

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Jedno- i wielordzeniowe związki koordynacyjne kobaltu(II) jako materiały magnetyczne typu SIM i SMM

dr Anna Świtlicka

Instytut Chemii

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Załącznik 3a

Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych

Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

Katowice, 2021

Spis treści

1. Informacje o autorze.....	3
2. Wykształcenie	3
3. Zatrudnienie i staże zagraniczne	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej składających się na osiągnięcie naukowe	5
4.3. Opis osiągnięcia naukowego	7
4.3.1. Wprowadzenie i motywacja.....	7
4.3.3. Omówienie głównych tez osiągnięcia naukowego w świetle istniejącego stanu wiedzy	14
4.3.4. Podsumowanie.....	60
4.3.5. Literatura.....	61
5. Dorobek publikacyjny i analiza bibliograficzna	64
5.1. Artykuły naukowe opublikowane w czasopismach z bazy JCR nieujęte w cyklu publikacji z punktu 4.2	64
5.2. Analiza bibliometryczna wg JCR.....	70
6. Inne osiągnięcia naukowo-badawcze.....	70
6.1. Informacja o realizowanych/zakończonych projektach badawczych	70
6.2. Nagrody i wyróżnienia za działalność naukową	71
6.3. Staże naukowe i wizyty badawcze w ośrodkach zagranicznych i krajowych.....	71
6.4. Prace na rzecz środowiska naukowego	72
6.5. Udział w konferencjach naukowych.....	72
7. Działalność dydaktyczna i opieka nad studentami	74
7.1. Prowadzenie zajęć dydaktycznych – Uniwersytet Śląski	74
7.2. Opieka naukowa nad studentami.....	75
7.2.1. Prace licencjackie.....	75
7.2.2. Prace magisterskie.....	76
7.2.3. Prace doktorskie	76
8. Działalność organizacyjna i popularyzatorska.....	76

1. Informacje o autorze

Anna Świtlicka

Data urodzenia: 4 stycznia 1985
Adres: Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i
Technicznych
Instytut Chemii
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice, Polska
Kontakt: tel: +48 359 1627
e-mail: anna.switlicka@us.edu.pl

2. Wykształcenie

1. **Uzyskanie stopnia zawodowego magistra chemii**, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski (10 czerwca 2009); promotor: prof. dr hab. Barbara Machura

praca magisterska:

„Synteza, charakterystyka spektroskopowa, struktura krystaliczna i molekularna oraz obliczenia DFT dla związku kompleksowego $[Cu(pybzim)_2(NO_3)](NO_3)$ ”

2. **Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych**, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski (23 maja 2014); promotor: prof. dr hab. Barbara Machura

praca doktorska:

„Dimery i polimery koordynacyjne miedzi(II) w aspekcie badań strukturalno-magnetycznych”

(doktorat obroniony z wyróżnieniem)

3. Zatrudnienie i staże zagraniczne

1. **Studia magisterskie** (październik 2004 – czerwiec 2009) – Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii
2. **Studia doktoranckie** (październik 2009 – maj 2014) – Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Fizyki
3. **Etat techniczny** (2009 – 2012) – Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii
4. **Etat naukowo-dydaktyczny** na stanowisku **asystenta** (2014 – 2016); Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii; Instytut Chemii
5. **Etat naukowo-dydaktyczny** na stanowisku **adiunkta** (2016 – do chwili obecnej); Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych; Instytut Chemii
6. Staż naukowy w Laboratorium Chemii Nieorganicznej, **Uniwersytet Helsiński, Helsinki, Finlandia**; finansowany ze stypendium Agencji Rządu Fińskiego, CIMO Fellowship
data: 31.08. – 29.10.2010;
opiekun naukowy: *prof. Markku Leskela*
7. Wizyta naukowa w Instytucie Chemii Nieorganicznej, **Uniwersytet w Granadzie, Hiszpania**; finansowany z programu Erasmus
data: 22.05.–29.05.2011
opiekun naukowy: *prof. Juan Niclos Gutiérrez*
8. Staże naukowe w Instytucie Chemii Molekularnej (ICMol), **Uniwersytet w Walencji, Hiszpania**
 - 1) data: 01.09. – 30.09. 2013; finansowany z projektu PRELUDIUM (UMO-2011/03/N/ST5/04421; kierownik grantu: mgr Anna Świtlicka; opiekun naukowy: prof. dr hab. Barbara Machura)
 - 2) data: 1.03. – 31.03. 2015 ; finansowany z programu NITKA „Zwiększenie udziału osób dorosłych w kształceniu w zakresie narzędzi informatycznych i technologii”.
 - 3) data: 31.09. – 1.10. 2018 finansowany z projektu SONATA (UMO-2015/17/D/ST5/01344; kierownik grantu: dr Anna Świtlicka)
 - 4) data: 1.09. – 1.12. 2019 finansowany ze stypendium im. Bekkera, Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej opiekun naukowy: *prof. Miguel Julve Olcina*

