

Wpływ czynników strukturalnych na oddziaływania ferromagnetyczne w oligomerach aminokarbazolowych; projektowanie, obliczenia DFT, synteza i badanie właściwości fizykochemicznych

Ostatnie dziesięciolecia XX w. przyniosły spektakularny postęp w dziedzinie chemii materiałów, co przejawiało się w powstaniu całkowicie nowej domeny badawczej, nazywanej organiczną elektroniką. Łączy ona w sobie w sposób szczególny syntezę organiczną oraz właściwości elektryczne otrzymanych związków, co spowodowało ogromną zmianę w naszym sposobie myślenia o przewodnikach i półprzewodnikach. Rozwój organicznej elektroniki okazał się na tyle przełomowy, że w roku 2000 Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid oraz H. Shirikawa zostali laureatami Nagrody Nobla z chemii. Ich odkrycia stanowiły fundament do późniejszego wykorzystania organicznych półprzewodników do produkcji organicznych tranzystorów polowych (OFET), organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) oraz materiałów fotowoltaicznych (OPV). Dążenie do zastosowania materiałów organicznych w porównaniu do nieorganicznych odpowiedników wynikała z szeregu korzystnych właściwości takich jak: mała gęstość, możliwość dostrajania właściwości elektrycznych i optoelektronicznych oraz przetwarzania bezpośrednio z roztworów, po odpowiedniej funkcjonalizacji. Z drugiej strony, właściwości magnetyczne półprzewodników organicznych pozostawały od dłuższego czasu niezbadane, pozostawiając przestrzeń dla nowej domeny badań naukowych - organicznej spintroniki. Zajmuje się ona analizą oddziaływań pomiędzy wewnętrznymi momentami magnetycznymi elektronu (spinami) i ich zdolnością do oddziaływania addytywnego (ferromagnetycznego). Ta niezwykle interesująca właściwość może przyczynić się do znaczącego rozwoju w dziedzinie szybkiej wymiany informacji, a przez to do ogromnej oszczędności energii. Niestety, podobnie jak w przypadku organicznej elektroniki, jest ona zdominowana w znaczącym stopniu przez materiały pochodzenia nieorganicznego. Dlatego też w świetle powyższych faktów staje się jasnym, że dalszy rozwój w dziedzinie organicznych ferromagnetyków, będzie stanowił historyczny przełom. Najpierw jednak należy krok po kroku wyjaśnić, co przyczynia się do polaryzacji spinowej w półprzewodnikach organicznych.

Głównym celem projektu, jest efektywne otrzymanie organicznych półprzewodników, które po chemicznym domieszkowaniu, prowadzącym do wygenerowania kationorodników, umożliwią oddziaływanie w sposób ferromagnetyczny. Stanowi to ambitny cel badawczy, zważywszy na fakt, że tego typu oddziaływanie jest bardzo rzadkie i nie faworyzowane przez naturę. Zgodnie z zasadą Pauliego dwa elektrony znajdujące się w bliskiej odległości tworzą parę Lewisa. Rozwiązaniem tego problemu jest efektywna lokalizacja spinów niesparowanych elektronów, pozostających w niewielkiej odległości oraz wymuszenie uporządkowanie ferromagnetycznego poprzez specyficzną strukturę cząsteczkową. Wprowadza to tzw. model topologiczny, gdzie sprzężenie ferromagnetyczne jest uzyskiwane poprzez odpowiednie dopasowanie struktury cząsteczki w taki sposób, że składa się ona z naprzemiennie występujących jednostek, z których jedna jest zdolna do generowania spinu, a druga do ich ferromagnetycznego sprzężania. Model ten stanowi punkt wyjścia dla niniejszego projektu badawczego i jak dotąd jest najlepiej rozwiniętą koncepcją do opisu organicznych związków wysokospinowych. Nie udziela on jednak wyczerpującej odpowiedzi na wszystkie pytania, jakie pojawiają się podczas analizy zjawiska sprzężenia ferromagnetycznego w związkach czysto organicznych. **Stąd też, istotną nowością zamieszczoną w tym projekcie jest unikatowe połączenie trzech odległych dziedzin chemii oraz fizyki w celu wypracowania modelu korelacyjnego, łączącego strukturę chemiczną cząsteczki z jej właściwościami ferromagnetycznymi.** Podejście tego typu obejmuje wykorzystanie obliczeń DFT ze złamaną symetrią spinową, syntezę organiczną oraz analizę retrosyntetyczną i zaawansowaną spektroskopię EPR w celu zaprojektowania i otrzymania organicznego związku wysokospinowego. Zgodnie z najnowszymi trendami w nowoczesnej chemii, najbardziej korzystnym jest użycie obliczeń DFT przed rozpoczęciem prac badawczych, ponieważ pozwala to na wczesne oszacowanie właściwości magnetycznych związków docelowych oraz wstępną ocenę ich przydatności. Biorąc pod uwagę wieloetapowość większości przekształceń w chemii organicznej, oznacza to ogromną oszczędność czasu i środków oraz przyczynia się do rozwoju tzw. zielonej chemii.

W ramach niniejszego projektu zamierzamy otrzymać dwie pochodne aminokarbazolowe: liniową oraz cykliczną (cyklofan). Ponieważ obydwa związki posiadają podobną strukturę, również odpowiednie produkty pośrednie, będą pochodziły z tego samego źródła. Dlatego też we wstępnym etapie planujemy odpowiednią funkcjonalizację 6-nitro-9H-karbazolo-3-aminy, która posiada unikatową architekturę, z możliwością jej stopniowego podstawienia w trzech miejscach. Następnie w serii reakcji Buchwalda zamierzamy otrzymać związki docelowe, które zostaną wyczerpująco scharakteryzowane spektroskopowo (NMR, HRMS, IR, X-ray, analiza elementarna). Następnie związki docelowe zostaną poddane badaniom elektrochemicznym, które pozwolą na wyznaczenie potencjałów utleniania. W kolejnym etapie przy pomocy pomiarów UV-vis-NIR planujemy badanie procesu tworzenia kationorodników podczas chemicznego domieszkowania wspomnianych związków. W ostatniej fazie zdomieszkowane materiały zostaną poddane badaniom EPR (technika impulsowa) oraz pomiarom magnetyzacji (SQUID), w ramach których wyznaczone zostaną ich właściwości ferromagnetyczne. Podsumowując, biorąc pod uwagę powyższy zarys projektu badawczego, spodziewamy się wnieść znaczący wkład w rozwój trzech dziedzin chemii: syntezy organicznej, obliczeniowej oraz spektroskopii, ale przede wszystkim organicznej spintroniki.