



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Autoreferat pracy doktorskiej

**MAGNETIC AND PHOTOMAGNETIC MOLECULAR SWITCHES
BASED ON COPPER(II) COMPLEXES AND
OCTACYANIDOMETALLATES**

Olaf Stefańczyk

Promotor:

Prof. dr hab. Barbara Sieklucka

Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński

Kraków, 2014



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

Badania zrealizowane zostały na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
w ramach programu MPD

international PhD-studies programme at the Faculty of Chemistry Jagiellonian University
new materials – modern technologies – sustainable concepts

Program MIĘDZYNARODOWE PROJEKTY DOKTORANCKIE realizowany jest przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka - PO IG 2007-2013, Priorytet 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.2 Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki.



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



Naukowcy na całym świecie koncentrują swoje działania na uzyskaniu różnorodnych funkcjonalnych materiałów molekularnych. Tego typu związki charakteryzują się nie tylko niezwykleymi strukturami, ale także różnorodnymi właściwościami fizyko-chemicznymi obejmującymi efekty optyczne, magnetyczne oraz elektryczne.

Pośród nich można wyróżnić przełączalne związki, dla których zastosowanie zewnętrznego bodźca (promieniowanie elektromagnetyczne, pola magnetyczne, potencjału elektrycznego, temperatury, ciśnienia, cząsteczek rozpuszczalnika, próżni) często prowadzi do ujawnienia się nowych właściwości fizyko-chemicznych bądź do modyfikacji uprzednio obserwowanych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie, synteza i charakterystyka strukturalna, spektroskopowa i magnetyczna nowych magnetycznych i fotomagnetycznych przełączników molekularnych opartych na kompleksach miedzi(II) i oktacyjanometalanach(IV/V). Połączenia mogą wykazywać przełączalność właściwości magnetycznych pod wpływem zewnętrznego bodźca: pola magnetycznego i/lub temperatury dla połączeń magnetycznych $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ oraz światła w przypadku połączeń fotomagnetycznych $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$. Dodatkowo, połączenia z wbudowanymi ligandami chiralnymi mogą wykazywać naturalną i magnetyczną aktywność optyczną.

W ramach tego celu sformułowano i zrealizowano 5 tematów badawczych istotnych dla pogłębienia wiedzy o układach przełączalnych opartych na oktacyjanometalanach.

Temat 1 - *Funkcjonalizacja połączeń $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ o strukturze warstwy podwójnej przez włączenia do struktury ligandów chiralnych, a następnie zbadanie aktywności magneto-optycznej uzyskanych związków.*

Realizację tego celu przeprowadzono w dwóch kolejnych etapach. W ramach pierwszego etapu sprawdzono możliwość uzyskania połączeń z innymi kationami organicznymi niż sprotonowanymi liniowymi poliaminami alifatycznymi. W tym celu skorzystano z kationu guanidynowego (Hgua) uzyskując dwa izostrukuralne połączenia $(\text{Hgua})_2\{\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ (M = W, **1**; Mo, **2**) o strukturze warstwy podwójnej. Po stwierdzeniu słuszności tej idei przystąpiono do realizacji drugiego etapu obejmującego zastosowanie chiralnych kationów. W tym celu zastosowano chiralnych kation 1,2-diaminocykloheksanu posiadający dwa asymetryczne atomy węgla. Korzystając z dwóch form chiralnych ((1*R*,2*R*)-H₂chxn, (1*S*,2*S*)-H₂chxn), mieszaniny racemicznej (*trans*-H₂chxn) oraz formy mezo (*cis*-H₂chxn) kationu 1,2-diaminocykloheksanu uzyskano cztery izostrukuralne związki $\text{L}\{\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ (L = (1*R*,2*R*)-H₂chxn, **3**; (1*S*,2*S*)-H₂chxn, **4**; *trans*-H₂chxn, **5**;

