

Mgr Sylwia Ewa Kutniewska  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt. :  
**„Fotokrystalograficzne badania reakcji izomeryzacji grupy nitrowej w wybranych kompleksach metali przejściowych”**

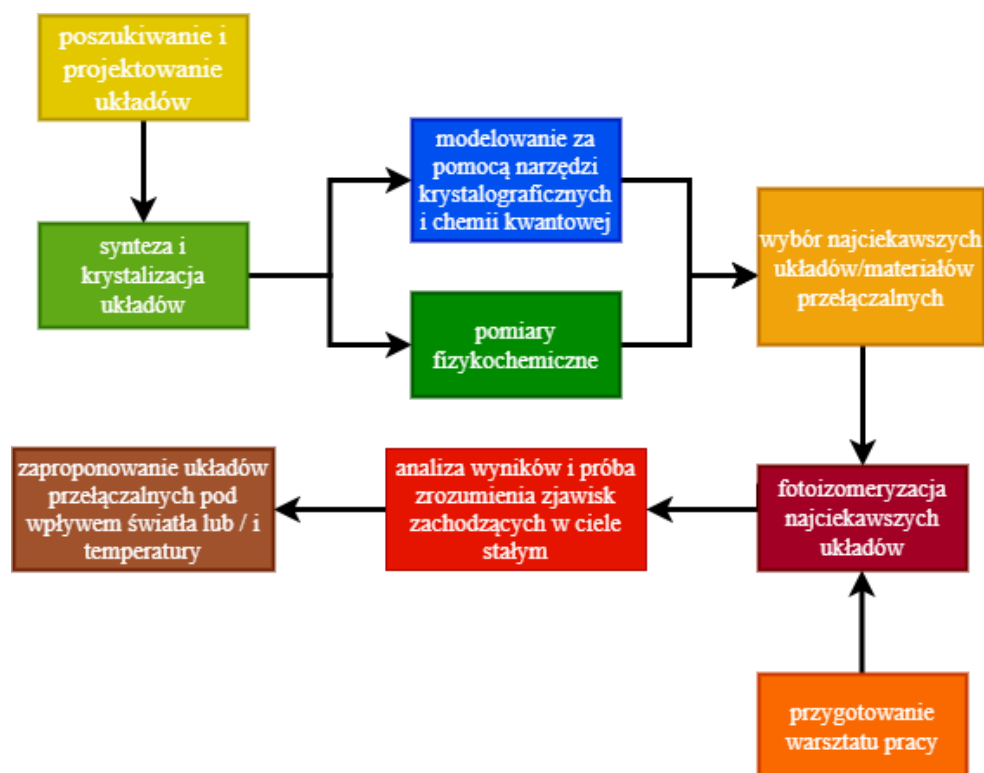
Promotor pracy: prof. dr hab. Michał K. Cyrański  
Promotor pomocniczy: dr hab. Katarzyna N. Jarzemska

Jednym z celów postawionych przed współczesną nauką jest opracowanie nowych materiałów zdolnych do natychmiastowej odpowiedzi na bodźce zewnętrzne (takie, jak światło, zmiana temperatury, zmiana ciśnienia czy zmiana natężenia przyłożonego pola elektrycznego). Wiedza ta pozwoli na kontrolowanie właściwości optycznych czy magnetycznych od pojedynczej cząsteczki do materiałów makroskopowych, a w konsekwencji przyczyni się do świadomego projektowania nowych materiałów przełączalnych o konkretnych właściwościach, czy też opracowania innowacyjnych rozwiązań technologicznych.

Przełączniki molekularne mogą znaleźć zastosowanie w optoelektronice, materiałach zmieniających kolor, urządzeniach do przechowywania danych o dużej pojemności, katalizie czy materiałach biomedycznych.

