

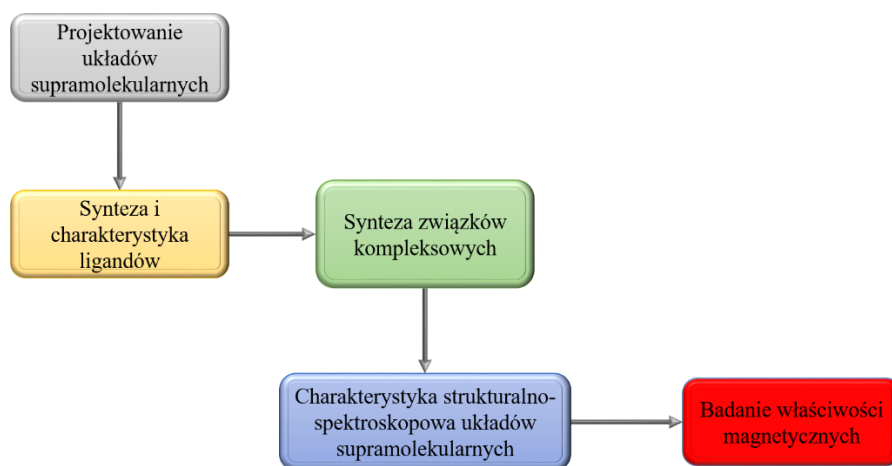
"Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*- i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych"

Dawid Marcinkowski

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt. "Synteza nowych architektur supramolekularnych metali *d*- i *f*-elektronowych o właściwościach magnetycznych" jest:

- 1) Synteza oraz charakterystyka strukturalno-spektroskopowa nowych układów supramolekularnych z wybranymi jonami metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa
- 2) Badanie właściwości magnetycznych otrzymanych związków kompleksowych i poznanie korelacji magneto-strukturalnych ze szczególnym uwzględnieniem wpływu jonu metalu, przeciwjonu oraz szkieletu organicznego liganda



Praca doktorska opisuje syntezę związków kompleksowych jonów metali *d*- i *f*-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa, które różnią się budową kieszeni koordynacyjnej, a także zawierają ugrupowania nie biorące udziału w koordynacji, które powodują istotny wpływ na budowę architektur supramolekularnych i tym samym na wykazywane właściwości. Takie podejście pozwala na zaobserwowanie wpływu niewielkich zmian strukturalnych na właściwości i przeprowadzenie korelacji magneto-strukturalnych.

Pierwsza praca z cyklu przedstawia różnorodność strukturalną otrzymaną w wyniku reakcji kompleksowania liganda H_3L^1 z różnymi jonami metali bloku *d*-, z uwzględnieniem takich czynników jak przeciwjon, pH, rozpuszczalnik i warunki prowadzenia reakcji. Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne, a także badania w roztworze wykazały, że ligand może przyjmować różne formy, które są związane z de/protonacją oraz przeniesieniem protonu. W rezultacie otrzymano architektury mono-, dwu- oraz tetrametaliczne.

Zastosowanie anionów octanowych pozwoliło na otrzymanie kompleksów **26** $[Cd_2(HL^1)_2]$ oraz **27** $[Mn_2(HL^1)_2]$, które tworzą supramolekularne szkielety organiczne SOF (*Supramolecular Organic Frameworks*) poprzez sieć wiązań wodorowych. Materiały te charakteryzują się wysoką porowatością, możliwością dostosowania wielkości i kształtu porów oraz dużą powierzchnią, co czyni je obiecującymi w takich zastosowaniach jak magazynowanie/separacja gazów, kataliza i dostarczanie leków.

Związki mimo, że nie wykazywały zjawiska powolnej relaksacji pozwoliły zaobserwować pewne aspekty mające wpływ na właściwości magnetyczne. W przypadku związków **25** $[Mn_2(H_2L^{1-O})](NO_3)_2$ a także odpowiednika $[Mn_2(H_2L^{1-O})](ClO_4)_2$, którego struktura została opisana w pracy¹ kluczową rolę odgrywał rodzaj przeciwjonu oraz wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania supramolekularne, które prowadziły do powstania przeciwstawnych efektów ferro- i antyferromagnetycznych.

