

mgr Kamila Pruszkowska

Warszawa, 26.03.2024 r.

Pracownia Chemii Teoretycznej i Strukturalnej

Wydział Chemii

Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

„Synteza i badania strukturalne czterokoordynacyjnych kompleksów Ni (II) z ligandami enaminoketonowymi oraz produktów ich reakcji z aminami heterocyklicznymi”

Promotor: Prof. dr hab. Michał K. Cyrański

Opracowywanie nowych materiałów jest obecnie jedną z najbardziej palących potrzeb współczesnego człowieka. Tego typu układy pożądane są przede wszystkim w medycynie, przemyśle farmaceutycznym, energetycznym, motoryzacyjnym i wielu innych. Można tu przytoczyć przykłady różnego rodzaju sensorów, nadprzewodników, nanomateriałów, diod elektroluminescencyjnych, aktywnych substancji farmaceutycznych, nośników leków, czy polimerów biodegradowalnych. Jednym z najbardziej obiecujących narzędzi dla otrzymania tego typu układów są te, którymi posługuje się inżynieria krystaliczna. Oparte są one na wnikliwej analizie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach różnych związków. Zrozumienie tego, jak dane oddziaływania wpływają na strukturę, jest podstawą w projektowaniu nowych substancji o pożądanych właściwościach fizycznych lub chemicznych. Pierwszym etapem na tej drodze jest uzyskanie oczekiwanej architektury molekularnej.

Tematyka badań niniejszej rozprawy doktorskiej skoncentrowana jest na czterokoordynacyjnych kompleksach Ni(II) typu ONNO oraz możliwości ich reakcji z *N*-heterocyklicznymi aminami aromatycznymi. Głównym celem pracy było zaprojektowanie, synteza oraz badania strukturalne i spektroskopowe nowych kompleksów organicznych, ulegających odwracalnemu przełączaniu pomiędzy stanami spinowymi. Otrzymanie odpowiedniej jakości kryształów zsyntezowanych związków, określenie ich struktur krystalicznych oraz dokładna analiza ich geometrii na podstawie obliczeń DFT były jednymi z kluczowych elementów pracy.

W pierwszej części pracy badawczej przedstawiona została synteza organiczna trzynastu nowych enaminoketonowych kompleksów Ni(II) typu ONNO o geometrii płaskiego kwadratu. Układy te stanowiły związki modelowe, które mogą potencjalnie ulegać przełączaniu pomiędzy stanami

spinowymi. Związki te ogólnie określone wzorem: **C_nR_nNi**, poddawane były przede wszystkim modyfikacjom:

a) długości diaminowego łącznika N(CH₂)_nN (*n* = 2, 3)

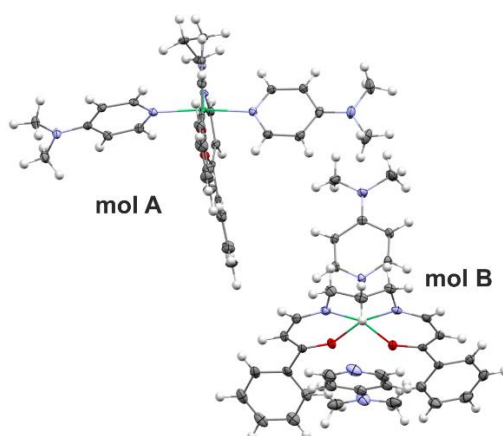
b) podstawników w pierścieniu fenyłowym (-R = -H, -CH₃, -OCH₃, -CN, -Br oraz -F)

W kolejnym etapie badań wszystkie otrzymane związki poddane zostały procesom krystalizacji, w wyniku czego wyznaczono struktury krystaliczne dziewięciu związków z otrzymanej serii: **C2_CH₃_Ni**, **C2_CN_Ni**, **C3_CH₃_Ni**, **C3_H_Ni**, **C3_CN_Ni**, **C3_OCH₃_Ni**, **C3_Br_Ni**, **C3_F_Ni** oraz **asym_CH₃_Ni**. Na podstawie geometrii uzyskanych struktur krystalicznych wykonane zostały obliczenia teoretyczne DFT układów zarówno w stanie singletowym jak i trypletowym. Wyniki obliczeń precyzyjnie wykazały, że bardziej korzystne energetycznie jest występowanie tego typu układów w stanie singletowym. Dodatkowo wyznaczono również struktury krystaliczne trzech półproduktów reakcji syntezy (**F_C2_CH₃**, **F_C3_CH₃** oraz **F_C2_CN**), w których strukturach wyraźnie widać efekt parzystości/nieparzystości.