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Jedno- i wielordzeniowe związki koordynacyjne kobaltu(II) jako materiały magnetyczne typu SIM i SMM

4.2 Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej składających się na osiągnięcie naukowe

* autor korespondujący

IF – wskaźnik Impact Factor wg JCR zgodnie z rokiem opublikowania (podano aktualny IF średni pięcioletni);

punkty MNiSW – liczba punktów zgodnie z wykazem czasopism naukowych MNiSW;

LC. – liczba cytowań wg Web of Science z dnia 19 października 2021

H1. A. Świtlicka✉, J. Palion-Gazda, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, J. Cano, F. Lloret, M. Julve

“Single-ion magnet behaviour in mononuclear and two-dimensional dicyanamide-containing cobalt(II) complexes”

Dalton Transactions **45** (2016) 10181–10193

IF = 4.029; punkty MNiSW = 140; LC= 50

H2. A. Świtlicka✉, B. Machura, R. Kruszyński, J. Cano, L. M. Toma, F. Lloret, M. Julve

“The influence of the Pseudohalide Ligands on the SIM Behaviour of Four-Coordinate Benzylimidazole-Containing Cobalt(II) Complexes”

Dalton Transaction **47** (2018) 5831–5842

IF = 4.099; punkty MNiSW = 140; LC= 5

H3. A. Świtlicka✉, J. Palion-Gazda, B. Machura, J. Cano, F. Lloret, M. Julve

“Field-induced slow magnetic relaxation in pseudooctahedral cobalt(II) complexes with positive axial and large rhombic anisotropy”

Dalton Transactions **48** (2019) 1404–1417

IF = 4.099; punkty MNiSW = 140; LC= 14

H4. A. Świtlicka✉, B. Machura, R. Kruszynski, J. Cano, F. Lloret, M. Julve

"Magneto-structural diversity of Co(II) compounds of 1-benzylimidazole induced by linear pseudohalide ligand"

Inorganic Chemistry Frontiers **7** (2020) 4535–4552

IF = 5.934; punkty MNISW = 70; LC= 2

H5. A. Świtlicka✉, B. Machura, J. Cano, F. Lloret, M. Julve

"A study of the lack of slow magnetic relaxation in trigonal bipyramidal cobalt(II) complexes"

Chemistry Select **6** (2021) 576–582

IF = 1.811; punkty MNISW = 70; LC=1

H6. A. Świtlicka✉, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, D. C. Bieńko, J. Titiš, C. Rajnák, R. Boča, A. Ozarowski, M. Ozerov

"Slow Magnetic Relaxation in Cobalt(II) Field-Induced Single-Ion Magnets with Positive Large Anisotropy"

Inorganic Chemistry **57** (2018) 12740–12755

IF = 4.700; punkty MNISW = 140; LC= 15

H7. A. Świtlicka✉, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, D. C. Bieńko, J. Titiš, C. Rajnák, R. Boča, A. Ozarowski

"Slow magnetic relaxation in hexacoordinated cobalt(II) field-induced single-ions magnets"

Inorganic Chemistry Frontiers **7** (2020) 2637–2650

IF = 5.934 ; punkty MNISW = 100; LC=8

H8. A. Świtlicka✉, B. Machura, A. Bieńko, D. C. Bieńko, C. Rajnák, R. Boča, A. Ozarowski, M. Ozerov

„Unexpected thermal behavior of Co(II) coordination networks showing slow magnetic relaxation"

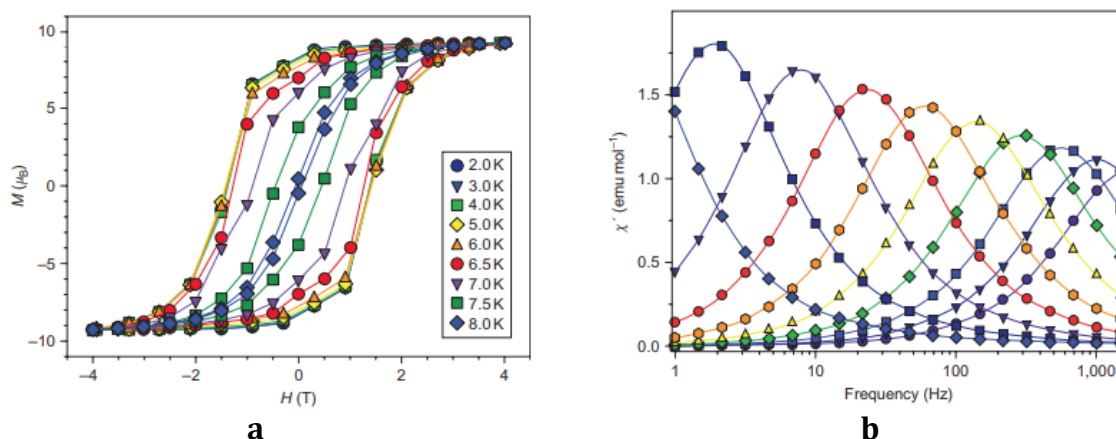
Inorganic Chemistry Frontiers, **8** (2021) 4356-4366; <https://doi.org/10.1039/D1QI00667C>