Głównym celem mojego projektu doktorskiego było zaproponowanie i zsyntezowanie układów potencjalnie przełączalnych pod wpływem światła lub zmiany temperatury. Prowadząc badania, skupiłam się na związkach koordynacyjnych niklu (II) i miedzi (II), które zawierają ambidentne ligandy nitrowe. Ugrupowanie  $\text{NO}_2$  może być przyłączone do centrum metalicznego na różne sposoby, np. poprzez atom azotu ( $\text{M}-\text{N}(\text{O})_2$ ), czy wykorzystując tylko atom tlenu ( $\text{M}-\text{O}-\text{NO}$ ). Jednym z narzędzi analitycznych, które pozwala uzyskać trójwymiarowe struktury materiałów krystalicznych, jest rentgenowska analiza strukturalna. Monokryształy stanowią układy bardzo dobrze zdefiniowane przestrzennie. Wykazują również pewną elastyczność, dzięki której mogą zachodzić przegrupowania w obrębie sieci krystalicznej, bez rozkładu kryształu, stąd też mogą być modelowymi układami do badania procesów reakcji izomeryzacji pod wpływem bodźców zewnętrznych (m.in. zmiany temperatury, zmiany ciśnienia, naświetlania czy przyłożonego pola elektrycznego).

Pierwszym etapem niniejszego projektu doktorskiego było przygotowanie warsztatu pracy (**Rys. 1**). W tym celu zostało skonstruowane urządzenie doprowadzające źródło światła do dyfraktometru, umożliwiające naświetlanie kryształów *in situ* podczas eksperymentów fotokrystalograficznych za pomocą światła o wybranej długości fali [1]. Równolegle trwały poszukiwania nowych układów zdolnych do izomeryzacji. Gdy rozpoczynałam prace nad niniejszym projektem, w literaturze znane były związki kompleksowe niklu (II) ulegające reakcji izomeryzacji w stosunkowo niskich temperaturach (ok. 100 K). W wyniku syntezy metaloorganicznej otrzymałam 12 związków kompleksowych niklu (II) oraz 4 układy miedzi (II). Związki te podzieliłam na dwie klasy – pierwsza zawiera półsandwichowy kompleks niklu (II) z karbenem typu NHC, druga klasa - serię kompleksów niklu (II) i miedzi (II) opartych na ligandach chelatowych (N,N,O-donorowych).



**Rys. 1** Koncepcja i plan działania z wyszczególnieniem etapów prowadzących do zaproponowania układów przełączalnych pod wpływem światła lub / i temperatury.

W ramach klasy I otrzymałam związek  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-Cp})(\text{IMes})(\text{NO}_2)]$  ( $\text{Cp}$ =cyklopentadienyl,  $\text{IMes}$ =1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)imidazol-2-yliden), który krystalizuje z dwiema cząsteczkami w części asymetrycznej komórki elementarnej, a w temperaturze 100 K występuje jedynie w formie izomeru nitro [2]. Na podstawie przeprowadzonych badań wielotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej w przedziale 100 K - 190 K zaobserwowałam, że w temperaturze 130 K tylko grupa nitrowa molekuly A ulega przemianom do izomeru *exo*-nitrito. Dalsze ogrzewanie kryształu powoduje, że grupa nitrowa w molekule A przechodzi w formę *endo*-nitrito, natomiast w przypadku molekuly B grupa nitrowa przechodzi od razu do formy *endo*-nitrito. Najwyższy stopień konwersji reakcji wywołanej pod wpływem zmian temperatury uzyskałam w temperaturze 175 K, molekula A uległa przemianom do izomeru *endo*-nitrito z 11,0(2)% wydajnością, a molekula B z 6,0(2)%. Pierwszy eksperyment fotokrystalograficzny przeprowadziłam w temperaturze 100 K, naświetlając kryształ diodą o centralnej długości fali 470 nm podczas, w wyniku którego otrzymałam izomer *exo*-nitrito w przypadku obu molekuli. Ogrzewanie próbki spowodowało, że w temperaturze 130 K izomer *exo*-nitrito przekształca się w bardziej stabilny izomer *endo*-nitrito. Wyższą wydajność reakcji izomeryzacji w kryształach (około 90%) uzyskałam podczas naświetlania próbki w temperaturze 145 K. Utworzone stany metastabilne można obserwować w zakresie temperatur 100-175 K. W temperaturze 190 K w strukturze kryształu jest obecna tylko forma podstawowa – izomer nitro.

