

AUTOREFERAT

I. IMIĘ I NAZWISKO: Iwona Anusiewicz

II. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE: stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii; tytuł pracy: „Projektowanie i badanie metodami *ab initio* nietypowych anionów molekularnych”, promotor pracy: prof. dr hab. Piotr Skurski, Wydział Chemii Uniwersytet Gdański, 2004 r.

III. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:
Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii:
Asystent – 2004-2005 (Zakład Chemii Kwantowej)
Adiunkt – 2005-2011 (Zakład Chemii Kwantowej)

IV.A. WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ HABILITACYJNĄ

IF z roku 2012, CI (ilość cytowań, bez autocytowań) z bazy ISI Web of Science z dnia 02.01.2012 r.

H1. BX_4^- and AlX_4^- Superhalogen Anions (X = F, Cl, Br): An Ab Initio Study
Celina Sikorska, Sylwia Smuczyńska, Piotr Skurski, **Iwona Anusiewicz**
Inorg. Chem., 47(16) (2008)
IF=4.326; CI=11

Wykonałam większość obliczeń dotyczących stabilności geometrycznej i elektronowej anionów BX_4^- i AlX_4^- , redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 75 %.

H2. Unusual Structures of $Mg_2F_5^-$ Superhalogen Anion
Iwona Anusiewicz, Piotr Skurski
Chem. Phys. Lett., **440**, 41 (2007)
IF=2.229; CI=11

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, współredagowałam manuskrypt. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 85 %.

H3. $Mg_2Cl_5^-$ and $Mg_3Cl_7^-$ Superhalogen Anions
Iwona Anusiewicz
Austr. J. Chem., 61(9), (2008)
IF=1.681; CI=6

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt,

korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje.

H4. Electrophilic Substituents as Ligands in Superhalogen Anions

Iwona Anusiewicz

J. Phys. Chem. A **113**, 6511 (2009)

IF=2.732; CI=2

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje.

H5. Superhalogen Anions Utilizing Acidic Functional Groups As Ligands

Iwona Anusiewicz

J. Phys. Chem. A **113**, 11429 (2009)

IF=2.732; CI=3

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje.

H6. Theoretical Search for Alternative Nine-Electron Ligands Suitable for Superhalogen Anions

Celina Sikorska, Sylwia Freza, Piotr Skurski, **Iwona Anusiewicz**

J. Phys. Chem. A **115**, 2077 (2011)

IF=2.732; CI=0

Zaplanowałam projekt, zdobyłam fundusze na realizację projektu, wykonałam obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej większości badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 60 %.

H7. A Strongly Bound OF_3^- Anion and Its Unstable Parent Neutral OF_3 Species

Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Celina Sikorska, Piotr Skurski

Chem. Phys. Lett. **493**, 234 (2010)

IF=2.229; CI=0

Wykonałam obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej anionu OF_3^- oraz stabilności geometrycznych odpowiedniego układu obojętnego i kationu. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 60 %.

H8. Superalkali Molecules Containing Halogenoids

Iwona Anusiewicz

J. Theor. Comput. Chem. **10** (2) 191 (2011)

IF=0.800; CI=0

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje.

H9. Low Ionization Potentials of Na₄OCN Superalkali Molecules

Iwona Świerszcz, **Iwona Anusiewicz**

Mol. Phys. **109** (113), 1739 (2011)

IF=1.743; CI=0

Zaplanowałam projekt, wykonałam większość obliczeń stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 90 %.

H10. The Na₂X Superalkali Species (X=SH, SCH₃, OCH₃, CN, N₃) as Building Blocks in The Na₂XY Salts (Y=MgCl₃, Cl, NO₂). An Ab Initio Study of The Electric Properties of The Na₂XY Salts

Iwona Anusiewicz

Austr. J. Chem., **63** (11) 1573 (2010)

IF=1.681; CI=0

Zaplanowałam projekt, wykonałam wszystkie obliczenia stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej badanych układów, redagowałam manuskrypt, korespondowałam z edytorem i redagowałam odpowiedzi na recenzje.

Łączny Impact Factor dla publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną wynosi **22.88** (obliczony na podstawie danych z roku 2012). Średnia wartość Impact Factor w przeliczeniu na jedną pracę wynosi 2.29.

IV.B. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW W/W PRAC:

„Superhalogeny i superalkalia jako związki o ekstremalnych właściwościach fizykochemicznych”

1. Wstęp

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej rozprawie habilitacyjnej są związki chemiczne wykazujące ekstremalne właściwości fizykochemiczne, związane z procesami przyłączania i odrywania elektronu – duże powinowactwa elektronowe (EA) oraz niewielkie potencjały jonizacji (IP). Praca obejmuje problematykę zarówno projektowania takich związków, jak i dokładnego oszacowywania energii wiązania nadmiarowego elektronu i potencjałów jonizacji. Wszystkie zagadnienia rozwiązane zostały przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej typu *ab initio*. W efekcie powstała seria 10. artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.

Przedstawione publikacje można podzielić na cztery grupy tematyczne, co pozwala jednocześnie krótko scharakteryzować poszczególne części niniejszej rozprawy:

- (i) uzupełnienie wiedzy na temat geometrii równowagowych i energii wiązania elektronu klasycznych jednocentrowych anionów superhalogenowych oraz badanie struktury elektronowej klasycznych dwucentrowych oraz trójcentrowych anionów superhalogenowych (praca [H1-H3]);
- (ii) badania nieklasycznych (nietypowych) anionów superhalogenowych (prace [H4-H7]);
- (iii) prace dotyczące projektowania i badania związków o niskich potencjałach jonizacji (superalkaliów) z oceną zastosowania halogenoidów w budowie tego typu związków (prace [H8, H9]);
- (iv) projektowanie nowych połączeń chemicznych z udziałem superalkaliów i związków o różnej wartości powinowactwa do elektronu (w tym również superhalogenów) (praca [H10]).

Niniejszy komentarz nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi ich zwięzłą charakterystykę. Wszystkie szczegóły – dane liczbowe, tabele, rysunki, równania, jak również opis stosowanej metodologii – zawarte są w załączonych publikacjach. Artykuły stanowiące podstawę habilitacji oznaczyłam symbolem „H” (H1-H10). Wszystkie zawarte w komentarzu odniesienia do stron, rysunków, równań bądź tabel zamieszczonych w pracach H1-H10 oznaczałam stosując następujący klucz: HX.t/r/eY, gdzie X oznacza *numer artykułu*; t, r, e – odpowiednio *tabelę*, *rysunek* lub *równanie* o numerze Y (na przykład zapis H3.t2 oznacza tabelę nr 2 w publikacji H3).

2. Klasyczne aniony superhalogenowe

Aniony superhalogenowe to aniony o ekstremalnie dużych energiach wiązania nadmiarowego elektronu (w zakresie od 3.6 do 12-13 eV) [1]. W literaturze zaproponowano prostą formułę chemiczną, MX_{k+1} , opisującą jedną z klas superhalogenów (czyli obojętnych układów molekularnych tworzących silnie związane aniony). We wzorze tym M jest metalem (grupy głównej lub pobocznej), X – fluorowcem, natomiast k oznacza maksymalną wartościowość atomu M [2]. Na podstawie powyższego wzoru sumarycznego można z łatwością konstruować układy superhalogenowe, z których wiele zostało zidentyfikowanych w fazie skondensowanej i gazowej, np. BF_4^- , $AlCl_4^-$, $SiCl_5^-$ czy AsF_6^- [1-4]. Aniony te charakteryzują się bardzo dużymi wartościami energii odrywania elektronu ze

względem na delokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy elektroujemne atomy fluorowców w zamkniętopowłokowym, naładowanym ujemnie indywiduum. Stwierdzono również, iż dystrybucja nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy możliwie największą liczbę atomów X zwiększa stabilność elektronową superhalogenów [2].

Wobec pojawiających się w ostatnich latach w literaturze doniesień dotyczących nietypowych anionów superhalogenowych [5], układy zgodnie z pierwotnie zaproponowanym przez Gutseva i Boldyreva wzorem sumarycznym MX_{k+1} określam w niniejszej rozprawie mianem "klasycznych". A zatem, termin "klasyczne aniony superhalogenowe" oznacza tutaj aniony, w których atomem centralnym jest atom metalu natomiast rolę ligandów pełnią fluorowce.

Identyfikacja eksperymentalna anionów superhalogenowych była możliwa początkowo wyłącznie w fazie skondensowanej, natomiast trudności pojawiające się w odniesieniu do fazy gazowej wynikały między innymi właśnie z bardzo dużych energii, których należy dostarczyć w celu oderwania nadmiarowego elektronu. Prowadziło to do problemów przy próbach rejestracji widm fotoelektronowych, gdyż oczywiste jest, iż energia użytych fotonów musi być wyższa niż mierzona energia wiązania elektronu w badanym anionie. Dopiero w roku 1999, grupa Wang'a zarejestrowała po raz pierwszy widma fotoelektronowe układów LiX_2^- oraz NaX_2^- (gdzie $X=Cl, Br, I$) potwierdzając wyniki uzyskane wcześniej dla tych samych układów przez Boldyreva i Simonsa na drodze obliczeń *ab initio* [1]. Należy tutaj zaznaczyć, że to właśnie dzięki rozważaniom teoretycznym [2] przewidziano istnienie układów superhalogenowych, natomiast przeprowadzone później prace eksperymentalne jedynie potwierdziły ich stabilność i ekstremalne właściwości fizykochemiczne.

Superhalogeny, jako związki o dużym powinowactwie elektronowym, odgrywają ważną rolę w chemii. Znalazły swoje zastosowanie w utlenianiu indywiduów posiadających wysokie potencjały jonizacji (np.: O_2, Xe), co umożliwilo i nadal umożliwia syntezę nietypowych soli oraz odegrały istotną rolę w rozwijaniu chemii gazów szlachetnych [6]. Dodatkowo, układy tego typu są szeroko stosowane w produkcji organicznych nadprzewodników [7] oraz jako część elektronoakceptorowa w cieczach jonowych [8, 9]. Ze względu na duże wartości powinowactwa elektronowego, superhalogeny mogą być również wykorzystywane w nowoczesnej analityce chemicznej – w ostatnim czasie swoje zastosowanie znalazły w spektrometrii masowej AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*) [10].

2.1 Jednocentrowe aniony superhalogenowe

Termin „jednocentrowe aniony superhalogenowe” odnosi się do układów opisywanych wzorem ogólnym MX_{k+1}^- , czyli posiadających tylko jeden atom centralny oraz $k+1$ ligandów. Dostępne w literaturze dane eksperymentalne i teoretyczne dostarczają przede wszystkim informacji właśnie na temat jednocentrowych układów superhalogenowych.

2.1.1 Geometrie równowagowe MX_4^- (M=B, Al; X=F, Cl, Br)

Struktury geometryczne jednocentrowych anionów superhalogenowych są zazwyczaj bardzo proste, gdyż charakteryzują się wysoką symetrią. Wysoka symetria tych związków gwarantuje również maksymalne rozseparowanie silnie elektroujemnych ligandów. Układy MX_2^- są zazwyczaj liniowe i wykazują symetrię $\text{D}_{\infty\text{h}}$ [1, 11, 12] gdy oba ligandy są jednakowe lub $\text{C}_{\infty\text{v}}$ [12] w przypadku różnych ligandów. Geometriom równowagowym anionów superhalogenowych MX_3^- odpowiadają symetrie: $\text{D}_{3\text{h}}$ – gdy wszystkie trzy ligandy są identyczne (np. CaF_3^-) [2, 3, 13-15], $\text{C}_{2\text{v}}$ – gdy jeden z ligandów jest inny niż dwa pozostałe (np. MgF_2Cl^-) [14, 15] oraz C_s – gdy wszystkie podstawniki są różne (np. BeFClBr^-) [14, 15]. Badania przeprowadzone dla układów MX_5^- wykazały, że związki tego typu tworzą prawie zawsze bipyramidę trygonalną i należą do grupy symetrii $\text{D}_{3\text{h}}$ (np. SiF_5^- , GeF_5^-) [2, 16-19], natomiast geometriom równowagowym anionów superhalogenowych MX_6^- (np. PF_6^-) i MX_7^- (np. SeF_7^-) odpowiadają symetrie odpowiednio O_h [2, 20, 21] i $\text{D}_{3\text{h}}$ [22, 23, 24].

Moim wkładem do opisu struktur geometrycznych jednocentrowych klasycznych anionów superhalogenowych są wyniki opisane w pracy H1 dotyczące układów MX_4^- (gdzie M=B, Al a X=F, Cl, Br). Struktury równowagowe (uzyskane metodą MP2 w bazie 6-311+G(d)) odpowiadające minimum energetycznym na hiperpowierzchni energii potencjalnej anionów BX_4^- i AlX_4^- są tetraedryczne (lub quasi-tetraedryczne) i odpowiadają im symetrie: (i) T_d – gdy wszystkie cztery ligandy X są jednakowe (np. AlF_4^-), (ii) $\text{C}_{3\text{v}}$ – gdy tylko jeden z podstawników X jest inny niż trzy pozostałe (np. AlF_3Br^-), (iii) $\text{C}_{2\text{v}}$ – gdy anion zawiera dwie różne pary ligandów (np. $\text{BCl}_2\text{Br}_2^-$), oraz (iv) C_s – gdy w układzie występują trzy różne podstawniki (np. BFClBr_2^-). Jest to zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi na temat układów BF_4^- i AlF_4^- , dla których stwierdzono przynależność do punktowej grupy symetrii T_d [2, 25].

Jak wynika z zestawionych parametrów geometrycznych [H1.t1 i t2] długość wiązania M–X w anionach superhalogenowych zmniejsza się, gdy atomy X w układzie MX_4^- są kolejno wymieniane na mniej elektroujemne atomy Y. Analogicznie, w przypadku, gdy Y jest bardziej elektroujemny niż X, wraz z podstawieniem następuje wydłużenie wiązania M–X, co wiąże się z tym, że podstawniki bardziej elektroujemne powodują wzrost gęstości elektronowej w rejonie wiązania M–X, a w konsekwencji jego skrócenie. Można to zilustrować na przykładzie anionu BF_4^- , w którym zastąpiono jeden, dwa lub trzy atomy F atomami Cl, co prowadziło odpowiednio do układów BF_3Cl^- , BF_2Cl_2^- , i BFCl_3^- , w których wiązanie B–F jest o 0,01–0,03 Å krótsze, niż w anionie BF_4^- . W przypadku anionu BBr_4^- , w którym jeden, dwa lub trzy atomy bromu zastąpiono bardziej elektroujemnymi atomami fluoru, zaobserwowałam natomiast wydłużenie wiązania Be–Br o około 0,02–0,06 Å [H1.t1]. Tego typu tendencję zmian w długościach wiązań zaobserwowano również w przypadku anionów superhalogenowych typu MX_2^- [12] oraz MX_3^- [14, 15].

Pomimo, że opisane w powyższym paragrafie zmiany w geometrii równowagowej anionów superhalogenowych są niewielkie, wydają się one mieć istotny wpływ na energię wiązania elektronu [2]. Gutsev i Boldyrev tłumaczyli ten efekt za pomocą prostego modelu elektrostatycznego, opracowanego dla anionu F^- i dodatniego ładunku $+q$, oddalonych od siebie o 3,0 a.u. Zaobserwowali oni, że zwiększenie (dodatniego) ładunku q o 0,1 a.u. prowadzi do wzrostu energii wiązania elektronu anionu F^- o 1 eV [2]. Ponadto, Gutsev i Boldyrev wykazali, iż stabilność elektronowa anionu F^- zależy silnie również od odległości oddzielającej F^- i stabilizujący ładunek $+q$. Wynika z tego, że wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu w anionie silnie zależy zarówno od odległości, w jakiej znajduje się stabilizujący ładunek $+q$, jak i od wielkości tego ładunku, co jest zgodne z intuicją. Ponieważ dowolny anion superhalogenowy MX_4^- może być rozpatrywany jako kompleks molekuly obojętnej MX_3 i anionu X^- , należy się spodziewać, że i w tym przypadku długość wiązania M–X oraz wielkość ładunku cząstkowego zlokalizowanego na atomie centralnym, będą miały wpływ na energię wiązania nadmiarowego elektronu w anionie.