IF = 6.569; punkty MNISW = 100; LC= 0

4.3. Opis osiągnięcia naukowego

4.3.1. Wprowadzenie i motywacja

Magnetyzm molekularny wykroczył poza obszar badań tradycyjnej magnetochemii, stając się odrębną i samodzielną dziedziną nauki. Obejmując zagadnienia z pogranicza wielu dyscyplin naukowych, w tym chemii nieorganicznej i organicznej, chemii koordynacyjnej, chemii fizycznej i materiałowej, fizyki ciała stałego, fizyki teoretycznej, magnetyzm molekularny stał się interdyscyplinarną dziedziną nauki. Jego szybki rozwój stał się możliwy dzięki pojawieniu się możliwości badania zmiennoprądowej podatności magnetycznej w zmiennym polu magnetycznym AC (ang. *alternating current*), co wraz z badaniami w stałym polu magnetycznym DC (ang. *direct current*), które pozwalają wyznaczyć efektywny moment magnetyczny cząsteczki związku oraz jego zachowanie ze zmianą temperatury, pozwoliło na kompletną charakterystykę właściwości magnetycznych badanego materiału. Cechą, która pozwala zaliczyć badany związek do grupy magnesów molekularnych, jest jego zdolność do zachowania namagnesowania po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego, a to zachowanie jest związane z powolną relaksacją namagnesowania występującą w niskich temperaturach. W rezultacie obserwuje się pętlę histerezy magnetycznej jako wykres zależności namagnesowania M w funkcji natężenia pola H oraz w przypadku pomiarów w zmiennym polu magnetycznym obserwuje się obecność dodatkowej składowej urojonej podatności magnetycznej χ'' . (Rys. 1)



Rys.1 Pętla histerezy (a), zależność składowej urojonej od częstości pola magnetycznego dla związku koordynacyjnego $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}\}_2(\mu\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)$ (b) [1]

Aby badany związek kompleksowy wykazywał zachowanie charakterystyczne dla magnesów molekularnych, muszą być spełnione następujące warunki:

- bistabilny podstawowy stan elektronowy
- największa możliwa wartość momentu magnetycznego
- obecna duża anizotropia magnetyczna, która stabilizuje duży moment magnetyczny oraz odpowiada za wysokość bariery energetycznej U_{eff} ;

Gdy te warunki zostają dopełnione, wówczas magnes molekularny można ocenić na podstawie trzech parametrów:

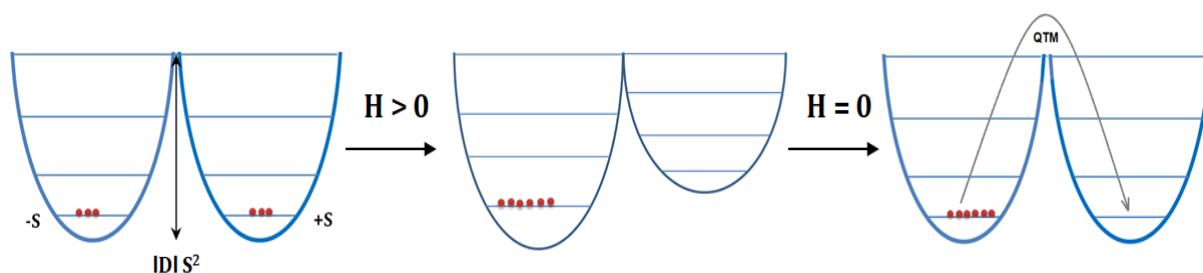
– temperatury blokowania T_B - czyli najwyższej wartości temperatury, w której można zaobserwować pętlę histerezy, silnie zależną od szybkości zmian pola magnetycznego. Aby uzyskiwane wyniki dla poszczególnych związków mogły być

porównywane, Gatteschi i współpracownicy zaproponowali, aby T_B była temperaturą, dla której czas potrzebny do relaksacji namagnesowania τ to 100s. [2]

– pola koercji to jest wartości zewnętrznego pola magnetycznego, które jest potrzebne, aby całkowicie usunąć namagnesowanie magnesu molekularnego;

– odpowiedzi badanej próbki na przyłożone zmienne pole magnetyczne. Jeśli namagnesowanie badanej próbki nie nadąża za zmianą pola magnetycznego, w takiej sytuacji obok składowej rzeczywistej χ' (ang. *in-phase*) pozostającej w fazie z polem, pojawia się dodatkowa składowa urojona χ'' (ang. *out-of-phase*), która jest odpowiedzią próbki przesuniętą w fazie o $\pi/2$. To opóźnienie wynika z obecności bariery energetycznej, a dowodem na jej istnienie jest relaksacja magnetyczna, charakteryzowana czasem relaksacji τ , który z kolei pojawia się, gdyż wraz ze zmianą pola magnetycznego układ dąży do osiągnięcia nowego stanu z minimum energii.

