

Kraków, 25.06.2021 r.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Tytuł rozprawy: „*New Hybrid Organic-Inorganic Frameworks; Synthesis, Crystal Structure and Physicochemical Properties*”

Autor: mgr Anabel Berenice González Guillen

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Wiesław Łasocho

Celem pracy była synteza organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych z uwzględnieniem zasad zielonej chemii, przy jednoczesnym kontrolowaniu wymiarowości struktur krystalicznych oraz sprawdzenie jej wpływu na właściwości fizykochemiczne takie jak stabilność termiczna, morfologia, własności optyczne i magnetyczne. **Hipotezę badawczą oparto na weryfikacji możliwości kontroli wymiarowości struktury krystalicznej materiałów bez zmiany składu chemicznego poprzez dobór izomerów związków organicznych oraz zbadaniu wpływu wymiarowości na właściwości materiałów.** W tym celu zbadano różne materiały wyjściowe – sole metali i cząsteczki organiczne. Stwierdzono, że najbardziej obiecującymi substratami do badań są siarczany metali w charakterze składników nieorganicznych, a w przypadku komponent organicznych – cząsteczki diamin, w szczególności trzy izomery fenylenodiaminy: 1,2-fenylenodiamina [OPD], 1,3 -fenylenodiamina [MPD] i 1,4-fenylenodiamina [PPD].

Niniejsza praca opiera się na **trzech artykułach** opublikowanych w literaturze naukowej oraz **dwóch manuskryptach** przeznaczonych do złożenia w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Zsyntetyzowano 17 nowych, hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych, a ich struktury krystaliczne rozwiązano w oparciu o dane pochodzące z eksperymentów technikami rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej. Wszystkie materiały pogrupowano w odpowiednie rodziny, w zależności od obecnego w nich metalu przejściowego. W przypadku materiałów zawierających Zn, Cd, Ni, Co i Fe udało się uzyskać kompletne rodziny (materiały zawierające OPD, MPD i PPD). Natomiast w przypadku Cu i Mn, pomimo licznych prób, uzyskano wyłącznie materiały zawierające aminę PPD (Tabela 1).

Kluczowymi elementami pracy były:

- opracowanie powtarzalnej metodologii syntezy, **bez wykorzystania rozpuszczalnika**,
- rozwiązanie struktur krystalicznych otrzymanych materiałów na podstawie danych zarejestrowanych metodami **rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej**, wykorzystując metody bezpośrednie (EXPO2014) oraz metody przestrzeni rzeczywistej (FOX).

Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów badano różnymi technikami, m.in. skaningową mikroskopią elektronową ukazującą **morfologię**, badaniami **stabilności termicznej** z pomocą termograwimetrii oraz rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej rejestrowanej w funkcji temperatury. **Właściwości optyczne** określono za pomocą teoretycznych obliczeń tensora podatności elektrycznej drugiego rzędu oraz pomiarów generowania drugiej harmonicznej na materiałach proszkowych metodą Kurtza-Perry'ego. Z kolei **właściwości magnetyczne** zbadano analizując magnetyzację izotermiczną, oraz statyczną podatność magnetyczną (χ_{dc}) a także zależność temperaturową podatności w zmiennym polu magnetycznym (χ_{ac}).

Wyniki przedstawione w pracy pozwoliły pozytywnie zweryfikować hipotezę badawczą. Zastosowanie różnych izomerów fenylendiaminy powtarzalnie kontroluje wymiarowość uzyskanego związku.

