

Badanie mechanizmu powstawania $(Cl)_n\text{-M-CH}_3$ (M=Hg, Pb, Pt) na drodze dekarboksylacji octanów w fazie gazowej z wykorzystaniem technik spektrometrii mas oraz metod DFT

Kinga Podgórnjak

Kierownik: **dr Kacper Błaziak**

Związki M-CH_3 zawierające w swojej strukturze metale takie jak Hg, Pb czy Pt charakteryzują się wyjątkowo toksycznymi właściwościami względem organizmów żywych¹. Dodatkowo wykazują one stosunkowo wysoką trwałość w środowisku², co prowadzi do długotrwałej ekspozycji na ich działanie. Poznanie mechanizmów transformacji chemicznych prowadzących do powstawania tych toksycznych związków jest kluczowym dla zrozumienia, jakie czynniki wpływają na ich emisję oraz rozpowszechnienie w otoczeniu. Umożliwia to skuteczniejsze kształtowanie strategii dążących do zmniejszenia negatywnych skutków ich oddziaływania. Celem projektu było opracowanie szczegółowego mechanizmu tworzenia związków X-M-CH_3 (M=Hg, Pb, Pt) na drodze reakcji dekarboksylacji soli kwasu octowego, a także wybranych właściwości fizykochemicznych z wykorzystaniem innowacyjnych technik spektrometrii mas skorelowanych z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych.

Pierwszym etapem było zarejestrowanie fragmentacyjnych widm masowych wybranych jonów prekursora w celi kolizyjnej wysokorozdzielczego spektrometru mas Xevo-G2-XS Q-TOF (Waters), metodą *Collision – Induced Dissociation* (CID). W następnym kroku wyznaczono eksperymentalne wartości energii aktywacji badanych transformacji chemicznych. W tym celu wykorzystano spektrometr mas LC-MS 8050 (Shimadzu) rozszerzony o unikalny system kontroli ciśnienia w celi kolizyjnej i selektywnie śledzono intensywności wybranych kanałów fragmentacyjnych powstałych jonów prekursora i produktów w pięciu ciśnieniach w warunkach wysokiej próżni z użyciem metody *Multiple Reaction Monitoring* (MRM). W ostatniej części pracy wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne metodami DFT oraz przeprowadzono analizę topograficzną gęstości elektronowej substratów oraz produktów zawierających różne rdzenie metaliczne. Na podstawie przeprowadzonej analizy strukturalnej w ramach teorii *Atoms in Molecules*, przeanalizowano różnice gęstości elektronowej wyznaczonej w punktach krytycznych (BCP) wiązań oraz skorelowano je z właściwościami fizyko-chemicznymi atomów metali. Dodatkowo, zmierzone wartości eksperymentalnie barier aktywacji procesów dekarboksylacji zostały skorelowane z modelem teoretycznym.

*Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki
grant SONATA 17, nr 2021/43/D/ST4/01679*

Literatura:

1. Korbass, M., O'Donoghue, J. L., Watson, G. E., Pickering, I. J., Singh, S. P., Myers, G. J., Clarkson, T. W., and George, G. N. (2010) *ACS Chemical Neuroscience* 1, 810-818
2. Masbou, J., Sonke, J. E., Amouroux, D., Guillou, G., Becker, P. R., and Point, D. (2018) *ACS Earth and Space Chemistry* 2, 479-490