Spośród wymienionych trzech sposobów opisu magnesu molekularnego, najpraktyczniejszy jest pomiar zmiennoprądowy, pozwalający wyznaczyć czas relaksacji τ oraz wartość bariery energetycznej U_{eff} . Procesy relaksacji tłumaczy się w oparciu o diagram podwójnej studni, w których stany $\pm M_S$ są zaznaczone na osobnych „ramionach studni”. (Rys. 2) W zerowym polu magnetycznym podpoziomy M_S tworzą zdegenerowane pary. Pod działaniem zewnętrznego pola podpoziomy $-M_S$ są stabilizowane, a podpoziomy $+M_S$ - destabilizowane. W chwili gdy namagnesowanie układu osiągnie wartość nasycenia, wówczas tylko poziom $M_S = S$ pozostanie obsadzony. System powróci do równowagi termicznej w chwili wyłączenia zewnętrznego pola magnetycznego. [3]

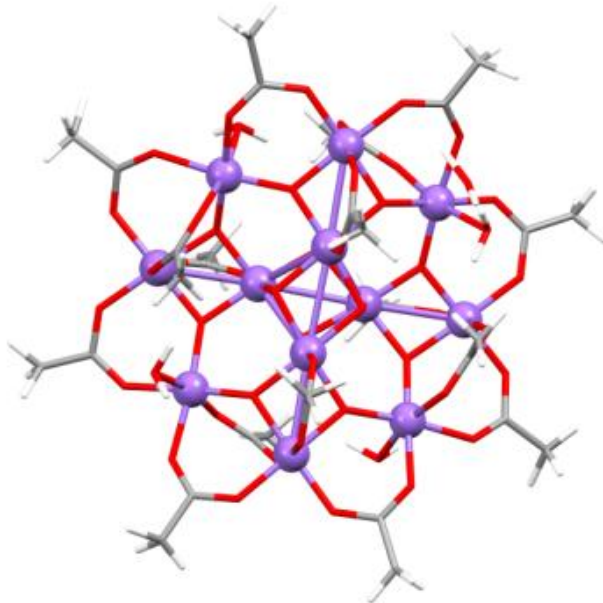


Rys. 2 Procesy relaksacji magnetycznej i magnesowania, wysokość bariery energetycznej w magnesie molekularnym.

Spin, podczas zmiany orientacji musi pokonać barierę energetyczną, która jest definiowana jako $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ dla spinu całkowitego lub $U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4)$ dla spinu połówkowego, gdzie S to spin stanu podstawowego cząsteczki, a D to osiowy parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym. Znak parametru rozszczepienia D jest powiązany z typem anizotropii. Ujemna wartość D oznacza, że anizotropia jest typu łatwej osi (ang. *easy-axis anisotropy*), a stany podstawowe M_S posiadają największy moment magnetyczny wzdłuż osi, podczas gdy najwyższym stanem wzbudzonym jest stan $M_S = 0$ dla układów niekramersowskich (spin całkowity) $M_S = 1/2$ dla układów Kramersa (spin pół-całkowity). W przypadku, gdy D przyjmuje wartości dodatnie mówi się o anizotropii typu łatwej płaszczyzny (ang. *easy-plane anisotropy*), a powyżej opisany schemat jest odwrotny.

Pierwszym magnetykiem molekularnym była opisana w 1988 roku przez J. S Millera sól z przeniesieniem ładunku $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_5)_2]^{+}\cdot[\text{TCNE}]^{-}$, gdzie kompleks $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_5)_2]$ jest donorem, natomiast rolę akceptora pełni organiczna cząsteczka tetracycjanoetyleny TCNE. [4] Od tamtego czasu rodzina magnetyków molekularnych stale się poszerzała, a prace badawcze koncentrowały się głównie nad projektowaniem