Jednym z podstawowych celów badań było uzyskanie powtarzalnej i skalowalnej metody syntezy, którą można by zastosować z różnymi wybranymi solami siarczanowymi. W tym celu testowano różne proporcje reagentów, temperatury, czasy reakcji oraz techniki syntezy tj. solwotermalna, pod chłodnicą zwrotną, mechanochemiczna itp. W pierwszej publikacji przedstawiono dwie nowe rodziny organiczno-nieorganicznych hybrydowych materiałów warstwowych opartych na siarczanach kadmu i cynku oraz izomerach fenylendiaminy. Dzięki geometrii rozmieszczenia grup aminowych dla poszczególnych izomerów (orto-, meta- i para-) uzyskano organiczno-nieorganiczne materiały o strukturach wykazujących układy wiązań propagujących w jednym-, dwóch i trzech wymiarach. Wyniki przedstawione w tej pracy doprowadziły do potwierdzenia, że izomery fenylendiaminy jednoznacznie determinują wymiarowość otrzymywanego związku końcowego. Materiały $ZnSO_4(OPD)_2$ i $CdSO_4(OPD)_2$ posiadają strukturę jednowymiarową, $ZnSO_4(MPD)_2$ i $CdSO_4(MPD)_2$ to materiały dwuwymiarowe, a z kolei $ZnSO_4(PPD)$ i $CdSO_4(PPD)$ posiadają struktury 3D. Materiały zawierające izomery meta- jako jedyne krystalizowały w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej (Cc). Fakt ten sprawił, że pozostałe materiały nie mogły wykazywać nieliniowych właściwości optycznych. Nieliniowe właściwości optyczne drugiego rzędu zbadano zarówno za pomocą pomiarów eksperymentalnych (generowanie drugiej harmonicznej) oraz obliczeń teoretycznych.

Statyczne składowe tensora podatności drugiego rzędu $\chi_{ijk}^{(2)}$ odzwierciedlają wielkość możliwych nieliniowych efektów optycznych drugiego rzędu, w tym przypadku generowania drugiej harmonicznej. Otrzymane wartości są stosunkowo małe mimo dużych wartości hiperpolaryzowalności cząsteczkowej, co może wpływać na wielkość efektu w strukturze krystalicznej. Co do pomiarów techniką Kurtza-Perry'go, nieliniowe optyczne odpowiedzi obu materiałów, $\text{ZnSO}_4(\text{MPD})_2$ i $\text{CdSO}_4(\text{MPD})_2$, wykazują około 8 razy niższe nieliniowe podatności optyczne drugiego rzędu niż w przypadku KDP. Mimo to, wyniki eksperymentalnie potwierdzają niecentrosymetryczność struktur krystalicznych, oraz wskazują że wpływ metalu (Zn lub Cd) na obserwowany efekt SHG jest znikomy, a wynika on z obecności ugrupowań organicznych i anionów SO_4^{2-} .

W drugiej publikacji przedstawiono dwa organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe, które rozszerzają grupę związków zawierających PPD: $\text{MnSO}_4(\text{PPD})$ i $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$. Pracę wyróżnia specyficzna struktura krystaliczna $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$. Spodziewano się że jak we wszystkich pozostałych przypadkach prezentowanych w tej pracy materiały zawierające ten sam izomer fenyleneodiaminy, będą izostrukuralne. Chociaż związki są bardzo podobne i ich struktura propaguje w trzech wymiarach, materiał zawierający jon Cu^{2+} jest jedynym z rodziny PPD, który nie jest izostrukuralny w stosunku do innych materiałów. Wybór grupy przestrzennej na podstawie wygaszeń systematycznych dla tych dwóch materiałów ($\text{MnSO}_4(\text{PPD})$ i $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$) zawężono w programie EXPO2014 do dwóch grup przestrzennych: Pbcn dla $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$ i Cmcm dla $\text{MnSO}_4(\text{PPD})$. Biorąc pod uwagę podobieństwa pomiędzy obrazami dyfrakcyjnymi obu materiałów a dyfraktogramami uzyskanymi dla innych związków zawierających PPD założono, że $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$ i $\text{MnSO}_4(\text{PPD})$ są z nimi izostrukuralne. Po przyjęciu grupy przestrzennej Cmcm dla $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$, obraz dyfrakcyjny wykazywał dodatkowe refleksy (tj. $16,50^\circ$, $30,11^\circ$ i $32,4^\circ$), które potraktowano jako zanieczyszczenia, ze względu na ich małe intensywności. Jednakże podczas udokładniania $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$ stwierdzono, że nieindeksowane refleksy nie były zanieczyszczeniami, ale liniami dyfrakcyjnymi wygaszonymi w wyniku wyboru grupy. W związku z tym ponownie rozważono grupę przestrzenną Pbcn, a po udokładnieniu struktury w nowej grupie uzyskano lepsze dopasowanie (gładsza krzywa różniczkowa) i niższe wartości współczynników R. Warto dodać, że PLATON, powszechnie używany program do walidacji struktur krystalicznych, wykrywał dodatkowe elementy symetrii sugerując Cmcm jako prawidłową grupę przestrzenną. Grupa przestrzenna Pbcn lepiej opisuje obraz dyfrakcyjny niż Cmcm, a zatem Pbcn została wybrana dla struktury $\text{CuSO}_4(\text{PPD})$, co zobrazowano na Fig. 11 w pracy.

