

Ciśnieniowe przemiany strukturalne polimerów koordynacyjnych

Michał Andrzejewski

Intensywne badania polimerów koordynacyjnych w wysokim ciśnieniu związane są z niezwykleymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi tych substancji. Szczególne zainteresowanie wywołane zostało odkryciem, że mogą one posiadać unikalne właściwości mechaniczne i pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego zamiast kurczyć, mogą się rozszerzyć w jednym lub dwóch kierunkach (odpowiednio liniowa lub powierzchniowa ujemna ściśliwość). Ujemna liniowa bądź powierzchniowa ściśliwość kryształów, obserwowana w wielu sieciach metalo-organicznych (ang. metal-organic framework, MOF), związana jest z ich wyjątkową elastycznością strukturalną.

W ramach niniejszej rozprawy przebadano w wysokim ciśnieniu wybrane polimery koordynacyjne zawierające jony kobaltu(II) połączone organicznymi ligandami w jedno-, dwu- oraz trójwymiarową strukturę. Badania wykonano w wysokociśnieniowej komorze z kowadełkami diamentowymi (ang. diamond-anvil cell, DAC) przy pomocy technik dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz spektroskopii w zakresie widzialnym (VIS). Do badań strukturalnych monokryształów wykorzystano dyfraktometr laboratoryjny z molibdenową anodą ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$), natomiast dyfraktometryczne pomiary proszkowe wykonano na synchrotronie ($\lambda = 0.56338 \text{ \AA}$). Do pomiaru widma absorpcji światła widzialnego w funkcji ciśnienia wykorzystano spektrofotometr UV-VIS ze specjalnie zaprojektowaną przystawką do komory wysokociśnieniowej. Wszystkie materiały zostały zsyntezowane w probówce, metodą warstwową, w której roztwory substratów umieszczone są w górnej i dolnej warstwie, natomiast w warstwie czystych rozpuszczalników pomiędzy warstwami reagentów w wyniku dyfuzji następuje synteza i jednoczesna krystalizacja wysokiej jakości monokryształów.

W przebadanych związkach zaobserwowano zmianę koloru wywołaną ciśnieniem jednak efekt ten, zwany piezochromizmem, dla każdego z trzech związków przebiega inaczej (Schemat 1). Dla $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bdc=1,4-benzenodikarboksylat, Dabco=1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan) w 0.7 GPa zaobserwowano przemianę obniżającą symetrię do układu rombowego, a następnie stopniową amorfizację próbki powyżej 1.9 GPa. W funkcji ciśnienia $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ najpierw gwałtownie zmienia kolor z niebieskiego w fioletowy, a następnie wraz z postępującą amorfizacją próbki staje się czerwony. W kolejnym związku, $\text{CoBdcDabcoH}_2\text{O}$ (AMU-1) piezochromizm związany jest z przemianą do nowej fazy krystalicznej w 0.32 GPa i zniekształceniami oktaedru

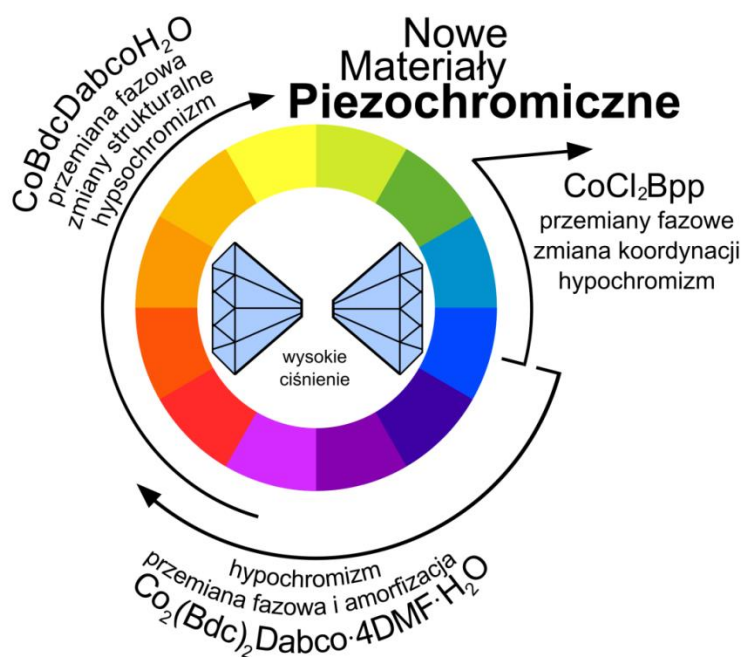
koordynacyjnego wokół kationu Co^{2+} . Podczas tej przemiany aniony Bdc ulegają obrotowi, a cząsteczki Dabco skręceniu i zmianie konformacji. W wyniku zmian strukturalnych, wysoce niesymetryczne otoczenie jonu Co(II) ulega zniekształceniu i kolor kryształu płynnie zmienia się z purpurowego przez pomarańczowy do żółtego. W ostatnim przebadanym związku, liniowym jednowymiarowym polimerze koordynacyjnym CoCl_2Bpp (Bpp=1,3-bis(4-pyridylo)propan), dwóm gwałtownym przemianom fazowym towarzyszy drastyczna zmiana koloru. W ciśnieniu 1.93 GPa niebieska faza krystalizująca w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/m$, zwiększa symetrię do rombowej grupy przestrzennej $Pnmm$ zmieniając kolor na zielony, a kolejna przemiana w 2.39 GPa obniża symetrię do układu trójskośnej grupy przestrzennej $P1$, a kryształ staje się bezbarwny. Co więcej, warto podkreślić, że przemianie fazowej w 2.39 GPa towarzyszy zmiana koordynacji wokół atomu kobaltu z tetraedrycznej w oktaedryczną.