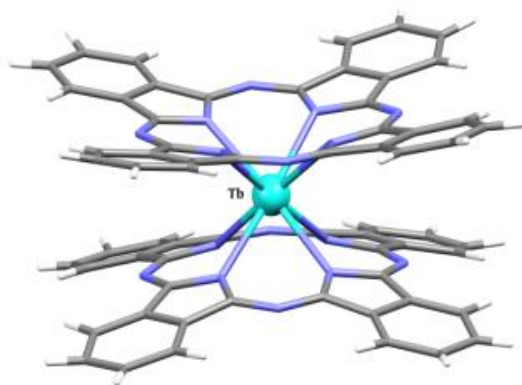
magnetyków z wysoką temperaturą blokowania T_c oraz trójwymiarowym uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Niewątpliwym sukcesem i punktem zwrotnym magnetyzmu molekularnego było odkrycie nieznanych dotąd właściwości magnetycznych klastrów molekularnych. W roku 1993 Gatteschi i Sessoli zaobserwowali zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej i histerezę namagnesowania dla zsyntezowanego przez T. Liza związku $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5,6] Związek ten, znany również jako Mn_{12} , zawiera osiem zewnętrznych jonów manganu(III) ($S=2$) i cztery jony manganu(IV) ($S=3/2$) leżące wewnątrz klastra, które są połączone poprzez atomy tlenu. (Rys. 3)



Rys. 3 Struktura molekularna Mn_{12}

Dla związku Mn_{12} wartość spinowego stanu podstawowego S wynosiła 10, a parametr rozszczepienia w polu magnetycznym $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$, natomiast badania przeprowadzone w zmiennym polu magnetycznym pozwoliły na zaobserwowanie pętli histerezy i zależności składowej urojonej podatności magnetycznej χ'' od częstości pola. Zachowanie magnetyczne tego związku powiązано z wysoką wartością spinowego stanu podstawowego S oraz z ujemnym parametrem rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym D , które wpłynęły na wartość bariery energetycznej $U_{\text{eff}} = 42 \text{ cm}^{-1}$. Właściwości strukturalno-magnetyczne związku Mn_{12} przyczyniły się do wzrostu zainteresowań związkami klastrowymi, które zaliczono do nowej grupy związków - nanomagnesów molekularnych (ang. *Single Molecule Magnet*, SMM). Termin ten odnosił się do tych kompleksów, które raz namagnesowane w zewnętrznym polu magnetycznym, zachowywały swoje namagnesowanie, nawet jeśli pole magnetyczne zostało usunięte. [7] Od czasu Mn_{12} zostało zaprojektowanych i otrzymanych wiele układów typu SMM, opartych na jonach metali tj. V(III), Mn(II, III), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), a także zaprezentowano niezbyt liczną grupę heterobimetalicznych układów 3d-4f, do których zaliczają się układy m. in. takie jak $[\text{CuTbL}(\text{hfac})_2]_2$, $[\text{Dy}_6\text{Mn}_6(\text{H}_2\text{shi})_4(\text{Hshi})_{10}(\text{CH}_3\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]$ oraz rodzina związków $[\text{Mn}_{11}\text{Ln}_4]^{45+}$ (gdzie, Ln=Nd, Gd, Dy, Ho, Eu) [8,9] Zapoczątkowany nowy trend badań wiązał się z syntezą wielordzeniowych zerowymiarowych związków jonów bloku d i/lub f, w celu uzyskania największej możliwej wartości spinowego stanu podstawowego S , który to parametr wydawał się być łatwiejszy w kontroli niż parametr anizotropii magnetycznej D . Pomimo ogromnego nakładu pracy włożonego w rozwój grupy SMM, przez długi czas

