



MMCT-XRAY: Komunikacja centrów metalicznych w wybranych mostkowych kompleksach metali przejściowych o mieszanej walencyjności – studium fotokrytalograficzne sprzężone z metodami ultraszybkiej spektroskopii

Jedną z najważniejszych dziedzin nauki jest obecnie chemia materiałów, w określony sposób reagujących na bodziec zewnętrzny i wysyłających sygnał, który daje nam informację o tym, co się dzieje i który możemy dalej wykorzystać. Wielocentrowe kompleksy metali przejściowych, dzięki specyficznym oddziaływaniom i komunikacji centrów metalicznych oraz ciekawym własnościom optoelektronicznym i magnetycznym, niejednokrotnie spełniają te kryteria. Ich unikatowe właściwości przekładają się na zastosowania takich układów w chemii materiałowej, jak również warunkują procesy biologiczne.

Wśród związków koordynacyjnych mostkowe kompleksy kationów metali o mieszanej walencyjności stanowią szczególnie interesującą i różnorodną grupę układów. W kompleksach tych centra metaliczne znajdują się na różnych stopniach utlenienia i połączone są molekularnym „linkerem” (lub „mostkiem”). Przykład ciekawych związków z tej rodziny mogą stanowić kompleksy policyjanometalanów, których najbardziej znanym przykładem jest błękit pruski, o niejednokrotnie zależnych od temperatury właściwościach magneto-optycznych, które to czynią je niezwykle atrakcyjnymi w kontekście przechowywania informacji, przełączników molekularnych, czy nawet fotoczułych urządzeń mechanicznych. Z drugiej strony znane są istotne biologicznie enzymy o centrach aktywnych o mieszanej walencyjności, jak na przykład terminalne oksydazy (centra typu hem- a_3 /Cu_B = Fe/Cu), które uczestniczą w procesie oddychania komórkowego. Wiele z ich właściwości jest bezpośrednio związanych z niestabilnymi stanami przeniesienia ładunku między centrami metalicznymi (*ang.* metal-to-metal charge transfer, MMCT) i dlatego też niezwykle ważnym jest dogłębne i całościowe zbadanie dynamiki tych procesów i zmian strukturalnych im towarzyszących.

Celem tego projektu jest właśnie dokładne zbadanie natury komunikacji centrów metalicznych oraz dynamiki procesów zachodzących podczas wzbudzenia światłem w kryształach i w roztworze wybranych kompleksów mostkowych metali przejściowych o mieszanej walencyjności o ogólnej strukturze typu $L_n M_1$ -linker- $M_2 L_m$ ($M_1, M_2 = Fe, Co, Cu, Mn, \text{itd.}$, linker = CN, SCN, pirazyna *itp.*; $L_n, L_m =$ ligandy), włączając kompleksy zawierające ugrupowanie hemowe. Wybór podyktowany jest stosunkowo łatwą modyfikacją tych układów poprzez zmianę ligandów, jak również ich bogatymi właściwościami spektroskopowymi (*np.* przejścia energetyczne typu $Fe^{II}/Co^{III} \rightarrow Fe^{III}/Co^{II}$; patrz rysunek). Nacisk będzie położony na śledzenie zmian strukturalnych za pomocą zaawansowanych metod eksperymentalnych wspartych modelowaniem. Dokładne zbadanie i interpretacja sygnału odpowiadającego rearanżacji atomów podczas reakcji czy innego procesu fizycznego indukowanego impulsem świetlnym jest ogromnym wyzwaniem eksperymentalnym. W niniejszym projekcie podejmujemy to wyzwanie i zamierzamy badać naturę i dynamikę procesów przeniesienia ładunku w roztworze i kryształach badanych kompleksów za pomocą najnowszych rozdzielcznych w czasie technik spektroskopowych i fotokrytalograficznych. Część spektroskopowa badań prowadzona będzie z wykorzystaniem układu do femtosekundowej czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej (absorpcja przejściowa; *ang.* transient absorption). Czasowo-rozdzielcze badania fotokrytalograficzne będą natomiast prowadzone głównie przy użyciu zasobów synchrotronowych i laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach (XFEL, *ang.* X-ray free-electron laser). Badania takie pozwalają określić trójwymiarową strukturę krótko żyjących stanów wzbudzonych. Są jednak bardzo wymagające i wciąż stanowią wyzwanie na świecie. Szczerze wierzymy, że w projekt ten przyczyni się do lepszego zrozumienia dynamiki ważnych układów molekularnych, jak również pozwoli na dalszy rozwój zaawansowanych technologii pomiarowych.

Ogólny schemat działania w ramach projektu obejmuje następujące etapy: synteza układów → modelowanie za pomocą narzędzi krytalograficznych i chemii kwantowej → pomiary fizykochemiczne → zrozumienie zjawisk, proponowanie dalszych modyfikacji. Poznanie natury procesów przeniesienia ładunku i komunikacji centrów metalicznych oraz ich roli, a także udziału ligandów, może przyczynić się w przyszłości do świadomego i racjonalnego projektowania materiałów o konkretnych właściwościach optoelektronicznych czy magnetycznych. Co więcej, realizacja projektu może pomóc w lepszym zrozumieniu procesów biologicznych, w których kluczowym jest oddziaływanie materii ze światłem.

