



STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Functional Molecule-Based Materials Based on Nickel Complexes
and Polycyanidometallates**

Mateusz Reczyński

Promotor: **prof. dr hab. Barbara Sieklucka**

Promotor pomocniczy: **dr hab. Beata Nowicka**

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

KRAKÓW 2018

Rozprawa *Functional molecule-based materials based on nickel complexes and polycyanidometallates* powstała w wyniku badań, których celem było zaprojektowanie, synteza i charakterystyka nowych, funkcjonalnych materiałów molekularnych z mostkami cyjankowymi, na bazie kompleksów niklu i policyjanometalanów jako bloków budulcowych. W wyniku badań otrzymano szereg nowych związków, z których wyselekcjonowano sześć (**1–6**) o topologiach od zero-wymiarowych klastrów po trójwymiarową sieć koordynacyjną. Istotną częścią badań była ocena wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na strukturę i właściwości badanych materiałów.

W grupie zero-wymiarowych połączeń znajdują się klastry molekularne z diiminowymi ligandami blokującymi: $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mxbpy})_2]_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ (**1**) i $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_2]_2[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**) (mxbpy = 4,4'-dimetoksy-2,2'-bipirydył; phen = 1,10-fenantrolina). Pomimo podobieństwa ligandów i tych samych warunków syntetycznych oba klastry wykazują różne topologie szkieletu koordynacyjnego – **1** posiada topologię bipyramidy trygonalnej, natomiast **2** posiada topologię dekorowanego kwadratu. W obu przypadkach oktaedryczne jony niklu(II) stanowią centra stereogeniczne o identycznej konfiguracji absolutnej wewnątrz klastru. Dla związku **1**, który krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$, zaobserwowano spontaniczny rozdział enancjomerów $\Delta\Delta\Delta$ i $\Lambda\Lambda\Lambda$, natomiast związek **2** krystalizuje w postaci racematu w grupie przestrzennej $P-1$. Źródłem różnic strukturalnych pomiędzy związkami są właściwości ligandów i ich zdolność do tworzenia oddziaływań typu $\pi-\pi$ w obrębie i pomiędzy klastrami. Oba klastry są wysokospinowymi cząsteczkami o ferromagnetycznym stanie podstawowym $S = 4$. Dla związku **1** zbadano zjawiska naturalnego i magnetycznego dichroizmu kołowego.

W grupie jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych znajdują się dwumetaliczne łańcuchy molekularne $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cyclam})][\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ru}$ (**3**), Os (**4**); cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan). W obu związkach zachodzą przemiany strukturalne oraz przeniesienie ładunku w unikalnych parach redoks: $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{Ru}^{\text{II}}$ lub $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{Os}^{\text{II}}$. W wyniku przeniesienia ładunku w materiale indukowane są paramagnetyczne centra Ni^{II} i $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Os}^{\text{III}}$, co prowadzi do zmiany barwy oraz zmiany właściwości magnetycznych, przede wszystkim wzrostu stałej Curie w temperaturze pokojowej i pojawienia się oddziaływań magnetycznych w niskich temperaturach. Ponadto związki **3** i **4** wykazują bardzo wysokie przewodnictwo protonowe rzędu $\sim 1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (295 K, 100% RH), które określa się mianem *superionic conductivity* ($\sigma > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). Przewodnictwo zachodzi zgodnie z mechanizmem typu Grotthussa, w którym protony migrują pomiędzy cząsteczkami wody po

ścieżkach wyznaczonych przez wiązania wodorowe. Związki **3** i **4** są wyjątkowymi przykładami materiałów łączących w sobie zjawisko przeniesienia ładunku indukowane odwodnieniem i przewodnictwo protonowe.

Dwuwymiarowe polimery koordynacyjne są reprezentowane przez warstwową sieć koordynacyjną $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_3[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (**5**) o topologii plastra miodu. Zastosowanie wysokiego stężenia NH_4Cl w środowisku reakcji pozwoliło na uzyskanie ujemnie naładowanych warstw koordynacyjnych, których ładunek jest kompensowany przez jony NH_4^+ obecne w strukturze. Sieć koordynacyjna **5** wykazuje elastyczność strukturalną, dzięki czemu zaobserwowano szereg przemian strukturalnych wywołanych odwodnieniem. Związek **5** wykazuje zależność właściwości magnetycznych od stopnia uwodnienia (solwatomagnetyzm). W stanie pełnego nawodnienia jest on ferrimagnetykiem o temperaturze uporządkowania $T_c = 7,6 \text{ K}$ i posiada wąską pętlę histerezy namagnesowania, a po odwodnieniu jest antyferromagnetykiem z $T_c = 4,8 \text{ K}$ i przejściem metamagnetycznym w polu $4,7 \text{ kOe}$. Zmiany te wywołane są przez deformacje geometrii mostków cyjankowych oraz zmianę oddziaływań pomiędzy warstwami. Dzięki wprowadzeniu do struktury kationów NH_4^+ związek **5** wykazuje przewodnictwo protonowe rzędu $\sim 4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (295 K, 100% RH). Wysoka wartość energii aktywacji równa $0,76 \text{ eV}$ sugeruje, że przewodnictwo jest realizowane przez migrację jonów amonowych wewnątrz struktury związku **5** (mechanizm typu *vehicle*). Związek ten jest jednym z niewielu przykładów polimerów koordynacyjnych z mostkami cyjankowymi, które łączą w sobie porządek magnetyczny i przewodnictwo protonowe.

Ostatnią grupę trójwymiarowych materiałów molekularnych reprezentuje sieć koordynacyjna $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**). Odwodnienie tego związku do fazy bezwodnej (**6d**) zachodzi z zachowaniem krystaliczności (przemiana typu *single-crystal-to-single-crystal*). Usunięcie ligandów akwa ze sfery koordynacyjnej Ni^{II} wiąże się ze zmianą geometrii koordynacyjnej z oktaedrycznej ($s = 1$) do płasko-kwadratowej ($s = 0$), czemu towarzyszy znacząca zmiana barwy. W efekcie pod wpływem odwodnienia związek przechodzi ze stanu paramagnetycznego do diamagnetycznego. Najbardziej interesująca jest jednak zmiana właściwości mechanicznych materiału, który w stanie uwodnionym wykazuje klasyczną, dodatnią ekspansję termiczną, a po odwodnieniu rzadkie zjawisko ujemnej ekspansji termicznej (*negative thermal expansion*, NTE). Zjawisko NTE w odwodnionej fazie wiąże się z obecnością indukowanych termicznie, niskoenergetycznych, poprzecznych drgań deformujących mostków $\text{W}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$, które przeciwdziałają drganiom rozciągającym.

Związek **6** jest pierwszym przykładem materiału zawierającego jednostki oktacyjanometalaneowe, w którym zaobserwowano to zjawisko.

Wyniki badań zawarte w prezentowanej rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład do wiedzy o projektowaniu, syntezie i właściwościach funkcjonalnych materiałów molekularnych zawierających mostki cyjankowe. Ponadto, uzyskane wyniki dają podwalinę pod nowe, interesujące ścieżki badawcze w dziedzinie materiałów molekularnych i magnetyzmu molekularnego.