2.1.2 Energie wiązania elektronu w anionach superhalogenowych MX_4^- (M=B, Al; X=F, Cl, Br)

Jak wspominałam wcześniej, aniony superhalogenowe charakteryzują się ekstremalnie dużymi wartościami energii wiązania nadmiarowego elektronu. Możliwość delokalizacji nadmiarowego elektronu pomiędzy $k+1$ atomów pierwiastków grupy VII układu

okresowego sprawia, że układ superhalogenowy wiąże elektron znacznie silniej niż odpowiedni pojedynczy atom fluorowca. Analizując dostępne w literaturze wyznaczone teoretycznie wartości VDE jednocentrowych anionów superhalogenowych, wyodrębnić można pewne zależności energii wiązania elektronu od budowy chemicznej danego układu. W szeregu $\text{MF}_{k+1}^- / \text{MCl}_{k+1}^- / \text{MBr}_{k+1}^-$ wartość VDE maleje zawsze wraz ze zwiększaniem się liczby atomowej halogenu (najmniejszą wartość VDE posiada dla danego M zawsze układ MBr_{k+1}^-) [12, 14, 15]. W badanych przeze mnie anionach MX_4^- , w których rolę atomu centralnego pełnił atom boru lub glinu, zauważyłam podobną zależność. Na przykład w szeregu $\text{BF}_4^- / \text{BCl}_4^- / \text{BBr}_4^-$ wartości VDE (obliczone metodą OVGf w bazie 6-311+G(3df)) wynoszą 8,975 eV (dla BF_4^-), 6,218 eV (dla BCl_4^-) i 5,625 eV (dla BBr_4^-), zgodnie z wynikami zebranymi w tabeli [H1.t1]. Ponadto, analiza wartości VDE (opublikowanych wcześniej) dla „mieszanych” układów (MF_{k+1}^- , MF_kCl^- , MF_kBr^-) wskazuje, że zastąpienie jednego atomu fluoru przez mniej elektroujemny chlor czy brom skutkuje zmniejszeniem wartości VDE, czemu towarzyszy również skrócenie wiązania M–F [12, 14, 15]. W grupie anionów MX_4^- opisywana zależność jest taka sama, na przykład w szeregu $\text{AlF}_4^- / \text{AlF}_3\text{Cl}^- / \text{AlF}_3\text{Br}^-$ wartości VDE wynoszą odpowiednio 9,789 eV, 7,245 eV i 6,519 eV, a długość wiązania Al–F 1,716 Å, 1,711 Å oraz 1,709 Å [H1.t2]. Identyczne zależności występują podczas zastępowania pozostałych (dwóch lub trzech) atomów fluoru atomami chloru bądź bromu [H1.t1 i t2].

Jednym z czynników umożliwiających uzyskanie względnie wysokiej wartości VDE anionu superhalogenowego (w porównaniu z innymi anionami) jest, jak wskazują doniesienia literaturowe [2], niewiązący charakter orbitala HOMO opisującego nadmiarowy elektron. Poddając analizie układy superhalogenowe opisane wzorem MX_4^- (gdzie M=B, Al; X=F, Cl, Br) stwierdziłam, że tylko w przypadku anionów posiadających cztery identyczne ligandy (BF_4^- , AlF_4^- , BCl_4^- , AlCl_4^- , BBr_4^- i AlBr_4^-) odpowiadający im orbital HOMO zlokalizowany jest wyłącznie w rejonie podstawników, czego konsekwencją jest jego niewiązący charakter w kontekście oddziaływań atom centralny – ligand (H1.r1). Obserwacja ta jest zgodna z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [2, 12, 14, 15]. W przypadku anionów „mieszanych” (posiadających jeden, dwa lub trzy różne ligandy) orbitale HOMO oprócz wkładów pochodzących od AO ligandów posiadają również wkłady od AO atomu centralnego (boru lub glinu). Orbital wykazuje wówczas charakter wiążący pomiędzy atomem centralnym i mniejszym (bardziej elektroujemnym) z ligandów oraz antywiązący pomiędzy atomem centralnym i większym (mniej elektroujemnym) ligandem [H1.r2]. Jest to zgodne z obserwowanymi zmianami długości wiązań w badanych

układach anionowych [H1.t1 i t2]. Na przykład długość wiązania B–Cl w BClBr_3^- jest mniejsza, niż w anionie BCl_4^- , podczas gdy odległość B–Br w układzie anionowym BCl_3Br^- jest większa niż w anionie BBr_4^- [H1.t1]. Wniosek, iż zastosowanie różnych (mieszanych) ligandów w anionach superhalogenowych obniża ich symetrię i zmienia charakter orbitala HOMO, co w konsekwencji prowadzi do redukcji energii wiązania elektronu takich anionów, został po raz pierwszy sformułowany przez Smuczyńską i Skurskiego [12]. Nasze badania nad anionami MX_4^- stanowią potwierdzenie tej tezy i uzupełniają wiedzę na temat stabilizujących bądź destabilizujących czynników mających wpływ na wartość VDE anionów superhalogenowych.

2.2 Wielocentrowe aniony superhalogenowe

Proces poszukiwania jednocentrowych anionów superhalogenowych charakteryzujących się dużymi energiami wiązania elektronu polegał głównie na projektowaniu układów z coraz większą liczbą silnie elektroujemnych ligandów. Oczywiście jest jednak, że maksymalizacja liczby ligandów halogenowych przestaje być korzystna, gdy zaczynają pojawiać się czynniki destabilizujące, takie jak silne odpychanie ligand–ligand. Jako przykład mogą posłużyć układy jednocentrowe posiadające więcej niż siedem ligandów: MnF_8^- lub TeF_8^- , których VDE są mniejsze niż odpowiednich układów MX_6^- oraz MX_7^- [3]. Zastąpienie indywiduów jednocentrowych układami wielocentrowymi (opartymi o wzór $\text{M}_n\text{X}_{nk+1}$) stwarza naturalną szansę związania możliwie dużej liczby ligandów bez destabilizowania układu. W porównaniu z układami jednocentrowymi, do chwili obecnej w literaturze opisano stosunkowo niewiele wielocentrowych anionów superhalogenowych. Pierwsze, zaproponowane przez Gutseva i Boldyreva, układy tego typu posiadały dwa atomy centralne (rolę tę pełniły atomy arsenu, fosforu, glinu i wanadu), a rolę ligandów pełniły w tych pionierskich badaniach atomy fluoru [3]. Wyniki te, pochodzące z lat 80. XX wieku, zostały zweryfikowane w roku 2003 przy okazji badań nad anionami Al_2X_5^- oraz $\text{M}_2\text{X}_{11}^-$ (gdzie $\text{M}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) [26]. Znanych jest również kilka układów trójcentrowych, np. $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ i $\text{As}_3\text{F}_{16}^-$ [26]. Ciekawych informacji na temat pewnej klasy wielocentrowych anionów superhalogenowych dostarcza eksperymentalno-teoretyczna praca Boldyreva i Wanga, dotycząca układów $\text{Na}_n\text{Cl}_{n+1}^-$ ($n=2-4$) [27].

2.2.1 Struktury równowagowe anionów Mg_2F_5^- , Mg_2Cl_5^- oraz Mg_3Cl_7^-

Najmniejszymi wielocentrowymi superhalogenami są układy dwucentrowe. W strukturach równowagowych anionów Al_2X_5^- oraz $\text{M}_2\text{X}_{11}^-$ (gdzie $\text{M}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) atomy centralne połączone są ze sobą poprzez atom fluorowca X. Utworzone w ten sposób wiązanie $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ jest albo liniowe (jak ma to miejsce w przypadku anionów Al_2F_7^- , $\text{V}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ i $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$), albo zgięte ($\text{P}_2\text{F}_{11}^-$, Al_2Cl_7^- , Al_2Br_7^-), a długość wiązania $\text{M}-\text{X}$ w tym fragmencie jest zawsze większa niż długość pozostałych wiązań atom centralny–ligand w cząsteczce [26].

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia (metodą MP2 w bazie 6-311+G(d)) dla anionów Mg_2X_5^- wskazują na istnienie kilku (trzech w przypadku układu Mg_2F_5^- [H2] i dwóch dla Mg_2Cl_5^- [H3]) stabilnych geometrycznie i elektronowo struktur stanowiących minima na hiperpowierzchni energii potencjalnej tych układów. Minimum globalne anionów Mg_2X_5^- ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) nie posiada „mostka” $\text{Mg}-\text{X}-\text{Mg}$ lecz jest strukturą o symetrii D_{3h} , w której dwa atomy magnezu łączą się poprzez trzy atomy fluorowca [H2.r1 oraz H3.r1]. Struktury Mg_2F_5^- i Mg_2Cl_5^- (należące do punktowej grupy symetrii C_{2v}), w których atomy centralne są połączone poprzez dwa atomy fluorowców, posiadają nieco większe energie (odpowiednio o 0,607 eV i 0,457 eV; patrz H2 i H3) od wspomnianych izomerów stanowiących minima globalne. Taki rodzaj struktur, w których atomy centralne łączą się ze sobą poprzez dwa lub trzy atomy fluorowca, został również zaobserwowany w przypadku anionu Na_2Cl_3^- [27]. Długość wiązania $\text{Mg}-\text{X}$ we fragmencie łączącym oba atomy centralne (zarówno w strukturach o symetrii D_{3h} , jak i C_{2v}) jest nieco większa niż długość pozostałych wiązań $\text{Mg}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}$ lub Cl). Typową dla anionów dwucentrowych strukturę ze wspomnianym wcześniej „mostkiem” $\text{Mg}-\text{X}-\text{Mg}$ udało mi się zidentyfikować jedynie w przypadku anionu Mg_2F_5^- . Anion ten należy do grupy symetrii D_{2d} a jego energia jest o 1,045 eV wyższa niż energia minimum globalnego Mg_2F_5^- [H2.t1].

Struktury równowagowe trójcentrowych układów $\text{As}_3\text{F}_{16}^-$ i $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ wykazują wysoką symetrię (D_{4h}) i można je rozpatrywać jako złożone z trzech pseudo-oktaedrycznych podjednostek typu MF_6 ($\text{M}=\text{As}, \text{Ta}$) połączonych ze sobą poprzez atom fluoru i tworzących wiązanie $\text{M}-\text{F}-\text{M}-\text{F}-\text{M}$ [26]. Pomimo, że taka struktura zapewniająca maksymalne „rozciągnięcie” układu wydaje się korzystna z uwagi na możliwość bardziej efektywnej delokalizacji nadmiarowego ładunku, nie zawsze jest preferowana energetycznie (o ile w ogóle istnieje). Przeprowadzone przeze mnie obliczenia (metodą MP2 w bazie 6-311+G(d)) dla trójcentrowego Mg_3Cl_7^- wskazują na istnienie trzech stabilnych

geometrycznie i elektronowo struktur stanowiących minima na hiperpowierzchni energii potencjalnej, z których żadna nie posiada „mostka” Mg–Cl–Mg–Cl–Mg. Minimum globalne anionu Mg_3Cl_7^- odpowiada strukturze o symetrii C_{3v} i charakteryzuje się wysokim „upakowaniem” atomów [H3.r2]. Co ciekawe, struktura ta odpowiada w przybliżeniu fragmentowi kryształu chloromagnezytu (MgCl_2). Układ Mg_3Cl_7^- posiada jeszcze dwa izomery (o symetrii C_1 i C_{2v}) stanowiące minima lokalne na hiperpowierzchni energii potencjalnej, które stanowią niejako kombinację struktur dwucentrowego anionu Mg_2Cl_5^- [H3.r2]. Energia obu izomerów jest wyższa o 0,793 eV (w przypadku struktury o symetrii C_1) i 0,893 eV (dla struktury C_{2v}) od minimum globalnego anionu Mg_3Cl_7^- [H3].

Innymi układami, w których obecność „mostka” M–X–M nie jest preferowana, są aniony $\text{Na}_n\text{Cl}_{n+1}^-$ (gdzie $n=3, 4$). W przypadku anionu Na_3Cl_4^- minimum globalne stanowi struktura o symetrii C_{3v} zaś w przypadku Na_4Cl_5^- struktura równowagowa posiada symetrię C_{4v} . Obie struktury charakteryzują się znacznym „upakowaniem” atomów, co potwierdzają również wyniki badań eksperymentalnych [27].

2.2.2 Energie wiązania elektronu w anionach superhalogenowych Mg_2F_5^- , Mg_2Cl_5^- oraz Mg_3Cl_7^-

Zgodnie z przewidywaniami, wielocentrowe aniony superhalogenowe charakteryzują się znacznie większymi wartościami VDE niż większość układów jednocentrowych. Oszacowane metodą OVGF w bazie 6-311+G(d) wartości wertykalnych energii odrywania elektronu dla anionów Al_2X_7^- ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) są bardzo duże i wynoszą: 11,16 eV dla Al_2F_7^- , 7,75 eV Al_2Cl_7^- oraz 7,08 eV dla anionu Al_2Br_7^- [26]. Wartości te są większe od obliczonych przeze mnie dla odpowiednich anionów jednocentrowych o 1,37 eV w przypadku AlF_4^- i o 0,73 eV w przypadku AlCl_4^- oraz AlBr_4^- (energie VDE jednocentrowych anionów z glinem jako atomem centralnym można znaleźć w tabeli [H1.t2]). Doskonałym przykładem wzrostu VDE wraz ze zwiększającą się liczbą atomów centralnych są aniony $\text{Na}_n\text{Cl}_{n+1}^-$ (gdzie $n=3, 4$). W szeregu $\text{NaCl}_2^-/\text{Na}_2\text{Cl}_3^-/\text{Na}_3\text{Cl}_4^-/\text{Na}_4\text{Cl}_5^-$ uzyskane na drodze obliczeń metodą OVGF wartości VDE wynoszą odpowiednio 5,75 eV/ 6,39 eV/ 6,65 eV/ 7,30 eV [27].

Wśród poznanych dwucentrowych układów superhalogenowych obdarzonych nadmiarowym ładunkiem ujemnym, największą wartość VDE posiada $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ (11,84 eV). Odpowiedni trójcentrowy anion $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ charakteryzuje się większą o ca. 0,8 eV energią

wiązania elektronu i jest najsilniej związanym anionem trójcentrowym opisanym w literaturze [26].

Aniony $Mg_2X_5^-$ ($X=F, Cl$), zgodnie z oczekiwaniami również charakteryzują się większymi wartościami VDE (9,383 eV i 7,704 eV odpowiednio dla $Mg_2F_5^-$ i $Mg_2Cl_5^-$; (zgodnie z [H2.t1] i [H3.t1]) w porównaniu z ich odpowiednikami jednocentrowymi MgX_3^- (VDE dla MgF_3^- i $MgCl_3^-$ wynoszą odpowiednio 8,793 eV i 6,684 eV [15]). Otrzymane liczby potwierdzają ponadto wcześniejsze obserwacje [4], iż większymi wartościami energii VDE charakteryzują się układy superhalogenowe posiadające w swojej strukturze elektroujemne ligandy o mniejszej liczbie atomowej (czyli w tym przypadku atomy fluoru). Według wcześniejszych przewidywań, geometriami wielocentrowych anionów superhalogenowych zapewniających maksymalizację wartości VDE będą struktury posiadające „mostek” $M-X-M$. Potwierdzają to wyniki, które uzyskałam dla układu $Mg_2F_5^-$, w przypadku którego najmniej stabilny izomer odpowiada geometrii posiadającej właśnie liniowy fragment $Mg-F-Mg$ i charakteryzuje się największą wartością VDE (9,590 eV) spośród przebadanych anionów $Mg_2F_5^-$.

Wertykalna energia odrywania elektronu dla trójcentrowego anionu $Mg_3Cl_7^-$ wynosi 8,088 eV [H3.t2] i jest o ok. 0,4 eV wyższa niż dla układu $Mg_2Cl_5^-$ [H3.t1] co stanowi potwierdzenie reguły, że wraz ze wzrostem liczby atomów centralnych rośnie wartość VDE w anionach superhalogenowych.

