

Streszczenie pracy doktorskiej mgr Szymona Chorąży

Tytuł pracy: Multifunctional magnetic molecular materials based on 3d/4f metal ions and octacyanidometallates

Funkcjonalne materiały molekularne są obecnie intensywnie badane w laboratoriach na całym świecie ze względu na możliwość występowania wielu ważnych właściwości fizycznych, takich jak ferromagnetyzm, ferroelektryczność, przewodnictwo, luminescencja, czy nieliniowe zjawiska optyczne. W przeciwieństwie do klasycznych materiałów opartych na metalach lub tlenkach metali, ich funkcjonalny charakter może być zaprojektowany przy wykorzystaniu podejścia molekularnych bloków budulcowych, czyli precyzyjnej selekcji najbardziej odpowiednich cząsteczek, zapewniających pożądaną właściwość chemiczną lub fizyczną. Stosunkowo nową ideą w tej dziedzinie jest projektowanie i synteza molekularnych materiałów multifunkcyjnych, czyli takich, które wykazują co najmniej dwie różne funkcjonalności, w prosty sposób współistniejące, czasem modyfikujące się wzajemnie, lub też silnie oddziaływujące, co w rezultacie prowadzi do unikalnych efektów krzyżowych. Szczególnie obiecujące multifunkcyjności są indukowane w przypadku magnetyków molekularnych, które łączą zjawiska magnetyczne, m.in. uporządkowanie magnetyczne czy powolną relaksację magnetyczną, z drugą funkcjonalnością. To daje możliwość zaobserwowania niespotykanych efektów krzyżowych, przykładowo, wiążących naturę magnetyczną z właściwościami optycznymi.

W tym kontekście, celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie, synteza i charakterystyka fizyko-chemiczna nowych materiałów molekularnych, wykazujących unikalne właściwości magnetyczne (anizotropię magnetyczną, bistabilność spinową, uporządkowanie magnetyczne), oraz kombinację zjawisk magnetycznych z innymi funkcjonalnościami. Badania zawarte w pracy doktorskiej zostały oparte na bimetalicznych systemach koordynacyjnych zbudowanych z oktacyjanometalanów $[M^{IV/V}(\text{CN})_8]^{4-/3-}$ ($M = \text{W}, \text{Nb}$) i jonów metali 3d/4f, które są obiecującymi blokami budulcowymi z punktu widzenia konstrukcji multifunkcyjnych materiałów molekularnych.

Zestaw ośmiu artykułów (**P1 – P8**) opublikowanych lub przyjętych do druku w renomowanych czasopismach naukowych (średni Impact Factor = 6.77) stanowi podstawę niniejszej pracy doktorskiej. Badania zawarte w tych publikacjach realizują główny cel pracy, i stanowią dwa zasadnicze nurty badań: (1) poszukiwanie materiałów molekularnych wprowadzających nowe aspekty magnetycznych funkcjonalności, głównie anizotropii magnetycznej i przejść spinowych oraz przeniesienia ładunku (publikacje **P1 – P4**), (2) synteza magnetyków molekularnych łączących właściwości optyczne (aktywność optyczną, luminescencję) ze zjawiskami magnetycznymi (publikacje **P5 – P8**). W ramach tych dwóch nurtów,

badania zostały podzielone na cztery bardziej specjalistyczne grupy: **I. Anizotropia magnetyczna w układach koordynacyjnych $\text{Co}^{\text{II}} - [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$** (publikacje **P1** i **P2**), **II. Przejścia przeniesienia ładunku i przejścia spinowe w trimetalicznych cząsteczkach $\text{Co}_x\text{Fe}_{9-x}[\text{W}(\text{CN})_8]_6$** (publikacje **P3** i **P4**), **III. Wprowadzenie chiralności do magnetycznych materiałów molekularnych opartych na oktaedro-metalanach** (publikacje **P5** i **P6**), **IV. Indukowanie chiralno – magnetyczno – luminescencyjnej multifunkcyjności w systemach koordynacyjnych $\text{Ln}^{\text{III}} - [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$** (publikacje **P7** i **P8**).

