prema uzorima iz prirode uspješno su dizajnirani nemetalni donori hidrida, a osim njih, proučavane su i skupine drugih donora hidrida na bazi ugljika kao i onih na bazi bora, silicija, dušika, kisika, fosfora i germanija.

U radu će se prikazati načini određivanja hidričnosti, bit će predstavljene razne skupine nemetalnih donora hidrida i njihovih hidričnosti. Komentirat će se njihov potencijal za katalitičku redukciju i raspraviti potencijalni problemi.

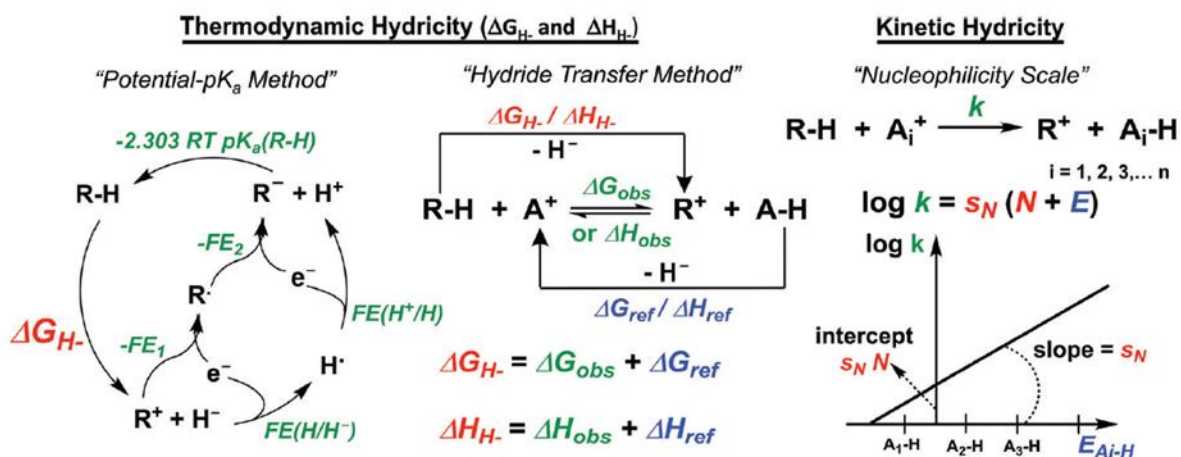
2. Teorijska osnova

Određivanje hidričnosti spojeva nužan je korak u istraživanju donora hidrida. Postoji nekoliko eksperimentalnih metoda koje se primjenjuju ovisno o vrsti hidrida. Koriste se i računalne metode koje su pokazale dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Njihova prednost je brzina i cijena pa omogućuju određivanje hidričnosti velikog broja kemijskih spojeva te predviđanje hidričnosti onih spojeva za koje su eksperimentalne metode zahtjevne ili neizvedive.

2.1. Eksperimentalne metode

Dvije glavne metode za određivanje hidričnosti $\Delta G(H^-)$ nemetalnih donora hidrida su 'Potencijal- pK_a metoda' i 'Metoda prijenosa hidrida'. U nekim slučajevima se zbog jednostavnosti kalorimetrijski određuje $\Delta H(H^-)$, pri čemu se izostavlja entropijski doprinos i uvodi pogreška koja je sustavna unutar određene skupine hidrida, što čini metodu korisnom za usporedbu hidričnosti sličnih spojeva.

Osim hidričnosti koja je termodinamički parametar, za procese prijenosa hidrida vrlo je bitna kinetika, jer često postoje visoke energetske barijere. Za potrebe proučavanja kinetike Mayr je razvio ljestvicu nukleofilnosti uz pomoć koje se procjenjuje reaktivnost donora hidrida. N predstavlja relativnu nukleofilnost, kinetika prijenosa hidrida je brža što je vrijednost N veća.²