W trzeciej publikacji opisano dwie rodziny materiałów hybrydowych uzyskanych według wcześniej opracowanych procedur syntezy. Rodziny składały się ze związków zawierających diaminy OPD, MPD i PPD oraz siarczany żelaza(II) i kobaltu(II). Wyznaczenie struktury krystalicznej, określenie stabilności termicznej i topologii materiałów przeprowadzono zgodnie z przedstawioną w pracy metodyką.

Manuskrypt przedstawia 5 nowych związków, a materiał zawierający OPD i siarczan kobaltu został opublikowany w osobnym artykule (*Sekcja: „Udział w innych publikacjach”*) ze względu na jego szczególne właściwości magnetyczne.

Specyficzną cechą tej pracy było jednoczesne wykorzystanie więcej niż jednego dyfraktogramu w udokładnianiu struktury krystalicznej jednego z materiałów. Aby uzyskać lepsze wyniki udokładniania dla związku $((MPD)_2CoSO_4)$ w programie JANA2006 zastosowano jednocześnie dwa obrazy dyfrakcyjne, przy czym drugi dyfraktogram zarejestrowano przy użyciu kobaltowego źródła promieniowania rentgenowskiego. Wiadomo, że podejście uwzględniające więcej niż jeden zestaw danych potrafi zapewnić lepsze wyniki niż wykorzystanie pojedynczego dyfraktogramu.

Kolejnym zagadnieniem poruszonym w niniejszej pracy były właściwości magnetyczne, które można skorelować z strukturą krystaliczną tego typu, jeśli do materiału zostanie wprowadzony pierwiastek o właściwościach umożliwiających potencjalne zastosowania magnetyczne, np. Ni^{2+} . Pierwszy nieopublikowany manuskrypt przedstawiony w rozprawie opisuje syntezę związków izostrukuralnych z analogicznymi tworząc rodzinę organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych na bazie siarczanów niklu przy użyciu tej samej, uprzednio opracowanej, prostej metody syntezy bez użycia rozpuszczalnika.

Drugi manuskrypt przedstawia nowy materiał zawierający siarczan kadmu i izomer diaminonaftalenu, 1,8-diaminonaftalen (18DAN) o zerowymiarowej strukturze krystalicznej, a także opis jego właściwości optyczne.

Oдноśnie wpływu wymiarowości na właściwości fizykochemiczne:

Analizy stabilności termicznej wykazały, że rozpad materiałów następuje po osiągnięciu temperatury w której cząsteczki amin zaczynają być usuwane ze struktury, a także że stabilność materiału jest bezpośrednio związana z wymiarowością struktury. Najbardziej stabilnymi materiałami są materiały zawierające para-aminę ze względu na trójwymiarowość propagacji wiązań, a najmniej stabilne są struktury zawierające cząsteczki orto-aminy.