Dwa z przebadanych związków to pierwsze znane w literaturze naukowej przypadki MOFów, które wykazują piezochromizm. Trzeci przebadany liniowy polimer koordynacyjny okazał się unikatowym związkiem, który nie tylko zmienia kolor, ale także topologię wiązań koordynacyjnych i z jednowymiarowego, liniowego polimeru przechodzi w dwuwymiarowy związek warstwowy. Natomiast w przypadku trójwymiarowego MOFa, $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ pierwszy raz zaobserwowano połączone efekty wywołanej ciśnieniem amorfizacji oraz piezochromizmu. Warto dodać, że przemiany strukturalne, oraz związane z nimi piezochromizm jest odwracalny we wszystkich przebadanych związkach i po obniżeniu ciśnienia do warunków 0.1 MPa kryształy wracają do swoich pierwotnych kolorów i symetrii. Nie zaobserwowano wpływu przemian fazowych na jakość badanych kryształów.

Możliwość zastosowań praktycznych materiałów zmieniających kolor pod wpływem przyłożonego ciśnienia jest szerokie. Każdy ze zbadanych związków może posłużyć, jako czujnik ciśnienia, niewymagający użycia wyszukanego oprzyrządowania, a jedynie oceny wizualnej koloru. W przypadku AMU-1 wykazującego hypsochromizm (przesunięcie pasma absorpcji ku krótszej długości fali), posiadając spektrometr VIS, możliwe jest dokładne określenie ciśnienia na podstawie wyznaczonej krzywej kalibracyjnej. Dla CoCl_2Bpp gwałtowne przemiany fazowe pozwalają na precyzyjne określenie dwóch wartości ciśnienia. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym dla $\text{Co}_2(\text{Bdc})_2\text{Dabco}\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$, jest amorfizacja, dotychczas stwierdzona dla około 30-tu MOFów, ale tylko dla 5 ulegających amorfizacji ciśnieniowej. MOFy po przemianie z fazy krystalicznej do amorficznej nie tracą porowatości i co więcej, amorfizacja powoduje, że usunięcie cząsteczek „gościa” trwa dłużej, niż dla fazy

krystalicznej. Z tego powodu materiały amorficzne są bardzo poszukiwane, gdyż umieszczając w ich lukach aktywne cząsteczki leków można wydłużać czas ich dawkowania. Opisany amorficzny MOF zmieniający kolor może posłużyć do zaprojektowania związku, który zmianą swojego koloru przekazywałby informację o uwolnionej dawce leku. W badanych związkach stwierdzono bardzo silne naprężenia, wyraźnie odkształcające kryształy pod wpływem ciśnienia i mogące być wykorzystane jako elementy mechaniczne sensorów. Innym zastosowaniem są mechano-optyczne przełączniki molekularne, które reagując na odpowiednie ciśnienie zmianą swojego widma VIS mogą powyżej zadanego ciśnienia blokować lub przepuszczać określoną długość fali.

Odkryte w przebadanych w wysokim ciśnieniu związkach efekty spektroskopowe i strukturalne dostarczają nowych informacji o właściwościach mechanicznych i optycznych polimerów koordynacyjnych, które mogą posłużyć przy projektowaniu nowych materiałów, posiadających właściwości użytkowe.



Schemat 1. Zestawienie strukturalnych i spektroskopowych efektów zaobserwowanych w przebadanych w wysokim ciśnieniu polimerach koordynacyjnych.