Slika 1. Slikoviti opis metoda za određivanje hidričnosti kao i nukleofilnosti³

2.1.1. Potencijal pK_a metoda

U ovoj metodi se prijenos hidrida (H^-) rastavi na prijenos protona (H^+) i dva elektrona (e^-) kao što je prikazano na slici iznad. $\Delta G(H^-)$ se izračuna iz prvog i drugog redukcijskog potencijala kationa (R^+) koji nastaje otpuštanjem hidrida i pK_a vrijednosti hidrida ($R-H$). Osim toga potrebni su i redukcijski potencijali protona (H^+) u otapalu, koje je odredio Parker ($\Delta G_{H^+/H^-}(\text{MeCN}) = 54.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ i $\Delta G_{H^+/H^-}(\text{DMSO}) = 69.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).⁴ Uz pomoć ove metode određene su hidričnosti mnogih spojeva, no ona ipak nije primjenjiva za sve hidride zbog poteškoća prilikom određivanja redukcijskih potencijala. Kod nekih jakih donora hidrida redukcijski potencijal se može nalaziti izvan područja stabilnosti otapala. Osim toga, mogu postojati i poteškoće prilikom određivanja pK_a vrijednosti budući da su hidridi uglavnom slabe kiseline, ponekad i slabije od samog otapala.

2.1.2. Metoda prijenosa hidrida

Koristi se uglavnom kada nije moguće koristiti potencijal pK_a metodu. Metoda je prikazana na slici iznad, a zasniva se na prijenosu hidrida između donora sličnih hidričnosti. Za uspostavljanje ravnoteže potrebno je koristiti referentni spoj vrlo slične hidričnosti, pa je zbog toga ponekad potrebno testirati više spojeva dok se ne pronađe donor hidrida s kojim dolazi do uspostavljanja ravnoteže. Zatim se uz pomoć spektroskopskih metoda određuju koncentracije reaktanata i produkata tj. konstanta ravnoteže iz koje se računa hidričnost spoja. Problem može nastati ukoliko je proces jako spor i ne dolazi do uspostavljanja ravnoteže ili je brzina neke druge neželjene reakcije brža od uspostavljanja ravnoteže.

2.2. Računalne metode

Računalne metode omogućavaju uvid u reakciju prijenosa hidrida, izračun prijelaznih stanja i energijskih barijera. Dijele na izravne i neizravne. U izravnom pristupu se hidričnost računa izravno iz reakcije otpuštanja hidrida (1), pri čemu se izračunaju Gibbsove energije sve tri vrste prisutne u reakciji disocijacije hidrida (1) i iz njih se dobije hidričnost kako je prikazano u jednadžbi ispod.

$$\Delta G_{H^-} = G(R^+) + G(H^-) - G(RH) \quad (2)$$

U naizgled jednostavnoj metodi probleme stvara izračun Gibbsove energije H^- iona u otopini na istoj razini teorije kao i preostala dva člana jednadžbe. Trenutni modeli otapala koje se koriste u DFT računima ne opisuju dovoljno dobro solvatirani H^- ion, pa je jedan od načina korištenje semi-empirijski određene vrijednosti $G(H^-)$ umjesto njenog računanja. Takav pristup je pokazao vrlo dobro slaganje s eksperimentalnim podacima.

2.2.1. Neizravne metode

To je pristup koji oponaša već spomenute eksperimentalne metode: hidričnost se određuje preko redukcijskih potencijala i pK_a , ili preko izračuna reakcije prijenosa hidrida. Za reakciju prijenosa hidrida potrebno je izabrati referentni spoj poznate i pouzdano određene hidričnosti, da se izbjegne unošenje pogreške u račun. Za razliku od eksperimentalnog pristupa, referentni spoj ne mora biti slične hidričnosti, jer nema uspostavljanja ravnoteže nego se računa promjena Gibbsove energije u reakciji prijenosa hidrida. Zbog jednostavnosti je široko korištena metoda, no treba imati na umu da zbog nedostatka eksperimentalnih podataka za hidričnosti nemetalnih hidrida nije još dokazana točnost metode za određene skupine spojeva.