W przypadku klasy II, na podstawie badań metodą rentgenografii strukturalnej wykazałam, że seria związków koordynacyjnych niklu (II) opartych na ligandzie (N,N,O)-donorowym w stanie podstawowym w temperaturze 100 K występuje w formie izomeru nitro (sześć układów) lub jako mieszanina izomerów nitro i *endo*-nitrito (pięć układów), natomiast seria kompleksów miedzi (II) wyłącznie jako izomer ( $\eta^2$ -O,O),  $\kappa$ -nitrito. Na podstawie analizy głównych oddziaływań międzycząsteczkowych, geometrii wokół centrum metalicznego czy

objętości wnęki reakcyjnej wykazałam, że przeprowadzenie skutecznej reakcji fotoizomeryzacji jest możliwe. Za pomocą badań techniką spektroskopii w podczerwieni, potwierdziłam, że związki kompleksowe ulegają reakcji izomeryzacji pod wpływem światła lub/i temperatury oraz wybrałam warunki (tj. temperatura oraz długość fali światła) do przeprowadzenia badań fotokrystalograficznych. W przypadku kompleksów niklu (II) reakcja izomeryzacji przebiega w temperaturach powyżej 100 K, a dla układów miedzi (II) w temperaturach poniżej 80 K. W trakcie badań wielotemperaturowych przeprowadzonych za pomocą metody monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej zaobserwowałam, że w przypadku układów zawierających w stanie podstawowym mieszaninę izomerów nitro i *endo*-nitrito dużo łatwiej przeprowadzić skuteczną reakcję izomeryzacji wywołaną na drodze termicznej. Dla wybranych, najbardziej rokujących układów niklu (II) przeprowadziłam badania fotokrystalograficzne. Wszystkie układy ulegały reakcji izomeryzacji pod wpływem światła, najczęściej obserwowałam przemianę izomeru nitro w izomer *endo*-nitrito. Tylko w przypadku struktury **5-Ni** otrzymałam oprócz wymienionych form izomerycznych, formę *exo*-nitrito [3]. Udział formy *exo*-nitrito w badanych kryształach był zawsze niższy niż izomeru *endo*-nitrito, co wynika z niższej stabilności energetycznej formy *exo*-nitrito oraz względnie słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych, jakie tworzy ten izomer w sieci krystalicznej. Wyindukowane za pomocą bodźców zewnętrznych stany metastabilne są trwale w zakresie 140-200 K. Najwyższy stopień konwersji, tj. 100%, zaobserwowałam w strukturze kryształu układu **3c-Ni**. Jest to jedyny z badanych kompleksów, którego pełną konwersję z izomeru nitro do *endo*-nitrito udało się zaobserwować w trakcie badań fotokrystalograficznych przy użyciu monokrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego. Reakcję przeprowadziłam naświetlając kryształ diodą o centralnej długości fali 590 nm w temperaturze 160 K. Związek wykazuje trwałość stanu metastabilnego powyżej temperatury 220 K, natomiast w temperaturze 250 K występuje tylko w postaci izomeru nitro. Obecność alifatycznej aminy, N-piperidyny, w strukturze związku kompleksowego **3c-Ni** zwiększa elektronodonorowy charakter ligandu. Stąd też ligand (N,N,O)-donorowy jest silniej związany z centrum metalicznym, natomiast grupa nitrowa oddziałuje z nim słabiej, a w konsekwencji najprawdopodobniej łatwiej ulega reakcji izomeryzacji.

We wszystkich badanych układach powrót stanu metastabilnego do formy nitro następuje dopiero po podgrzaniu próbki powyżej temperatury przemiany. Najwyższa temperatura, w której zachodziła skuteczna reakcja fotoizomeryzacji to 160 K (dla kompleksów **2b-Ni**, **5-Ni**, **3c-Ni**), a stan wzbudzony utrzymywał się do temperatury 240 K (dla kompleksu **5-Ni**). Stany metastabilne obserwowane w tak wysokich temperaturach w literaturze otrzymano jedynie w przypadku kompleksów palladu czy platyny. Reakcja fotoizomeryzacji we wszystkich badanych układach jest reakcją całkowicie odwracalną.

1) Kamiński, R.; Jarzemska, K. N.; Kutyła, S. E.; Kamiński, M., A portable light-delivery device for in situ photocrystallographic experiments at home laboratory. *J. Appl. Cryst.* **2016**, *49*, 1383-1387.

2) Kutniewska, S. E.; Kaminski, R.; Buchowicz, W.; Jarzemska, K. N., Photo- and thermo-switchable Half-Sandwich Nickel(II) Complex:  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{IMes})(\eta^1\text{-NO}_2)]$ . *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16712-16721.

3) Kutniewska S. E., Krówczyński A., Kamiński R., Jarzemska K. N., Pillet S., Wenger E., Schaniel D., *IUCrJ*, **2020**, *7*, 1188