

Zjawiska chromowe (z greckiego „*chroma*” — „*kolor*”) obejmują szeroki obszar efektów zmiany barwy pod wpływem bodźców zewnętrznych. Wiele możliwych czynników może powodować zmianę koloru, w tym światło (fotochromizm), ciśnienie (piezochromizm), pH (halochromizm), temperatura (termochromizm), polarność rozpuszczalnika (solwatochromizm). Spośród wielu różnych efektów chromowych, te powyższe można uznać za najbardziej zbadane i najważniejsze z technologicznego punktu widzenia. Materiały, w których można wywołać zmianę koloru, znajdują zastosowanie w tzw. inteligentnych oknach, dostosowujących się soczewkach, substancjach obrazujących, sensorach i tym podobnych. Efekty chromowe można zaobserwować zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym. W szczególności, fazy krystaliczne charakteryzują się strukturą periodyczną, która daje możliwość przewidywania wzajemnego sposobu ułożenia cząsteczek. Wykorzystując wiedzę na temat procesu samoorganizacji i oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach można zaprojektować fazy o pożądanym właściwościach, w tym właściwościach chromowych, poprzez podejście nazywane *inżynierią krystaliczną*.

W dzisiejszych czasach istnieje potrzeba opracowania lepszych i wydajniejszych materiałów. Materiały wieloskładnikowe są obiecującymi kandydatami w badaniach ciała stałego, ze względu na ich funkcjonalność która może wynikać z właściwości ich pojedynczych elementów budulcowych. W literaturze, szeroko opisane zostały różnego rodzaju barwne kryształy, jednak większość z nich to układy jednoskładnikowe. Inżynieria krystaliczna wieloskładnikowych barwnych kryształów wydają się więc być zagadnieniem, który można zbadać bardziej szczegółowo, a poszukiwanie i charakterystyka kandydatów o obiecujących właściwościach absorpcyjnych, pozwoli na projektowanie i otrzymanie nowych materiałów krystalicznych interesujących z punktu widzenia zastosowań.

Istotą projektowania wieloskładnikowych barwnych kryształów jest zrozumienie czynników, które odpowiadają za obecność i/lub zmianę koloru. Geneza koloru w materiałach jednoskładnikowych jest dość dobrze zidentyfikowana, i opiera się ona na przejściach elektronowych w obrębie cząsteczki. Niemniej jednak mechanizm powstawania czy zmiany koloru w materiałach wieloskładnikowych, w szczególności w kryształach, nie jest do końca zbadany. Ponadto, inne czynniki takie jak, aromatyczność w obrębie cząsteczki, która może prowadzić do nakładania się orbitali π , mechanizmy tautomeryzacji, czy zmiany konformacji cząsteczki, również mogą mieć przyczynek do barwy lub jej zmiany w fazach krystalicznych. Z

tego powodu, bardziej szczegółowe badania powinny zostać przeprowadzone na układach, które nie zawierają cząsteczek takich jak wyżej wymienione.

Celem tej pracy było zaprojektowanie i otrzymanie nowych wieloskładnikowych faz krystalicznych, które absorbują światło widzialne, oraz identyfikacja zależności między cechami struktury kryształu (struktura cząsteczkowa, periodyczne upakowanie cząsteczek i oddziaływania międzycząsteczkowe) a kolorem. Moja praca doktorska została podzielona na trzy projekty, i skupia się na dwóch różnych blokach budulcowych: bezbarwnym kwasie wiołurowym (**va**) i purpurowym 6-amino-1-metylo-5-nitrozouracylu (**purp**).

Pierwszy projekt obejmuje badania nad właściwościami **va**, pochodnej kwasu barbiturowego z grupą oksymową (-NOH) jako chromoforem, i który jest bezbarwnym ciałem krystalicznym w warunkach normalnych. W wyniku przemiany fazowej monokryształu w postaci uwodnionej (wioluran tyraminy woda $<1^+/1^-/1>$, **VATYR**), otrzymano wysokotemperaturową odmianę polimorficzną **VATYR/HT** – wiołuran tyraminy $<1^+/1^->$, która wraz z jej innymi odmianami polimorficznymi została opisana w publikacji „Origin of chromic effects and crystal-to-crystal phase transition in the polymorphs of tyraminium violurate” opublikowanej w IUCrJ, 2019, 6(2), 226–237. Praca ta wykazała, że kolor w wiołuranach tyraminy jest wynikiem przeniesienia ładunku z grupy oksymowej **va** na grupę aminową **tyr** i utworzenie soli. Drugim czynnikiem powodującym przesunięcie pasm absorpcji w zakresie widzialnym jest redystrybucja gęstości elektronowej pod wpływem wiązań wodorowych w obrębie grupy oksymowej **va**. Właściwości **VATYR/HT** zbadano za pomocą spektroskopii UV-Vis, a strukturę krystaliczną scharakteryzowano za pomocą konwencjonalnej analizy strukturalnej i analizy powierzchni Hirshfelda. Wyniki te zostały poparte badaniami rozkładu gęstości elektronowej, analizą polaryzowalności atomów i wiązań, eksperymentami DSC i PXRD zaprezentowanymi w wyżej wymienionej publikacji.