3. Rasprava

Eksperimentalne i računalne metode korištene su za određivanje hidričnosti mnogih spojeva. Glušac i suradnici napravili su pregledni rad u kojem se nalazi 280 nemetalnih hidrida čije su hidričnosti i entalpije eksperimentalno određene ili računalno predviđene.³ Hidridi su podijeljeni prema vrsti atoma na koju je vezan vodik koji se otpušta, a neki hidridi su dalje podijeljeni u podskupine prema strukturi, što je najdetaljnije izvedeno kod hidrida u kojima se hidridni ion otpušta s atoma ugljika.

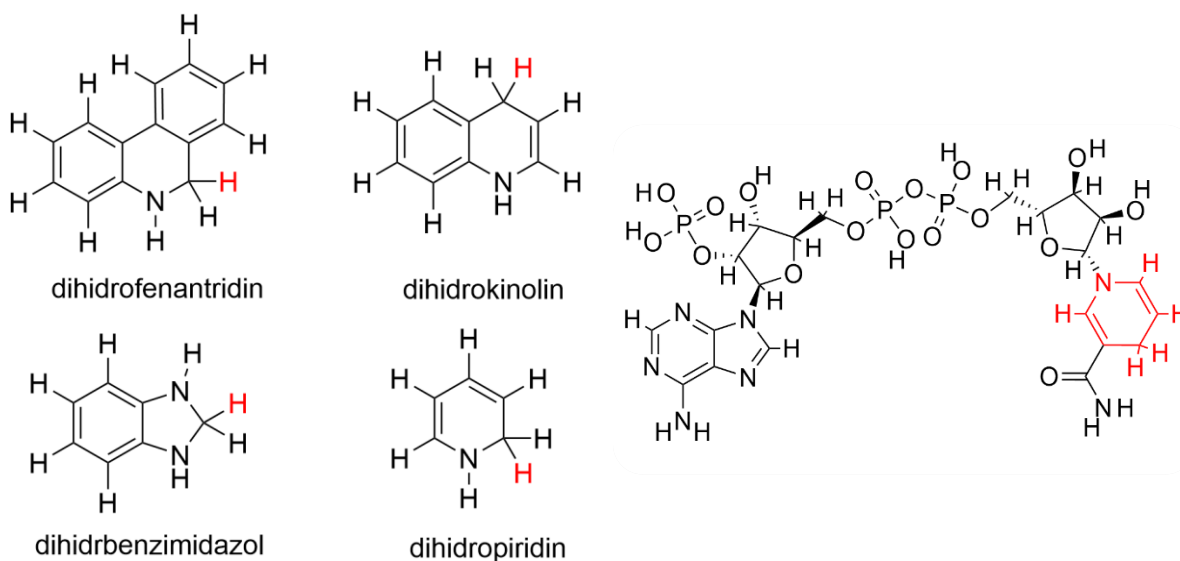
3.1. Borohidridi

Pokazali su se kao najbolji donori hidrida s najnižom izračunatom hidričnosti ($[(t\text{-BuO})_3\text{BH}]^-$ $\Delta G_{H^-} = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁵ i najnižom eksperimentalno određenom hidričnosti (Et_3BH^- $\Delta G_{H^-} = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁶. Atom bora ima nisku elektronegativnost što uzrokuje povoljnu polarizaciju B-H veze, gdje se djelomično negativni naboj nalazi na vodiku, što omogućuje lakše otpuštanje hidridnog aniona, čemu dodatno doprinosi i anionska priroda borohidrida. Hidričnost se mijenja promjenom supstituenata, elektron donorski supstituenti su pokazali da pozitivno utječu

na hidričnost, jer se njihovim dodatkom dodatno polarizira B-H veza a isto vrijedi i za ostale skupine hidrida. Slijedeći niz pokazuje promjenu hidričnosti promjenom supstituenata od lošijih prema boljim elektron donorima; $\Delta G_{H^-}[\text{Cl}_3\text{BH}]^- = 66,2 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta G_{H^-}[\text{H}_3\text{BH}]^- = 50,4 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta G_{H^-}[\text{Ph}_3\text{BH}]^- = 35,7 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta G_{H^-}[\text{Et}_3\text{BH}]^- = 26 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta G_{H^-}[(t\text{-BuO})_3\text{BH}]^- = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

