

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Fotochemia i spektroskopia
małych cząsteczek fosforo-, arseno- i stibaorganicznych
izolowanych w matrycach kriogenicznych”

autor: mgr Elavenil Ganesan

promotor: prof. dr. Hab. Robert Kołos

Promotor pomocnicy: Dr. ArunLibertsen Lawzer

Rozprawa dotyczy wybranych prostych, lecz słabo dotychczas poznanych związków chemicznych zawierających fosfor, arsen i antymon. Zbadano ich fotochemię w zakresie próżniowego i/lub średniego nadfioletu, zaczynając od cząsteczek jednowęglowych: fosfaetynu (HCP), metylofosfiny (CH_3PH_2), metylarsyny (CH_3AsH_2) i metylostibiny (CH_3SbH_2). Kolejnymi obiektami badań były cząsteczki dwuwęgłowe, tj. etynylostibina (HCCSbH_2) i etynyloarsyna (HCCAsH_2) oraz trójwęglowa propadienylofosfina ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{PH}_2$). Wspólny elementem strukturalnym tych związków (z wyjątkiem HCP) jest ugrupowanie $-\text{XH}_2$, gdzie X oznacza P, As lub Sb.

W centrum uwagi znalazły się wysoce reaktywne produkty reakcji fotochemicznych. Pułapkowanie w matrycy z zestalonego gazu szlachetnego zapewniało im trwałość pozwalającą na scharakteryzowanie za pomocą spektroskopii oscylacyjnej (absorpcyjnej w podczerwieni) oraz elektronowej (zarówno absorpcji, jak i luminescencji). Fotoindukowane odwodornienie oraz dysocjacja wiązania C-X były dominującymi procesami, dającymi dostęp do uprzednio nieznanych lub słabo scharakteryzowanych związków chemicznych. Do głównych osiągnięć doktoratu należą:

- odkrycie luminescencji kwartet-dublet emitowanej przez rodnik CP; ten bardzo rzadki rodzaj fosforescencji został dokładnie przeanalizowany i znalazł wyjaśnienie (Rozdział 3);
- opisanie i wytłumaczenie różnic we właściwościach fotochemicznych cząsteczek CH_3PH_2 , CH_3AsH_2 i CH_3SbH_2 ; scharakteryzowanie spektroskopowe egzotycznych produktów ich fotolizy: $\text{CH}_2=\text{PH}$, $\text{CH}_2=\text{AsH}$, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{As}$, CH_3-Sb i CD_3-Sb (Rozdział 4);
- uzyskanie nieznanej wcześniej cząsteczki $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Sb}$ (etynylostibinidyna, związek jednowartościowego antymonu) na drodze fotoodwodornienia etynylostibiny; przeprowadzono porównanie właściwości spektroskopowych HCCSb z właściwościami HCCN , HCCP i HCCAs ; nowo odkryte pasma luminescencji przypisano wstępnie HCCAs i HCCSb (Rozdział 5);
- opisanie fotoodwodornienia propadienylofosfiny ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{PH}_2$) w zestalonym argonie jako wydajnej metody generowania astrochemicznie istotnej cząsteczki $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ (rozdział 6).

Przedstawiono perspektywy dalszego rozwoju kierunków badawczych zaprezentowanych w dysertacji.