cis-H₂chxn, **6**) o budowie warstwy podwójnej ze H₂chxn między warstwami. Ponadto połączenia **3** i **4** krystalizują w grupach niecentrosymetrycznych pozwalających na obserwacje aktywności optycznej. Pomiar magnetyczny dla związków **1** - **6** wykazały obecność dalekozasięgowego uporządkowania ferromagnetycznego z temperaturami krytycznymi w przedziale od 32,6 do 34,3 K dla analogów wolframowych i 27,5 K dla związku z molibdenem, ponadto zaobserwowano pętle histerezy magnetycznej z polami koercji do 300 Oe. Analiza magnetostrukturalna uzyskanych i znanych połączeń Cu(II)-M(V) o strukturze warstwy podwójnej potwierdziła występowanie korelacji pomiędzy odległością międzywarstwową, a temperaturą uporządkowania dalekozasięgowego, pokazujące wzrost temperatury krytycznej wraz ze wzrostem odległości między warstwami podwójnymi. Dodatkowo dla połączeń **3** i **4** przeprowadzono analizę naturalnej i magnetycznej aktywności optycznej mierząc widma naturalnego i magnetycznego dichroizmu kołowego. Te badania potwierdziły obecność naturalnej aktywności optycznej pochodzącej głównie od chiralnego kationu oraz magnetycznej aktywności optycznej odpowiadającej przejściom na centrach Cu(II) i W(V). Są to pierwsze obserwacje naturalnej i magnetycznej aktywności optycznej w kompleksach miedzi(II) z oktacyjanometalanami.

Podsumowując powyższe wyniki w pełni zrealizowano cel jakim była funkcjonalizacja połączeń Cu^{II}-[M^V(CN)₈]³⁻ o strukturze warstwy podwójnej uzyskując materiał łączący w sobie zarówno silne sprzężenia magnetyczne pochodzące od warstw podwójnych jak i aktywność optyczną generowaną przez chiralny kation.

Temat 2 - *Jednowymiarowe polimery koordynacyjne Cu(II)-W(V) przelączalne polem magnetycznym oraz charakterystyka ich zachowania metamagnetycznego.*

W ramach tego tematu uzyskano cztery połączenia z kompleksami miedzi(II) z 2,2'-bipirydylem (bpy) i 5,5'-dimetylo-2,2'-bipirydylem (5,5'-dmbpy) oraz oktacyjanowolframianem(V) o wzorach: [Cu^{II}(bpy)(H₂O)_{0.5}(HCOO)_{0.5}]₂[W^V(CN)₈] (**11**) i [Cu^{II}(5,5'-dmbpy)][Cu^{II}(5,5'-dmbpy)(X)]-[W^V(CN)₈]-H₂O (X = Br, **12**; Cl, **13**; NO₃, **14**). Analizy strukturalne dla wszystkich połączeń wykazały jednowymiarowe struktury łańcuchowe zbudowane z kwadratów połączonych naprzeciwległymi wierzchołkami dla **11** oraz unikalnych izostrukturnych wstęg z różnymi skoordynowanymi anionami dla **12** - **14**. Dodatkowo dla tych połączeń zaobserwowano obecność oddziaływań supramolekularnych przez wiązania wodorowe dla **11** oraz oddziaływania π-π dla **12** - **14**, które są istotne dla obserwacji zachowania metamagnetycznego w tych polimerach koordynacyjnych. Pomiar magnetyczny dla **11** - **14** wykazały obecność zachowania metamagnetycznego

z dalekozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym z temperaturami krytycznymi w przedziale od 2,4 do 4,7 K.

W ramach tego tematu uzyskano pierwsze jednowymiarowe połączenia metamagnetyczne wśród kompleksów metali bloku 3d z oktacyjanometalanami, jednocześnie jedne z nielicznych spośród znanych polimerów koordynacyjnych z mostkami cyjankowymi. Dla tych połączeń obserwuje się przełączalność między różnymi stanami magnetycznymi zarówno pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego jak i temperatury.

Temat 3 - *Kontrolowanie właściwości magnetycznych hybrydowych sieci nieorganiczno-organicznych poprzez zastąpienie długich mostkujących ligandów organicznych krótkimi łącznikami.*