3.2. Hidridi na bazi ugljika

Ugljikovi hidridi su u principu slabi donori hidrida, zbog elektronegativnosti ugljika koja je veća od vodika što uzrokuje nepovoljnu polarizaciju u kojoj vodik ima djelomično pozitivan naboj. Taj nedostatak se može nadomjestiti izmjenom strukture, npr. ugljikovi hidridi koji doniranjem hidridnog aniona postižu aromatizaciju su puno bolji donori hidrida. Još jedan način za poboljšanje hidričnosti je dodatak heteroatoma koji pomažu u stabilizaciji kationa koji nastaje, tako da su najbolji donori hidrida iz ugljikove skupine dihidro derivati heterocikličkih aromata koji se aromatiziraju otpuštanjem hidrida i čiji pozitivan naboj se raspodijeli unutar strukture preko heteroatoma. Mogu se podijeliti u skupine prema osnovnoj strukturi od koje se grade (prikazano na slici ispod); dihidrofenantridini, dihidrokinolini, dihidropiridini dihidrobenzimidazoli. NADPH koji sudjeluje u fotosintezi svrstava se u skupinu hidrida na bazi dihidropiridina i prikazan je na slici 2, pri čemu je u njegovoj strukturi crveno označen dihidropiridinski prsten.



Slika 2. Dihidrougljikovi hidridi s označenim vodikom koji izlazi prilikom otpuštanja hidrida i struktura NADPH s označenim dihidropiridinskim prstenom

Najjači poznati donori hidrida na bazi ugljika su zapravo radikal anioni čije izmjerene hidričnosti idu sve do ($\Delta G_{H^-} = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁴. Unatoč tome, zbog svoje vrlo reaktivne prirode koja obično ne odgovara uvjetima potrebnim za sintezu, ne koriste se kao donori hidrida.

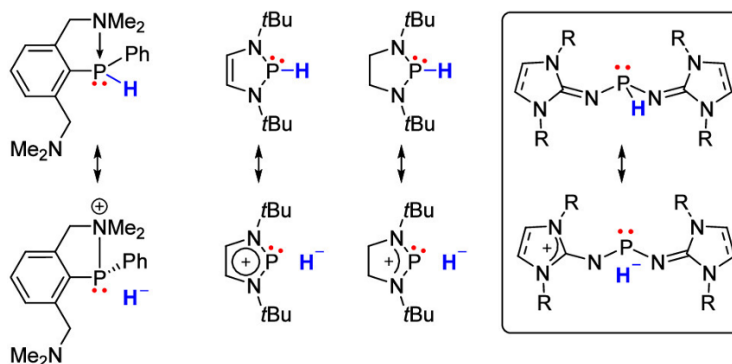
3.3. Hidridi na bazi silicija

Silicij se zbog svoje elektronegativnosti čini kao pogodan element za izgradnju hidrida, jer uspješno polarizira Si-H vezu tako da se djelomično negativni naboj nalazi na vodiku. Problem kod silicija je nemogućnost stabilizacije pozitivnog naboja nakon otpuštanja hidrida; nastaju nestabilni kationi koji mogu nepoželjno reagirati s produktima reakcije. Silicij nema mogućnost kao ugljik tvoriti dvostruke veze koje učinkovito prenose naboj i stabiliziraju kation. Zbog toga su silicijevi hidridi slabi donori hidrida, unatoč povoljnoj polarizaciji veze, ne mogu im se značajno poboljšati svojstva.