3. Alternatywne aniony superhalogenowe

Opisywane w poprzednich rozdziałach wyniki uzyskane dla anionów superhalogenowych wskazują, iż największymi wartościami powinowactwa elektronowego charakteryzować się będą molekuly bogate w atomy elektroujemnych pierwiastków, takich jak fluorowce. Okazuje się jednak, że struktury bogate w tlen i opisywane wzorem $MO_{(k+1)/2}$ [3] można również zaliczyć do superhalogenów. Oszacowane w latach 80. XX wieku wartości EA układów takich jak BO_2 [2, 3, 28], PO_3 [2, 3] i ClO_4 [3] wskazywały na ich wyjątkowo silne powinowactwo do elektronu. Późniejsze obliczenia Ortiza [29], jak również eksperymenty Lai-Sheng Wanga [30], pozwalające określić dokładną wartość VDE anionu BO_2^- (4,46 eV) potwierdziły tylko, że układy te bardzo silnie wiążą nadmiarowy elektron. Innymi scharakteryzowanymi molekułami bogatymi w tlen, dla których wartość powinowactwa elektronowego jest również duża są FeO_4 (EA=3,8 eV) [31], MnO_4 (EA=4,96 eV) [32] oraz VO_3 (EA=4,36 eV) [33]. Warto odnotować, iż w grupie Lai-Sheng

Wąga badano nie tylko jednocentrowe układy MO_k i MO_k^- ($k=1-5$) [30, 32-35], ale również aniony dwucentrowe $M_2O_7^-$ (gdzie $M=Cr, Mo, W$), dla których zaobserwowano duże wartości VDE: 5,9 eV ($Cr_2O_7^-$), 6,5 eV ($Mo_2O_7^-$) oraz 6,7 eV ($W_2O_7^-$) [36, 37].

Cechy charakterystyczne anionów superhalogenowych wykazują również ujemnie naładowane indywidua, w których rolę ligandów pełnią atomy wodoru. Opublikowane przez Boldyreva i von Niessena [38], a następnie przez Boldyreva i Simonsa [39] wyniki dotyczące hiperwalencyjnych układów MH_{k+1}^- wskazują jednoznacznie, iż niektóre aniony tego typu mogą wiązać nadmiarowy elektron silniej niż atom chloru. Na przykład, BH_4^- i AlH_4^- mają VDE wynoszące odpowiednio 4,64 eV i 4,94 eV natomiast układy dwucentrowe $B_2H_7^-$ i $Al_2H_7^-$ charakteryzują się odpowiednio większymi energiami wiązania elektronu (5,39 eV i 6,14 eV) [39]. Wielkości wertykalnych stabilności elektronowych wspomnianych anionów nie są jednak tak duże jak VDE odpowiednich układów z fluorem czy też tlenem. Spowodowane jest to niewątpliwie faktem, iż atom wodoru posiada dużo mniejszą elektroujemność niż atomy fluoru i tlenu.

Mając na uwadze, iż układy superhalogenowe nie wymagają obecności fluorowców pełniących rolę ligandów oraz obserwacje, iż VDE tych anionów zależy w dużej mierze od tego, jakimi akceptorami elektronu są izolowane ligandy, w Zakładzie Chemii Kwantowej Uniwersytetu Gdańskiego rozpoczęto poszukiwania podstawników, które mogłyby zastąpić atomy fluorowców. Jak się okazuje, doskonałą alternatywą dla atomów chloru, bromu a nawet fluoru są na przykład halogenoidy (CN, NC, OCN, NCO, SCN i NCS) [40], które charakteryzują się wysoką wartością powinowactwa elektronowego [4]. Obliczone dla anionów LiX_2^- , NaX_2^- , BeX_3^- , MgX_3^- , CaX_3^- , BX_4^- oraz AlX_4^- (gdzie $X=CN, NC, OCN, NCO, SCN$ i NCS) metodą OVGF w bazie 6-311+G(3df) wartości VDE wskazują, że: (i) zastosowanie ligandów CN bądź NC pozwala uzyskać aniony superhalogenowe, których VDE osiąga wartości w przedziale 7–9 eV; (ii) wykorzystanie grup OCN i NCO prowadzi również do układów zdolnych silnie związać nadmiarowy elektron (VDE=5–8 eV); (iii) VDE dla anionów posiadających halogenoidy SCN i NCS zawierają się w przedziale 5,0–6,5 eV [40]. Mój wkład w rozwój tej tematyki polegał na projektowaniu i badaniu anionów superhalogenowych wykorzystujących podstawniki elektrofilowe [H4], reszty kwasowe [H5] oraz podstawniki 9-elektronowe (izoelektronowe z atomem fluoru) [H6]. Krótką charakterystykę wyników moich badań przedstawiam w kolejnych podrozdziałach (3.1, 3.2 oraz 3.3).

Do nietypowych anionów superhalogenowych zaliczyć można również układy, w których rolę atomu centralnego pełni atom wodoru. Stabilność elektronowa XHX^- ($X=F,$

Cl, Br) została po raz pierwszy zbadana przez Smuczyńską i Skurskiego [5]. Z opublikowanych wyników można wnioskować, iż najprostsze jednocentrowe układy zawierające atom wodoru jako atom centralny, takie jak FHF^- , ClHCl^- oraz BrHBr^- , są stabilne elektronowo, geometrycznie oraz termodynamicznie i posiadają wysokie wartości VDE (4,7-6,5 eV) a orbital HOMO każdego z nich wykazuje charakter niewiązący, co obserwowane jest także w przypadku innych anionów superhalogenowych [5]. Kontynuacja badań nad wykorzystaniem atomu wodoru w wielocentrowych anionach superhalogenowych, $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ ($n=1-5, 7, 9, 12$) doprowadziła do znalezienia anionu $\text{H}_{12}\text{F}_{13}^-$, który posiada najwyższą spośród wszystkich opisanych dotychczas w literaturze wartości energii wiązania nadmiarowego elektronu (VDE=13,871 eV [41]). Mój udział w rozwijaniu badań nad konstrukcją nietypowych (alternatywnych) anionów superhalogenowych polegał między innymi na zaangażowaniu się w pracę nad anionem OF_3^- [H7]. Anion OF_3^- , opisywany poniżej w podrozdziale 3.4, można traktować jak anion superhalogenowy, w którym rolę atomu centralnego pełni atom tlenu.

3.1 Podstawniki elektrofilowe jako ligandy w anionach superhalogenowych

Powszechnie wiadomo, że silnym powinowactwem do elektronu charakteryzują się podstawniki elektrofilowe, które posiadają niskoenergetyczny wirtualny orbital molekularny. Popularnymi elektrofilami są np. grupa nitrowa ($-\text{NO}_2$), sulfonowa ($-\text{HSO}_3$), aldehydowa ($-\text{CHO}$), a także atom chloru ($-\text{Cl}$). Użyteczność podstawników elektrofilowych w projektowaniu anionów superhalogenowych sprawdziłam wykonując obliczenia dla anionów NaL_2^- oraz MgL_3^- , gdzie $\text{L} = \text{NO}_2, \text{SHO}_3, \text{CF}_3, \text{CCl}_3, \text{COOH}, \text{CHO}, \text{CONH}_2$ oraz COOCH_3 [H4]. Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują, że w wielu przypadkach możliwe jest istnienie dwóch stabilnych elektronowo i geometrycznie struktur równowagowych [H4.r1, r3-r6]. Na przykład, grupa nitrowa może łączyć się z atomem centralnym poprzez atom azotu lub poprzez atomy tlenu, przy czym ten drugi sposób okazuje się być korzystniejszy energetycznie i prowadzi do minimum globalnego [H4.r1]. Grupa sulfonowa natomiast, zawsze łączy się z atomem centralnym poprzez atomy tlenu, ale różnice w budowie stabilnych izomerów wynikają z innego miejsca przyłączenia atomów wodoru, które mogą być związane zarówno z atomami siarki, jak i tlenu [H4.r3]. Z kolei zastosowanie stosunkowo prostych podstawników CF_3 oraz CCl_3 jako ligandów prowadzi do jednej stabilnej struktury.

Analiza wertykalnych energii odrywania elektronu pozwala stwierdzić, że niektóre z badanych grup elektrofilowych z powodzeniem mogą zastępować atomy fluorowców i pełnić rolę ligandów w anionach superhalogenowych. Na przykład, zastosowanie grup NO_2 jako ligandów w układach $\text{Na}(\text{NO}_2)_2^-$ i $\text{Mg}(\text{NO}_2)_3^-$ pozwala uzyskać VDE w przedziale 5,03–6,50 eV [H4.t1, r1]. Podobnie wysokie wartości energii wiązania elektronu uzyskałam stosując bogate w halogeny grupy CF_3 i CCl_3 (4,69–6,59 eV) [H4.t1, r2]. Najwyższe wartości VDE posiadają natomiast aniony, w których rolę ligandów pełnią grupy sulfonowe SHO_3 (6,05–8,15 eV) [H4.t1, r3]. Zastosowanie grup COOH lub COOCH_3 do konstrukcji anionów superhalogenowych z sodem i magnezem prowadzi do anionów mniej stabilnych elektronowo (4,07–5,20 eV), a nawet, jak w przypadku $\text{Na}(\text{COOCH}_3)_2^-$, do układów niestabilnych geometrycznie i termodynamicznie [H4.t1, r4 i r5]. Natomiast grupy CHO i CONH_2 prowadzą do słabiej związanych anionów, w zakresie 2,8–3,9 eV [H4.t1, r5 i r6]. Mimo, że obliczone wartości VDE dla anionów z wbudowanymi grupami aldehydową lub amidową są nadal duże w porównaniu z innymi anionami walencyjnymi, to ich zastosowanie do konstrukcji związków o bardzo silnych właściwościach elektronoakceptorowych, jakimi są superhalogeny, nie jest zalecane.

3.2 Reszty kwasowe jako ligandy w anionach superhalogenowych

Jak wspomniałam w podrozdziale 3.1, najlepszymi ligandami wśród zbadanych elektrofilów okazały się grupy HSO_3 oraz NO_2 . Biorąc pod uwagę fakt, iż grupy te są resztami kwasowymi, postanowiłam sprawdzić użyteczność w projektowaniu anionów superhalogenowych również innych jednowartościowych reszt pochodzących od dobrze znanych kwasów nieorganicznych: ClO_4 , ClO_3 , ClO_2 , ClO , NO_3 , PO_3 , H_2PO_4 , HSO_4 , HCO_3 , SH [H5]. Rolę atomu centralnego w układach ML_{k+1}^- (gdzie L to wymienione powyżej reszty kwasowe), jak poprzednio, pełniły atomy sodu bądź magnezu. Budowę tego typu układów oparłam na swoich wcześniejszych doświadczeniach z podstawnikami bogatymi w tlen, z których wynikało, że najbardziej stabilne struktury otrzymywane są gdy to właśnie atomy tlenu skierowane są na atom centralny (Na lub Mg) w anionie superhalogenowym. Analogiczną sytuację obserwowałam w przypadku najbardziej stabilnych struktur anionów NaL_2^- i MgL_3^- , w których grupy: ClO_4 , ClO_3 , ClO_2 , ClO , NO_3 , PO_3 , H_2PO_4 , HSO_4 i HCO_3 łączą się z atomem centralnym poprzez jeden lub dwa atomy tlenu [H5.r1-6]. W układach $\text{Na}(\text{SH})_2^-$ i $\text{Mg}(\text{SH})_3^-$ reszty kwasowe łączą się z atomem centralnym poprzez atom siarki [H5.r6].

Wartości energii wiązania elektronu dla wszystkich anionów NaL_2^- i MgL_3^- przekraczają wartość powinowactwa elektronowego atomu chloru (3,62 eV). Największe wartości VDE odnotowałam dla układów $\text{Na}(\text{ClO}_2)_4^-$ (7,843 eV) oraz $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_3^-$ (8,914 eV) [H5.t1]. Niemal równie wysokie energie wiązania elektronu uzyskałam stosując grupy PO_3 (7,613 eV dla $\text{Na}(\text{PO}_3)_2^-$ oraz 8,676 eV dla $\text{Mg}(\text{PO}_3)_3^-$).

Co ciekawe, energia wiązania elektronu układów $\text{Na}(\text{ClO}_4)_2^-$ i $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_3^-$ przewyższa VDE odpowiednich anionów superhalogenowych, w których ligandami są atomy fluoru (obecność atomów fluoru jako ligandów prowadzi zazwyczaj do maksymalizacji VDE). Okazało się zatem, iż zastąpienie jednoatomowych ligandów (F) ligandami składającymi się z pięciu silnie elektroujemnych atomów (ClO_4) daje możliwość bardziej efektywnej delokalizacji nadmiarowego elektronu i w konsekwencji prowadzi do bardziej stabilnych anionów superhalogenowych.

Analizując wertykalne energie odrywania elektronu dla układów NaL_2^- i MgL_3^- (gdzie L to ligandy kwasowe wymienione powyżej) zauważyłam, że stabilność danego anionu można powiązać z mocą odpowiedniego kwasu HL. Na przykład, w szeregach $\text{Na}(\text{ClO}_3)_2^-$ – $\text{Na}(\text{NO}_3)_2^-$ – $\text{Na}(\text{PO}_3)_2^-$ oraz $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_3^-$ – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3^-$ – $\text{Mg}(\text{PO}_3)_3^-$ energia VDE rośnie (od 6,65 eV dla $\text{Na}(\text{ClO}_3)_2^-$ do 7,61 eV dla $\text{Na}(\text{PO}_3)_2^-$ oraz od 7,56 eV dla $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_3^-$ do 8,68 eV dla $\text{Mg}(\text{PO}_3)_3^-$; [H5.t1]) wraz z mocą kwasu HL (L = $-\text{ClO}_3$, $-\text{NO}_3$, $-\text{PO}_3$) definiowaną przez pKa. Najsilniejszym kwasem jest tutaj kwas HPO_3 o kwasowości porównywalnej z kwasem jodowodorowym [42] ($\text{pKa}(\text{HI}) \approx -10$) [43]. Odpowiednie kwasy HNO_3 i HClO_3 są nieco słabsze, a ich pKa wynoszą odpowiednio ca. -1,3 i -1,0 [44]. Najmniejszą stabilnością elektronową charakteryzują się aniony superhalogenowe $\text{Na}(\text{SH})_2^-$ i $\text{Mg}(\text{SH})_3^-$ (4,281 i 5,112 eV; [H5.t1]), co można powiązać z tym, że odpowiedni kwas H_2S jest najsłabszym, spośród opisywanych w literaturze, nieorganicznym kwasem beztlenowym ($\text{pKa}(\text{H}_2\text{S}) \approx 7$) [45].

Ważną obserwacją jest również fakt, iż wartości VDE anionów superhalogenowych, w których rolę ligandów pełnią ClO_4 , ClO_3 , ClO_2 i ClO , rosną wraz ze wzrostem energii wiązania elektronu izolowanych ligandów. Najsilniejszym akceptorem elektronu spośród wymienionych chloranowych ligandów jest grupa ClO_4 , której EA wynosi $5,25 \pm 0,1$ eV [4], a powinowactwa elektronowe grup ClO_3 , ClO_2 oraz ClO są nieco mniejsze i wynoszą odpowiednio $4,25 \pm 0,1$ eV, $2,140 \pm 0,1$ eV i $2,276 \pm 0,006$ eV [4]. Wymienione wartości powinowactwa elektronowego korelują z uzyskanymi wartościami VDE superhalogenowych układów anionowych wykorzystujących te grupy jako ligandy ($\text{VDE}(\text{M}(\text{ClO}_4)_n^-) > \text{VDE}(\text{M}(\text{ClO}_3)_n^-) > \text{VDE}(\text{M}(\text{ClO})_n^-) > \text{VDE}(\text{M}(\text{ClO}_2)_n^-)$; [H5.t1]).

