

Aleksandra Półrolniczak, Praca doktorska pt” Zmiany konformacyjne wywołane temperaturą i ciśnieniem w kryształach molekularnych i polimerach koordynacyjnych”

Promotor pracy: Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak

## Streszczenie

Właściwości fizyczne związków chemicznych są zwykle związane z ich podstawowymi parametrami, takimi jak siły spójności, konformacje, oddziaływania międzycząsteczkowe, inwersje czy formy tautomeryczne. Elastyczność i właściwości termiczne większości związków są determinowane przez siły spójności i wielkość luk. W grupie kryształów molekularnych, gdzie cząsteczki oddziałują poprzez stosunkowo słabe siły dyspersyjne i wiązania wodorowe lub halogenowe, właściwości konformacyjne cząsteczek i luk, które w większości przypadków są zbyt małe, aby pomieścić cząsteczki rozpuszczalnika podczas procesu krystalizacji, są często zanedbywane. W przypadku grupy polimerów koordynacyjnych (CP) i sieci metaloorganicznych (MOF) właściwości te są związane z odkształceniami struktur, w których ligandy są zwykle uważane za elementy sztywne, a ich wiązania koordynacyjne z centrami metalicznymi za przeguby zginające się pod wpływem bodźców zewnętrznych. W MOF-ach kluczową rolę odgrywają puste przestrzenie – pory, które mogą albo kurczyć się i zapadać, albo przyjmować cząsteczki gości z otoczenia. Taka sorpcja może skutkować sprzecznym z intuicją wzrostem objętości kryształu, ze względu na transport cząsteczek gości i zwiększoną objętość molekularną związków. Na wszystkie te właściwości kryształów molekularnych, CP i MOF mogą wpływać właściwości konformacyjne cząsteczek i ligandów w CP i MOF, a także schematy koordynacji. Stąd główny cel mojej pracy doktorskiej: zbadanie wpływu przemian konformacyjnych na właściwości kryształów molekularnych, CP i MOF, w różnych warunkach temperatury i ciśnienia.

W serii 5 artykułów pokazaliśmy, jak wysokie ciśnienie wpływa na strukturę i właściwości materiałów różniących się wielkością porów, rodzajem atomu centralnego i zastosowanym ligandem. Efekty wywołane ciśnieniem opisane w tej pracy pokazują, że zastosowanie warunków wysokiego ciśnienia jest niezwykle skutecznym parametrem termodynamicznym wpływającym na strukturę związków i modyfikującym ich właściwości. Poniżej podsumowano niektóre z najważniejszych wyników opisanych w tej pracy.

Interesujące zjawisko zaobserwowano w kryształ molekularnym zbudowanym z 1,4-bis(pentyloksy)-2,5-bis(2-pirydynoetynylo)-benzenu. Badanie to udowadnia wpływ szybkości kompresji na tworzenie diagramów fazowych ciał stałych. Pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym, w zależności od prędkości ściskania, można zaobserwować dwie fazy tego samego kryształu. Podczas ściskania zaobserwowano dwa różne zestawy efektów: (i) silne monotoniczne ściskanie, po którym następowało pojawienie się nieregularnych "zmarszczek"

na powierzchni przy szybkim ściskaniu; oraz (ii) przemieszczający się wzdłuż płaszczyzny kryształu front przejściowy, po którym następowała gwałtowna zmiana kształtu przy powolnym ściskaniu. Te początkowo niespójne obserwacje zostały uchwycone dla tej samej próbki kryształu w jednej serii eksperymentów.

Zbadaliśmy również porowaty i polarny solwat kokryształu BTCP·dItFB·Ac (BTCP= 1,2-bis[2-metylo-5-(pirydylo)-3-tienylo]cyklopenten, dItFB= 1,4-dijodotetrafluorobenzen). W warunkach otoczenia absorbuje lub uwalnia wodę w zależności od otaczającej wilgoci. Pod ciśnieniem kryształ wykazuje silnie anizotropową kompresję powiązaną z konformacją cząsteczek BTCP. Zgodnie z naszą wiedzą, ujemna ściśliwość liniowa wynosząca ponad 30 TPa<sup>-1</sup> jest najsilniejszą, jaką kiedykolwiek odnotowano dla organicznego kryształu molekularnego; podobnie zaobserwowaliśmy, że BTCP·dItFB·Ac wykazuje imponującą dodatnią ściśliwość liniową wynoszącą około 90 TPa<sup>-1</sup>.