Spśród nielicznych raportowanych hybrydowych sieci nieorganiczno-organicznych wybrano dwa analogiczne związki: $[\text{Cu}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{DMF})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{DMF})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 1.5(4,4'\text{-bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dla których przeprowadzono zamianę liganda mostkującego 4,4'-bipirydyłu (4,4'-bpy) na pirazynę (pyz) w celu zaobserwowania zmian właściwości magnetycznych. Zastosowanie nowatorskiej syntezy łączącej powolną dyfuzję rozpuszczalników o różnej polarności i syntezę w niskiej temperaturze uzyskano trzy izostrukuralne hybrydowe układy $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pyz})(\text{DMF})_3]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{DMF})_4][\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2$ ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{V}}$: Cu/W, **15**; Cu/Mo, **16**; Co/W, **17**). W ich strukturze wyróżnia się łańcuchy (3,2) z mostkami $\text{M}^{\text{II}}\text{-NC}\text{-M}^{\text{V}}$, które są wzajemnie połączone przy pomocy mostków $\text{M}^{\text{II}}\text{-pyz}\text{-M}^{\text{II}}$. Analogiczną strukturę zaobserwowano dla poprzednich związków z mostkami 4,4'-bpy. Pomiar magnetyczne wykazały obecność silnych oddziaływań ferromagnetycznych wzdłuż łańcuchów (3,2) i słabych oddziaływań antyferromagnetycznych przez mostki organiczne, które są znacznie silniejsze dla mostka pyz niż 4,4'-bpy. Ponadto zastąpienie 4,4'-bpy przez pyz spowodowało pojawienie się dalekozasięgowego uporządkowania antyferromagnetycznego z temperaturami krytycznymi około 2 K.

Zastąpienie długich mostków organicznych przez krótkie, mogące silniej przekazywać oddziaływania magnetyczne, w znaczący sposób zmienia właściwości magnetyczne. To podejście pozwala na kontrolę charakterystyki magnetycznej układu na etapie syntezy.

Temat 4 - *Efekt fotomagnetyczny w połączeniach Cu^{II}-Mo^{IV} oraz analiza potencjalnych mechanizmów tego efektu.*

W tym celu uzyskano pięć nowych połączeń Cu^{II}-[Mo^{IV}(CN)₈] z ligandami organicznymi:

- 1) sól jonowa {[Cu^{II}(tren)]₂(μ-tn)}·[Mo^{IV}(CN)₈]·7.5H₂O (**18**) (tren = tris(2-aminoetyl)amina, tn = propyleno-1,3-diamina) z dimerami Cu(II),
- 2) zgięta cząsteczka trójcentrowa [Cu^{II}(enpnen)]₂[Mo^{IV}(CN)₈]·6.75H₂O (**19**) (enpnen = N,N'-bis(2-aminoetyl)-1,3-propanodiamina),
- 3) helikalny łańcuch z bocznymi ramionami [Cu^{II}(dien)][Cu^{II}(dien)(Hea)][Mo^{IV}(CN)₈]·5H₂O (**20**) (dien = dietylenetriamina, Hea = etanoloamina),
- 4) jednowymiarowa drabina z bocznymi ramionami [Cu^{II}(Me₂en)][Cu^{II}(Me₂en)₂][Mo^{IV}(CN)₈]·6H₂O (**21**) (Me₂en = N,N-dimetyletylenodiamina) oraz
- 5) jednowymiarowa wstęga [Cu^{II}(bapa)]₂[Mo^{IV}(CN)₈]·2.7H₂O (**22**) (bapa = bis(3-aminopropylo)amina) zbudowana z wielocentrowych węzłów: kwadratów - [Cu^{II}₂Mo^{IV}₂]⁴⁺ i bipiramid trygonalnych - [Cu^{II}₃Mo^{IV}₂]²⁻ połączonych przez kompleksy [Cu(bapa)]²⁺.

Pomiary i interpretacja widm absorpcyjnych UV-vis-NIR w fazie stałej w zakresie 420 - 470 nm dla tych związków wykazały brak pasm dla **21**, obecność słabo intensywnego pasma ligand field (LF) Mo(IV) dla **18**, średnio intensywnych pasm LF dla **19** i **20**, oraz średnio-intensywnego pasma MMCT pomiędzy Cu(II) i Mo(IV) dla **22**. Pasma w tym zakresie są niezbędne dla obserwacji efektu fotomagnetycznego. Pomiary magnetyczne dla **18** - **22** wykazały paramagnetyczny charakter, pochodzący od paramagnetycznych centrów Cu(II) mostkowanych przez diamagnetyczne jony [Mo(CN)₈]⁴⁻, ze słabymi oddziaływaniami antyferromagnetycznymi w niskich temperaturach. Pomiary fotomagnetyczne dla **18** - **22** wykazały obecność fotoindukowanego wzrostu magnetyzacji tylko w przypadku kompleksów **19**, **20** i **22** przy naświetlaniu z zastosowaniem wybranych długości fali promieniowania dopasowanymi do pasm LF i MMCT w tych kompleksach. Ponadto badania podczas naświetlania różnymi długościami fali przeprowadzone dla **20** i **22** wykazały, że najintensywniejszy efekt fotomagnetyczny jest obserwowany dla promieniowania o energii niewiele mniejszej od maksimum pasma absorpcji LF dla **20** bądź MMCT dla **22**. Warto też zwrócić uwagę na to, że dwa ostatnie związki wykazują drugi co do intensywności efekt fotomagnetyczny pośród połączeń Cu^{II}-[Mo^{IV}(CN)₈] z ligandami organicznymi, niewiele ustępując siedmiocentrowej cząsteczce [Cu^{II}(tren)]₆[Mo^{IV}(CN)₈](ClO₄)₈·4.5H₂O, zaś związek **19** wykazuje jeden z intensywniejszych efektów fotomagnetycznych wśród układów trójcentrowych. Dodatkowo po raz pierwszy przeprowadzono pomiary fotomagnetyczne

