

Warszawa, 08 maja 2019 r.

mgr Łukasz Skórka

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### Wpływ czynników strukturalnych na oddziaływania ferromagnetyczne w oligo- i poliaryloaminach

Celem niniejszej pracy było wszechstronne zbadanie wpływu topologii cząsteczki na siłę i zasięg oddziaływania ferromagnetycznego w formie utlenionej związków aryloaminowych. Przedmiot badań stanowiły różnorodne pochodne oligo- i poli(aniliny), których struktura spełniała wytyczne wyznaczone w ramach tzw. modelu polaronowego, służącego do jakościowego opisu związków wysokospinowych. Zgodnie z jego założeniami cząsteczki badanych związków dzielono na jednostki odpowiadające za generowanie nieskompensowanego spinu oraz jednostki sprzęgające go w sposób ferromagnetyczny. W badaniach, wykonanych w ramach niniejszej dysertacji skupiono się na pochodnych zawierających układ 1,3-fenylenowy oraz 3,4'-bifenylenowy jako jednostki sprzęgające i podział ten zastosowano podczas prezentacji uzyskanych wyników.

Ponieważ spośród opisanych wyżej jednostek strukturalnych układy 1,3-fenylenowe stanowiły grupę zdecydowanie lepiej scharakteryzowaną, w pierwszej kolejności skupiono się na niej, przeprowadzając serię obliczeń DFT ukierunkowanych na wyznaczenie modyfikacji strukturalnych warunkujących zwiększenie wartości stałej sprzężenia  $J^{BS}$  a w dalszej perspektywie również jego zasięgu danego przez całkowity stan spinowy  $S$ . W toku przeprowadzonych obliczeń wyłoniono 5 (6) typów struktur, spośród których do dalszej syntezy wybrano 3 z nich.

Następnie zaprojektowane związki oparte o układ 1,3-fenylenowy zostały otrzymane na drodze syntetycznej i scharakteryzowane spektroskopowo w celu potwierdzenia struktury. Jednocześnie wprowadzono szereg modyfikacji, usprawniających całokształt badań, jak dodatkowe łańcuchy alkilowe lub alkoksyłowe poprawiające rozpuszczalność związku. W trakcie badań rozwinięto równocześnie kilka ciekawych wątków pobocznych związanych

m.in. z otrzymaniem pochodnych diastereoizomerycznych oraz pochodnych nieprzewidywanych w ramach obliczeń DFT wykonanych na początku.

Otrzymane 3 związki modelowe oraz 2 polimery poddano następnie badaniom elektrochemicznym, z których wyznaczono potencjały utleniania, co umożliwiło następnie dobranie odpowiedniego utleniacza stosowanego w procesie utleniania chemicznego. Formy utlenione związków **1** – **5** charakteryzowały się tworzeniem stanów wysokospinowych (trypletowych, kwartetowych lub kwintetowych) w formie utlenionej, co zostało potwierdzone przy pomocy impulsowej spektroskopii EPR oraz badań magnetometrycznych metodą SQUID. Równocześnie w kilku przypadkach wyznaczono stałe sprzężenia  $J/k$ , które zawierały się w przedziale +50 – +100 K.

W kolejnym etapie przeprowadzono uzupełniające obliczenia DFT, mające na celu bardziej szczegółowe zbadanie dodatkowych, nieuwzględnionych wcześniej czynników strukturalnych na wartość stałej sprzężenia, co pozwoliło na bardziej dogłębne zrozumienie zależności obserwowanych podczas badań eksperymentalnych. Pozwoliło to z kolei skonstruować model teoretyczno-fizykochemiczny łączący w sposób jednoznaczny strukturę danego związku organicznego z jego właściwościami magnetycznymi w formie utlenionej.

W przypadku związków 3,4'-bifenylowych wobec braku jednoznacznej bazy związków mogących stanowić wyjściowy odnośnik do dalszych prac badawczych w pierwszej kolejności otrzymano 3 związki modelowe oraz 3 odpowiadający im strukturalnie polimery, które stanowiły punkt wyjścia do dalszych badań eksperymentalnych i teoretycznych. Strukturę badanych związków dobrano tak, aby rolę jednostki sprzęgającej pełnił 3,4'-bifenylen, a jednostki odpowiedzialnej za generowanie spinu stanowiły pojedyncze grupy aminowe bądź jednostki benzeno-1,4-diaminowe.

Podobnie jak poprzednio wszystkie otrzymane związki poddano badaniom elektrochemicznym, a następnie utlenione chemicznie formy związków **6** – **8** oraz polimerów **9** – **11** analizowano przy pomocy impulsowej spektroskopii EPR pod kątem tworzenia stanów wysokospinowych. Wykazano przy tym szerokie spektrum stanów spinowych od  $S = \frac{1}{2}$  do  $S = 2$ , co w przypadku związków modelowych zostało dodatkowo potwierdzone przy pomocy pomiarów magnetometrycznych SQUID. Wyznaczono przy tym równocześnie eksperymentalne wartości stałych sprzężenia, które oszacowano na +136, +134 oraz +12 K.

W kolejnym etapie przeprowadzono serię obliczeń DFT w formalizmie złamanej symetrii, ukierunkowane na dokładną analizę zależności struktury cząsteczki na obserwowane wartości stałych sprzężenia  $J/k$ . Uzyskane wyniki pozostawały w dobrej zgodności z wartościami

oszacowanymi eksperymentalnie, co umożliwiło utworzenie modelu korelacyjnego podobnego, jak w przypadku pochodnych 1,3-fenyleneowych, dzięki któremu w kolejnym etapie podjęto próbę modyfikacji struktury otrzymanych związków modelowych pod kątem osiągnięcia wyższych wartości stałych sprzężenia w tych układach. Uzyskane wyniki wykazały jednak pewne różnice w stosunku do spodziewanych trendów, dzięki czemu wysunięto wnioski, że dalszy rozwój tego wątku strukturalnego wymaga dokładnego rozważenia kierunku modyfikacji cząsteczki, tak aby zapobiec zastosowaniu ewentualnych niekorzystnych rozwiązań.

Podsumowując, w ramach niniejszej pracy opracowano zaawansowany model teoretyczno-fizykochemiczny, umożliwiający szczegółowe połączenie struktury cząsteczki z jej właściwościami magnetycznymi. Jednocześnie otrzymano 11 nowych pochodnych, wykazujących tendencję do tworzenia stanów wysokospinowych w formie utlenionej oraz jednocześnie charakteryzujących się wysokimi wartościami stałych sprzężenia  $J/k$ .

**Słowa kluczowe:** obliczenia DFT, synteza organiczna, oddziaływania ferromagnetyczne, spektroskopia EPR, magnetometria SQUID