

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

**„Teoretyczne studia nad mechanizmem eliminacji kwasów karboksylowych z estrów nitroalkoholi”**

W ramach pracy przeprowadzono kwantowo-chemiczne studia nad molekularnym mechanizmem reakcji dekompozycji estrów kwasów karboksylowych i nitroalkoholi. Symulacje te wykonano dla reakcji realizujących się w warunkach termicznych jak również katalitycznych. W roli katalizatorów zastosowano kwasy Lewisa ( $BH_3$  i  $BF_3$ ) oraz kationy cieczy jonowych (trietylosulfoniowy, trietylofosfoniowy, 1,3-dimetyloimidazoliowy i etyloamoniowy).

W pierwszym etapie tych studiów zbadano mechanizm procesu termicznej dekompozycji estrów kwasów karboksylowych i nitroalkoholi. Okazało się, iż reakcje te powinny być zaliczane do grupy procesów „one-step – two-stage”. Szczegółowa analiza MEDT ukazuje, iż tytułowe procesy, rozpoczynają się od synchronicznego rozluźnienia wiązań O-C oraz C-H (przy czym podczas heterolitycznego rozerwania wiązania O-C, zachodzi homolityczne oddziaływanie atomów C5-H6, powodując utworzenie pseudorodników), podczas gdy formowanie wiązania podwójnego dokonuje się w ostatniej fazie reakcji.

Kolejny etap badań obejmował studia reakcji dekompozycji estrów kwasów karboksylowych i nitroalkoholi katalizowane nieorganicznymi kwasami Lewisa. Okazało się, iż procesy te realizują się szybciej niż procesy bez obecności katalizatora. W szczególności reakcje w obecności  $BH_3$  przebiegają według polarnego, jednostopniowego mechanizmu, podczas gdy przy obecności  $BF_3$  realizują się według mechanizmu dwustopniowego przebiegającego przez jonowy intermediat.

Ostatni etap badań obejmował reakcje dekompozycji estrów kwasów karboksylowych i nitroalkoholi w obecności kationów cieczy jonowych. Okazało się, że procesy te realizują się znacznie szybciej niż w warunkach bezkatalitycznych (najszybciej w obecności kationów

trietylosulfoniowego i trietylofosfoniowego). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że proces katalizowany przez kation etyloamoniowy realizuje się według mechanizmu dwustopniowego, przechodzącego poprzez jonowy intermediat.

## Abstract

# **“Theoretical analysis of the molecular mechanism of elimination of carboxylic esters of nitroalcohols”**

The study involved quantum-chemical analysis of the molecular mechanism of decomposition of carboxylic esters of nitroalcohols. Simulations were performed for reactions proceeding in thermal as well as catalytic conditions. Lewis acids ( $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ) and ionic liquid cations (triethylsulfonium, triethylphosponium, 1,3-dimethylimidazolium, and ethylammonium) were used as catalysts.

The first step consisted in the analysis of the mechanism of thermal decomposition of carboxylic esters of nitroalcohols. The reactions were found to fall within the category of “one-step – two-stage” processes. As demonstrated by detailed MEDT analysis, the title processes begin with synchronous loosening of O-C and C-H bonds (with homolytic interaction occurring between C5 and H6 atoms upon heterolytic cleavage of the O-C bond, thus generating a pseudoradical) whereas the formation of the double bond takes place at the last stage of the process.

The next step consisted in the analysis of the mechanism of decomposition of carboxylic esters of nitroalcohols catalyzed by inorganic Lewis acids. The processes were observed to proceed faster than non-catalyzed processes. In particular, reactions catalyzed by  $\text{BH}_3$  proceed along a polar, single-stage mechanism while reactions catalyzed by  $\text{BF}_3$  proceed along a two-stage mechanism via an ionic intermediate.

The last step of the study consisted in the analysis of the mechanism of decomposition of carboxylic esters of nitroalcohols catalyzed by ionic liquid cations. The processes were shown to proceed much faster than in non-catalytic conditions (with reaction rates being the highest in the presence of triethylsulfonium or triethylphosponium ions). It should be noted that the process catalyzed by the ethylammonium cation proceeds along a two-step mechanism via an ionic intermediate.