3.3 Podstawniki 9-elektronowe (izoelektronowe z atomem F) jako ligandy w anionach superhalogenowych

W toku pracy nad klasycznymi anionami superhalogenowymi wielokrotnie wykazywano, że fluor jest „najlepszym” ligandem w anionach superhalogenowych umożliwiającym uzyskiwanie maksymalnie dużych wartości energii wiązania elektronu (często poza możliwością eksperymentalnej detekcji takich anionów). Wspólnie ze współpracownikami z Zakładu Chemii Kwantowej postanowiliśmy zbadać, czy możliwe jest zaprojektowanie stabilnych elektronowo i termodynamicznie anionów superhalogenowych, w których rolę ligandów pełniłyby podstawniki izoelektronowe z atomem fluoru. Badanie możliwości wykorzystania 9-elektronowych podstawników jako ligandów w anionach superhalogenowych o ogólnym wzorze MX_{k+1}^- z atomem sodu lub glinu jako atomem centralnym (M) przeprowadziliśmy dla $\text{X}=\text{OH}$, CH_3 , NH_2 , H_2BeLi , H_3Li_2 , HLiB , Be_2H , CLi oraz BeB . Każdy z wymienionych podstawników (X) posiada 9 elektronów, a więc jest izoelektronowy z atomem fluoru. Sposób prowadzenia obliczeń dla zaproponowanych układów był taki sam jak w przypadku innych anionów superhalogenowych. Badanie powierzchni energii potencjalnej każdego z badanych układów (zarówno anionów MX_{k+1}^- , jak i odpowiednich X i X^-) prowadzone było przy użyciu metody MP2 w bazie 6-311++G(d,p). Natomiast obliczenia wartości VDE, tam gdzie było to możliwe, przeprowadziliśmy przy użyciu metody OVGf w większej bazie 6-311++G(3df,3pd). W niektórych przypadkach wartości energii wiązania elektronu zostały obliczone metodą CCSD(T), co związane było z tym, że dla tych układów współczynnik PS (*pole strength*) dla obliczeń metodą OVGf był zbyt mały by uzyskany wynik można było uznać za wiarygodny. Wszystkie wyniki obliczeń przeprowadzonych dla anionów superhalogenowych z 9-elektronowymi ligandami opisałam szczegółowo w pracy H6. Poniżej, w punktach, zamieściłam najważniejsze wnioski wynikające z realizacji tego projektu:

(i) Największe wartości VDE (2,90-6,38 eV) posiadają aniony (typu MX_{k+1}^-), w których rolę podstawnika pełniły: OH, Li_2H_3 i NH_2 [H6.t3]. Układ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ charakteryzuje się największą wartością VDE (6,379 eV; [H6.t3]), dlatego nieco później poddano dokładnej analizie struktury elektronowe i podstawowe parametry fizykochemiczne anionów i układów obojętnych zawierających grupę OH jako podstawnik (czyli struktur typu $\text{M}(\text{OH})_{n+1}^- / \text{M}(\text{OH})_{n+1}$, gdzie $\text{M}=\text{Li}$, Na, K, Be, Mg, Ca, B, Al i Ga, natomiast n to

maksymalna wartościowość atomu M) [46]. Można więc powiedzieć, że użycie OH, Li₂H₃ i NH₂ jako ligandów w anionach superhalogenowych zamiast tradycyjnie stosowanych atomów fluorowców (F, Cl, Br) może być obiecujące podczas projektowania nowych anionów superhalogenowych o zadanych wartościach VDE.

(ii) Aniony MX_{k+1}⁻, w których rolę podstawnika (X) pełnił układ Be₂H były stabilne termodynamicznie oraz charakteryzowały się również stosunkowo silnymi własnościami elektronoakceptorowymi (VDE=1,92-3,33 eV; [H6.t3]).

(iii) Zastosowanie podstawników BeB, H₂BeLi oraz CLi prowadzi do utworzenia anionów stabilnych elektronowo (VDE=1,07-2,64 eV; [H6.t3]), ale w przypadku związków z sodem jako atomem centralnym (NaX₂⁻; X= BeB, H₂BeLi oraz CLi) niestabilnych termodynamicznie względem odrywania anionu Na⁻ [H6.t2].

(iv) 9-elektronowy układ HBLi prowadzi do utworzenia silnie związanego anionu Al(HBLi)₄⁻, dla którego VDE=5,428 eV [H6.t3]. Grupa HBLi nie powinna być jednak traktowana jako alternatywny (do F, Cl, Br) ligand z uwagi na niestabilność termodynamiczną względem odrywania anionu Al⁻ wynikowych anionów superhalogenowych (brak stabilności termodynamicznej zaobserwowano również w przypadku związków z sodem jako atomem centralnym) [H6.t2].

(v) Grupa CH₃ mimo, że charakteryzuje się bardzo niewielką wartością powinowactwa elektronowego (EA=0,08 eV; [H6.t1]) prowadzi do utworzenia silnie związanych anionów Na(CH₃)₂⁻ (VDE=2,364 eV; [H6.t3]) oraz Al(CH₃)₄⁻ (VDE=4,455 eV; [H6.t3]). Ponieważ jednak anion Na(CH₃)₂⁻ nie jest stabilny termodynamicznie względem rozpadu na anion Na⁻ i etan (C₂H₆) [H6.t2], stosowanie ligandów metylowych w anionach superhalogenowych może być ograniczone.

3.4 Anion OF₃⁻ jako nietypowy anion superhalogenowy

W literaturze brak jakichkolwiek danych na temat OF₃⁻ i OF₃. Jedyne dostępne opublikowane badania dotyczą kationu OF₃⁺ i pochodzą z 1999 roku [47]. Istnienie stabilnej geometrycznie w fazie gazowej struktury OF₃⁺ odnotowano przy okazji, prowadzonych przez Crawforda i Klapötke badań teoretyczno-eksperymentalnych nad możliwością syntezy układu OF₃⁺AsF₆⁻ (który ostatecznie okazał się być niestabilny termodynamicznie względem rozpadu na OF₂, F₂ i AsF₅) [47].

Z opisanych szczegółowo w pracy H7 badań wynika, że układ OF₃ może istnieć jedynie w formie jonowej (jako anion bądź kation). Obojętna cząsteczka OF₃ może przez

krótki czas egzystować jako nietrwały kompleks van der Waalsa [H7.r1], jednakże uwzględnienie w obliczeniach efektów entropowych wskazuje na jej niestabilność termodynamiczną względem rozpadu na OF_2 i atom fluoru [H7.r2].

Geometrii kationu OF_3^+ odpowiada struktura o symetrii C_{3v} [H7.r1], co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [47]. Moje obliczenia potwierdzają również stabilność termodynamiczną OF_3^+ względem odrywania cząsteczki fluoru czy też kationu F^+ [H7.r2]. Należy mieć jednak na uwadze, iż przyłączenie nadmiarowego elektronu do niskoenergetycznego orbitala LUMO (o symetrii a_1 ; [H7.r3]) kationu OF_3^+ prowadzi do utworzenia niestabilnej cząsteczki obojętnej, a w konsekwencji do spontanicznego rozpadu na OF_2 i F .

Jak wskazują obliczenia opisane w pracy H7, struktura równowagowa anionu OF_3^- jest płaska i odpowiada punktowej grupie symetrii D_{3h} [H7.r1]. Anion ten jest stabilny geometrycznie, elektronowo oraz termodynamicznie [H7.t1, r2] i charakteryzuje się dużą wartością VDE (5,534 eV). Zarówno struktura anionu (płaska, charakterystyczna dla anionów superhalogenowych typu MX_3^-), jak i wartość VDE (>3,6 eV), a nawet brak stabilności odpowiedniego układu obojętnej (co jak wykazano wcześniej, jest charakterystyczne dla anionów superhalogenowych [16, 46, 48, 49]) pozwalają na klasyfikację tego anionu do grupy anionów superhalogenowych o nieco nietypowej budowie. Nietypowość tego anionu polega nie tylko na zastąpieniu atomu centralnego (który zazwyczaj jest atomem metalu) silnie elektroujemnym atomem tlenu, ale również na charakterze orbitala HOMO opisującego nadmiarowy elektron. Jak już wspominałam, typowy orbital HOMO klasycznego anionu superhalogenowego zlokalizowany jest wyłącznie w rejonie ligandów, czego konsekwencją jest jego niewiążący charakter w kontekście atom centralny – ligand. W przypadku HOMO anionu OF_3^- [H7.r3] duży udział w opisie nadmiarowego elektronu pochodzi również od atomu centralnego – tlenu, co prowadzi do większej delokalizacji nadmiarowego ładunku i wzrostu stabilności elektronowej układu.

4. Superalkalia

W układzie okresowym pierwiastków najmniejsze potencjały jonizacji (IP) wykazują pierwiastki grupy I, czyli litowce (Li: 5,39 eV; Na: 5,14 eV; K: 4,34 eV; Rb: 4,17 eV; Cs: 3,89 eV) [50]. Wiadomo jednak, że można projektować związki chemiczne, które posiadają mniejsze wartości IP niż odpowiednie metale alkaliczne, nazywane w literaturze

„superalkaliami” (nazwa zaproponowana przez Gutseva i Boldyreva [51]). Należą do nich połączenia o ogólnym wzorze sumarycznym ML_{k+n} , gdzie L to litowiec, k oznacza maksymalną wartościowość atomu centralnego - M, a $n \geq 1$ [51-55]. Pierwszym opisanym w literaturze związkiem z nietypową liczbą atomów metalu w stosunku do walencyjności atomu centralnego, był układ Li_3O , dla którego eksperymentalnie wyznaczona wartość $IP = 3,54 \pm 0,3$ eV [56] okazała się być niższa niż potencjał jonizacji atomu cezu (3,89 eV). Nieco później, istnienie tego związku, jego struktura oraz wartość potencjału jonizacji zostały zweryfikowane teoretycznie (adiabatyczne i wertykalne energie jonizacji oszacowano w przedziale 3,45 – 3,603 eV [55, 57]). Do zbadanych zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie superalkaliów należą również takie cząsteczki, jak: Li_4O , Li_5O , Li_2Cl , Li_2F , Li_6C , Na_3O , Na_4O i wiele innych skonstruowanych w oparciu o formułę ML_{k+n} [51-68]. Z badań tych wynika, że najbardziej obiecujące pod względem uzyskiwania niskich potencjałów jonizacji są związki typu ML_{k+n} , dla których $n=1$ (np. $IP(Na_3O) = 3,13$ eV natomiast $IP(Na_4O) = 3,60$ eV [68]). Ponadto stwierdzono, że przyczyną, dla której superalkalia charakteryzują się stabilnością termodynamiczną (przy swej nietypowej stechiometrii) jest istnienie silnego oddziaływania wiążącego pomiędzy metalicznymi ligandami (L) i jednocześnie antywiążącego pomiędzy L-M (co w konsekwencji prowadzi również do obniżenia wartości IP w stosunku do pojedynczego atomu L) [51-60].

Dzięki niskiej energii jonizacji superalkalia znalazły zastosowanie w syntezie soli nowego typu (np.: $Li_3O^+NO^-$, $Li_3O^+NO_2^-$ [69-71]) oraz soli typu charge-transfer (z przeniesieniem ładunku) [72]. Superalkalia mogą być również wykorzystywane w tworzeniu nietypowych połączeń chemicznych typu $ML_{k+l}X$, w których X charakteryzuje się bardzo małym powinowactwem do elektronu, co w przeszłości stanowiło przeszkodę w syntezie analogicznych połączeń z pierwiastkami I grupy. Ponadto stwierdzono, że układy z nadmiarowymi atomami metalu są możliwymi produktami pośrednimi w tworzeniu klastrów metali oraz w reakcjach powierzchniowych, które mogą wpływać na katalityczne i elektronowe właściwości metalu.

W ostatnich latach Wu i współpracownicy wykazali, że superalkalia w połączeniu z (super)halogenami mogą tworzyć bardzo stabilne układy molekularne charakteryzujące się nietypowymi własnościami fizykochemicznymi [72-74]. Stwierdzono, między innymi, że sole typu superalkalium-superhalogen charakteryzują się wysokimi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności [73], a co za tym idzie, mogą potencjalnie wykazywać nieliniowe właściwości optyczne.

4.1 Badanie możliwości zastosowania halogenoidów do budowy związków o niskich potencjałach jonizacji (IP)

Badanie użyteczności halogenoidów w konstrukcji superalkaliów przeprowadziłam dla kilku bardzo dobrze poznanych i szeroko wykorzystywanych w chemii grup funkcyjnych, a mianowicie CN, OCN i SCN. Taki wybór wynikał przede wszystkim z faktu, iż właśnie te pseudohalogeny, ze względu na istnienie izomerycznych NC, NCO i NCS, będą mogły przyłączać atomy metali w więcej niż jeden sposób, co może mieć istotny wpływ na stabilność otrzymanych superalkaliów oraz na wielkość wynikowych potencjałów jonizacji. Jak już wspomniałam wcześniej, najniższe potencjały jonizacji otrzymywane są dla układów opartych o wzór ML_{k+1} . Dlatego w pierwszej kolejności zajęłam się badaniem układów Li_2X i Na_2X oraz ich kationów (Li_2X^+ i Na_2X^+), w których $X=CN, SCN, OCN$. W kolejnym etapie postanowiłam sprawdzić czy OCN, jako ligand ambidentny (przyłączający metaliczne ligandy zarówno od strony atomu tlenu, jak i azotu), może tworzyć stabilne układy Na_4OCN o własnościach typowych dla związków z grupy superalkaliów. Uzyskane wyniki opisałam szczegółowo w pracach H8 i H9.

4.1.1 Geometrie równowagowe układów L_2X , oraz L_2X^+ ($L=Li, Na; X=CN, OCN, SCN$)

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia (metodą MP2 w bazie 6-311+G(d)) dla obojętnych układów L_2X (gdzie $L=Li, Na$ a $X=CN, OCN, SCN$) wskazują na istnienie kilku (pięciu w przypadku układów L_2CN , trzech dla L_2OCN oraz dwóch i jednej odpowiednio w przypadku Li_2SCN i Na_2SCN [H8]) stabilnych geometrycznie i elektronowo struktur izomerycznych. Najbardziej stabilne struktury obojętnych L_2CN oraz L_2SCN są układami o symetrii C_s , w których grupy CN i SCN występują w charakterze „mostka” łączącego atomy litu lub sodu [H8.r1 i r4]. Układ Li_2SCN posiada jeszcze jeden izomer stanowiący minimum lokalne na hiperpowierzchni energii potencjalnej (o symetrii C_{2v} i energii zaledwie 3,3 kcal/mol wyższej niż energia minimum globalnego), w którym oba atomy litu łączą się z atomem azotu grupy SCN [H8.r1]. Spośród innych izomerów obojętnego L_2CN , na uwagę zasługuje struktura o nietypowej dla superalkaliów, liniowej geometrii $L-CN-L$ i symetrii $C_{\infty v}$ [H8.r4]. Niesparowany elektron w takiej „rozciągniętej” strukturze opisywany jest innym niż w przypadku pozostałych układów L_2X orbitalem SOMO. Struktury najbardziej stabilnych zbadanych przeze mnie obojętnych cząsteczek

wynikają w dużej mierze z wiążącego (pomiędzy atomami metalu) charakteru orbitala SOMO [H8.r2]. W przypadku liniowego L_2CN , orbital SOMO zlokalizowany jest w obrębie jednego z atomów metalu (z niemal równym prawdopodobieństwem albo od strony atomu węgla, albo od strony atomu azotu; [H8.r5]). Zmiana rozkładu ładunku w L_2CN czyni cząsteczkę podatniejszą na proces jonizacji (obniża wartość IP; patrz podrozdział 4.1.3), ale jednocześnie destabilizuje względem procesów fragmentacji czy izomeryzacji.

Jak wykazałam, w przypadku L_2OCN , minimum globalnym na powierzchni energii potencjalnej jest struktura o symetrii C_{2v} , w której grupa OCN przyłącza oba atomy metalu od strony atomu azotu [H8.r3]. Struktury Li_2OCN i Na_2OCN (należące do punktowej grupy symetrii C_s), w których OCN występuje w charakterze „mostka” łączącego dwa atomy litu lub sodu, posiadają nieznacznie większe energie (odpowiednio o 1,5 kcal/mol i 0,4 kcal/mol; [H8]) od wspomnianych izomerów stanowiących minima globalne. Grupa OCN może również przyłączyć oba atomy metalu od strony tlenu tworząc trzeci (najmniej stabilny) izomer L_2OCN [H8.r3].