3.4. Ostali hidridi

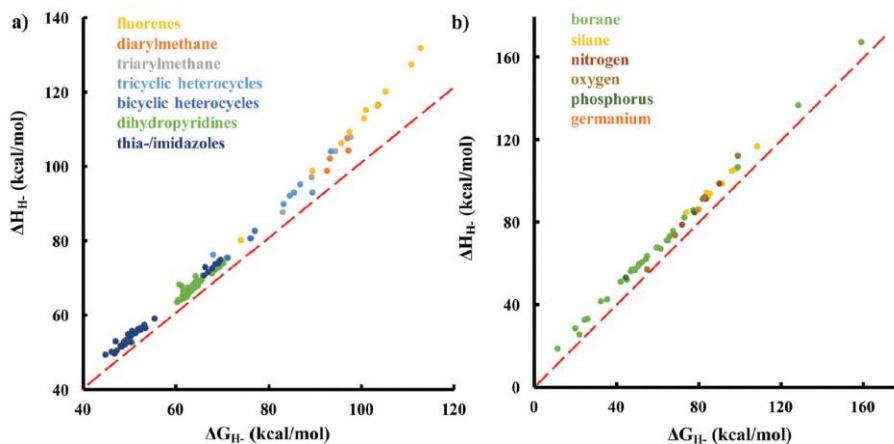
Od preostalih hidrida, najviše su istraženi oni na bazi dušika i kisika, ali oni imaju nepovoljnu polarizaciju veze i lakše doniraju proton. Općenito imaju loše hidričnosti: oni na bazi dušika u rasponu od 60 do 110 kcal mol⁻¹, a oni na bazi kisika od 60 do 120 kcal mol⁻¹. Najbolji predstavnik dušikovih hidrida je anion dizajniran na primjeru FMNH₂ koji sudjeluje kao donor hidrida u enzimskim procesima. Kod kisikovih hidrida, najbolji predstavnici su derivati aniona hidrokinona.

Preostaju još hidridi fosfora, germanija i telurija. Ovi elementi imaju sličnu elektronegativnost kao i vodik te nema značajne polarizacije veze ni u jednom smjeru, no to se može promijeniti korištenjem supstituenata, kako je već navedeno. Jedino hidridi fosfora pokazuju dobar potencijal, unatoč tome što nisu eksperimentalno istraženi kao donori hidrida, ali neki izračuni pokazuju da spojevi fosfora mogu imati dobre hidričnosti ($\Delta G_{H^-} \text{ Ph}_3\text{PFH} = 44 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁵. Najnovija istraživanja pokazuju da bi se fosfini mogli koristiti kao donori hidrida⁷, no u sklopu njih nije izračunata hidričnost pa ih ne možemo usporediti s trenutnim podacima. Istraživani fosfini su prikazani na slici 3, njihova sposobnost da doniraju hidrid se temelji na stabilizaciji pozitivnog naboja slično kao na primjeru ugljikovih hidrida.



Slika 3. Prikaz fosfina kao donora hidrida⁷

Za procjenu sposobnosti nekog spoja da donira hidridni anion, osim hidričnosti (ΔG_{H^-}), određivane su i promjene entalpije (ΔH_{H^-}) za reakciju (1) disocijacije hidrida. Usporedba entalpije i hidričnosti prikazana je na slici ispod, pri čemu je iznos entalpije uvijek veći od hidričnosti, što govori da je uvijek prisutan značajan entropijski doprinos. Vidljivo je da je taj doprinos raste s porastom veličine molekula (kod hidrida na bazi ugljika), a sličnog je iznosa za spojeve unutar iste skupine. Korisno je poznavati ovaj odnos jer je eksperimentalno određivanje promjene entalpije puno jednostavnije od određivanja hidričnosti.

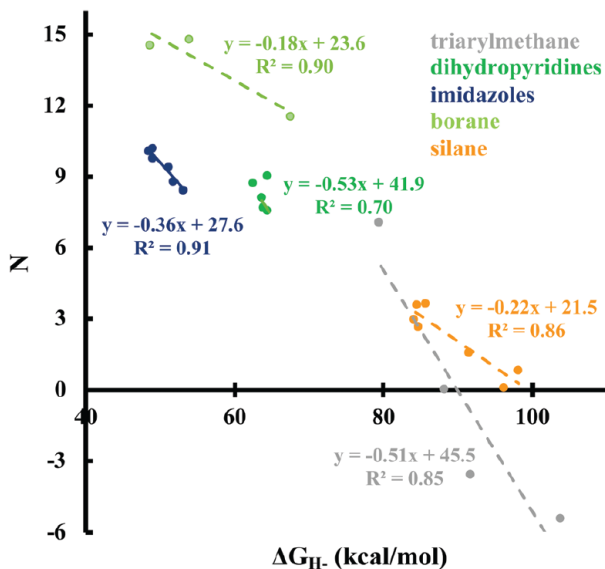


Slika 4. Odnos između promjene entalpije i Gibbsove energije za reakciju disocijacije hidrida. Lijevo su prikazane različite skupine hidrida na bazi ugljika, dok je desno prikazana podjela hidrida prema vrsti atoma³