W dalszym etapie czterokoordynacyjne kompleksy Ni(II) zostały poddane reakcji z wybranymi związkami aromatycznymi tj. pirydyną, 4-metoksypirydyną, 3-metoksypirydyną, DMAP, 3,5-lutydyną, *N*-metyloimidazolem, oksazolem, tiazolem, izochinoliną, pirydazyną, 2-metylopirazyną. Kompleksy, dla których reakcja przyłączenia dodatkowych ligandów zaszła pomyślnie, zmieniały swoją barwę. Okazało się, że drobna zmiana w strukturze kompleksu, a konkretnie ilość atomów węgla w łączniku diaminowym, diametralnie wpływa na możliwość tworzenia kompleksów oktaedrycznych. Ostatecznie w wyniku reakcji czterokoordynacyjnych kompleksów Ni(II) z łącznikiem **C3** (gdzie łącznikiem jest: N(CH₂)₃N)) z większością *N*-heterocyklicznych amin aromatycznych udało się uzyskać kompleksy o geometrii oktaedrycznej. Natomiast, w przypadku kompleksów z łącznikiem **C2** (czyli łącznikiem: N(CH₂)₂N) nie zaobserwowano tego typu zmian, co wskazywało, iż reakcja ta po prostu nie zachodzi. Dotychczas w literaturze odnoszącej się do tego typu związków, efekt taki wywoływany był przede wszystkim poprzez wprowadzanie do struktury kompleksu odpowiednich podstawników o dużej polarności (typu CF₃), przez co następowało osłabienie pola ligandów, które w znaczny sposób ułatwiało przyłączenie dodatkowych ligandów. W sytuacji badanych tutaj kompleksów różnice w tego typu reakcji wynikają z efektu geometrycznego. Za pomocą miareczkowania NMR deuterowaną pirydyną, możliwa była dokładna analiza zachowania otrzymanych kompleksów. W otrzymanych widmach bardzo wyraźnie widać zmianę właściwości magnetycznych w wyniku przyłączenia dodatkowych ligandów, co objawia się zarówno przesunięciem poszczególnych pasm jak i ich poszerzeniem. Eksperyment ten dodatkowo potwierdził wcześniejsze przypuszczenia, iż dla kompleksów **C2** reakcja ta nie zachodzi (widmo pozostaje niezmiennione niezależnie od ilości dodanej d₅-pirydyny). Utworzenie kompleksu jest również bardzo dobrze widoczne w badaniach metodą spektroskopii UV-VIS - utworzenie związku

kompleksowego jest związane ze zmianą koloru, co objawia się przesunięciem maksimum absorpcji w widmie kompleksów z łącznikiem **C3**.

Istotnym etapem badań było również uzyskanie odpowiedniej jakości kryształów otrzymanych kompleksów oktaedrycznych. W wyniku licznych prób krystalizacji ostatecznie udało się uzyskać 22 struktury krystaliczne oktaedrycznych kompleksów Ni(II) typu ONNO. Dokładna analiza struktur krystalicznych otrzymanych kompleksów pozwoliła na stwierdzenie, iż zastosowanie ligandów o różnej polarności powoduje znaczące zmiany w geometrii i strukturze pierwotnej cząsteczki kompleksów Ni(II) jak również wpływa na stabilność danego układu. Dodatkowo zaobserwowane zostało nietypowe zachowanie kompleksu **C3_H_Ni** z 4-dimetyloaminopirydyną. W przypadku tego układu w niezależnej części komórki występują dwa typy kompleksów: pierwszy - klasyczny oktaedryczny kompleks Ni(II), w którym cząsteczki ligandu połączone są osiowo z atomem metalu poprzez azot znajdujący się w pierścieniu aromatycznym (Rys. 1 – mol A), natomiast w drugim kompleksie, jedna z cząsteczek oddziałuje z nikiem poprzez azot z grupy dimetyloaminowej (Rys. 1 – mol B).



Rys. 1 Struktura krystaliczna wraz z elipsoidami drgań termicznych atomów na poziomie 50% w cząsteczce oktaedrycznego kompleksu z 4-dimetyloaminopirydyną **C3_H_Ni_DMAP**.

W celu dokładnego zrozumienia natury badanych kompleksów, wykonane zostały obliczenia teoretyczne na podstawie geometrii uzyskanych struktur krystalicznych. Dzięki temu wyjaśniono, iż płaskie kwadratowe kompleksy Ni(II) **C2** ze względu na zbyt wysoką energię deformacji pierwotnej cząsteczki nie są w stanie utworzyć kompleksu oktaedrycznego. Dzięki obliczeniom udowodniono również iż kompleksy oktaedryczne, w których wzajemna orientacja ligandów aksjalnych jest prostopadła – są bardziej stabilne niż konformery o orientacji koplanarnej, ze względu na większe oddziaływania dyspersyjne pomiędzy pierwotną cząsteczką a osiowo skoordynowanym ligandem. Ponadto wyjaśniono, porównując ze sobą ligandy pirydynowe oraz jej pochodne, iż podstawniki elektronodonorowe w ligandach znacznie ułatwiają ich koordynację.

Przedstawione w pracy kompleksy Ni (II) typu ONNO są modelowymi związkami, które mogą być wykorzystane przy projektowaniu nowych materiałów funkcjonalnych. Zdolność ich prostej modyfikacji – zarówno jeśli chodzi o wprowadzenie nowych lub dodatkowych podstawników, jak również poprzez zmianę diaminowego łącznika oraz zastosowanie różnych *N*-heterocyklicznych ligandów stanowi podstawę do dalszych perspektywicznych badań.