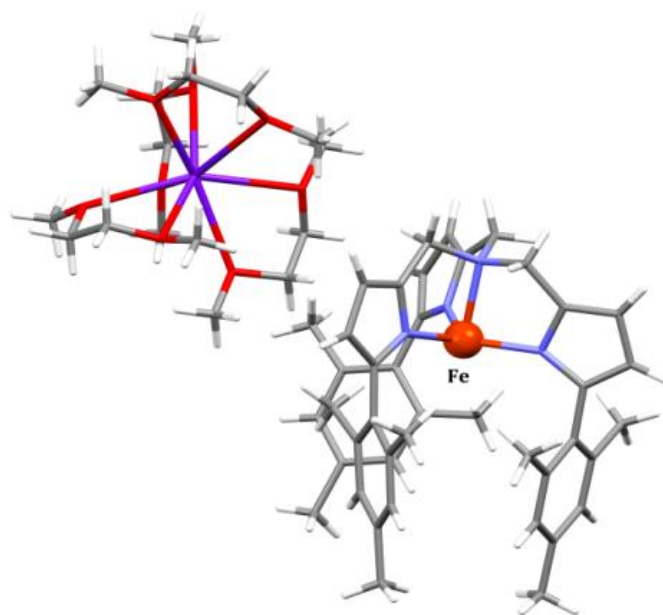
bariera energetyczna U_{eff} klastru Mn_{12} pozostawała jedną z najwyższych uzyskanych wartości. Najlepszym przykładem jest związek określany jako Mn_{19} o wzorze $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7\text{O}_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{ACN})_6]^{2+}$ ($\text{H}_3\text{L} = 2,6\text{-bis}(\text{hydroksymetylo})\text{-4-metylofenol}$), którego wartość bariery energetycznej okazała się być rozczarująco niska $U_{\text{eff}} = 4\text{cm}^{-1}$ przy bardzo wysokiej wartości spinowego stanu podstawowego $S=83/2$. [10] Brak oczekiwanego rezultatu w zwiększeniu wartości temperatury blokowania T_B oraz bariery energetycznej U_{eff} , poprzez zwiększanie wartości spinowego stanu podstawowego S , wynikał z bardzo wysokiej symetrii otrzymywanych związków, co z kolei powodowało wzajemne znoszenie się anizotropii jonów paramagnetycznych. Analizując uzyskane wyniki prac stwierdzono, że droga do zaprojektowania i otrzymania efektywnych magnesów molekularnych, nie koniecznie musi prowadzić przez zwiększenie wartości liczby S , lecz, jak słusznie założono, kluczowym czynnikiem może być anizotropia magnetyczna. W obliczu nowo przyjętych założeń, uznano, że najbardziej pożądanymi kandydatami do projektowania magnesów molekularnych wydawały się być jony lantanowców i aktynowców ze względu na silną anizotropię magnetyczną, duży moment magnetyczny i silne sprzężenie spinowo-orbitalne S-O (ang. *spin-orbit coupling*). W roku 2003 Ishikawa i współpracownicy jako pierwsi zaprezentowali jednordzeniowy związek terbu(II) o wzorze $[\text{TBA}][\text{Pc}_2\text{Tb}]$ (Pc – ftalocyjanina, TBA – jon tetrabutylamoniumowy), dla którego zaobserwowano zjawisko powolnej relaksacji magnetyzacji z czasem relaksacji $\tau_0 = 6,25 \cdot 10^{-8}$ s i wysoką barierą energetyczną $U_{\text{eff}} = 230\text{cm}^{-1}$, która wielokrotnie przewyższała wartość U_{eff} cząsteczki Mn_{12} . (Rys 4) [11]



Rys. 4 Struktura molekularna jonu $[\text{Pc}_2\text{Tb}]^-$

Kanapkowe związki kompleksowe oparte na jonach lantanowców stały się prekursorem nowej klasy jednordzeniowych magnesów molekularnych znanych jako magnesy pojedynczego jonu, SIM (ang. *Single Ion Magnet*). Warto również podkreślić fakt, że w porównaniu do klasterowych układów SMM, synteza jednordzeniowych związków metali bloku f jest prostsza, ale w dalszym ciągu stanowi wyzwanie ze względu na konieczność ścisłej kontroli otoczenia koordynacyjnego jonu centralnego i wzajemnego ułożenia osi anizotropii atomu centralnego. Także metale bloku d, okazały się być równie dobrymi kandydatami do konstruowania magnesów molekularnych, ze względu na mniejszy moment magnetyczny, niższe sprzężenie S-O w porównaniu do jonów lantanowców, ale jednocześnie dużym atutem jonów metali przejściowych jest silna anizotropia magnetyczna, a także prosta i stosunkowo tania synteza tych kompleksów. Pierwszym przykładem związku kompleksowego typu SIM z atomem centralnym bloku

d był wysokospinowy, czterokoordynacyjny związek żelaza(II) o wzorze $K[(tpa^{Mes})Fe]$ (H_3tpa^{Mes} = tris((5-mesitylo-1*H*-pirol-2-ilo)metylo)amina). (Rys. 5)[12]



