Praca doktorska

mgr Mirosław Arczyński

# Magnetyczne i fotomagnetyczne materiały molekularne z użyciem ligandów aktywnych i biernych redoksowo

# Magnetic and photomagnetic molecular materials based on redox innocent and non-innocent ligands

Praca doktorska przygotowana pod kierunkiem
dr hab. Dawida Pinkowicza, prof. UJ

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
Zakład Chemii Nieorganicznej
Zespół Organometalicznych Materiałów Molekularnych

Kraków 2022

# 1 Streszczenie

Celem niniejszej pracy doktorskiej była modulacja platformy chemicznej klastrów sześciocentrowych o ogólnym wzorze $[Fe^{II}(tmphen)_2]_4[M^{IV}(CN)_8]_2 \cdot solv$ ($M^{IV} = Mo^{IV}$, $W^{IV}$; tmphen – 3,4,7,8-tetrametylo-1,10-fenantrolina, solv – rozpuszczalnik krystalizacyjny $MeOH/H_2O$). Konkretniej, modyfikacje cząsteczki w kierunku realizacji przełączalności fotomagnetycznej przy użyciu dwóch różnych chromoforów oktacyjanometalanów(IV) molibdenu lub wolframu oraz jonów $Fe^{2+}$. Kolejnym celem niniejszej pracy było przygotowanie nowych ligandów aktywnych redoksowo potencjalnie umożliwiających implementację dodatkowej funkcjonalności czyli tautomerii walencyjnej do tego samego szkieletu cząsteczkowego.

Pracę zrealizowano otrzymując 13 nowych związków, rozdzielonych między trzy publikacje naukowe P1, P2 i P3, które zacytowano w rozdziale 1. i załączono w całości na końcu niniejszej rozprawy rozdział 13. Łączny współczynnik oddziaływania tych publikacji w skali 5 letniej zgodnie z Clarivate™ Journal Citation Reports wynosi 23.231.

Przedmiotem publikacji P1 są cztery cząsteczki $[M^{II}(tmphen)_2]_4[M^{IV}(CN)_8]_2 \cdot solv$ ($M^{IV} = Mo^{IV}$, $W^{IV}$; $M^{II}$ = Fe, Mn), którymi posłużono się aby wykazać selektywną przełączalność przy użyciu kombinacji czynników światła od dwóch długościach fali i temperatury. Bazą do realizacji tego osiągnięcia były chromofory $Fe^{2+}$ ulegające przejściom SCO pod wpływem czerwonego i fioletowego światła oraz chromofory oktacyjanometalanowe(IV) ulegające przejściom spinowym pod wpływem tylko światła fioletowego. Obydwa chromofory różnią się temperaturą relaksacji z metastabilnego stanu fotowzbudzonego do stanu podstawowego. Cząsteczki analogów manganowych klasterów sześciocentrowych posłużyły jako klarowny dowód obecności efektu fotomagnetycznego na oktacyjanometalanach(IV) w szkielecie cząsteczkowym klasterów sześciocentrowych.

W myśl dalszego rozwoju cząsteczek wielocentrowych w publikacjach P2 i P3 badano redoksowo aktywne cząsteczki oparte na trzonie fenantrolinowym funkcjonalizowanym ugrupowaniem dioksotiadiazolowym. Potencjał redukcji takich cząsteczek jest stosunkowo niski co umożliwia redukcję delikatnymi reduktorami takimi jak np. $I^-$. Ponadto powstający w wyniku redukcji anionorodnik jest stabilny na powietrzu. Dwie prototypowe cząsteczki: 1,1-diokso[1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][1,10]fenantroliny (1,10-td) i 1,1-diokso[1,2,5]tiadiazolo[3,4-f][4,7]fenantroliny (4,7-td) zostały otrzymane odpowiednio przez Awagę i Pinkowicza jeszcze przed rozpoczęciem tego projektu. W publikacji P2 wzbogacono je o nowych bromowanych przedstawicieli, stanowiących świetne prekursory do wprowadzenia nowych podstawników. W publikacji P2 zaadresowano więc podstawowe wady rodziny cząsteczek dioksotiadiazolowych opartych na szkielecie fenantrolinowym, tzn. słabą rozpuszczalność soli ich rodników w większości popularnych

rozpuszczalników organicznych (jak np. acetonitryl, aceton, metanol, dimetylofromamid, tetrahydrofuran), a także problem ich wydajnej syntezy. Ponadto, interesujące upakowanie w kryształach rodników pozwoliło na wskazanie pewnych korelacji magneto strukturalnych dotyczących stałej sprzężenia magnetycznego między rodnikami w zależności od sposobu ich upakowania.