Część I - Anizotropia magnetyczna w układach koordynacyjnych $\text{Co}^{\text{II}} - [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$

Badania obejmowały zastosowanie wewnętrznej anizotropii magnetycznej centrów Co^{II} do konstrukcji silnie anizotropowych systemów magnetycznych opartych na jonach $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$. W publikacji **P1** została przedstawiona nowa sieć koordynacyjna $\{[\text{Co}^{\text{II}}(2,2'\text{-bpdo})_2][\text{Co}^{\text{II}}(2,2'\text{-bpdo})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-bpdo = N,N'-dwutlenek 2,2'-bipirydyny), która jest zbudowana z połączonych warstw koordynacyjnych opartych na mostkach cyjanowych, wykazująca topologię muru ceglanego. Związek ten wykazuje dalekozasięgowe uporządkowanie ferromagnetyczne z $T_c = 6$ K, oraz silną anizotropię magnetyczną fazy uporządkowanej, co zostało pokazane przez pomiary magnetyczne na próbce monokrystalicznej. Obliczenia teoretyczne *ab initio* pokazały, że w obrębie jednej sieci koordynacyjnej współistnieją centra Co^{II} o dwóch różnych typach lokalnej anizotropii (typu łatwej osi i typu łatwej płaszczyzny namagnesowania), co skutkuje nietrywialną strukturą magnetyczną wysymulowaną przy użyciu teorii pola molekularnego. Ta publikacja prezentuje bardzo rzadkie, kompletne, zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne, badanie anizotropii dla stanu uporządkowanego magnetycznie w przypadku materiałów molekularnych. Artykuł **P2** opisuje syntezę i charakterystykę dwóch wyjątkowych związków: supramolekularnych łańcuchów $\{[\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_3]_8[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_6\} \cdot 4,4'\text{-bpdo} \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,4'-bpdo = N,N'-dwutlenek 4,4'-bipirydyny) opartych na wiązaniach wodorowych, oraz łańcuchów koordynacyjnych $\{[\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpdo})_{1.5}(\text{MeOH})]_8[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ opartych na mostkach cyjanowych. Obie struktury są zbudowane z piętnastocentrowych cząsteczek $\text{Co}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$, które zostały po raz pierwszy połączone łącznikiem organicznym w celu otrzymania wyżej wymiarowych związków koordynacyjnych. Prezentowane systemy wykazują sprzężenie ferromagnetyczne w układzie $\text{Co}^{\text{II}} - \text{W}^{\text{V}}$ w obrębie cząsteczek $\text{Co}^{\text{II}}_9\text{W}^{\text{V}}_6$, co prowadzi do efektywnego spinu stanu podstawowego wynoszącego 15/2. Ze względu na obecność anizotropowych jonów Co^{2+} , w niskich temperaturach pojawia się powolna relaksacja magnetyczna charakterystyczna dla układów typu Single-Molecule Magnet (SMM). Publikacja **P2** pokazuje zatem rzadki przykład wbudowania cząsteczek typu SMM w jednowymiarowe supramolekularne i koordynacyjne łańcuchy.

Część II - Przejścia przeniesienia ładunku i przejścia spinowe w trimetalicznych cząsteczkach $Co_xFe_{9-x}[W(CN)_8]_6$