Elastyczne i zdolne do przekształceń cząsteczki, szczególnie te reagujące na bodźce zewnętrzne, są potrzebne do projektowania czujników i porowatych związków zdolnych do przechowywania lub oddzielania gazów i cieczy. Ustaliliśmy, że kryształy porowatego szkieletu metaloorganicznego, określanego jako DMOF, wykazują interesujące zachowanie mechanochemiczne, gdy są ściskane w niepenetrujących i penetrujących mediach przenoszących ciśnienie (PTM). Pod wysokim ciśnieniem DMOF jest wrażliwy na rodzaj zastosowanego PTM: duże cząsteczki PTM nie mogą zostać wchłonięte przez pory, więc DMOF jest ściskany jako układ zamknięty, co prowadzi do ujemnej ściśliwości liniowej (NLC) w kierunku osi y. Podczas ściskania w penetrującej cieczy, małe cząsteczki PTM są wypychane do porów, zmieniając w ten sposób stechiometrię DMOF, co silnie zwiększa wymiary DMOF w kierunku prostopadłym do NLC kryształu, podczas ściskania w niepenetrującym PTM (oba te analogiczne związki gospodarza i związki inkluzyjne są opisane w tych samych referencyjnych osiach kryształu). Dzięki silnym i odwrotnym odpowiedziom elastycznym, DMOF można uznać za czujnik molekularny zdolny do wykrywania cząsteczek o różnych rozmiarach w jego środowisku.

Zsyntetyzowaliśmy również i zbadaliśmy porowaty MOF, zdolny do samonaprawy swojego monokryształu po uszkodzeniu wywołanym wysokim ciśnieniem. Ściskanie jest kompensowane przez przechylenia i zmiany konformacyjne ligandów, co prowadzi do ferroelastycznego przejścia do wysokociśnieniowej fazy β. Dalsza kompresja prowadzi do wyraźnie widocznych rys i pęknięć wzdłuż granic domen. Po odpuszczeniu ciśnienia ślady uszkodzeń znikają, po każdym z powtarzających się cykli zwiększania i zmniejszania ciśnienia. Oprócz właściwości samoregeneracji, materiał wykazał wysoką wrażliwość na warunki kompresji. Obserwowane efekty zależą zarówno od cząsteczek gości wypełniających puste przestrzenie, jak i od zastosowanej cieczy hydrostatycznej. Ta wrażliwość na rodzaj cząsteczek gościa i środowisko kryształu może być zastosowana w czujnikach.

Wywołane ciśnieniem zmiany w strukturze związków i związane z nimi reakcje chemiczne w polimerach koordynacyjnych można przewidzieć za pomocą trzech reguł. Pierwsza z nich związana jest ze zmianą stosunku promieni kationów metali i ligandów wraz ze wzrostem ciśnienia, co prowadzi do zwiększenia liczby koordynacyjnej. Ligandy wokół atomu centralnego powinny być elastyczne, aby modyfikować lub zmieniać swoją konformację. Niezbędna do zajścia takich transformacji jest również bliskość potencjalnego nowego liganda do centrum koordynacyjnego.

Podsumowując, istnieje wiele czynników, takich jak schemat koordynacji, topologia połączeń, rozmiar i kształt luk, charakter chemiczny ligandów, ich zdolność do tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych, rodzaj medium przenoszącego ciśnienie (PTM) lub szybkość kompresji, które mają wpływ na indukowane ciśnieniem transformacje kryształów. Kompresja takiego związku krystalicznego może przebiegać jako układ jedno- lub wieloskładnikowy, w zakresach zmian monotonicznych i poprzez przejścia fazowe. W strukturze jednoskładnikowej wysokie ciśnienie zmniejsza puste przestrzenie i odległości między cząsteczkami. Poprzez zmniejszoną objętość zwiększa się energia oddziaływań i zderzeń termicznych, co w przypadku określonych warunków może wywołać reakcję chemiczną. Z drugiej strony, ściskanie porowatych kryształów w cieczach o małych cząsteczkach może powodować znacznie inny efekt w porównaniu do ściskania w olejach i PTM o dużych cząsteczkach. Oprócz wielkości cząsteczek, również inne właściwości PTM, takie jak ich gęstość, lepkość i ciśnienie zamarzania, mogą promować lub uniemożliwiać tworzenie nowych interakcji polimer-PTM. Różnorodność możliwych reakcji materiałów strukturalnych na bodźce zewnętrzne często prowadzi do silnie anizotropowych i anomalnych efektów, takich jak ujemna ściśliwość liniowa i powierzchniowa, przejścia fazowe, amorfizacja, inkluzje gości, a nawet reakcje topochemiczne.