Rys. 5 Struktura molekularna $K[(tpa^{Mes})Fe]$

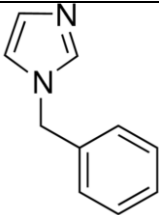
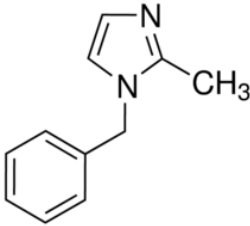
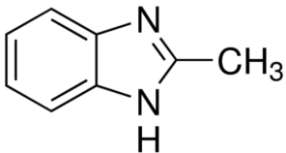
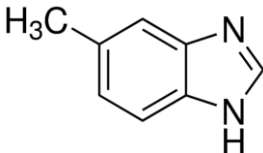
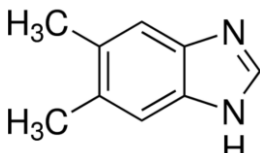
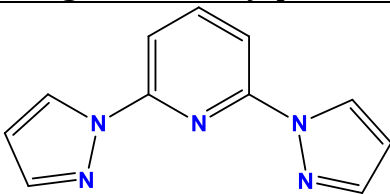
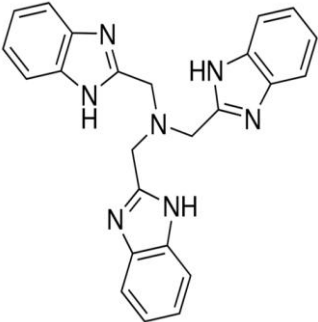
Tridentny, N-donorowy ligand o dużej zawadzie sterycznej sprzyja geometrii piramidy trygonalnej wokół centrum metalicznego, jednocześnie blokując dostęp do wolnego miejsca koordynacyjnego. Dla tego związku potwierdzono duży parametr rozszczepienia w polu magnetycznym $D = 39,6 \text{ cm}^{-1}$, przy niewielkim udziale rombowego parametru rozszczepienia w polu magnetycznym $E = 0,4 \text{ cm}^{-1}$. Badania przeprowadzone w zmiennym polu magnetycznym (1500 Oe) pozwoliły na zaobserwowanie maksimum składowej urojonej podatności magnetycznej χ'' od częstości pola, wyliczenie efektywnej bariery energetycznej $U_{\text{eff}} = 42 \text{ cm}^{-1}$ i czasu relaksacji $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Zaobserwowane zjawisko powolnej relaksacji w związku koordynacyjnym żelaza(II) stało się swoistym katalizatorem do wzmożonych badań nad magnesami pojedynczego jonu, w których funkcję atomu centralnego pełniły jony metali bloku d takie jak Mn(II), Mn(III), Ni(I)/(II), Re(IV), Fe(I)/(II)/(III), Co(II). Wśród dotychczas opisanych magnesów pojedynczego jonu metali bloku d, dużo uwagi poświęcono badaniom strukturalno-magnetycznym kompleksom Co(II) ze względu na jego konfigurację elektronów walencyjnych $4s^2 3d^7$, silną anizotropię magnetyczną i sprzężenie spin-orbita oraz plastyczność sfery koordynacyjnej. Zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej zostało potwierdzone w jednordzeniowych kompleksach Co(II), o różnych liczbach koordynacyjnych, które wahają się od 2 do 8, a poprzez dobór różnych ligandów organicznych i nieorganicznych istnieje możliwość modyfikowania otoczenia koordynacyjnego i właściwości magnetycznych tych układów w szerokim zakresie. Niemniej jednak w dalszym ciągu projektowanie i synteza połączeń koordynacyjnych tego typu jest zadaniem wymagającym, ponieważ ostateczna struktura związków jedno- jak i wielordzeniowych jest warunkowana doбором ligandów organicznych i jonów współtowarzyszących, warunkami reakcji (zastosowana sól kobaltu(II), stosunek stechiometryczny, rozpuszczalnik) jak i również występującymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

U podstaw prezentowanego projektu habilitacyjnego, który jest związany z konstruowaniem i otrzymywaniem funkcjonalnych materiałów magnetycznych typu

SIM leżą związki koordynacyjne kobaltu(II) oparte na jonach pseudohalogenowych oraz N-donorowych ligandach organicznych. (Tabela 1) Jako ligandy N-donorowe zostały zastosowane:

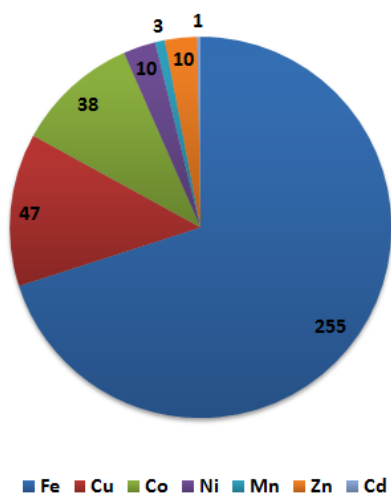
- monodentne, niepłaskie związki oparte na pierścieniu:
 - imidazolowym - 1-benzylimidazol (*bim*) i 1-benzyl-2-metylimidazol (*bmim*)
 - benzimidazolowym - 2-metylobenzimidazol (*2-Mebzim*), 5-metylobenzimidazol (*5-Mebzim*), 5,6-dimetylobenzimidazol (*5,6-(Me)₂-bzim*)).
- tridentny, płaski związek oparty na pierścieniu pirazolowym - 2,6-bis(pirazolillo)pirydyna (*pypz*)
- tetradentny, niepłaski ligand - tris(2-benzimidazolillo)metyloamina (*H₃tba*)

Tabela 1. Wzory strukturalne N-donorowych ligandów organicznych wykorzystywanych w projektowaniu związków kompleksowych kobaltu(II)