Przeprowadzone badania magnetyczne ukazały przejścia do trójwymiarowych faz magnetycznych wykazujących uporządkowanie dalekiego zasięgu dla trzech materiałów bez względu na wymiarowość struktury krystalicznej. Utworzenie trójwymiarowej uporządkowanej magnetycznie fazy we wszystkich trzech związkach było możliwe dzięki małym odległościom między jonami Ni, co sprawiło, że superwymiana (PPD) oraz oddziaływania dipolowe (OPD i MPD) są wystarczająco silne, aby sprzęgać momenty magnetyczne łańcuchów i warstw. Kształt wykresów χT sugeruje konkurencję pomiędzy oddziaływaniem ferromagnetycznym, odpowiedzialnym za wzrost sygnału χT około 20 K, a

sprężeniem antyferromagnetycznym, które dla wszystkich trzech związków tłumi odpowiedź magnetyczną w zakresie niskich temperatur. Najsilniejsze tłumienia występują, gdy jony Ni są połączone w warstwy nieorganiczne (MPD i PPD), a momenty magnetyczne są uporządkowane niewspółliniowo. Dla tych materiałów obserwowane namagnesowanie przy 2,0K i 70 kOe jest czterokrotnie mniejsze (dla MPD) i ponad dziesięciokrotnie mniejsze (dla PPD) niż w przypadku związku łańcuchowego z OPD.

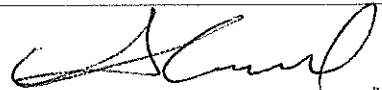
Nieliniowe własności optyczne były wykazywane przez materiały zawierające MPD i DAN. Struktury zawierające cząsteczki DAN wykazują silniejszą odpowiedź nieliniową niż te zawierające MPD. Aby poprawić wydajności optyczną należałoby zoptymalizować skład kryształów. Cząsteczki MPD można by zastąpić innymi o korzystnych własnościach elektronowych (np. posiadających duży moment dipolowy), co wpłynęłoby na wielkość efektu obserwowanego dla struktury, np. cząsteczki zawierające podstawniki donorowe/akceptorowe na pierścieniach aromatycznych, które zwiększają przenoszenie ładunku poprzez delokalizację p-elektronów. Jednocześnie taka wymiana komponenty organicznej musiałaby zachować polarność struktury kryształu. Dodatkową kwestią przy doborze powinna być również chęć uzyskania kryształów nieabsorbujących w obszarze widzialnym.

Podsumowując, zarówno osiągnięte cele badawcze jak i uzyskany materiał przedstawiony w tych pracach, pogłębiają wiedzę o warunkach syntezy, strukturach krystalicznych oraz właściwościach fizykochemicznych (optycznych i magnetycznych) organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, a także wpływie wymiarowości struktur krystalicznych tych materiałów..

Tabela 1. Zestawienie materiałów przedstawionych w pracy

* Appendix I

L.p.	Siarczan metalu	Diamina	Wzór sumaryczny	Wymiarowość	Artykuł
1	ZnSO ₄	OPD	ZnSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ¹ O ⁰ = 1D	I
2		MPD	ZnSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ² O ⁰ = 2D	
3		PPD	ZnSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
4	CdSO ₄	OPD	CdSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ¹ O ⁰ = 1D	I
5		MPD	CdSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ² O ⁰ = 2D	
6		PPD	CdSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
7	NiSO ₄	OPD	NiSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ¹ O ⁰ = 1D	To be published
8		MPD	NiSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ² O ⁰ = 2D	
9		PPD	NiSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
10	CoSO ₄	OPD	CoSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ¹ O ⁰ = 1D	*
11		MPD	CoSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ² O ⁰ = 2D	
12		PPD	CoSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
13	FeSO ₄	OPD	FeSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ¹ O ⁰ = 1D	III
14		MPD	FeSO ₄ C ₁₂ H ₁₆ N ₄	I ² O ¹ = 2D	
15		PPD	FeSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
16	MnSO ₄	PPD	MnSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	II
17	CuSO ₄	PPD	CuSO ₄ C ₆ H ₈ N ₂	I ² O ¹ = 3D	
18	CdSO ₄	18DAN	CdSO ₄ C ₂₀ H ₂₀ N ₄	I ⁰ O ⁰ = 0D	To be published



/Anabel Berenice Gonzalez Guillen/