Minimum globalnemu kationów L_2X^+ odpowiada rozciągnięta struktura C_s (dla L_2SCN^+ z SCN w pozycji mostkującej atomy L; [H8.r1]) lub struktura liniowa (o symetrii $C_{\infty v}$; dla L_2OCN^+ i L_2CN^+) [H8.r3, r4]. Geometria kationów jest ściśle związana z procesem jonizacji układów obojętnych. Niesparowany elektron odrywany jest od niskoenergetycznego orbitala SOMO o charakterze wiążącym w rejonie metalicznych ligandów. Struktura zapewniająca maksymalne „rozciągnięcie” układu jest zatem korzystna z uwagi na możliwość pokonania czynnika odpychania kulombowskiego (wynikającego z oddziaływania elektrostatycznego dwóch ładunków dodatnich).

4.1.2 Geometrie równowagowe układów Na_4OCN i Na_4OCN^+

Opisywana powyżej grupa OCN może przyłączać oba atomy metalu zarówno od strony azotu, jak i tlenu (tworząc między innymi stabilne geometrycznie układy Na_2NCO i Na_2OCN). Może również tworzyć układy $Na-OCN-Na$, w których występuje w charakterze „mostka” łączącego metaliczne ligandy. Zgodnie z moimi obliczeniami (na poziomie MP2/6-311+G(d)), przyłączenie dwóch dodatkowych atomów sodu do obojętnych cząsteczek Na_2OCN prowadzi do powstania ośmiu stabilnych struktur Na_4OCN , z których siedem charakteryzuje się podobną energią całkowitą [H9.r1]. Różnica (oszacowana na poziomie CCSD(T)/6-311+G(3df)) pomiędzy minimum globalnym a

najmniej stabilnym (spośród wspomnianych siedmiu) izomerem wynosi niecałe 4 kcal/mol, co wskazuje na to, że w temperaturze pokojowej układ Na_4OCN będzie występować pod postacią mieszaniny składającej się z co najmniej siedmiu izomerów. Minimum globalnym na hiperpowierzchni energii potencjalnej rodnikowego Na_4OCN jest układ o symetrii C_s , w którym jeden atom sodu przylacza się do atomu tlenu, a trzy pozostałe atomy Na łączą się z grupą OCN przez atom azotu tworząc pierścień czteroczłonowy [H9.r1]. Spośród innych izomerów Na_4OCN na uwagę zasługuje struktura, w której trzy atomy sodu oraz grupa OCN ułożone są w kształt pięciokąta, w którym atomy tlenu, węgla i azotu tworzą jego podstawę z dodatkowo przylączonym czwartym atomem Na do atomu N [H9.r1]. Układ ten posiada energię nieznacznie (0,6 kcal/mol) wyższą od minimum globalnego i charakteryzuje się bardzo niskim (niższym niż w przypadku minimum globalnego) potencjałem jonizacji (4,119 eV) [H9.t1].

Jak już wspomniałam, orbital SOMO w układach ML_{k+n} (gdzie L to ligandy metaliczne) ma głównie charakter wiążący w obrębie L_{k+n} , dlatego też w literaturze superalkalia ML_{k+n} często opisywane są jako sole zbudowane z części kationowej (złożonej z atomów metalu) $[\text{L}_{k+n}]^+$ i anionowej $[\text{M}]^-$. W przypadku układów Na_4OCN niesparowany elektron opisywany jest orbitalem o charakterze antywiązącym w rejonie dwóch podjednostek Na_2 [H9.r2]. Obojętne układy Na_4OCN można więc traktować jako sól złożoną z Na_2^+ i Na_2OCN^- , przy czym położenie kationowego Na_2^+ względem grupy OCN jest istotne w procesie jonizacji (ma wpływ na geometrię powstającego kationu Na_4OCN^+).

Odrywanie elektronu od obojętnych cząsteczek Na_4OCN prowadzi do powstania sześciu stabilnych struktur Na_4OCN^+ o porównywalnej energii całkowitej (różnica energetyczna wynosi od 0,8 kcal/mol do 8 kcal/mol) [H9.r3]. Minimum globalne na hiperpowierzchni energii potencjalnej kationowego Na_4OCN jest układ o charakterystycznym kształcie latawca (o symetrii C_{2v}), w którym część główną stanowi pierścień czteroczłonowy zbudowany z trzech atomów sodu i atomu tlenu, natomiast w części ogonowej znajdują się atomy C-N-Na [H9.r2]. Geometria większości kationów Na_4OCN^+ charakteryzuje się mniejszym upakowaniem atomów w porównaniu do odpowiednich układów obojętnych. Związane jest to z tym, że w procesie jonizacji wzrastają ładunki cząstkowe (głównie na atomach sodu) i dochodzi do odpychania między nimi. Układ dąży do tego aby w obrębie szkieletu molekularnego przebywały one od siebie w możliwie największej odległości co w konsekwencji prowadzi do struktur „rozciągniętych”.

4.1.3 Potencjały jonizacji związków Li_2X , Na_2X oraz Na_4OCN ($\text{X}=\text{CN}$, OCN , SCN)

Obliczone dla układów L_2X (gdzie $\text{L}=\text{Li}$, Na a $\text{X}=\text{CN}$, OCN , SCN) metodą OVGf w bazie 6-311+G(3df) wartości VIP zależą zarówno od rodzaju użytego metalicznego liganda, jak i wyboru pseudohalogenu. Zastosowanie ligandów litowych pozwala uzyskać związki, których VIP osiąga wartości w przedziale 5,3-5,7 eV (dla Li_2SCN), 5,2-5,5 eV (dla Li_2OCN) oraz 3,5-5,2 eV (dla Li_2CN), podczas gdy wykorzystanie atomów sodu prowadzi do układów posiadających nieco mniejsze wartości VIP: 5,1 eV (dla Na_2SCN), 4,7-5,1 eV (dla Na_2OCN) oraz 2,3-4,7 eV (dla Na_2CN) [H8.t1]. Warto dodać, że obliczone przeze mnie metodą OVGf wertykalne potencjały jonizacji dla najbardziej stabilnych układów Li_2CN i Na_2CN (5,242 eV i 4,728 eV, patrz [H8.t1]) są w bardzo dobrej zgodności zarówno z wynikami eksperymentalnymi ($5,4\pm 0,2$ eV i $4,9\pm 0,2$ eV), jak i z otrzymanymi wcześniej wynikami teoretycznymi oszacowanymi metodą MRCI (5,13 eV i 4,66 eV) [60, 61]. Pozwala to przypuszczać, że zastosowane przeze mnie podejście teoretyczne będzie dobrze odtwarzać wartości VIP pozostałych układów tego typu (w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi).

Z przedstawionego powyżej porównania wynika, że do grupy superalkaliów można zaliczyć wszystkie układy, w których jako ligandy zastosowałam atomy sodu (wszystkie wartości VIP są mniejsze niż $\text{IP}(\text{Na})=5,14$ eV), natomiast spośród układów Li_2X jedynie układ Li_2CN będzie potencjalnie lepszym donorem elektronu niż odpowiedni pojedynczy atom litu ($\text{VIP}(\text{Li}_2\text{CN})=5,24$ eV vs. $\text{IP}(\text{Li})=5,39$ eV).

Ciekawą obserwacją jest również fakt, iż wartości VIP związków L_2X , w których X to SCN , OCN i CN , maleją wraz ze wzrostem energii wiązania elektronu izolowanych halogenoidów. Najsilniejszym akceptorem elektronu spośród wymienionych pseudohalogenów jest grupa CN , której EA wynosi $3,862\pm 0,004$ eV [4], a powinowactwa elektronowe grup OCN oraz SCN są mniejsze i wynoszą odpowiednio $3,609\pm 0,005$ eV oraz $3,537\pm 0,005$ eV [4]. Wymienione wartości powinowactwa elektronowego korelują z uzyskanymi wartościami VIP rodnikowych układów L_2X wykorzystujących te grupy w pozycji X ($\text{VIP}(\text{L}_2\text{CN}) < \text{VIP}(\text{L}_2\text{OCN}) < \text{VIP}(\text{L}_2\text{SCN})$); [H8.t1]).

Otrzymane (z zastosowaniem podejścia OVGf/6-311+G(3df)) wartości VIP dla układów Na_4OCN (4,2-4,6 eV; [H9.t1]) są znacznie mniejsze niż potencjał jonizacji atomu sodu (5,14 eV) co stanowi podstawę by zaklasyfikować te związki do grupy superalkaliów. Co więcej, podane wartości wertykalnych potencjałów jonizacji dla Na_4OCN są również mniejsze niż wartości VIP układów Na_2OCN (4,7-5,1 eV; [H8.t1]). Jak już wspomniałam,

zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, najbardziej obiecujące pod względem uzyskiwania niskich potencjałów jonizacji są związki typu MI_{k+n} dla których $n=1$ [68]. Biorąc pod uwagę uzyskane przeze mnie wyniki można stwierdzić, że w przypadku grupy OCN to nie liczba atomów metalu decyduje o spadku wartości potencjału jonizacji (w stosunku do pojedynczego metalicznego ligandu), ale raczej charakter orbitala SOMO opisującego niesparowany elektron walencyjny w rodnikach Na_2OCN i Na_4OCN . Z analizy orbitali SOMO trzech izomerów Na_2OCN i ośmiu izomerów Na_4OCN wynika, że łatwiejsza powinna być jonizacja tych układów, w których niesparowany elektron opisywany jest orbitalem antywiążącym w obrębie metalicznych ligandów (tak jak w przypadku Na_4OCN ; [H9.r2]), a nie wiążącym (jak to ma miejsce w przypadku Na_2OCN ; [H8.r2])

4.2 Projektowanie i badanie nowych związków chemicznych z udziałem superalkaliów

Jak już wspomniano, niski potencjał jonizacji jest właściwością umożliwiającą tworzenie nowych połączeń chemicznych, w szczególności angażujących indywidua charakteryzujące się niewielkimi możliwościami elektronoakceptorowymi. Przykładem takiej soli jest układ $[Li_3O^+][NO^-]$ [69-71], w którym powinowactwo elektronowe NO wynosi zaledwie $0,026 \pm 0,005$ [4]. Z drugiej strony, wykorzystanie superalkaliów jako związków o silnych właściwościach elektronodonorowych w połączeniu z układami o silnym powinowactwie do elektronu może stwarzać większe możliwości aplikacyjne w chemii materiałowej. Mogą one służyć chociażby do uzyskiwania niskotemperaturowej „zimnej” plazmy, gdyż sole tego typu będą wyjątkowo łatwo dysocjować w fazie gazowej z utworzeniem mieszaniny jonowej. W literaturze znalazły się również pierwsze doniesienia na temat obliczeń dotyczących nieliniowych własności optycznych drugiego rzędu soli typu superalkaliu-(super)halogen [72-74], co z kolei może wskazywać na ich potencjalne wykorzystanie w optoelektronice.

W ramach kolejnego projektu postanowiłam zbadać wpływ elektronodonorowych właściwości kilku wybranych superalkaliów Na_2X (gdzie $X=SH, SCH_3, OCH_3, CN, N_3$) na tworzenie i trwałość połączeń chemicznych z superhalogenem ($MgCl_3$), atomem chloru, a także z grupą nitrową. Dodatkowo, projekt ten obejmował również zbadanie soli Na_2XY ($Y=MgCl_3, Cl, NO_2$) pod kątem nieliniowych właściwości optycznych. W tym celu

wykonałam obliczenia polaryzowalności, hiperpolaryzowalności, a także momentów dipolowych tych związków. Uzyskane wyniki opisałam szczegółowo w pracy H10.

4.2.1 Struktury geometryczne Na₂XY (gdzie X=SH, SCH₃, OCH₃, CN, N₃; Y=MgCl₃, Cl, NO₂)

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia (metodą MP2 w bazie 6-311++G(d,p)) wykazały, że sole Na₂XY (gdzie X=SH, SCH₃, OCH₃, CN, N₃; Y=MgCl₃, Cl, NO₂) są stabilnymi termodynamicznie, trwałymi molekułami o charakterze jonowym [H10.r4, r5 i r6], przy czym ich stabilność rośnie wraz ze wzrostem powinowactwa elektronowego części elektronoakceptorowej (Y; EA(MgCl₃)=6,60±0,04 eV [75], EA(Cl)=3,61 eV [76] i EA(NO₂)=2,273±0,005 eV [77]). W tym kontekście najbardziej stabilne są układy z MgCl₃ (86,05-94,72 kcal/mol), a najmniej sole z grupą nitrową (39,31-46,55 kcal/mol). Ponadto stwierdziłam, że geometrie fragmentów MgCl₃ oraz NO₂ w solach Na₂XMgCl₃ oraz Na₂XNO₂ są zbliżone do struktur izolowanych anionów MgCl₃⁻ (o płaskiej, trójkątnej strukturze z atomem Mg jako atomem centralnym) i NO₂⁻ (zgięta, w kształcie litery V) [H10.r4 i r6]. Otrzymane przeze mnie (metodą OVGF w bazie 6-311++G(3df,3pd)) niskie wartości wertykalnych potencjałów jonizacji układów Na₂X (4,365-4,847 eV; [H10.t1]) wyjaśniają silnie jonowy (przejawiający się dużym, w granicach 0,74-0,87 e, przesunięciem ładunku w kierunku Y; [H10]) charakter soli [Na₂X]⁺Y⁻.

4.2.2 Badanie metodami *ab initio* nieliniowych własności optycznych soli Na₂XY (gdzie X=SH, SCH₃, OCH₃, CN, NO₂; Y=MgCl₃, Cl, NO₂)

Z obliczeń *ab initio*, które przeprowadziłam dla izolowanych Na₂XY, otrzymałam (z gęstości SCF w bazie 6-311++G(d,p)), trzy składowe wektora momentu dipolowego (μ), dziewięć składowych tensora polaryzowalności (α) oraz składowe tensora pierwszej hiperpolaryzowalności (β). Wartości te wykorzystałam następnie do obliczeń średnich wartości momentu dipolowego ($\langle\mu\rangle$) [H10.e2], pierwszej hiperpolaryzowalności ($\langle\beta\rangle$) [H10.e5], polaryzowalności ($\langle\alpha\rangle$) [H10.e3] oraz anizotropii polaryzowalności molekularnej ($\Delta\alpha$) [H10.e4]. Z uzyskanych obliczeń wynika, że sole typu superalkalium-superhalogen (Na₂XMgCl₃) posiadają największe momenty dipolowe ($\langle\mu\rangle=5,8-9,6$ D) jak i charakteryzują się największymi wartościami polaryzowalności ($\langle\alpha\rangle=13,3-16,1\times 10^{-24}$ esu) [H10.t2]. Przyczyną, dla której układ superhalogen-superalkalium cechuje się dużo

większymi wartościami $\langle\mu\rangle$ oraz $\langle\alpha\rangle$ w porównaniu z chlorkiem sodu ($\mu=9,5$ D; $\alpha_{||}=4,7\times 10^{-24}$ esu [78]) jest przede wszystkim silnie polarna natura wiązania pomiędzy Na_2X i MgCl_3 , wynikająca z faktu, iż superalkalium (Na_2X) charakteryzuje się niską wartością IP [H10.t1], natomiast superhalogen wysoką wartością EA ($6,60\pm 0,04$ eV [75]). Wzrostowi momentów dipolowych i polaryzowalności sprzyja również efektywna delokalizacja ładunków dodatniego i ujemnego pomiędzy atomy podjednostek $[\text{Na}_2\text{X}]^+$ i $[\text{MgCl}_3]^-$ w soli $\text{Na}_2\text{XMgCl}_3$. Jak już wspomniałam, atom chloru i grupa nitrowa charakteryzują się nieco mniejszymi wartościami EA (3,61 eV [76] i $2,273\pm 0,005$ eV [77]), co w rezultacie prowadzi do znacznie mniejszych wartości $\langle\mu\rangle$ i $\langle\alpha\rangle$ (patrz [H10.t2]) oszacowanych dla soli, w których pełnią one rolę akceptora elektronu.

Uzyskane przeze mnie wartości pierwszej hiperpolaryzowalności dla soli $\text{Na}_2\text{XMgCl}_3$ ($4,5-1,7\times 10^{-30}$ esu) oraz Na_2XCl ($5,3-1,6\times 10^{-30}$ esu) są dziesięciokrotnie mniejsze niż analogiczne wartości uzyskane dla innych, opisywanych w literaturze, soli typu superalkalium-(super)halogen (oszacowane dla $\text{BLi}_6\text{-X}$, gdzie $\text{X}=\text{F}$, LiF_2 , BeF_3 , BF_4 , wartości $\langle\beta\rangle$ mieszczą się w zakresie $45-154\times 10^{-30}$ esu; [73]).

