

dr hab. Robert Podgajny

Wydział Chemii UJ,
Zakład Chemii Nieorganicznej
Zespół Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
Tel. 12 663 20 51

e-mail: podgajny@chemia.uj.edu.pl
<http://www2.chemia.uj.edu.pl/znm/>

kierownik projektów NCN:

NanMagMol SONATA BIS 4 oraz **ANION-p OPUS 8**.



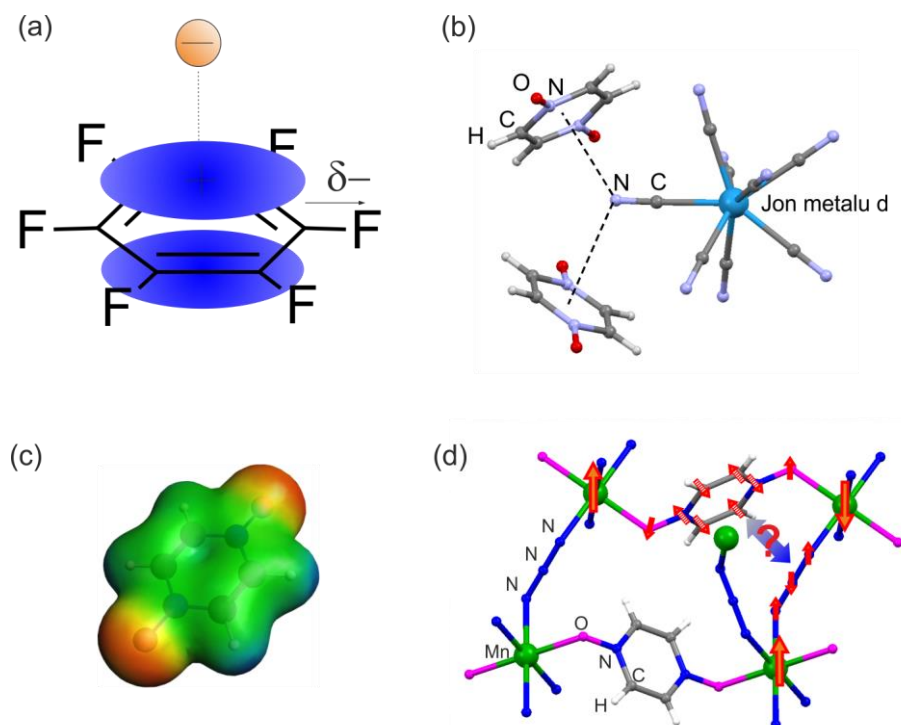
Zaproszenie do udziału w realizacji projektu NCN OPUS 8

Tematyka badawcza

Serdecznie zapraszam do udziału w realizacji projektu NCN OPUS 8 (UMO-2014/15/B/ST5/02098) pt. „**Nowe podejście do oddziaływań typu anion- π : addukty supramolekularne z udziałem anionowych kompleksów jonów metali d-elektronowych i cząsteczek organicznych z niedoborem gęstości elektronowej π** ”. Proponowane badania wywodzą się w linii prostej z moich dotychczasowych prac nad syntezą i charakterystyką wielordzeniowych magnetyków molekularnych z udziałem ligandów polipirydynowych, diazynowych oraz ich pochodnych N-tlenkowych.¹⁻⁴ Podczas wyboru ligandów do konstrukcji ogółu kompleksów wielordzeniowych rozważa się zdolność ligandów do regulacji wymiarowości szkieletu koordynacyjnego nie tylko na drodze mostkowania lub blokowania, ale również poprzez oddziaływania supramolekularne. Przegląd literatury wykazuje, że obok wszechobecności oddziaływań elektrostatycznych, wiązań wodorowych, oddziaływań typu π - π , oddziaływań van der Waalsa czy efektów hydrofobowych, stosunkowo niewiele uwagi poświęcono oddziaływaniom anion- π . Oddziaływania te mogą wystąpić w wyniku ściśle kierunkowego kontaktu anionów z pierścieniami aromatycznymi o zubożonej gęstości elektronów π w przestrzeni nad i pod atomami C i wiązaniami C-C, np. w wyniku obecności podstawników wyciągających elektrony (-F, -CN), jak również w wyniku obecności heteroatomów N w pierścieniu (rys. 1a). Ich energię szacuje się typowo na 20-70 kJ·mol⁻¹. Wskazano szereg dowodów na istotną rolę takich oddziaływań w (i) rozpoznaniu anionów, (ii) stabilizacji kompleksowych oligomerycznych oraz kontroli ich wielkości i kształtu, (iii) kontroli potencjałów redokсового kompleksów wielordzeniowych, (iv) tworzeniu barwnych układów z międzycząsteczkowym przeniesieniem ładunku lub elektronu, jak również (v) katalizie organicznej, (vi) w procesach transportu anionów w układach biologicznych.⁵⁻¹¹

Niezależnie ogólnościowych badań nad magnetykami molekularnymi, zbadano też szereg układów z udziałem pierścieni N-heterocyklicznych oraz anionów (Cl⁻, NO₃⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, CH₃SO₃⁻, N₃⁻ i innych). Brakuje natomiast danych na temat oddziaływań anion- π z udziałem anionowych kompleksów jonów metali.^{12,13} W jednej z ostatnich prac wykazaliśmy obecność takich oddziaływań w układach z udziałem kompleksów [M(CN)₈]ⁿ⁻ (rys. 1b)⁴ jak również z udziałem innych anionowych kompleksów, co nie zostało wcześniej dostrzeżone.^{14,15} W ramach zadań badawczych zaproponowano syntezę nowych połączeń supramolekularnych opartych o anionowe policyjanowe

kompleksy jonów metali 3d, 4d i 5d elektronowych oraz cząsteczki z grupy aromatycznych diazyn, polipirydyn i ich N-tlenków, jak również F- i CN-podstawionych pierścieni aromatycznych. Założono ich pełną charakterystykę eksperymentalną połączoną z teoretycznym opisem uwzględniającym obliczenia powierzchni potencjału elektrostatycznego (Rys. 1c) oraz energii oddziaływań z zastosowaniem metod DFT. Zaproponowano również obliczenia porównawcze celem określenia wpływu wzajemnej orientacji ligandów o różnej zdolności do przenoszenia oddziaływań magnetycznych (N_3^- , SCN^- względem N-tlenków diazyn) na właściwości magnetyczne (Rys. 1d).



Rys. 1

Literatura

1. R. Podgajny, B. Sieklucka et al. *Inorg Chem.*, **2007**, *46*, 10416.
2. R. Podgajny et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 3036.
3. R. Podgajny et al. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 2378.
4. R. Podgajny et al. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4030.
5. A. Robertazzi et al. , F. Krull, E.-W. Knapp, P. Gamez, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3293–3300.
6. H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 894–906.
7. P. Gamez, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 35–43.
8. D.-X. Wang, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 892–897.
9. Y. Zhao, Y. Li, Z. Qin, R. Jiang, H. Liua, Y. Lia, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13338–13342.
10. Y. Zhao, Y. Domoto, E. Orentas, C. Beuchat, D. Emery, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9940–9943.
11. V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, S. Matile, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3000–3012.
12. T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez, J. Reedijk, *Cryst Growth Des.* **2008**, *8*, 1082–1093.
13. T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk, *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1501–1515.

14. B.-Q. Ma, H.-L. Sun, S. Gao, G. Su, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1946–1948.
15. H.-L. Sun, B.-Q. Ma, S. Gao, G. Su, *Chem. Commun.* **2001**, 2586–2587.