Badania były ukierunkowane na otrzymanie nowych systemów koordynacyjnych opartych na jonach oktacyjanometalanowych, wykazujących unikalne termiczne przejścia fazowe, którym towarzyszą zmiany w stopniach utlenienia i stanach spinowych centrów metalicznych. Takie przejścia mogą prowadzić do bistabilności termicznej, obserwowanej w pomiarach magnetycznych. W tym kontekście, w publikacji **P3** opisano syntezę i pełną charakterystykę strukturalną, spektroskopową i magnetyczną piętnastocentrowych cząsteczek $\{Fe[Fe(MeOH)_3]_8[W(CN)_8]_6\} \cdot xMeOH$ o charakterze typu Mixed-Valence, $Fe^{II/III} - W^{IV/V}$, które wykazują niespotykane dotąd termiczne przejście fazowe przeniesienia ładunku (charge transfer, CT) pomiędzy parami redoksowymi $Fe^{II-HS} - W^V$ i $Fe^{III-HS} - W^{IV}$, dominującymi odpowiednio w wysokiej i niskiej temperaturze. Obserwowane przejście następuje z zachowaniem monokrystaliczności badanego materiału, prowadzi do bistabilności termicznej dla zakresu 208 – 213 K, oraz skutkuje niezwykle, odwróconą pętlą histerezy w pomiarach magnetycznych. Artykuł **P4**, będący kontynuacją badań nad cząsteczkami typu M_9W_6 zawierającymi centra Fe, prezentuje trimetaliczne cząsteczki $\{Fe_6Co_3(MeOH)_{24}[W^V(CN)_8]_6\}$. Związek ten wykazuje bistabilność termiczną w zakresie 193 – 207 K, która jest związana z przejściem fazowym przeniesienia ładunku (charge transfer, CT) w układzie Fe – W, oraz jednoczesnym zjawiskiem przejścia spinowego indukowanego przeniesieniem ładunku (charge transfer induced spin transition, CTIST) pomiędzy izomerami elektronowymi $Co^{II-HS} - W^V$ i $Co^{III-LS} - W^{IV}$, faworyzowanymi energetycznie odpowiednio w wysokiej i niskiej temperaturze. Opisane przejście fazowe, potwierdzone dokładnie przez dyfrakcję promieni X, pomiary spektroskopowe i magnetyczne, jest pierwszym przykładem równoczesnego przebiegu CT i CTIST w obrębie jednego szkieletu molekularnego, i otwiera nową klasę bistabilnych magnetyków molekularnych.

Część III - Wprowadzenie chiralności do magnetycznych materiałów molekularnych opartych na oktacyjanometalanach

Badania obejmowały połączenie chiralnych ligandów organicznych z jonami metali przejściowych i oktacyjanometalanami Mo i Nb w celu otrzymania enancjomorficznych magnetyków molekularnych łączących magnetyzm z właściwościami optycznymi. Zastosowane ligandy chiralne oparte były na cząsteczkach α -metylo-2-pirydino-metanolu (mpm) i 2,2'-(2,6-pirydynodiylo)bis(4-izopropyl-2-oksazoliny) (*iPr*-Pybox). Jak przedstawiono w publikacji **P5**, sztywny trójkleszczowy ligand *iPr*-Pybox zastosowany do samoskładającego się układu $Co^{II} - [W^V(CN)_8]^{3-}$ pozwolił na otrzymanie enancjomorficznych łańcuchów koordynacyjnych z mostkami cyjanowymi $\{[Co^{II}(SS/RR-iPr-Pybox)(MeOH)]_3[W^V(CN)_8]_2\} \cdot 5.5MeOH \cdot 0.5H_2O$. Są to związki

bifunkcjonalne, łączą w sobie bowiem silną naturalną aktywność optyczną w zakresie UV-Vis, z powolną relaksacją magnetyczną typową dla układów typu Single-Chain Magnets (SCM). Powolna relaksacja pojawia się dzięki udziałom wewnętrznej anizotropii centrów Co^{II} , co zostało potwierdzone przez szczegółowe badania magnetyczne na monokryształach. Artykuł **P6** prezentuje zastosowanie bardziej giętkich, dwukleszczowych ligandów mpm w konstrukcji dwuwymiarowych enancjomorficznych sieci koordynacyjnych $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{S/R-mpm})_2]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Te ferrimagnetyki z $T_c = 23.5 \text{ K}$ wykazują naturalną aktywność optyczną (NOA) wynikającą ze struktury chiralnej, oraz magnetyczną aktywność optyczną (MOA) w obecności pola magnetycznego, silnie wzmocnioną w fazie uporządkowanej poniżej T_c . Materiały te są pierwszym przykładem pary enancjomerów wykazujących uporządkowanie magnetyczne, dla których pokazano jednoczesny udział naturalnej i magnetycznej aktywności optycznej.