Analiza uzyskanych przeze mnie wyników wskazuje, że zastosowanie grupy nitrowej w konstrukcji soli Na_2XNO_2 , prowadzi do gwałtownego wzrostu wartości pierwszej hiperpolaryzowalności ($\langle\beta\rangle=597,8-1295,7\times 10^{-30}$ esu; [H10.t2]) oraz anizotropii polaryzowalności ($\Delta\alpha=15,5-28,2\times 10^{-24}$ esu; [H10.t2]). Szczególnie wysokie wartości pierwszej hiperpolaryzowalności (w przedziale $900-1300\times 10^{-30}$ esu; [H10.t2]) otrzymałam dla układów Na_2SHNO_2 , Na_2CNNO_2 oraz $\text{Na}_2\text{N}_3\text{NO}_2$. W literaturze jak do tej pory jedynie układy organiczne, w których występują sprzężone wiązania podwójne (np. polieny charakteryzujące się $\langle\beta\rangle=1500$ esu $\times 10^{-30}$ [79]) lub organometaliczne (np. dikation $\text{Ru}(\text{trans-4,4'}$ -dietylaminostryryl $2,2'$ -bipyridyny) $_3^{2+}$ posiada $\langle\beta\rangle=743$ esu $\times 10^{-30}$ [80, 81]), wykazywały tak silne nieliniowo właściwości optyczne. Można więc stwierdzić, że zaprojektowane przeze mnie sole Na_2XNO_2 są układami charakteryzującymi się największymi wartościami pierwszej hiperpolaryzowalności spośród wszystkich opisanych dotychczas w literaturze związków nieorganicznych.

5. Uwagi końcowe

Zaprezentowane wyniki dotyczą między innymi możliwości projektowania nowych anionów superhalogenowych. Jak wykazałam, oba główne elementy strukturalne tego typu anionów, to znaczy atom centralny oraz ligandy, nie muszą być bezwzględnie

reprezentowane przez odpowiednio atomy metalu i atomy fluorowców. Badania nad strukturą elektronową klasycznych anionów superhalogenowych (jednocentrowych i wielocentrowych) dostarczają nowych informacji na temat geometrii tych układów i wielkości wertykalnych energii wiązania elektronu. Użyteczność moich badań polega również na rozszerzeniu możliwości projektowania superhalogenów o zadanych wartościach powinowactwa do nadmiarowego elektronu (co ma istotne znaczenie np. przy badaniach nad cieczami jonowymi, w których część elektronoakceptorową stanowią często właśnie układy superhalogenowe). Moje zaangażowanie w dalsze rozwijanie tej tematyki będzie skierowane przede wszystkim na poszukiwanie nowych układów, dla których wartość powinowactwa elektronowego będzie przekraczała granicę wyznaczoną przez EA atomu chloru. Bardzo niedawno wykazano na przykład, że powinowactwa elektronowe układu KF_3^- jest względnie duże (6,83 eV [82]), dlatego też zamierzam w przyszłości zbadać inne związki oparte o wzór MX_{k+2} . Ponadto, planuję również zbadanie możliwości zastosowania poznanych i opisanych superhalogenów w jonizacji biernych chemicznie gazów szlachetnych. Należy przypuszczać, że nawet najmocniej związany anion superhalogenowy, jakim jest układ $\text{H}_{12}\text{F}_{13}^-$ (VDE=13,871 eV) okaże się mieć zbyt słabe właściwości elektronoakceptorowe, aby możliwe było utworzenie stabilnych związków z atomami helu, neonu, czy argonu, dla których potencjały jonizacji wynoszą odpowiednio 24,6, 21,6 i 15,8 eV. Istnieje jednak prawdopodobieństwo, że do jonizacji mogłoby dojść w obecności większej liczby cząsteczek wybranego anionu superhalogenowego. Obliczenia, które zamierzam wykonać w kierunku zbadania tej koncepcji, mogą mieć istotny wpływ na rozwijanie chemii gazów szlachetnych.

Moje badania nad związkami charakteryzującymi się niskimi potencjałami jonizacji dostarczają nowych informacji na temat struktur tych związków i ograniczeń, jakie wynikają z budowy tych układów, w kontekście możliwości dalszego obniżania wartości potencjału jonizacji. Szczególnie interesujące jest potencjalne zastosowanie superalkaliów w budowie materiałów o nieliniowych własnościach optycznych. W przyszłości zamierzam przede wszystkim ukierunkować swoje badania na poszukiwanie nowych układów, dla których potencjał jonizacji będzie mniejszy niż IP litowców oraz skupić się na projektowaniu nietypowych soli (zwłaszcza takich, w których część elektronoakceptorowa słabo wiąże nadmiarowy elektron).

6. Literatura

6.1 Prace własne stanowiące podstawę rozprawy habilitacyjnej

- [H1] BX_4^- and AlX_4^- Superhalogen Anions ($X = F, Cl, Br$): An Ab Initio Study.
C. Sikorska, S. Smuczynska, P. Skurski, **I. Anusiewicz**
Inorg. Chem., **47**(16) (2008)
- [H2] Unusual Structures of $Mg_2F_5^-$ Superhalogen Anion.
I. Anusiewicz, P. Skurski
Chem. Phys. Lett., **440**, 41 (2007)
- [H3] $Mg_2Cl_5^-$ and $Mg_3Cl_7^-$ Superhalogen Anions.
I. Anusiewicz
Austr. J. Chem., **61**(9), (2008)
- [H4] Electrophilic Substituents as Ligands in Superhalogen Anions.
I. Anusiewicz
J. Phys. Chem. A, **113**, 6511 (2009)
- [H5] Superhalogen Anions Utilizing Acidic Functional Groups as Ligands.
I. Anusiewicz
J. Phys. Chem. A, **113**, 11429 (2009)
- [H6] Theoretical Search for Alternative Nine-Electron Ligands Suitable for Superhalogen Anions.
C. Sikorska, S. Freza, P. Skurski, **I. Anusiewicz**
J. Phys. Chem. A, **115**, 2077 (2011)
- [H7] A Strongly Bound OF_3^- Anion and Its Unstable Parent Neutral OF_3 Species.
I. Anusiewicz, S. Freza, C. Sikorska, P. Skurski
Chem. Phys. Lett., **493**, 234 (2010)
- [H8] Superalkali Molecules Containing Halogenoids.
I. Anusiewicz
J. Theor. Comput. Chem., **10**(2) 191 (2011)
- [H9] Low Ionization Potentials of Na_4OCN Superalkali Molecules.
I. Świerszcz, **I. Anusiewicz**
Mol. Phys., **109**(113), 1739 (2011)
- [H10] The Na_2X Superalkali Species ($X=SH, SCH_3, OCH_3, CN, N_3$) as Building Blocks in The Na_2XY Salts ($Y=MgCl_3, Cl, NO_2$). An Ab Initio Study of The Electric Properties of The Na_2XY Salts.
I. Anusiewicz
Austr. J. Chem., **63**(11), 1573 (2010)

6.2 Inne prace

- [1] X. -B. Wang, C. -F. Ding, L. -S. Wang, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **110**, 4763 (1999)
- [2] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys.*, **56**, 277 (1981)
- [3] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Russ. Chem. Rev.*, **56**, 519 (1987)
- [4] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, S. Nandi, G. B. Ellison, *Chem. Rev.*, **102**, 231 (2002)
- [5] S. Smuczynska, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 190 (2007)
- [6] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962)
- [7] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 227 (1984)
- [8] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Comm.*, 965 (1992)
- [9] E. W. Castner, J. F. Wishart, *J. Chem. Phys.*, **132**, 120901 (2010)
- [10] X. -L. Zhao, A. E. Litherland, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **259**, 224 (2007)
- [11] G. L. Gutsev, R. J. Bartlett, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **107**, 3867 (1997)
- [12] S. Smuczynska, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 44 (2008)
- [13] H. -G. Weikert, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8877 (1993)
- [14] I. Anusiewicz, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 426 (2002)
- [15] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, I. Dąbkowska, P. Skurski, *Chem. Phys.*, **291**, 171 (2003)
- [16] G. L. Gutsev, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3906 (1993)
- [17] G. L. Gutsev, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1570 (1994)
- [18] R. A. King, V. S. Mastryukov, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6880 (1996)
- [19] Q. Li, G. Li, W. Xu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7945 (1999)
- [20] G. L. Gutsev, *J. Chem. Phys.*, **98**, 444 (1993)
- [21] M. Gutowski, A. I. Boldyrev, J. Simons, J. Rak, J. Błażejowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1173 (1996)
- [22] Q. -S. Li, W. -G. Xu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7496 (1999)
- [23] W. Xu, G. Li, G. Yu, Y. Zhao, Q. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 258 (2003)
- [24] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2826 (1992)
- [25] G. L. Gutsev, P. Jena, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 289 (1998).
- [26] M. Sobczyk, A. Sawicka, P. Skurski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3790 (2003).
- [27] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, Y. -J. Fu, X. Yang, X. -B. Wang, L. -S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5709 (2004)
- [28] F. Mota, J. J. Novoa, A. C. Ramirez, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **166**, 153 (1988)
- [29] J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6727 (1993)
- [30] H. -J. Zhai, L. -M. Wang, S. -D. Li, L. -S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 1030 (2007)
- [31] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev A*, **59**, 3681 (1999)
- [32] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. -B. Wang, L. -S. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 598 (1999)
- [33] H. Wu, L-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5310 (1998)
- [34] G. L. Gutsev, P. Jena, H. -J. Zhai, L-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7935 (2001)
- [35] H. -J. Zhai, B. Kiran, L-F. Cui, X. Li, D. A. Dixon, L-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16134 (2004)
- [36] H. -J. Zhai, X. Huang, T. Waters, X-B. Wang, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, L-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 10512 (2005)
- [37] X. Huang, H. -J. Zhai, T. Waters, J. Li, L-S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 657 (2006)
- [38] A. I. Boldyrev, W. von Niessen, *Chem. Phys.*, **155**, 71 (1991)
- [39] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4628 (1993)

- [40] S. Smuczyńska, P. Skurski, *Inorg. Chem.*, **48**, 10231 (2009)
- [41] S. Freza, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.*, **487**, 19 (2010)
- [42] A. A. Viggiano, R. A. Morris, F. Dale, J. F. Paulson, M. J. Henchman, T. M. Miller, A. E. Stevens Miller, *J. Phys. Chem.*, **95**(3), 1275 (1991)
- [43] S. Brownstein, A. E. Stillman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2061 (1959)
- [44] I. M. Kolthoff, *Treatise on Analytical Chemistry*, New York, Interscience Encyclopedia Inc. 1959
- [45] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Stille, *Stability Constants*, The Chemical Society, London, 1958
- [46] I. Świerszcz, I. Anusiewicz, *Chem. Phys.*, **383**, 93 (2011)
- [47] M. -J. Crawford, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 151 (1999)
- [48] G. S. Tschumper, J. T. Fermann, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3676 (1996)
- [49] C. Kölmel, G. Palm, R. Ahlrichs, M. Bar, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.*, 173 (1990)
- [50] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Homes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data, Supp. 1.*, 17 (1988)
- [51] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 262 (1982)
- [52] P. v. R. Schleyer, *New Horizons of Quantum Chemistry* (P. -O. Lowdin, A. Pullman, Eds.) (1983), (Reidel: Dordrecht, The Netherlands).
- [53] P. v. R. Schleyer, E.-U. Wurthwein, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5839 (1982)
- [54] P. v. R. Schleyer, E.-U. Wurthwein, E. Kaufmann, T. Clark, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5930 (1983)
- [55] E. Rehm, A. I. Boldyrev, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **31**, 4834 (1992)
- [56] C. H. Wu, H. Kudo, H. R. Ihle, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1815 (1979)
- [57] M. Gutowski, J. Simons, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8326 (1994)
- [58] W. Pewestorf, V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5794 (1988)
- [59] P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecky, W. Pewestorf, J. Koutecky, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4229 (1989)
- [60] H. Kudo, M. Hashimoto, K. Yokoyama, C. H. Wu, P.v.R. Schleyer, *Thermochimica Acta*, **299**, 113 (1997)
- [61] M. Hashimoto, K. Yokoyama, H. Kudo, C. H. Wu, P.v.R. Schleyer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15770 (1996)
- [62] K. I. Peterson, P. D. Dao, A. Castelman, *J. Chem. Phys.*, **80**, 563 (1984)
- [63] S. Veličković, V. Djordjević, J. Cvetićanin, J. Djustebek, M. Veljković, O. Nešković, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 3151 (2006)
- [64] H. Kudo, K. Yokoyama, C. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4190 (1994)
- [65] H. Kudo, *Nature (London)*, **355**, 432 (1992)
- [66] C. H. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 357 (1987)
- [67] H. Kudo, K. F. Zmbov, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 77 (1991)
- [68] V. G. Zakrzewski, W. von Niessen, A. I. Boldyrev, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 195 (1992)
- [69] J. Jensen, *Angew. Chem.*, **88**, 412 (1976)
- [70] J. Jensen, *Angew. Chem.*, **89**, 5567 (1977)
- [71] J. Jensen, *Z. Anorg. Chem.*, **435**, 513 (1977)
- [72] F. -F. Wang, Z. -R. Li, D. Wu, X. -Y. Sun, W. Chen, Y. Li, C. -C. Sun, *ChemPhysChem.*, **7**, 1136 (2006)
- [73] Y. Li, D. Wu, Z. -R. Li, *Inorg. Chem.*, **47**, 9773 (2008)
- [74] S. -H. Cui, Li, Y. F. -F. Wang, D. Wu, Z. -R. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5721 (2007)
- [75] M. Elliott, E. Koyle, A. I. Boldyrev, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11560 (2005)

- [76] U. Berzins, M. Gustafsson, D. Hanstorp, A. Klinkmuller, U. Ljungblad, A. M. Martenssonpendrill, *Phys. Rev. A*, **51**, 231 (1995)
- [77] K. M. Ervin, J. Ho, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5405 (1988)
- [78] I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10636 (2002)
- [79] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann. *Chem. –Eur. J.*, **3**, 1091 (1997)
- [80] F. W. Vance, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4047 (1999)
- [81] C. Dhenaut, I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, *Nature*, **374**, 339 (1995)
- [82] S. Lo, A. C. Hopkins *Comp. Theoret. Chem.*, **973**, 9 (2011)

V. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

Moją działalność naukowo-badawczą rozpoczęłam w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG), gdzie w 2000 roku wykonałam pracę magisterską na temat „Badanie kinetyki reakcji hydrogenolizy polichlorobenzenów na katalizatorze palladowym w środowisku zasadowym”. Była to praca eksperymentalna a jej wyniki zostały, z przyczyn niezależnych ode mnie, dopiero niedawno opublikowane w czasopiśmie *Catal. Comm.* (IF=2.827, patrz załącznik z listą publikacji, praca nr 28). Studium doktoranckie rozpoczęłam w roku akademickim 2000/2001 również w Katedrze Chemii Fizycznej, pod kierunkiem prof. Jerzego Błażejowskiego. Ze względu na swoje zainteresowania chemią teoretyczną już na pierwszym roku studium nawiązałam współpracę z prof. Piotrem Skurskim, który był w trakcie formowania nowego zespołu badawczego. Pod koniec roku 2001 rozpoczęłam pracę w nowo utworzonym Zakładzie Chemii Kwantowej (UG), którego kierownikiem został właśnie prof. P. Skurski.

Wymiernym efektem mojej trzyletniej pracy naukowej (do roku 2004, czyli do uzyskania stopnia doktora) jest 13 artykułów, których jestem współautorem (w większości przypadków pierwszym, patrz załącznik z listą publikacji) opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych. Projekty, w których brałam udział w latach 2001-2004 można przedstawić w sposób następujący.