3.5. Kinetika

Kinetika prijenosa hidrida linearno ovisi o pokretačkoj sili procesa, a odnos je takav zbog energije reorganizacije koja je značajno veća od Gibbsove energije same reakcije. To potvrđuje i linearni odnos između nukleofilnosti (N) koja opisuje kinetiku procesa i hidričnosti koja opisuje

termodinamiku procesa. Na slici ispod je prikazan taj odnos, sukladno ostalim svojstvima hidrida; primjetno je da se unutar iste skupine hidrida može uočiti linearna ovisnost. Ona proizlazi iz intrinzičnih svojstava hidrida, a odsječak pravca je proporcionalan energiji aktivacije za reakciju prijenosa hidrida.



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti nukleofilnosti (N) o hidričnosti (ΔG_{H^-} (kcal/mol))³

Barijere za prijenos hidrida kod borohidrida i silana su niže od onih na bazi ugljika, no kod ugljika je nagib pravca strmiji što govori da se promjenom hidričnosti značajno mijenja nukleofilnost. To znači da kada bi se uspješno napravili donori hidrida na bazi ugljika, koji bi imali vrlo niske hidričnosti, ujedno bi i njihova kinetika bila vrlo brza, što daje dodatan poticaj za istraživanje hidrida u tom smjeru.

3.6. Hidridi kao katalizatori

Metalni hidridi već su se pokazali uspješni kao katalizatori u reakcijama redukcije, za nemetalne hidride još nije uspješno dokazana upotreba kao katalizatora. Iako se široko primjenjuju kao reaktanti u mnogim reakcijama redukcije i pokazali su se kao izvrsni donori hidrida, postoje mnoge poteškoće u pokušaju zatvaranja katalitičkog ciklusa.

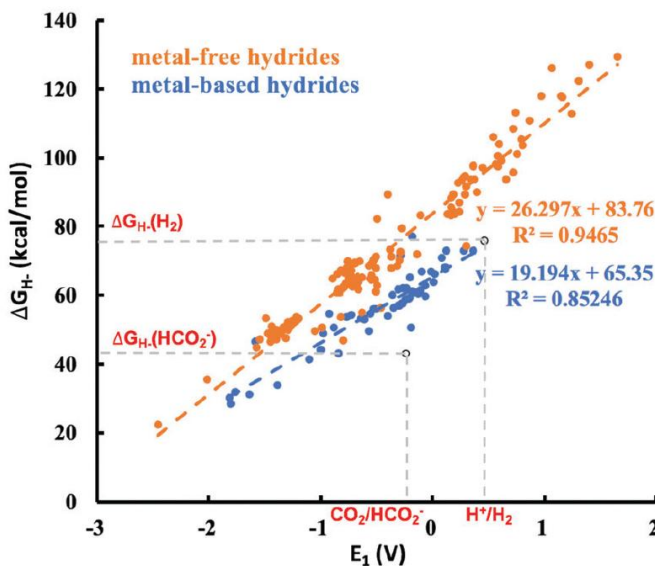
Frustrirani Lewisovi parovi (FLP) pokazali su potencijal zbog mogućnosti heterolitičkog cijepanja molekule vodika. Neki od njih uspješno su korišteni za katalitičku redukciju nezasićenih C=C, C=N i C=O veza, imajući na umu da ovdje navedena C=O veza predstavlja karbonilnu skupinu u

ketonima. Uspješna katalitička redukcija CO₂ pomoću FLP-a bez korištenja metala još nije postignuta.

