

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr Marzeny Marchaj pt.:

„Stabilność anionów superhalogenowych i jej wpływ na przebieg wybranych procesów fizykochemicznych”

wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Układy molekularne obdarzone nadmiarowym ładunkiem ujemnym uczestniczą w wielu procesach chemicznych i fizykochemicznych, zarówno jako substraty i produkty reakcji, jak i składowe środowiska analizowanych przemian chemicznych. Różnorodne zastosowania układów obdarzonych nadmiarowym ładunkiem ujemnym (m.in. w chemii materiałowej czy chemii środowiska) sprawiają, że niektóre rodzaje anionów są obecnie przedmiotem intensywnych badań eksperymentalnych i teoretycznych. Z pewnością do tej grupy związków można zaliczyć aniony superhalogenowe, których stabilność odgrywa zasadniczą rolę w różnych procesach fizykochemicznych, z jednej strony determinując trwałość jonów ujemnych, z drugiej natomiast umożliwiając zachodzenie niektórych przemian. W szczególności, duża stabilność elektronowa anionu (manifestująca się poprzez dużą wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu) wskazuje, że macierzysta cząsteczka obojętna jest silnym akceptorem elektronu i może pełnić rolę efektywnego utleniacza w stosunku do innych molekuł.

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było wykazanie, że najważniejszym czynnikiem determinującym możliwości zastosowania superhalogenów np. w projektowaniu cieczy jonowych, tworzeniu związków typu soli oraz (przede wszystkim) jako układów mających wpływ na przebieg niektórych reakcji chemicznych jest stabilność (elektronowa i termodynamiczna) odpowiednich anionów superhalogenowych. Mianowicie, jak wykazałam, nie wszystkie układy konstruowane w oparciu o tradycyjny wzór sumaryczny  $(MX_{k+1})^-$  są trwałe (w sensie odporności na procesy fragmentacyjne), co automatycznie przekreśla ich znaczenie aplikacyjne. Z kolei w przypadku superhalogenów tworzących stabilne i trwałe aniony, zademonstrowałam znaczenie, jakie dla możliwości tworzenia nowych soli czy innych połączeń ma wielkość energii wiązania nadmiarowego elektronu. Ponadto, wskazując nowe możliwości zastosowania superhalogenów (jako inicjatorów reakcji substytucji rodnikowej węglowodorów) wykazałam, że przebieg tych procesów oraz rodzaj tworzonych produktów pośrednich jest również uzależniony od stabilności elektronowej anionów superhalogenowych.

Na podstawie obliczeń *ab initio* dokonałam weryfikacji stabilności jednocentrowych anionów superhalogenowych z atomami IV grupy głównej układu okresowego w roli atomów centralnych. Wykazałam, iż układy  $MX_5^-$  (M=Si, Ge; X=F, Cl) są ujemnie naładowanymi, bardzo silnie związanymi anionami superhalogenowymi charakteryzującymi się dużymi wartościami wertykalnej energii wiązania nadmiarowego elektronu, podczas gdy układy z atomem węgla w roli atomu centralnego tworzą słabo związane anionowe kompleksy  $CF_4 \cdots F^-$  oraz  $CCl_4 \cdots Cl^-$ . Interpretacja uzyskanych wyników pozwoliła mi zatem na stwierdzenie, iż nie wszystkie układy typu  $(MX_{k+1})^-$  są silnie związanymi anionami molekularnymi. Co więcej, jak wskazują przykłady tego rodzaju anionów z centralnym atomem węgla, niektóre połączenia  $(MX_{k+1})^-$  mogą być niestabilne termodynamicznie, co automatycznie pozbawia je znaczenia aplikacyjnego.

Przeprowadzona weryfikacja stabilności i trwałości niestechiometrycznych układów anionowych nowego typu  $(MF_{k+2})^-$  (gdzie M= Li, Na, K, Be, Mg, Ca, B, Al, Ga) doprowadziła do wniosku, iż niestabilność termodynamiczna niemal połowy badanych układów  $(MF_{k+2})^-$  oraz obserwacja, iż najbardziej prawdopodobne ścieżki ich rozpadu prowadzą do utworzenia anionów  $(MX_{k+1})^-$ , potwierdzają w sposób pośredni trwałość i stabilność anionowych połączeń



superhalogenowych typu  $(MX_{k+1})^-$ . Można zatem spekulować, że wnioski sformułowane na podstawie wyników badań obejmujących związki zbudowane z różnych atomów centralnych oraz ligandów F powinny być prawdziwe również dla połączeń  $(MX_{k+2})^-$  skonstruowanych w oparciu o inne atomy centralne M oraz halogenowe ligandy X.

W celu wykazania iż superhalogeny mają wpływ na przebieg wybranych procesów fizykochemicznych zaproponowałam nowy sposób jonizacji cząsteczek wody. Wykorzystując badane przeze mnie wcześniej molekuly superhalogenowe  $BF_4$  i  $AlF_4$  wykazałam, że wprowadzenie ich do roztworów wodnych skutkuje przeniesieniem elektronu od molekuł wody (występujących w formie klasterów) do układów superhalogenowych. Innymi słowy stwierdziłam, że zaproponowane przeze mnie układy superhalogenowe  $BF_4$  i  $AlF_4$  powinny umożliwiać efektywną jonizację klasterów wody  $(H_2O)_n$  ( $n=1-4$ ).

Rozstrzygnęłam również kwestię możliwości tworzenia jonowych połączeń superhalogenów z metanem i jego chloropochodnymi ( $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  i  $CCl_4$ ). Przeprowadzone przeze mnie obliczenia wykazały, że superhalogen  $AlF_4$  może reagować zarówno z metanem, jak i jego chloropochodnymi. Reakcje te w konsekwencji prowadzą do uzyskania kompleksów utworzonego kwasu  $HAlF_4$  z powstałymi rodnikami  $((CH_{3-n}Cl)_n)^{\bullet}$  ( $n=0-3$ ). Można zatem przyjąć, że utworzone rodniki  $(CH_3)^{\bullet}$ ,  $(CH_2Cl)^{\bullet}$ ,  $(CHCl_2)^{\bullet}$  i  $(CCl_3)^{\bullet}$  będą mogły powodować dalsze reakcje z węglowodorami znajdującymi się w bezpośrednim otoczeniu. W efekcie, superhalogen  $AlF_4$  może być traktowany jako inicjator reakcji substytucji rodnikowej, ponieważ oddziałując z metanem lub jego chloropochodną rozpoczyna łańcuchową reakcję podstawienia, która może następnie przebiegać dalej obejmując typowe etapy propagacji i terminacji.

Wykonana przeze mnie praca doktorska wiąże się głównie z zagadnieniami dotyczącymi układów molekularnych silnie wiążących nadmiarowy elektron, stabilnością utworzonych na tej drodze jonów ujemnych oraz rolę, jaką odpowiadające sobie pary (anion)/(cząsteczka obojętna) odgrywają w reakcjach chemicznych. Zgodnie z wnioskami sformułowanymi w dysertacji, kwestia stabilności elektronowej układów anionowych odgrywa zasadniczą rolę w różnych procesach fizykochemicznych, z jednej strony umożliwiając zachodzenie niektórych przemian, z drugiej natomiast determinując trwałość powstających w ich wyniku produktów. Na drodze odpowiednich obliczeń wykazałam, iż wysoka stabilność elektronowa anionu, manifestowana poprzez dużą wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu, wskazuje na silne właściwości utleniające macierzystej cząsteczki obojętnej, które z kolei umożliwiają efektywną jonizację innych molekuł i tworzenie produktów o charakterze jonowym.