z zastosowaniem światła białego dla **20** i **22**. Uzyskano mało intensywny efekt fotomagnetyczny wymagający długiego czasu naświetlania (wynikającego z małej mocy źródła w porównaniu do laserów oraz struktury widma światła białego). Dla połączenia **22** także potwierdzono obecność fotoodwracalności pod wpływem światła czerwonego i promieniowania podczerwonego.

Analizy mechanizmu efektu fotomagnetycznego dla **19**, **20** i **22** wykazały, że w przypadku pierwszych dwóch związków obserwuje się mechanizm przejścia międzysystemowego (ISC) na molibdenie(IV), zaś dla **22** obserwuje się przeniesienie ładunku w obrębie pary $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{IV}}$ (MMCT) z bardzo małym udziałem mechanizmu ISC, rosnący przy naświetlaniu promieniowaniem o wyższej energii. Za mechanizmem ISC w **19** i **20** przemawia znaczna różnica pomiędzy magnetyzacją w najwyższym mierzonym polu dla próbki przed i po naświetleniu widoczna na wykresach $M(H)$. Tylko konwersja $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{LS}} (S = 0) \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}} (S = 1)$ zgodnie z mechanizmem ISC może indukować dodatkowy sygnał wynikający z utworzenia dodatkowych spinów. W przypadku **22** opisywanego głównie mechanizmem MMCT nie obserwuje się tej zmiany na wykresach $M(H)$ gdyż konwersja $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{IV}}_{\text{LS}}\text{-Cu}^{\text{II}}_{\text{n}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{-Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{II}}_{\text{n}}$ nie wpływa na zmianę liczby niesparowanych spinów.

Analiza korelacji pomiędzy efektami fotomagnetycznymi a strukturami różnych związków nie wykazała prostej zależności pomiędzy zastosowanym ligandem a obecnością efektu fotomagnetycznego. Fakt, że większość układów fotomagnetycznych Cu(II)-Mo(IV) bazuje na poliaminach wynika głównie z ich zdolności do tworzenia trwałych kompleksów z miedzią(II). Jednak ligandy pośrednio wpływają na charakterystykę spektralną związków i liczbę mostków cyjankowych, które istotnie wpływają na mechanizm efektu fotomagnetycznego oraz intensywność i czas osiągnięcia maksymalnego efektu: większa liczba mostków = szybszy wzrost sygnału i intensywniejszy efekt fotomagnetyczny.

Dodatkowym sukcesem tych badań było przeprowadzenie pierwszego pomiaru kinetyki efektu fotomagnetycznego dla **22** przy zastosowaniu spektroskopii ESR określając, że proces fotomagnetyczny jest reakcją pierwszorzędową o stałej szybkości reakcji $0.036(1) \text{ min}^{-1}$ i czasie połowicznego przemiany 19 min. Zbadano także fotoodwracalność tego systemu stwierdzając, że naświetlanie światłem 647 nm nie prowadzi do przywrócenia stanu paramagnetycznego z dobrze odseparowanymi centrami Cu(II) , lecz utworzenia innego stanu metastabilnego.

Temat 5 - Wprowadzenie chiralności do potencjalnych układów fotomagnetycznych $Cu^{II}-[Mo^{IV}(CN)]^{4-}$.