W pierwszym projekcie, otrzymane zostały jedynie struktury krystaliczne typu soli, w związku z tym istotą drugiego badania, była ocena wpływu przeniesienia ładunku na kolor lub jego zmianę również w kokryształach zawierających **va**. W tym celu, wybrane jako bloki budulcowe do współkryształizacji z **va** zostały wybrane L-aminokwasy (**L-aa**) zostały ponieważ wykazują one różnorodność molekularną, np. posiadają ugrupowania aromatyczne, co daje możliwość sprawdzenia wpływu oddziaływań $\pi \cdots \pi$ na barwę kryształów. W efekcie otrzymano pięć wieloskładnikowych faz krystalicznych, trzy z nich to ko-kryształy, a pozostałe dwie to

sole: **VASer**—L-Seryna kwas wiolurowy woda $\langle 1/1/2 \rangle$, **VATyr**—L-Tyrozyna kwas wiolurowy woda $\langle 1/1/3 \rangle$, **VATrp**—L-Tryptofan kwas wiolurowy $\langle 1/1 \rangle$, **VAHis**—wioluran L-Histydyny woda $\langle 1^+/1^-/1 \rangle$ oraz **VALys**—wioluran L-Lizyny woda $\langle 1^+/1^-/1 \rangle$. Dla otrzymanych faz krystalicznych wykonano rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne, a następnie zastosowano konwencjonalną analizę strukturalną, obliczono i zanalizowano powierzchnie Hirshfelda i indeksy NCI dla słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Właściwości absorpcyjne zbadano za pomocą eksperymentalnej spektroskopii UV-Vis (zarówno dla roztworów jak i próbek w stanie stałym), a także zmierzono wartości pH 1:1 wodnych mieszanin **va** i odpowiedniego **L-aa**. Każda z tych struktur krystalicznych wykazuje inne właściwości absorpcyjne w zakresie widzialnym i podobnie jak w przypadku **VATYR/HT**, na barwę mają wpływ oddziaływania międzycząsteczkowe z udziałem grupy oksymowej **va**. Powstawanie soli powoduje występowanie maksimów absorpcji przy dłuższych falach, podczas gdy ko-kryształy wykazują pasma absorpcji przy krótszych falach. Dodatkowo, w niektórych z badanych struktur, obecność i siła zidentyfikowanych oddziaływań $\pi \cdots \pi$ wydaje się wzmacniać ich kolor. Potwierdzono również, że pH wodnych roztworów substancji macierzystych nie ma wpływu na kolor tych produktów krystalicznych.

Efekty chromowe zaobserwowane dla kryształów zawierających **va**, badanych w ramach moich dwóch pierwszych projektów, skłoniły mnie do podjęcia dodatkowych badań nad kolorem w układach posiadających ugrupowanie chromoforowe z atomem azotu. Do mojego trzeciego projektu wybrałam **purp**, który jest pochodną uracylu z nitrozo grupą ($-\text{NO}$) jako chromofor. Substancja ta wykazuje intensywne zabarwienie w roztworze i ciele stałym, a jej struktura krystaliczna nie została dotąd wyznaczona i opisana w literaturze. Moim celem było zaprojektowanie i otrzymanie wieloskładnikowych struktur krystalicznych z **purp**, a z kolei współkryształizacja **purp** z innymi blokami budulcowymi, miała za zadanie modyfikację jego właściwości absorpcyjnych. Otrzymałam pięć faz krystalicznych: **PURP/UREA/WATER**, **PURP/MEL/WATER**, **PURP/2A5CLP** (wszystkie trzy będące kokryształami), **PURP/2AP/WATER** (sól) oraz **PURP**, z których wszystkie wykazują różne pasma absorpcji w zakresie UV-Vis. Wyniki konwencjonalnej analizy strukturalnej, poparte analizą powierzchni Hirshfelda i analizą NCI, wykazały, że położenie pasm absorpcyjnych dla tych struktur krystalicznych może być skorelowane z siłą wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy grupą nitrozową i aminową **purp**, ocenioną na podstawie geometrii i właściwości gęstości

elektronowej. W przeciwieństwie do kryształów zawierających *va*, utworzenie soli **PURP/2AP/WATER** spowodowało obecność maksimum absorpcji przy krótszych falach niż dla pozostałych faz zawierających *purp*. Interesującym wynikiem tego badania było zaobserwowanie odwracalnej zmiany barwy (z pomarańczowej na fioletową) w zakresie 293–393 K uwodnionego ko-kryształu *purp* i *urea*. Zbadałam rozkład gęstości elektronowej i przeprowadziłam jej analizę topologiczną, na podstawie niskotemperaturowych i wysokorozdzielczych pomiarów dla ‘zamrożonych’ faz **PURP/UREA/WATER** (barwa pomarańczowa w RT) i **PURP/UREA/WATER/HT** (barwa fioletowa w 120 °C). Pozwoliło mi to na bardziej szczegółowe przestudiowanie zjawiska zmiany koloru na skutek temperatury, i znalezienie subtelnych różnic pomiędzy tymi dwiema fazami. Teoretyczne obliczenia widm UV-Vis *purp* w roztworach (woda, DMF i pirydyna), potwierdziły przejście $n-\pi^*$ odpowiedzialne za kolor *purp*.

Podsumowując przeprowadzone badania, zaprojektowałam i otrzymałam dziesięć nowych wieloskładnikowych kryształów, które wykazujących zjawiska chromowe w zakresie widzialnym światła. Techniki krystalograficzne i spektroskopowe w połączeniu z badaniami gęstości elektronowej umożliwiły mi zidentyfikowanie i opisanie związku pomiędzy cechami strukturalnymi otrzymanych faz a ich właściwościami absorpcyjnymi. W trzecim projekcie uzyskałam i scharakteryzowałam interesujący przypadek kryształów **PURP/UREA/WATER** i **PURP/UREA/WATER/HT**, wykazujących odwracalną zmianę barwy. Ponadto, opracowałam i zbadałam interesujące właściwości absorpcyjne *purp*, który daje szereg możliwości jego dalszych badań w kierunku projektowania materiałów barwnych.