Część IV - Indukowanie chiralno – magnetyczno – luminescencyjnej multifunkcjonalności w systemach koordynacyjnych $\text{Ln}^{\text{III}} - [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$

Celem badań było otwarcie nowej ścieżki w dziedzinie badań funkcjonalnych materiałów, czyli połączenie chiralności, luminescencji i zjawisk magnetycznych w jednym szkielecie koordynacyjnym. Badania dotyczyły bimetalicznych układów opartych na jonach $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ i kompleksach lantanowców(III) z chiralnymi pochodnymi Pybox. Wstępne wyniki zaprezentowane w publikacji **P7** przedstawiają parę chiralnych helikalnych łańcuchów $\{[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{SS/RR-}i\text{Pr-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\} \cdot \text{dmf} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ z mostkami cyjanowymi. Związki te są aktywne optycznie i wykazują termicznie przełączalną luminescencję, między niebieską emisją pochodzącą od liganda i czerwoną luminescencją wynikającą z przejść $f-f$ jonów lantanowca. Materiały te są paramagnetyczne, ale sprzężenie magnetyczne jest zanedbywalnie małe ze względu na diamagnetyczny stan podstawowy centrów Eu^{III} . Ten słaby punkt został przewyższony przez zastosowanie innych jonów lantanowców (Nd^{III} , Gd^{III}), co zostało opisane w publikacji **P8**. W tym artykule przedstawiono połączenie dwóch chiralnych pochodnych Pybox: $i\text{Pr-}$ i Ind-Pybox ((2,6-bis[8H-indeno[1,2-d]okazolino-2-ylo]pirydyna) z układem $\text{Ln}^{\text{III}} - [\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$, co dało początek serii ośmiu helikalnych łańcuchów koordynacyjnych: $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{SS/RR-}i\text{Pr-Pybox})(\text{dmf})_4]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3\} \cdot \text{dmf} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $\{[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{SRSR/RTRS-Ind-Pybox})(\text{dmf})_4][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\} \cdot 5\text{MeCN} \cdot 4\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$). Związki te łączą aktywność optyczną, luminescencją i sprzężenie magnetyczne. Systemy oparte na jonach Nd^{III} wykazują luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni, pochodzącą od jonów lantanowca, oraz sprzężenie ferromagnetyczne w jednostkach $\text{Nd}^{\text{III}}\text{-NC-W}^{\text{V}}$, podczas gdy związki z Gd^{III} charakteryzują się czerwoną fosforescencją od liganda organicznego, oraz sprzężeniami antyferromagnetycznymi, prowadzącymi do ferrimagnetycznego charakteru obserwowanych łańcuchów spinowych.

Podsumowując, wyniki otrzymane w ramach pracy doktorskiej są cennym wkładem w światowej badania nad multifunkcjonalnymi materiałami łączącymi zjawiska magnetyczne z różnymi właściwościami fizycznymi, w tym chiralnością i luminescencją. Przedstawione wyniki pokazują zarówno nowe aspekty szeroko badanych zjawisk magnetycznych w materiałach molekularnych (publikacje **P1** – **P4**), jak również pokazują udane połączenia magnetyzmu z funkcjonalnościami optycznymi (publikacje **P5** – **P8**). Rezultaty pracy doktorskiej otwierają ponadto nowe obiecujące ścieżki badawcze, które mogą być rozwijane w kierunku otrzymania następnej generacji multifunkcjonalnych magnetycznych materiałów molekularnych.