(i) Pierwszy projekt naukowy, który zrealizowałam w Zakładzie Chemii Kwantowej UG, dotyczył badania tzw. anionów superhalogenowych, czyli anionów o ekstremalnie dużych energiach wiązania nadmiarowego elektronu (w zakresie od 4 do 10 eV). Superhalogeny oraz ich aniony mają liczne zastosowania w chemii materiałowej (m.in. przy projektowaniu organicznych nadprzewodników), w nowoczesnej syntezie chemicznej (uzyskiwanie nietypowych soli) oraz do wytwarzania tzw. zimnej plazmy. Moim wkładem do badań tego typu układów jest opis anionów $[\text{BeX}_3]^-$ (gdzie $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), w tym również

układów „mieszanych”, takich jak $[\text{BeF}_2\text{Cl}]^-$, $[\text{BeFClBr}]^-$, etc. Moje wyniki nie tylko pokazują, iż wymienione cząsteczki (z których większość została opisana w literaturze po raz pierwszy) należą do grupy superhalogenów, ale również dostarczają dokładnych wartości energii wiązania elektronu w odpowiednich anionach i pokazują jakie podejście teoretyczne jest konieczne do ich dokładnego badania. Efektem realizacji projektu była publikacja w czasopiśmie *Chem. Phys. Lett.* (IF=2.229, patrz załącznik, praca nr 1). Badanie anionów superhalogenowych kontynuowałam opisując analogiczne połączenia tworzone przez inne berylownce (magnez i wapń), a wyniki uzyskane dla odpowiednich układów $[\text{MgX}_3]^-$ i $[\text{CaX}_3]^-$ (gdzie X=F,Cl,Br), opisałam w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Chem. Phys.* (IF=2.017, patrz załącznik, praca nr 3). Oprócz podania dokładnych charakterystyk wszystkich anionów należących do tej grupy, omówiłam również w swoich pracach zależność energii wiązania elektronu od doboru podstawników (fluorowców).

(ii) Kolejne projekty, które realizowałam, dotyczyły badania rezonansowych stanów anionowych, a ściślej możliwości izolowania i stabilizowania takich stanów przy użyciu pułapek molekularnych. Rezonansowe (metastabilne) stany anionowe mają duże znaczenie w chemii, między innymi ze względu na fakt, iż stanowią one często jeden z etapów przemiany chemicznej (wystarczy wymienić tutaj w formie przykładu proces uszkodzenia struktury DNA w wyniku działania niskoenergetycznych elektronów, którego pierwszym etapem jest przyłączenie elektronu do zasady nukleinowej i utworzenie krótkożyjącego rezonansowego stanu anionowego). Pułapkowanie i stabilizowanie stanów rezonansowych jest zagadnieniem stosunkowo nowym, wobec czego w swoich badaniach skupiłam się głównie na konstrukcji pułapek molekularnych i stabilizowaniu dobrze poznanych i opisanych w literaturze stanów anionowych tworzonych przez cząsteczkę etylenu i molekułę H_2 . W przypadku anionu $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]^-$ pokazałam, że możliwe jest stabilizowanie kilku stanów *shape-resonance* (w zależności od doboru stabilizującego potencjału generowanego przez pułapkę. Wyniki dotyczące tego układu zostały opublikowane w czasopiśmie *Chem. Phys. Lett.* (IF=2.229, patrz załącznik, praca nr 4). Do podobnych wniosków doszłam badając stany rezonansowe anionu H_2^- , przy czym dla tego układu pokazałam również, iż dobre oszacowanie pozycji tego rezonansu można uzyskać przy zastosowaniu względnie prostej metody stabilizacyjnej. Uzyskane wyniki opublikowałam w czasopiśmie *J. Chem. Phys.* (IF=2.928, patrz załącznik, praca nr 5).

(iii) Następnym etapem mojej pracy było badanie układów anionowych tworzonych przez polarne klastery halogenków metali alkalicznych (na przykładzie chlorku sodowego). Zainteresowanie tymi strukturami jest bardzo duże a możliwości wiązania

nadmiarowego elektronu prowadzą do układów związanych dipolowo i kwadrupolowo (uważanych za odpowiedniki tzw. stanów powierzchniowych, ang. surface states), struktur solwatujących elektron, jak również tzw. F-centrów. Moje badania dotyczyły najpierw dimeru NaCl (tak obojętnego, jak i anionowego), dla którego nie tylko podałam precyzyjny opis istotnych układów anionowych (w tym anionów związanych dipolowo oraz układów solwatujących elektron), ale również zweryfikowałam dotychczasowy pogląd na możliwość tworzenia anionu przez najbardziej stabilną strukturę obojętnego dimeru, jakim jest cząsteczka rombowa $(\text{NaCl})_2$. W szczególności wykazałam, że odpowiedni anion rombowy, dotychczas uważany za niestabilny elektronowo, może istnieć jako struktura stabilna geometrycznie i elektronowo, a nadmiarowy elektron jest w tym przypadku wiązany potencjałem kwadrupola. Wierzę, że wynik ten zmienia spojrzenie na mechanizm tworzenia anionowych quasi-liniowych dimerów NaCl, gdyż, jak pokazałam, możliwy jest etap inicjujący i polegający na przyłączeniu elektronu do rombowych struktur obojętnych, które dominują w gazowej mieszaninie. Wyniki dotyczące tego projektu opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 2). Kontynuując tę tematykę, badałam obojętne i ujemnie naładowane struktury tworzone przez trimer NaCl. Efektem realizacji tego projektu było nie tylko dostarczenie precyzyjnego opisu szeregu istotnych układów o wspólnym wzorze sumarycznym $(\text{NaCl})_3$ oraz $[(\text{NaCl})_3]^-$, ale również zaproponowanie nowej (tj. dotychczas nieznannej) struktury anionowego trimeru, odpowiadającej minimum globalnemu układowi $[(\text{NaCl})_3]^-$. Uzyskane wyniki opisałam w kolejnej pracy opublikowanej w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 6).

(iv) Podczas pracy nad moim doktoratem zajmowałam się również badaniem układów solwatujących nadmiarowe elektrony. Kolejny projekt, dotyczący ściśle układów solwatujących elektron, polegał na podjęciu próby skorelowania wysokich wartości energii wiązania nadmiarowego elektronu (charakteryzujących zwykle takie struktury) z fundamentalnymi właściwościami fizykochemicznymi składowych monomerów, takimi jak ich momenty dipolowe czy polaryzowalności. Wykazałam, że możliwe jest przewidywanie (w dobrym zakresie dokładności) energii wiązania elektronu w takich układach na podstawie mojego modelu analitycznego, który wykorzystuje podstawowe charakterystyki fizykochemiczne monomerów tworzących klaster. Uzyskane wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Chem. Phys.* (IF=2.928, patrz załącznik, praca nr 8).

(v) Kolejnym projektem, w którego realizację byłam zaangażowana w Zakładzie Chemii Kwantowej UG, było badanie zależności energii wiązania nadmiarowego elektronu w anionach opartych na kompleksach charge-transfer (CT), od wielkości „przepływu

ładunku” (ang. charge-flow) w macierzystych kompleksach CT. Badania prowadziłam dla stosunkowo prostych kompleksów NH_3 i BH_3 (oraz ich pochodnych wynikających z podstawienia atomów wodoru atomami fluoru) połączonych wiązaniem koordynacyjnym (układy opisane ogólnymi wzorami $\text{H}_n\text{F}_{3-n}\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ oraz $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{BH}_n\text{F}_{3-n}$, gdzie $n=0,1,2,3$). Uzyskane wyniki opisałam w czasopiśmie *Int. J. Quantum Chem.* (IF=1.302, patrz załącznik, praca nr 9).

Współpraca z kilkoma grupami eksperymentalnymi również zaowocowała publikacjami, w których zamieszczony został efekt mojej działalności. Ten fragment mojej pracy, uważam za bardzo ważny, gdyż jestem zdania, że użyteczność chemii kwantowej najlepiej potwierdza się przy rozwiązywaniu konkretnych zadań, z jakimi zmagają się chemicy w swoich laboratoriach. Chciałabym zatem wymienić w tym miejscu:

(vi) projekt, dotyczący rozstrzygnięcia kwestii stabilności elektronowej wzbudzonych stanów (dubletowych i kwartetowych) anionu O_2^- . W latach 2001-2002 pojawiły się w literaturze naukowej kontrowersyjne doniesienia Chena i współpracowników, z których wynikało, iż najniższe stany wzbudzone układu O_2^- są stabilne elektronowe względem trypletowego stanu podstawowego obojętnej cząsteczki tlenu. Ponieważ wnioski te były w sprzeczności z dotychczasowymi poglądami, podjęłam, wraz z grupą eksperymentalną Prof. Linebergera (Uniwersytet w Kolorado, USA), próbę ich weryfikacji. Wspólnym wysiłkiem wykazaliśmy, zarówno od strony eksperymentalnej, jak i teoretycznej, że doniesienia Chena są błędne, a jedynym stabilnym elektronowo stanem układu O_2^- jest stan ${}^2\Pi_g^-$. W trakcie realizacji projektu udało się nam ponadto poszerzyć obecny stan wiedzy dotyczący anionu O_2^- , a w szczególności: (a) grupa Linebergera zaobserwowała po raz pierwszy stan kwartetowy ${}^4\Sigma_g^- \text{O}_2^-$ (rejestrując widmo fotoelektronowe anionu tlenu cząsteczkowego), (b) analizując krzywą energii potencjalnej stanu ${}^4\Sigma_g^- \text{O}_2^-$ oraz charakter zmian orbitali molekularnych dla tego stanu wykazałam, że jest to stan anionowy wykazujący charakter mieszany (rydbergowsko-walencyjny). Ponieważ stan ${}^4\Sigma_g^- \text{O}_2^-$ jest jednocześnie stanem rezonansowym, uzyskane przeze mnie wyniki są zarazem pierwszym opublikowanym w literaturze naukowej raportem dotyczącym istnienia metastabilnego rydbergowsko-walencyjnego stanu anionowego. Uzyskane wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Chem. Phys.* (IF=2.928, patrz załącznik, praca nr 10).

(vii) projekt dotyczący anionowych pochodnych diazyn oraz triazyn, zrealizowany we współpracy z grupą Prof. Millera (University of Utah, USA), uwieńczony publikacją w czasopiśmie *J. Org. Chem.* (IF=4.002, patrz załącznik, praca nr 11);

(viii) teoretyczne rozstrzygnięcie problemu istnienia anionów molekularnych opartych na molekułach HBO i BOH (projekt zainspirowany przez eksperymentalną grupę z Uniwersytetu w Toronto, Kanada), dla którego wyniki opublikowane zostały w czasopiśmie *Mol. Phys.* (IF=1.743, patrz załącznik, praca nr 12).

Niezwykle cenna i inspirująca była w tych latach (i jest do tej pory) moja współpraca z prof. J. Simons'em i jego grupą badawczą z University of Utah w USA. Dzięki niej miałam okazję być zaangażowana w pionierskie projekty, w których przy zastosowaniu zaawansowanych metod *ab initio* i prostych modeli teoretycznych bada się mechanizmy reakcji zachodzących pod wpływem nadmiarowych elektronów w organizmach z udziałem związków biologicznie czynnych, takich jak DNA czy też białka.

(ix) Pierwszy ze wspomnianych projektów dotyczył mechanizmu procesu uszkodzenia w obrębie pojedynczego nukleotydu (zawierającego cytozynę) przez elektrony o energiach w zakresie 0.2-1.5 eV. W ramach tego projektu, badałam stany rezonansowe tworzone w pierwszym etapie, gdy nadmiarowy elektron opisywany jest orbitalem π^* zlokalizowanym na cząsteczce zasady, a następnie określałam czas, jaki nadmiarowy elektron „spędza” na cząsteczce cytozyny i szybkość transferu elektronu do części fosforanowej (połączonego z destrukcją ugrupowania cukrowego). Projekt ten obejmował również badania wpływu środowiska na barierę dla przeniesienia elektronu z zasady nukleinowej na grupę fosforanową. Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 7).

(x) Kolejny projekt wiązał się z moim wyjazdem w lutym 2004 roku na czteromiesięczny staż naukowy, który odbyłam w grupie Prof. J. Simonsa (University of Utah, USA). W czasie tego pobytu badałam alternatywny mechanizm (zapropozowany przez Sanche i współpracowników) powstawania uszkodzeń w DNA indukowanych niskoenergetycznymi elektronami wtórnymi. Mechanizm ten miał polegać na bezpośrednim przyłączeniu nadmiarowych elektronów o bardzo niskich energiach kinetycznych (bliskich 0 eV) do reszty fosforanowej w DNA, co mogłoby następnie wywołać powstawanie jednoniciowych pęknięć. Nasze obliczenia pokazały jednak, że ten mechanizm jest mało prawdopodobny. Elektrony o niskich energiach nie mogą indukować pęknięć jednoniciowych w DNA przyłączając się bezpośrednio do ugrupowania fosforanowego, gdyż odpowiedni orbital antywiązący jest dla nich nieosiągalny ze względu

na stosunkowo dużą energię. W takim przypadku nie powstaną wystarczająco trwale aniony, aby doszło do rozerwania wiązania pomiędzy grupą fosforanową a cukrową w DNA, gdyż elektrony wtórne będą ulegały autoodłączaniu. Uzyskane wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Am. Chem. Soc.* (IF=9.023, patrz załącznik, praca nr 13).

W kwietniu 2004 roku (jeszcze przed obroną rozprawy doktorskiej) za swój dorobek naukowy otrzymałam prestiżowe Stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej przyznawane młodym naukowcom. W czerwcu 2004 roku obroniłam rozprawę doktorską: „Projektowanie i badanie metodami *ab initio* nietypowych anionów molekularnych”, za którą w 2005 roku otrzymałam nagrodę („za najlepszą pracę doktorską obronioną w 2004 roku”) Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W październiku 2004 roku zostałam zatrudniona w Zakładzie Chemii Kwantowej Wydziału Chemii UG kierowanym przez prof. P. Skurskiego.

W roku akademickim 2004/2005 odbyłam staż podoktorski w grupie Prof. Simonsa, (University of Utah, Salt Lake City, USA). Mój dorobek naukowy z tego okresu to 7 prac, których jestem współautorem (w większości przypadków pierwszym, patrz załącznik z listą publikacji) opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych. Projekty badawcze w które byłam zaangażowana w tym okresie przedstawiają się w sposób następujący:

(i) Projekt dotyczący efektu asocjacji warstwowej (π -stacking) na mechanizm uszkodzeń w strukturze DNA generowanych przez niskoenergetyczne elektrony (w zakresie 0.3-2.0 eV). W ramach tego projektu badałam, zaproponowany wcześniej (patrz powyżej punkt **ix**), mechanizm przeniesienia elektronu dla fragmentu pojedynczej nici DNA, składającej się z trzech nukleotydów zawierających cytozynę (tzw. kodonu CCC). Dla nukleotydu zlokalizowanego w centralnej części kodonu CCC obliczyłam wysokość bariery kinetycznej jaką muszą pokonać elektrony aby mogło dojść do jednoniciowych pęknięć w DNA oraz szybkość generowania tych pęknięć z uwzględnieniem otoczenia, czyli pozostałych zasad nukleinowych. Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 14). Zwieńczeniem mojej kilkumiesięcznej pracy nad mechanizmem powstawania uszkodzeń w DNA generowanych przez niskoenergetyczne elektrony było opracowanie prostego modelu obliczeniowego do oszacowywania wysokości bariery kinetycznej jaką muszą pokonać elektrony aby mogło dojść do pęknięcia wiązania. Model ten opierał się głównie na naszych doświadczeniach związanych z badaniem mechanizmu uszkodzeń w DNA ale możliwe jest jego zastosowanie w przypadku każdej innej reakcji dysocjacji wiązania spowodowanej przez elektrony, których

przyłączanie następuje w jednym miejscu (najczęściej do metastabilnego orbitala) ale proces rozrywania wiązania następuje w innym rejonie molekuly (ang. Indirect Dissociative Electron Attachment; IDEA). Podczas pełnego badania procesu IDEA w badanych fragmentach DNA, w pierwszym etapie przyłączanie elektronu następuje do orbitala antywiążącego π^* zlokalizowanego na cząsteczce zasady, co prowadzi do utworzenia metastabilnego anionu i wymaga zastosowania specjalnych i bardzo czasochłonnych technik obliczeniowych. Jak wykazałam, w proponowanym modelu obliczeniowym wysokość bariery kinetycznej można obliczyć na podstawie prawidłowo wyznaczonej krzywej energii potencjalnej układu obojętnego i kilku wartości energii odpowiadających stabilnym stanom anionowym (w których nadmiarowy ładunek ujemny zlokalizowany jest w całości na grupie fosforanowej a wiązanie cukier-fosforan w pełni rozerwane), co znacznie obniża koszt obliczeń i zasadniczo redukuje czas ich wykonywania. Założenia i testowanie modelu obliczeniowego opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 16).