W celu wprowadzenia chiralności do połączeń Cu(II)-Mo(IV) zastosowano, nieeksplorowaną dla kompleksów z oktacyjanometalami, metodę samoskładania w obecności chiralnych bloków budulcowych. Do ich syntezy zastosowano achiralny 1,3-diamino-2-propanol (Hbdap), dwie chiralne formy 1-amino-2-propanolu (*S/R*-Hprolam) oraz jego mieszaninę racemiczną (*rac*-Hprolam). Achiralny 1,3-diamino-2-propanol (Hbdap) w kompleksach z Cu(II) tworzy trójcentrowe bloki $[(bdapH)_2(bdap)_2Cu_3]^{4+}$ w formie prawo (Δ) lub lewoskrętnych spiral (Λ), które w wyniku spontanicznego rozdziału mogą tworzyć chiralne struktury. W połączeniach z oktacyjanometalanami(IV) te bloki utworzyły dwa helikalne polimery koordynacyjne $[(bdapH)_2(bdap)_2Cu_3][M^{IV}(CN)_8]\cdot H_2O$ (M = Mo, **23**; W, **24**). Pomimo transferu chiralności chiralnych bloków budulcowych do helis nie zaobserwowano spontanicznego rozdziału. Uzyskano centrosymetryczną strukturę z naprzemiennie ulokowanymi prawo i lewoskrętnymi helisami. Pomiar magnetyczny dla **23** i **24** wykazały obecność silnych oddziaływań antyferromagnetycznych ze stałymi sprzężenia $J_1 \sim -150 \text{ cm}^{-1}$ i $J_2 \sim -125 \text{ cm}^{-1}$ w obrębie trójcentrowych cząsteczek. Pomiar fotomagnetyczny dla **23** z zastosowaniem różnych długości fal promieniowania odpowiadających pasmu LF Mo(IV) nie wykazały żadnego efektu.

Zastosowanie różnych form 1-amino-2-propanolu do syntezy chiralnych bloków budulcowych poskutkowało utworzeniem dwóch chiralnych i jednej centrosymetrycznej klatki $[Cu^{II}(L)]_4^{4+}$, które w połączeniach z $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$ (M = W, Mo) utworzyły sześć nowych niecentrosymetrycznych połączeń: $[Cu^{II}(L)]_4[W^{IV}(CN)_8]\cdot 4H_2O$ (L = *rac*-prolam, *rac*-**25**; *R*-prolam, *R*-**26**; *S*-prolam, *S*-**27**) i $[Cu^{II}(L)]_4[Mo^{IV}(CN)_8]\cdot 4H_2O$ (L = *rac*-prolam, *rac*-**28**; *R*-prolam, *R*-**29**; *S*-prolam, *S*-**30**). Pomiar magnetyczny dla połączeń z ligandami chiralnymi (*R*-**26**, *S*-**27**, *R*-**29** i *S*-**30**) wykazały podobne właściwości magnetyczne z oddziaływaniami antyferromagnetycznymi poniżej 100 K. Zaś pomiar magnetyczny dla połączeń z mieszaniną racemiczną prolamu wykazały słabe oddziaływania antyferromagnetyczne dla *rac*-**25** i ferromagnetyczne dla *rac*-**28**. Pomiar fotomagnetyczny dla *rac*-**28**, *R*-**29** i *S*-**30** wykazały obecność silnego efektu fotomagnetycznego o intensywności nieobserwowanej dla żadnego połączenia Cu(II)-Mo(IV) z ligandami organicznymi. Ponadto dla *rac*-**28** zaobserwowano pojawienie się fotoindukowanego uporządkowania dalekozasięgowego z temperaturą krytyczną 12 K.

Zastosowanie chiralnych bloków budulcowych $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n$ ($n = 3$ or 4 , $\text{L} =$ aminoalkohol) w syntezie potencjalnych fotomagnetycznych kompleksów z oktacyjanomolibdenianem(IV) zakończyło się pełnym sukcesem.

Podsumowując, uzyskane wyniki w ramach pracy doktorskiej stanowią istotny wkład dla pogłębienia wiedzy o układach przełączalnych opartych na oktacyjanometalanach w szczególności opartych na kompleksach miedzi(II). Ponadto wyznaczają nowe kierunki badań obejmujące połączenia magnetyzmu z aktywnością optyczną, uzyskanie jednowymiarowych metamagnetyków, sterowanie magnetyzmem układów hybrydowych, polepszenie wydajności efektu fotomagnetycznego w układach Cu(II)-Mo(IV) oraz połączenie chiralności i fotomagnetyzmu.