

‘Synthesis and Complementary Structural Spectroscopy Study of Selected Organic Complexes of Donor-Acceptor Type’

„Synteza i Komplementarne Badania Strukturalno-Spektroskopowe Wybranych Organicznych Kompleksów Typu Donor-Akceptor”

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi zbiór trzech publikacji poświęconych syntezie i badaniom strukturalno-spektroskopowym wybranych, związanych wodorowo krysztalów molekularnych. Badane układy stanowią małowartościowe donorowo-akceptorowe kompleksy molekularne, tj. addukty kwasu chloro- i bromanilowego z metylowymi pochodnymi pirydyny i pirazyny. Praca dotyczy komplementarnych badań eksperymentalnych i teoretycznych, zaś głównym jej celem jest poszukiwanie wzajemnej relacji pomiędzy strukturą molekularną, oddziaływaniami międzycząsteczkowymi a odpowiedzią spektralną.

Badania własne uzupełniono o obszerny rozdział poświęcony szczegółowemu opisowi szeregu metod eksperymentalnych i teoretycznych zastosowanych w badaniach, tak, aby czytelnik mógł zaznajomić się z ich podstawami, stosownością jak i ograniczeniami technicznymi. Szczególną uwagę zwrócono na wykorzystanie eksperymentalnych metod optycznej i neutronowej spektroskopii oscylacyjnej oraz – wciąż jeszcze stosunkowo mało popularnych – metod obliczeniowych chemii kwantowej sformułowanych dla ciała stałego. Ze względu na znaczną mnogość metod eksperymentalnych i teoretycznych zaangażowanych w niniejszej pracy, rozdział ten przedstawiono w formie materiału uzupełniającego.

Kompleksy kwasów organicznych z pochodnymi pirydyny i pirazyny stanowią obiecujące jednostki budulcowe dla inżynierii materiałowej i chemii supramolekularnej. Zsyntetyzowanych zostało jedenaście kompleksów kwasu chloranilowego i bromanilowego z metylowymi pochodnymi pirydyny i pirazyny o stechiometrii 1:1 bądź 1:2. Dla wszystkich układów rozwiązano strukturę krystalograficzną w temperaturze 100K przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich. Dwa układy, krystalizujące w postaci hydratów, zostały wykluczone z dalszych rozważań. Dziewięć kompleksów molekularnych zsyntezowano w ilościach gramowych celem poddania ich komplementarnym badaniom fizyko-chemicznym.

Do badań czystości strukturalnej próbek wykorzystano czułą technikę spektroskopii izotopu węgla ^{13}C NMR z polaryzacją skrośną i wirowaniem pod kątem magicznym (^{13}C CP/MAS NMR). Ostatecznie, na podstawie badań ^{13}C CP/MAS NMR wybrano sześć kompleksów o dużej czystości, które poddano dalszej analizie w oparciu o szereg komplementarnych badań fizyko-chemicznych, podpartych obliczeniami teoretycznymi.

W tym celu zaangażowano wszystkie dostępne techniki optycznej i neutronowej spektroskopii wibracyjnej, pokrywając w pełni zakres częstości odpowiadający dalekiej i średniej podczerwieni. Dokonano przypisania i możliwie pełnej interpretacji wszystkich pasm w widmach oscylacyjnych, zaś najważniejsze z nich skorelowano z cechami strukturalnymi i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Te ostatnie zostały określone dzięki użyciu metod teoretycznych. Pozwoliło to wykazać jak ważną rolę w stabilizacji struktury krystalicznej jak i konformacji mają wiązanie wodorowe i oddziaływania asocjacji warstwowej (z ang. *stackingowe*).

Duża część pracy została poświęcona modelowaniu widm oscylacyjnych za pomocą metod obliczeniowych sformułowanych dla ciała stałego. Do tego celu zastosowano obliczenia w schemacie fal płaskich i pseudopotencjałów, pozwalające na precyzyjny opis gęstości elektronowej i istniejących oddziaływań, a więc sił działających na atomy w kryształach. Nowaligicznym aspektem prowadzonych obliczeń okazuje się zastosowana dokładność numeryczna – w szczególności – jakość opisu powierzchni energii potencjalnej oraz dobór pseudopotencjałów. Ten drugi aspekt wiąże się z dokładnością na poziomie opisu nie tylko samych walencyjnych powłok elektronowych, ale i obszaru pośredniego, ‘zsywającego’ obszar elektronów rdzenia i powłok zewnętrznych. Zoptymalizowana procedura obliczeniowa była stosowana spójnie we wszystkich przedstawionych pracach. Elementem unikatowym jest tutaj modelowanie widm oscylacyjnych w zakresie terahercowym, stanowiące niezwykle wyzwanie techniczne. Otrzymane wyniki potwierdzają osiągnięcie sukcesu w modelowaniu niezwykle subtelnych drgań w tym zakresie. Elementem wyjątkowym niniejszej dysertacji jest zestawienie optycznej (THz-TDS) i neutronowej (INS) spektroskopii terahercowej. Jak dotąd, z literaturze przedstawiono jedynie kilka podobnych prób.

Dokładna analiza badanych kompleksów pozwoliła na obserwację dosyć rzadkich efektów obecnych w widmach oscylacyjnych ciał stałych. Użycie metod teoretycznych umożliwiło interpretację osobliwości w widmach eksperymentalnych takich jak: dalekozasięgowe sprzężenie ładunku, wpływ transferu protonu czy też ślady sprzężenia elektron-fonon. Dalekozasięgowe sprzężenie ładunku zostało z sukcesem opisane w oparciu o metodologię statyczną. Przedstawione badania pozwoliły również wykazać obecność pozostałych wymienionych efektów, zasługujących na dalsze badania wykraczające poza ramy przedstawionej dysertacji (np. zbadanie charakterystyk dielektrycznych; badania polaryzacji spontanicznej; modelowanie sprzężenia elektron-fonon metodami rachunków perturbacyjnych wyższego rzędu). Pomimo ogromnego potencjału nowoczesnych metod obliczeniowych sformułowanych dla ciała stałego, w pracy zostały również przedstawione ich pewne ograniczenia, jak chociażby, ograniczona możliwość prawidłowego opisu widm ramanowskich próbek, w których występują skupiska

sprężonych ładunków. Niemniej jednak, praca ta stanowi pierwszy niezbędny krok w kierunku lepszego zrozumienia zależności pomiędzy strukturą a dynamiką wibracyjną małych cząsteczkowych, związanych wodorowo jednostek budulcowych, niezwykle ważnych w inżynierii krystalicznej i chemii supramolekularnej. Przedstawiona kompleksowa analiza spektralna zsyntezowanych układów może być użyta do projektowania, a także lepszego poznania badanych układów w architekturach supramolekularnych.

Katarzyna Łucyńska