W publikacji P3 otrzymano pierwsze kompleksy 1,10-td i jego rodników oraz zbadano wpływ koordynacji na właściwości liganda 1,10-td. Otrzymane w publikacji związki to $\{[Cu^{II}Cl(1,10\text{-td})](\mu\text{-}Cl)_2[Cu^{II}Cl(1,10\text{-td})]\}$, $[Cu^{II}Cl(1,10\text{-td}^{\bullet-})(1,10\text{-td})]\cdot 2MeCN$, $PPN[Cu^{II}Cl(1,10\text{-td}^{\bullet-})_2]\cdot 2DMA$, o rosnącej liczbie rodników 1,10-td. Do syntezy niektórych z nich wykorzystano prekursor rodnika $1,10\text{-td}^{\bullet-}$ otrzymany w artykule P2. Właściwości magnetyczne tych związków zdominowane zostały przez międzycząsteczkowe sprzężenia magnetyczne rodnik-rodnik oraz wewnątrzcząsteczkowe Cu-rodnik. Zastosowane do oszacowania siły stałych sprzężenia metal-rodnik i rodnik-rodnik efektywne modele zostały potwierdzone obliczeniami metodą złamanej symetrii funkcjonału gęstości elektronowej (BS DFT).

Ponieważ publikacje napisane są w języku angielskim w niniejszej pracy omówiono ich najważniejsze elementy w języku polskim. Ponadto, dodano też pewne informacje, które uzupełniają kontekst prac, a które nie znalazły miejsca w publikacjach ze względu na ich zwięzłą naturę. Omówienia te zamieszone są w rozdziale 5.

Właściwą pracę rozpoczyna podrozdział 3.1 wprowadzający do zainteresowań magnetyzmu molekularnego a także przybliżający osobliwości towarzyszące wydzieleniu się tej dziedziny z magnetochemii. Celem tego rozdziału jest zilustrowanie zmagań i zrozumienie motywacji licznych twórców dziedziny, oraz określenie głównych kierunków jej rozwoju.

W następnym podrozdziale praca zaczyna zagłębiać się bardziej szczegółowo w określone funkcjonalności materiałów molekularnych, ściśle związane z realizacją głównego celu pracy. Rozdział 3.2 poświęcony więc został analizie postępów w badaniach nad przemianami spin crossover umożliwiającymi przełączalność oraz zapamiętywanie. W rozdziale tym skupiono się na przejściach równowagowych ograniczając w ten sposób komplikacje związane z wysoką kooperatywnością i dynamiką sieci krystalicznych, a uwypuklając korelacje właściwości SCO ze strukturą kompleksów. W rozdziale 3.2 pokazano też jak badania materiałów SCO przeniosły swoje zainteresowania z jedno- i dwucentrowych kompleksów na wielocentrowe klastery i polimery koordynacyjne, podkreślając powracający też w podrozdziale 3.3 motyw rosnącej złożoności badanych materiałów.

Podrozdział 3.3. rozpoczyna od wprowadzenia fundamentów reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu w ciele stałym zwanych również tautomerią walencyjną (TW). Problem TW przedstawiono tam z perspektywy balansu między dwoma wynikającymi ze struktury materiału parametrami: 1) sprzężenia elektronowego ($\beta$) między uczestnikami przeniesienia elektronu i 2)

odkształceń strukturalnych w wyniku TW (λ). Dyskusja przechodzi następnie do opisu grup związków wykazujących TW opartych na wybranych jonach metali. Przybliżono też wymagania stawiane ligandom oraz inne praktyczne wskazówki dotyczące projektowania nowych związków z TW.

W rozdziale 3.4 przedstawiono wreszcie mechanizmy efektów fotomagnetycznych i blokowania stanów metastabilnych w niskiej temperaturze. Podobnie do przejść SCO i TW odkształcenia strukturalne wywołane przejściem mają ogromny wpływ na funkcjonalność. Zauważono, że wśród chromoforów fotomagnetycznych najwyższe temperatury relaksacji osiągają te, które ulegają największym reorganizacjom strukturalnym pod wpływem wzbudzenia światłem.

W kolejnym rozdziale 4. Przedstawiono szczegółowo cel i zakres rozprawy oraz generalną metodologię prowadzonych badań. Jak już wcześniej wspomniano rozdział 5. przybliża w języku polskim publikacje będące przedmiotem pracy doktorskiej. Całość podsumowano pokrótce w rozdziale 6. po którym następują rozdziały z bibliografią, oświadczeniami współautorów i innymi informacjami dodatkowymi. Całość kończy rozdział 13. zawierający załączniki w postaci publikacji P1, P2 i P3 stanowiącymi podstawę rozprawy doktorskiej wraz z ich elektroniczną informacją wspomagającą.