3.6.1. Elektrokatalitička redukcija

Ovim pristupom istražuje se mogućnost regeneriranja donora hidrida elektrokemijskom redukcijom na elektrodi. Prvi uvjet za uspješnu redukciju je imati molekulu niske vrijednosti hidričnosti, pa je za redukciju CO₂ potreban donor hidričnosti manje od $\Delta G_{H^-} = 44 \text{ kcal mol}^{-1}$, što prema podacima iz grafa na slici ispod ukazuje na potrebu za vrlo negativnim redukcijskim potencijalima. Na grafu je predočen samo prvi redukcijski potencijal; za potpunu regeneraciju hidrida potreban je prijenos dva elektrona, a kod nemetalnih hidrida prijenos drugog elektrona iziskuje još negativnije potencijale. Na slici se vidi da metalni hidridi u pravilu trebaju blaže uvjete za redukciju, što vrijedi i za prijenos drugog elektrona.

Ukoliko reakciju prijenosa hidrida uskladimo s prijenosom protona, mogu se ublažiti uvjeti u kojima se odvija, pa se može koristiti hidrid višeg iznosa hidričnosti, čime se smanjuje negativnost potrebnog potencijala za redukciju samog hidrida.



Slika 6. Grafički prikaz odnosa prvog redukcijskog potencijala i iznosa hidričnosti metalnih i nemetalnih donora hidrida³

Još jedan način za izbjegavanje vrlo negativnih potencijala je uparivanje koraka redukcije drugog elektrona s prijenosom protona. Takav mehanizam se već uspješno primjenjuje kod regeneracije metalnih katalizatora.

4. Zaključak

Kao što je prikazano, postoje brojni problemi u dizajnu nemetalnih katalizatora za redukciju CO₂, uključujući potrebu za jakim donorima hidrida, vrlo negativne potencijale potrebne za regeneraciju hidrida te sporu kinetiku prijenosa hidrida. Iako su za pojedine probleme predložena rješenja, ona su uglavnom samo djelomična, pokazuju samo princip kojim bi se to moglo izbjeći i često otvaraju nova pitanja. Unatoč značajnom napretku posljednjih godina u razvoju nemetalnih hidrida i dalje nije pronađena adekvatna zamjena za prijelazne metale, koji su se dokazali kao najučinkovitiji katalizatori za redukciju CO₂.

5. Literatura

1. Miller AJM, Labinger JA, Bercaw JE. Trialkylborane-Assisted CO₂ Reduction by Late Transition Metal Hydrides. *Organometallics*. 2011;30(16):4308-4314. doi:10.1021/om200364w
2. Horn M, Schappele LH, Lang-Wittkowski G, Mayr H, Ofial AR. Towards a Comprehensive Hydride Donor Ability Scale. *Chemistry – A European Journal*. 2013;19(1):249-263. doi:10.1002/chem.201202839
3. Ilic S, Alherz A, Musgrave CB, Glusac KD. Thermodynamic and kinetic hydricities of metal-free hydrides. *Chem Soc Rev*. 2018;47(8):2809-2836. doi:10.1039/C7CS00171A
4. Handoo KL, Cheng JP, Parker VD. Hydride affinities of organic radicals in solution. A comparison of free radicals and carbenium ions as hydride ion acceptors. *J Am Chem Soc*. 1993;115(12):5067-5072. doi:10.1021/ja00065a017
5. Heiden ZM, Lathem AP. Establishing the Hydride Donor Abilities of Main Group Hydrides. *Organometallics*. 2015;34(10):1818-1827. doi:10.1021/om5011512
6. DuBois DL, Blake DM, Miedaner A, et al. Hydride Transfer from Rhodium Complexes to Triethylborane. *Organometallics*. 2006;25(18):4414-4419. doi:10.1021/om060584z
7. Röthel MB, Eder T, Brylak F, Seidl M, Löwe P, Dielmann F. Secondary Phosphines Bearing N-Heterocyclic Imine Groups: Polarity Umpolung of Highly Electron-Rich P–H Bonds. *Inorg Chem*. 2025;64(49):24134-24142. doi:10.1021/acs.inorgchem.5c04504

6. Popis oznaka kratica i simbola

NADPH - nikotinamid adenin dinukleotid fosfat

MeCN – acetonitril

DMSO - dimetilsulfoksid

FMNH₂ - dihidroflavin mononukleotid

FLP – frustrirani Lewisovi parovi