Kompleks **23** $[Ni_2(H_3L^{1-NH})_2(MeOH)_2(MeCN)_2](ClO_4)_4$, stanowi doskonały przykład, jak niewielkie zmiany mogą drastycznie wpłynąć na właściwości. W tym związku wartości dziesiętne kąta wiązania Ni-O-Ni decydowały o charakterze ferromagnetycznym. Klatkowy kompleks Co(II) **29** o rdzeniu Co_4O_4 $[Co_4(H_2L^{1-O})_2(OH)_2(H_2O)_2(MeCN)(MeOH)](ClO_4)_4$ również wykazał oddziaływania ferromagnetyczne, a dzięki nieoczekiwanej budowie zostanie przebadany elektrochemicznie pod kątem redukcji tlenu, aby dokładnie wyjaśnić mechanizm powstawania jonów OH^- i ich obecności w strukturze.

Przeprowadzone badania w roztworze pozwoliły zaobserwować interesujący przypadek dla kompleksu **24** $Cd_2(H_2L^{1-O})_2(ClO_4)_2$, gdzie natychmiastowe rozpuszczenie kryształów **24** ukazuje widmo 1H NMR przypisane wysoce symetrycznej 2:2 w pełni zamkniętej strukturze **F-C** obserwowanej w stanie stałym, która niemal natychmiast zaczyna przekształcać się w architekturę 2:2 pół-zamkniętą **S-C**. Zaobserwowane zjawisko zbadano uwzględniając zmiany czasowe oraz wpływ temperatury, które wykazały, że zmiany są odwracalne.

Szczegółowa analiza strukturalna w ciele stałym oraz w roztworze wykazała, że nawet teoretycznie nieistotne grupy jak podjednostka NH z pierścienia benzimidazolowego, która nie bierze bezpośredniego udziału w koordynacji, może mieć ogromny wpływ na procesy samoasocjacji, co w dalszej perspektywie rzutuje na ich strukturę kompleksów i ich ułożenie w ciele stałym, końcowo wpływając na właściwości.

Druga praca wykazała w jakim stopniu grupa trytylowa wpływa na tworzenie się kompleksów lantanowców z ligandami hydrazonowymi, które różnią się liczbą kieszeni koordynacyjnych. W syntezie zastosowano dwa strukturalnie podobne ligandy oraz jony lantanowców o różnym kształcie gęstości elektronowej: spłaszczonej elipsoidy (*oblate*) Dy(III) dla związków **33**, **34** i **37** oraz wydłużonej elipsoidy (*prolate*) Er(III) dla związków **35**, **36** i **38**. Otrzymane związki posiadały wysoki poziom izostrukturalności w odniesieniu do poszczególnych ligandów i zastosowanych przeciwjonów (trifluorometanosulfonian oraz azotan(V)). Nie zaobserwowano wpływu ugrupowań trytylowych na strukturę dwurdzeniowych homometalicznych architektur helikalnych z dwukieszeniowym ligandem H_3L^4 , jednak w przypadku jednokieszeniowego liganda H_2L^3 w połączeniu z występującym wiązaniem wodorowym dochodzi do przekształcenia monordzeniowych związków kompleksowych **33** – **36** w pseudo-dimeryczne układy. Związki Dy(III) **33** i **34** stanowią pierwszy przykład SMM opartych na układzie trytyl-Ln, które są zależne od zastosowanego przeciwjonu.

W ostatniej pracy z cyklu opracowano modularną platformę organiczną, która umożliwia syntezę magnetycznie izolowanych, monometalicznych kompleksów Cu(II). Takie podejście pozwala na lepsze zrozumienie przebiegu relaksacji magnetycznej w układach $S=1/2$. W tym przypadku, możliwości syntezy kompleksów wynikają z: (i) charakteru pięciodonorowych ligandów L^{5red-R} , powstających w wyniku nieoczekiwanej redukcji liganda typu zasady Schiffa L^5 ; (ii) wybranego rozpuszczalnika; (iii) preferencji koordynacyjnych soli metalu i obecnego przeciwjonu. Otrzymane związki **39** $[Cu(L^{5red1})(MeOH)](ClO_4)_2$ i **40** $[Cu(L^{5red2})(H_2O)](OTf)_2$ są rzadkimi przykładami magnetycznie izolowanych układów Cu(II), które wykazują powolną relaksację magnetyczną, przy czym zjawisko to jest bardziej wyraźne w przypadku analogu **39** z chloranem(VII) niż **40** z trifluorometanosulfonianem. Wyniki badań eksperymentalnych wskazały, że obecność powolnej relaksacji magnetycznej jest wynikiem: (i) oktaedrycznych zniekształceń strukturalnych powodowanych przez grupy alkoksyłowe dołączone do szkieletu $L^{5red-1/2}$; (ii) uporządkowania

przestrzennego par $\text{Cu(II)}\cdots\text{Cu(II)}$ w komórce elementarnej, które kierowane jest poprzez obecne oddziaływania z anionami i oddziaływania π - π pierścieni aromatycznych.