

STRESZCZENIE

Własności fizyczne oraz mechanizmy strukturalnych przemian fazowych metalo-mrówczanów z wybranymi kationami amoniowymi.

Paulina Peksa

Hybrydowe związki metalo-organiczne typu MOF są intensywnie badane w środowisku naukowym. Cieszą się szerokim zainteresowaniem ze względu na unikalne właściwości, które są atrakcyjne nie tylko z punktu widzenia nauki fundamentalnej ale również mogą stanowić podstawę do przygotowania materiałów funkcjonalnych. Z tego względu, niezwykle istotne wydaje się poznanie właściwości fizykochemicznych tych specyficznych materiałów. Strukturę związków stanowią dwa główne elementy: kationy metali oraz organiczne ligandy połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi.

Problematyka rozprawy doktorskiej dotyczy materiałów hybrydowych oraz roli wiązań wodorowych w związkach metalo-mrówczanowych. Celem pracy było wyznaczenie i opis mechanizmów przemian fazowych badanych związków. Wykonano rozległą analizę właściwości fizykochemicznych struktur z różnymi kationami amoniowymi. Poprzez pomiary szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, Ramana, IR oraz kalorymetrii różnicowej określono wpływ siły wiązań wodorowych na mechanizmy przemian fazowych.

W pierwszej części przedstawiono wyniki pomiarów mrówczanu cynku z kationem dimetyloamoniowym, którego skład modyfikowano poprzez współdomieszkowanie jonem miedzi, zastąpienie atomu wodoru atomem deuteru w szkieletcie metalo-mrówczanowym oraz poprzez syntezę w zewnętrznym polu elektrycznym. Wykazano wpływ siły wiązań wodorowych na temperaturę przemiany fazowej. Omówiono możliwości kontrolowania właściwości fizykochemicznych badanego związku. Dodatkowo udowodniono, że wbrew powszechnemu przekonaniu kation organiczny nie zamarza całkowicie poniżej temperatury przemiany fazowej.

W drugiej części wyników scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne mrówczanu miedzi z kationem amoniowym, ujawniono izostrukuralną przemianę fazową o której wcześniej nie wspomniano w literaturze. Dodatkowo wykazano wpływ zniekształcenia Jahna-Tellera na mechanizm przemian fazowych.

W ostatniej części przedstawionej pracy scharakteryzowano nowy hybrydowy związek metalo-mrówczanowy o strukturze podobnej do nikołitu, tj. mrówczan manganu z kationem dipropylenotriamoniowym, w którym porządkowanie kationu złożone jest z różnych możliwości rotowania kationu organicznego. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że w związkach metalo-mrówczanowych nie ma bezpośredniego związku między liczbą protonów w kationie organicznym, a energią aktywacji.

Związki metalo-mrówczanowe mogą wykazywać interesujące właściwości fizykochemiczne, m.in. ferroelektryczność, właściwości dielektryczne czy magnetyczne. Od wielu lat naukowcy poszukują nowych, funkcjonalnych materiałów, które łączyłyby wspomniane właściwości w tej samej fazie. Przedstawiono rozprawa leży w nurcie badań fundamentalnych, których głównym celem jest zrozumienie mechanizmów występujących przemian fazowych indukowanych temperaturą. Tego typu badania są niezbędne do syntezy przyszłych struktur o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.