

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ: *Spectroscopy and photochemistry of astrophysically-relevant molecules of the cyanoacetylene family* (w jęz. polskim: *Spektroskopia i fotochemia cząsteczek o znaczeniu astrofizycznym należących do rodziny cyjanoacetylenów*)

DOKTORANT: Urszula Szczepaniak

PROMOTOR: prof. dr hab. Robert Kołos;

KOPROMOTOR: dr hab. Claudine Crépin-Gilbert (Directrice de recherche au CNRS)

Data sporządzenia streszczenia w języku polskim: 30.03.2017

Rozprawa dotyczy spektroskopii i fotochemii niektórych cząsteczek z rodziny cyjanoacetyleny stanowiących przedmiot zainteresowania astrochemii. Dla większości omawianych próbek została wykorzystana kriogeniczna izolacja matrycowa w gazach szlachetnych. Chociaż matryce z gazu szlachetnego nie są bezpośrednimi analogami matryc astrochemicznych, stanowią one obojętne środowisko, przezroczyste w zakresie spektralnym UV-Vis-IR. Dzięki temu są odpowiednim medium do badań nietrwałych indywidualów chemicznych, takich jak związki badane w tej pracy.

Część badanych molekuł, w tym metylocyjanoacetylen ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$) i niektóre z jego izomerów, metylocyjanodiacetylen ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$) oraz cyjanodiacetylen (HC_5N), dostępne były na drodze preparatywnej syntezy organochemicznej. Pozostałe zostały otrzymane jako produkty reakcji fotochemicznych przeprowadzanych głównie w zestalonym kryptonie, z wykorzystaniem techniki stymulowanego ultrafioletem kriogenicznego wydłużania łańcuchów węglowo-azotowych. Podejście to pozwoliło na otrzymanie HC_9N w reakcji $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{HC}_5\text{N}$, a także na otrzymanie C_{10}N_2 w reakcjach $\text{C}_4\text{H}_2 + \text{HC}_5\text{N}$ lub $\text{HC}_5\text{N} + \text{HC}_5\text{N}$. Metoda ta została dalej rozszerzona na syntezę cząsteczek metylowanych i doprowadziła do tworzenia $\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$ z $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{HC}_3\text{N}$ oraz $\text{CH}_3\text{C}_7\text{N}$ z $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{HC}_5\text{N}$. Ponadto, w eksperymentach fotochemicznych z matrycami kriogenicznymi zawierającymi HC_5N , wykryto HC_7N oraz anion C_5N^- . Zaproponowany został ogólny schemat wydłużania badanych łańcuchów.

Stymulowana ultrafioletem fotoliza $\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$ w zestalonym argonie doprowadziła do formowania się dwóch jego izomerów: cyjanku allenylu oraz cyjanku propargilu, których obecność wśród produktów fotolizy została stwierdzona na podstawie zmierzonych widm IR tych cząsteczek oraz dostępnych przewidywań teoretycznych. Procesy fotochemiczne prowadzące do ich powstania zostały opisane jako konwersja cząsteczki wyjściowej w cyjanek propargilu, z cyjankiem allenylu jako produktem pośrednim.

Kompleksowe zbadanie właściwości spektroskopowych gazowego, stałego oraz izolowanego w matrycach kriogenicznych $\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$ zostało przeprowadzone z użyciem spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, spektroskopii Ramana oraz spektroskopii elektronowej (zarówno absorpcji w zakresie UV-Vis jak i luminescencji). Uzupełniony został opis znanej już fosforescencji cząsteczki HC_5N .

Wspomniane wyżej detekcje produktów fotochemicznego wydłużania łańcuchów nie byłyby możliwe, gdyby nie silna fosforescencja $\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$, $\text{CH}_3\text{C}_7\text{N}$, HC_9N , C_{10}N_2 oraz C_5N^- , zauważona tu po raz pierwszy. Przeanalizowana została struktura wibronowa tej emisji, jak również struktura ujawniająca się w widmach wzbudzenia fosforescencji. Pozwoliło to na scharakteryzowanie obserwowanych stanów elektronowych.

Podobieństwa, prawidłowości i istotne różnice znalezione dla szeregów homologicznych HC_{2n+1}N , NC_{2n}N i $\text{CH}_3\text{C}_{2n+1}\text{N}$ zostały przedyskutowane ze zwróceniem szczególnej uwagi na spektroskopowe reguły wyboru, strukturę wibronową, energie przejść elektronowych i czasy zaniku fosforescencji. Dla każdego z badanych szeregów, długość fali towarzysząca przejściu $0-0$ systemu $\tilde{a} - \tilde{X}$ była liniowo zależna od długości nienasyconego szkieletu węglowo-azotowego. Ekstrapolacja otrzymanych wyników pozwala na przybliżenie odpowiednich długości fali dla jeszcze niepoznanych cyjanopoliynów.