(ii) Kolejny projekt dotyczył badania procesów dysocjacji wiązań na drodze przejścia elektronu (ang. Electron Capture Dissociation; ECD), transferu elektronu (ang. Electron Transfer Dissociation; ETD) i odrywania elektronu (ang. Electron Detachment Dissociation; EDD). Procesy te, stosowane w spektrometrii masowej, są obecnie badane przez eksperymentatorów celem wykorzystania ich do określania sekwencji aminokwasów w peptydach i białkach. Ich zaletą jest otrzymywanie ściśle określonych produktów fragmentacji co wynika z tego, że tylko określone wiązania ulegają rozerwaniu. Proponowany mechanizm zachodzący w ECD lub ETD polega na tym, że niskoenergetyczne elektrony w pierwszej kolejności przyłączają się do dodatnio naładowanej grupy NH_3^+ peptydu lub białka a następnie, gdy proton jest odpowiednio blisko mostka disulfidowego lub grupy karbonylowej następuje jego przekazanie odpowiednio atomowi siarki (z mostka disulfidowego) lub tlenu (od ugrupowania amidowego) i dochodzi do zerwania wiązania S-S lub N-C $_{\alpha}$ w łańcuchu głównym. Wykorzystując dynamikę molekularną i metody ab initio badałam alternatywny mechanizm reakcji ECD/ETD polegający na bezpośrednim przyłączeniu elektronu do orbitala σ^* (wiązania S-S) i π^* (zlokalizowanego na ugrupowaniu amidowym) w obecności stabilizującego potencjału kulombowskiego (pochodzącego od dodatnio naładowanej grupy aminowej NH_3^+). Obliczyłam przekrój czynny na przyłączanie elektronu do modelowego układu peptydowego zawierającego mostek disulfidowy i dodatnio

naładowaną grupę NH_3^+ . Przekaznikiem elektronu w moich badaniach był anion CH_3^- . Jak wykazałam przekrój czynny na proces przekazania elektronu z CH_3^- do NH_3^+ układu modelowego jest o kilka rzędów wielkości większy niż jego bezpośredni transfer do S-S i maleje wraz ze wzrostem stabilizującego potencjału kulombowskiego (w naszym przypadku zależnego od odległości NH_3^+ od wiązania S-S). Określiłam również szybkość z jaką anion metylowy w ETD/ECD przekazuje elektron na orbital rydbergowski grupy NH_3^+ i na orbital σ^* mostka disulfidowego. Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 18). Podobne podejście zastosowałam w przypadku modelowego układu peptydowego zawierającego ugrupowanie amidowe i dodatkowo naładowaną grupę NH_3^+ . W tym przypadku przekrój czynny na proces przyłączania elektronu z CH_3^- do orbitala rydbergowskiego NH_3^+ układu modelowego jest o dwa rzędy wielkości większy niż jego bezpośredni transfer do orbitala π^* zlokalizowanego na grupie NCO w obecności stosunkowo słabego potencjału kulombowskiego (wytworzonego przez dodatkowo naładowaną grupę aminową obecną w modelowym układzie). Dodatkowo obliczyłam bariery energetyczne jakie musi pokonać proton by mógł się przyłączyć do tlenu grupy karbonylowej w obu rozpatrywanych przypadkach: gdy elektron został przyłączony do grupy aminowej lub gdy jest umiejscowiony na grupie amidowej. Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 19). Jeden z etapów mojej pracy nad zagadnieniami związanymi z ECD i ETD polegał na zbadaniu dlaczego rozrywaniu ulega wiązanie N-C $_{\alpha}$ i czy możliwe jest aby pod wpływem niskoenergetycznych elektronów dysocjacji ulegały również inne wiązania obecne w peptydach i białkach. W tym celu dla modelowego dipeptydu (zbudowanego z dwóch alanin) wykonałam profile energetyczne dla różnych procesów fragmentacji w obecności i przy braku lokalnego potencjału kulombowskiego (w postaci punktowych ładunków dodatnich znajdujących się w różnych odległościach od molekuly). Dodatkowo dla każdego z rozpatrywanych wiązań były brane pod uwagę dwa rodzaje dysocjacji: bezpośredni (niskoenergetyczny elektron przyłącza się do orbitala σ^* zlokalizowanego na badanym wiązaniu i następuje jego rozerwanie) i niebezpośredni (niskoenergetyczny elektron przyłącza się do orbitala π^* zlokalizowanego na grupie C=O a rozrywaniu ulega inne wiązanie typu σ). Obliczenia wykazały, że bezpośrednia dysocjacja wiązań jest możliwa tylko w obecności silnie stabilizującego potencjału kulombowskiego. W przypadku gdy ładunków dodatnich brak w otoczeniu dipeptydu, jedynie niebezpośredni rodzaj dysocjacji N-C $_{\alpha}$ następujący po przyłączeniu elektronu (o energii kinetycznej równej ca. 2.5 eV) do

orbitala π^* grupy karbonylowej, charakteryzuje się najmniejszą barierą kinetyczną i prowadzi do stabilnych termodynamicznie produktów rozpadu względem układu obojętnego. Wyniki zostały opisane w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 15). Procesy EDD również charakteryzują się selektywnością pod względem rozrywania wiązań w peptydach i białkach. Zaobserwowano, że pękaniu ulega wiązanie C-C α w łańcuchu głównym. Moja praca nad zagadnieniami związanymi z procesem EDD polegała na określeniu wysokości barier energetycznych dla procesów fragmentacji modelowego peptydu w którym dochodzi do pęknięcia wiązania C-C α w łańcuchu głównym a także termodynamiki procesów odrywania się łańcucha bocznego (gdzie podstawnikami były: walina, arginina, kwas glutaminowy oraz tyrozyna). Jak się okazało rozrywanie wiązania C-C α w łańcuchu głównym jest energetycznie korzystniejsze niż odrywanie łańcucha bocznego (z wyjątkiem sytuacji gdy tyrozyna jest w łańcuchu bocznym). Dodatkowo, na podstawie moich obliczeń, określiłam jakie produkty rozpadu są najbardziej prawdopodobne w procesie EDD. Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 20).

(iii) Projekt dotyczący mechanizmu procesu progresywnego odrywania elektronu w wielokrotnie naładowanych oligonukleotydach. Badania eksperymentalne wykazały, że odrywanie nadmiarowych ładunków ujemnych w tego typu układach w fazie gazowej zachodzi bardzo wolno. Moim zadaniem było wykonanie dynamiki molekularnej dla T $_5^{3-}$ (czyli oligonukleotydu składającego się z 5 nukleotydów zawierających tyminę), w którym pierwsza, trzecia i piąta reszta kwasu fosforowego jest naładowana ujemnie. Z uwagi na istniejące w fazie gazowej odpychanie kulombowskie (silnie zależne od odległości między ładunkami ujemnymi), tylko taki rozkład ładunku jest możliwy w tego typu trianionie T $_5^{3-}$. Zmiany geometryczne zachodzące podczas prowadzenia dynamiki molekularnej prowadzą do zmiany odległości pomiędzy trzema ujemnie naładowanymi grupami fosforanowymi jak również do zmiany w energii odpychania pomiędzy nimi. Gdy potencjał kulombowski na każdej z grup fosforanowych przekroczy wartość 5 eV następuje (po pokonaniu bariery kulombowskiej, RCB) proces autoodrywania elektronu. Na podstawie otrzymanych symulacji i dzięki zastosowaniu specjalnego podejścia teoretycznego policzyłam szybkość procesu odrywania elektronu od badanego trianionu T $_5^{3-}$. Wykazałam również, że szybkość ta nie jest determinowana przez proces tunelowania elektronu przez barierę RCB ale jest zależna od szybkości z jaką następuje przekroczenie wartości potencjału 5 eV na grupach fosforanowych (czyli od geometrycznych fluktuacji całego układu prowadzących do

zbliżenia ujemnych ładunków do siebie). Wyniki opisałam w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 17).

W październiku 2005 roku powróciłam do pracy na Wydziale Chemii UG i rozpoczęłam badania nad superhalogenami i superalkaliami, które docelowo zamierzałam wykorzystać w swojej rozprawie habilitacyjnej. W maju 2006 roku urodziłam syna Michała i przesłam na urlop macierzyński. Działalność naukową wznowiłam w październiku 2006 roku. Niezależnie od pracy nad cyklem publikacji związanej z rozprawą habilitacyjną uczestniczyłam również (wraz z innymi członkami Zespołu Chemii Kwantowej, w którym jestem zatrudniona) w projekcie dotyczącym układów wiążących elektron potencjałem dipola (siły niecentralne). Obiektem naszych badań była cząsteczka parachloroaniliny. Jak się okazało, układ ten może tworzyć słabo związane stabilne elektronowo stany anionowe, przy czym wkłady wynikające z uwzględnienia efektów korelacyjnych odpowiedzialne są za niemal 100% energii wiązania nadmiarowego elektronu. Wyniki zostały opisane w *J. Chem. Phys.* (IF=2.928, patrz załącznik, praca nr 24). Nawiązałam także współpracę z grupą eksperymentalną dr hab. M. Śliwki-Kaszyńskiej z Katedry Chemii Organicznej, Politechniki Gdańskiej, która zajmuje się badaniami dotyczącymi wykorzystania pochodnych kaliksarenów do otrzymywania nowego typu wypełnień kolumn chromatograficznych. Chromatograficzne właściwości kaliksarenów oceniane są na podstawie parametrów rozdzielania związków o różnych własnościach fizykochemicznych. Jak wykazałam, stabilność termodynamiczna kaliksarenów z kilkoma aromatycznymi izomerami pozycyjnymi (orto, meta i para) świetnie koreluje z otrzymanymi w doświadczeniach czasami retencji dla tych izomerów. Efektem tej współpracy jest publikacja zamieszczona w *J. Sep. Sci.* (IF=2.631, patrz załącznik, praca nr 27).

W wyniku mojej systematycznej pracy nad superhalogenami i superalkaliami powstał cykl 11 publikacji (z których 10 stanowi tzw. cykl habilitacyjny), których krótki opis przedstawiam poniżej w punktach:

(i) Badanie struktury elektronowej i podstawowych parametrów fizykochemicznych dla trzydziestu anionów superhalogenowych opisywanych wzorami sumarycznymi BX_4^- i AlX_4^- (gdzie $X=F, Cl, Br$) z uwzględnieniem układów mieszanych. Uzyskane wyniki opisałam w *Inorg. Chem.* (IF=4.326, patrz załącznik, praca nr 22).

(ii) Badanie powierzchni energii potencjalnej anionów typu $Mg_2X_5^-$ ($X=F, Cl$) oraz anionu $Mg_3Cl_7^-$. Wykazałam, że związki te charakteryzują się bardzo ciekawymi strukturami geometrycznymi a ich wysokie wartości energii wiązania elektronu wskazują na ich przynależność do anionów superhalogenowych. Wyniki (dotyczące układu $Mg_2F_5^-$)

opisałam w *Chem. Phys. Lett.* (IF=2.229, patrz załącznik, praca nr 21) a także (dotyczące układu Mg_2Cl_5^- i Mg_3Cl_7^-) w *Austr. J. Chem.* (IF=1.681, patrz załącznik, praca nr 23)

(iii) Badanie nad zastosowaniem alternatywnych podstawników (innych niż standardowo używane i badane fluorowce), do konstrukcji anionów superhalogenowych. Wykazałam, że niektóre z przedstawionych podstawników elektrofilowych i wszystkie z zaproponowanych przeze mnie reszt kwasowych mogą służyć jako niezwykle wygodne podstawniki z punktu widzenia projektowania i syntezy nowych anionów superhalogenowych. Wyniki zamieściłam w dwóch publikacjach w czasopiśmie *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, prace nr 25 i 26). Kolejny etap pracy nad alternatywnymi ligandami w anionach superhalogenowych to próba zastosowania podstawników 9-elektronowych (czyli izoelektronowych z atomem fluoru) do konstrukcji tego typu połączeń. Jak wykazałam, tylko podstawniki OH, Li_2H_3 i ewentualnie NH_2 (trzy podstawniki spośród dziewięciu zaproponowanych) mogą służyć do konstrukcji związków o silnie elektronowo akceptorowych właściwościach. Wyniki opisałam w *J. Phys. Chem. A* (IF=2.732, patrz załącznik, praca nr 32). Kontynuacja tych badań polegała na dokładnej analizie struktur elektronowych i podstawowych parametrów fizykochemicznych anionów i układów obojętnych zawierających grupę OH jako podstawnik (czyli struktur typu $\text{M}(\text{OH})_{n+1}^- / \text{M}(\text{OH})_{n+1}$, gdzie $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Al}$ i Ga a n to maksymalna wartościowość M). Wyniki opisałam w *Chem. Phys.* (IF=2.017, patrz załącznik, praca nr 34). Tej konkretnej pracy nie włączam do cyklu habilitacyjnego gdyż stanowi ona efekt mojej współpracy z doktorantką wykonującą swoje badania pod kierunkiem prof. Piotra Skurskiego.

(iv) Badanie silnie związanego anionu OF_3^- o nietypowej strukturze i własnościach związku superhalogenowego. Jak wykazałam indywiduum OF_3 może istnieć wyłącznie w formie jonowej (jako anion bądź kation), podczas gdy forma nienaladowana jest niestabilna („otwarty” kanał fragmentacji $\text{OF}_3 \rightarrow \text{OF}_2 + \text{F}$). Wyniki zostały opisane w *Chem. Phys. Lett.* (IF=2.229, patrz załącznik, praca nr 29).

(v) Badanie struktury elektronowej i podstawowych parametrów fizykochemicznych dla układów opisywanych wzorami sumarycznymi M_2X i M_2X^+ gdzie M to lit lub sód natomiast X to pseudohalogen (SCN , OCN i CN). Wykazałam, że w ten sposób zaprojektowane związki charakteryzują się niskimi potencjałami jonizacji i można je zaliczyć do grupy związków nazywanych superalkaliami. Ponadto opisałam zależność pomiędzy wartością potencjału jonizacji a strukturą geometryczną samego związku i charakteru orbitala SOMO opisującego niesparowany elektron w układzie obojętnym.

Uzyskane wyniki opisałam w *J. Theor. Comput. Chem.* (IF=0.800, patrz załącznik, praca nr 31). Możliwość dalszego obniżania potencjału jonizacji związków obojętnych zbudowanych z dużej ilości atomów metalu i pseudohalogenowych podstawników badałam dalej na przykładzie Na_4OCN . Wyniki opisałam w *Mol. Phys.* (IF=1.743, patrz załącznik, praca nr 33).

(vi) Badanie nietypowych pod względem budowy soli typu Na_2XY , w których część kationową stanowi związek z grupy superalkaliów (Na_2X , gdzie $\text{X}=\text{SH}$, SCH_3 , OCH_3 , CN i N_3) a część anionową stanowi układ o różnej wartości powinowactwa do elektronu ($\text{Y}=\text{MgCl}_3$ (superhalogen), Cl oraz NO_2). W szczególności wykazałam, że tego typu związki są stabilne termodynamicznie a ponadto połączenia Na_2XNO_2 charakteryzują się znaczną hiperpolaryzowalnością, co może wskazywać na ich nieliniowe własności optyczne i potencjalne zastosowanie w optoelektronice. Uzyskane wyniki opisałam w *Austr. J. Chem.* (IF=1.681, patrz załącznik, praca nr 30).

Mój obecny dorobek obejmuje 34 publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. impact factor, IF) równym 91.93 (patrz załącznik zawierający listę publikacji).

W roku 2010 otrzymałam zespołową nagrodę Rektora Uniwersytetu Gdańskiego za artykuły naukowe opublikowane w 2009 roku na temat teoretycznych badań układów superhalogenowych.

Badania nad superhalogenami i superalkaliami jako związkami o ekstremalnych własnościach fizykochemicznych są tematem mojej rozprawy habilitacyjnej.

Iwona Anusiewicz

