

Materiały magnetyczne (magnesy) są obecnie niezbędne dla ciągłości rozwoju niemal każdej z nowoczesnych technologii. Chemia organiczna dostarcza metod i rozwiązań pozwalających na prace z układami molekularnymi z niemal nieograniczoną swobodą modyfikacji dającą możliwość precyzyjnego dopasowania i dostrojenia właściwości projektowanych materiałów. Magnetyki molekularne oparte na rodnikach organicznych są obecnie słabo reprezentowane w badaniach, jednakże zainteresowanie tymi związkami coraz bardziej rośnie, głównie z uwagi na podstawowy czynnik ekonomiczny: nie są wymagane metale. Nowoczesne nieorganiczne magnesy często składają się ze związków metali ziem rzadkich, kontrola nad ich złożami jest więc strategiczna i dyktuje możliwość produkcji zaawansowanej elektroniki na skalę przemysłową. Organiczne materiały magnetyczne nie wymagają kosztownych związków metali lub przynajmniej minimalizują ich użycie. Celem niniejszego projektu jest synteza oraz charakterystyka fizykochemiczna układów organicznych opartych o grupę 1,1-dioekso-1,2,5-tiadiazolową. Związki zawierające w swojej strukturze wspomniany motyw wykazują bardzo bogatą i złożoną elektrochemię, są także często możliwe do wyizolowania jako stabilne rodniki organiczne, te z kolei mogą być użyte, na przykład, w konstrukcji magnetycznych materiałów molekularnych. W ramach proponowanych badań przygotowane zostaną układy policykliczne zawierające kilka jednostek 1,1-dioekso-1,2,5-tiadiazolowych w jednej cząsteczce. Będą to w szczególności związki oparte o szkielet heksaketocykloheksanu, trifenyleny, koronenu (lub triazakoronenu) i triptycenu, podjęta zostanie też próba syntezy analogów porfirazyny. Wymienione związki zostaną przygotowane na drodze konwencjonalnej syntezy oraz przy pomocy mechanochemii, w młynku planetarnym, ponieważ badania wstępne wskazują na skuteczność tej metody, jest to także podejście z nurtu „zielonej” chemii cechujące się minimalnym zużyciem rozpuszczalników i wyjątkową selektywnością pozwalającą, w niektórych przypadkach, na lepszą kontrolę składu powstających produktów. Wiele zaawansowanych technik pomiarowych zostanie wykorzystane do właściwej charakterystyki fizykochemicznych właściwości otrzymanych materiałów, będą to magnetometria z wykorzystaniem aparatu SQUID, woltamperometria cykliczna (CV), pulsowa woltamperometria różnicowa (DPV), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) dla rodników, magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia w podczerwieni (IR), w zakresie widzialnym i nadfiolecie (UV-Vis), pomiary widma fluorescencji i inne.

Wszystkie związki objęte planem badań są obecnie nieznane i nowe tak więc każda informacja zdobyta na ich temat stanowić będzie istotny wkład w rozwój wiedzy o chemii tego typu rodników organicznych. Badania wstępne wskazują, że proponowane układy są możliwe do otrzymania i wykazują złożoną elektrochemię z wieloma dostępnymi stopniami utlenienia oraz kilkoma stanami rodnikowymi w obrębie jednej cząsteczki. Może to pozwolić na konstrukcję materiałów, w których zmiana formalnego stopnia utlenienia organicznego liganda może włączać lub wyłączać sygnał magnetyczny w zależności od multipletowości cząsteczki. Co więcej, zmiana stopnia utlenienia pociąga za sobą zmianę właściwości chemicznych: neutralne pochodne heksaketocykloheksanu tworzą wyjątkowo silne oddziaływania typu anion- π będące jednymi z najsilniejszych dotychczas zaobserwowanych, podobnych rezultatów spodziewać się można w pozostałych analogach zaproponowanych struktur. Monoaniony i trianiony są rodnikami, są zatem aktywne magnetycznie i już same w sobie stanowią interesujący przykład czysto organicznych materiałów z szansą na nietrywialne właściwości magnetyczne. Rodniki te mogą też posłużyć jako ligandy dla metali bloku d i f tworząc związki typu SMM (Single-Molecule Magnet) lub rozbudowane sieci koordynacyjne. Sole metali bloku s (Na, Li etc.) przewodzą elektryczność i mogą być interesujące z punktu widzenia przechowywania energii elektrycznej.