Ligandy monodentne, niepłaskie		
		
<i>bim</i>		<i>bmim</i>
		
<i>2-Mebzim</i>	<i>5-Mebzim</i>	<i>5,6-(Me)₂-bzim</i>
Ligand tridentny, płaski		
		
<i>pypz</i>		
Ligand tetradentny, niepłaski		
		
<i>H₃tba</i>		

Do badań wybrano ligandy na bazie imidazolu i pirazolu, co było podyktowane koniecznością uzyskania słabego pola krystalicznego, a to z kolei zapewniło wysokospinową (HS) konfigurację jonu kobaltu(II). Główną rolą podstawników metylowych było zwiększenie zawady sterycznej tych układów. Ponadto, ligandy 1-benzylimidazol (*bim*) oraz 1-benzyl-2-metyloimidazol (*bmim*) należą do plastycznych ligandów, które dzięki swobodzie konformacyjnej mogą swobodnie się skręcać lub zginać pod różnymi kątami, przyjmując kształt litery V, co wraz z wprowadzonym podstawnikiem metylowym dodatkowo zwiększa zawadę steryczną.[13] Co więcej, dane literaturowe wskazują możliwość modulowania anizotropii magnetycznej związków Co(II) poprzez subtelne modyfikacje sfery koordynacyjnej np. przez wprowadzanie grup metylowych. [14]

Ligand 2,6-bis(pirazolillo)pirydyna (*pypz*) to tridentny, płaski ligand o sztywnym szkieletcie, który jest postrzegany jako strukturalny analog 2,2':6',2''-terpirydyny. Przeszukiwanie bazy krystalograficznej CSD (The Cambridge Structural Database, Version 2020.1) wykazało, że do roku 2018 znanych było 355 związków koordynacyjnych opartych na tym ligandzie, a największą uwagę poświęcono kompleksom żelaza(II) o ogólnym wzorze $[\text{Fe}(\text{pypz})_2]^{2+}$, które z sukcesem były badane jako materiały wykazujące zjawisko przejścia spinowego (SCO, *spin crossover*), wiążące się z interkonwersją między stanem wysoko- i niskospinowym w wyniku zmiany temperatury. [15, 16]. Badania strukturalno-magnetyczne związków kobaltu(II) o wzorze $[\text{Co}(\text{pypz})_2]^{2+}$ wykazały, że dla znacznej większości



tych połączeń koordynacyjnych zjawisko SCO nie występuje, a związki pozostają wysokospinowe wraz z obniżaniem temperatury.

Przedstawicielem tetradentnych, skorpionowych ligandów N-donorowych jest tris(2-benzimidazolillo)metyloamina, która została wytypowana do projektowania związków typu SIM. Od czasu odkrycia tris(pirazolillo)boranu zsyntezowanego przez Trofimenko w 1966, ligandy skorpionowe znalazły szerokie zastosowanie w chemii koordynacyjnej, bionieorganicznej i katalizie. W porównaniu do tris(pirazolillo)boranu, tris(2-benzimidazolillo)metyloamina zamiast atomu boru posiada dodatkowy atom azotu, który chętnie uczestniczy w koordynacji do atomów metalu bloku d, pozwalając na otrzymanie cztero- i pięciokoordynacyjnych związków kompleksowych. Literatura dotycząca badań strukturalno-magnetycznych związków Co(II) z ligandami skorpionowymi jest raczej skromna. Dlatego też wprowadzenie tego typu liganda do sfery koordynacyjnej atomu Co(II) umożliwi badanie wpływu liganda tego typu na geometrię atomu centralnego i na najważniejsze parametry magnetyczne. Co więcej, biorąc pod uwagę właściwości strukturalno-magnetyczne, porównanie związków Co(II) opartych na plastycznym ligandzie tetradentnym stanowi ciekawe porównanie w stosunku do kompleksów kobaltu(II) opartych na całkowicie odmiennym, sztywnym i płaskim związku *pypz*.

Jako ligandy anionowe zastosowałam trójatomowe jony tiocyjanianowy NCS^- , izocyjanianowy NCO^- , azydowy N_3^- oraz wieloatomowe aniony dicyjnoamidowy dca^- i tricyjanometylowy tcm^- .

4.3.3. Omówienie głównych tez osiągnięcia naukowego w świetle istniejącego stanu wiedzy

Przedstawiony powyżej cel badawczy zrealizowałam w pięciu przeplatających się ze sobą projektach badawczych (A–E):

A: Pionierskie zastosowanie jonu dicyjanoamidowego do konstrukcji polimerów koordynacyjnych Co(II) wykazujących zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej [praca H1, H8]

Badania nad polimerami koordynacyjnymi metali bloków d i f są określane mianem „*hot topic*” w chemii koordynacyjnej. Ich ogromną zaletą jest fakt, że właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych wynikają z nałożenia nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych „bloków budulcowych”. Ta cecha stwarza możliwość modelowania właściwości fizycznych (optycznych, luminescencyjnych, magnetycznych) i chemicznych (kataliza, magazynowanie i separacja gazów), a to w rezultacie przekłada się na ogromny potencjał aplikacyjny tej grupy związków. Warto podkreślić, że każde z wymienionych potencjalnych zastosowań polimerów koordynacyjnych stanowi szeroki i odrębny nurt badań.

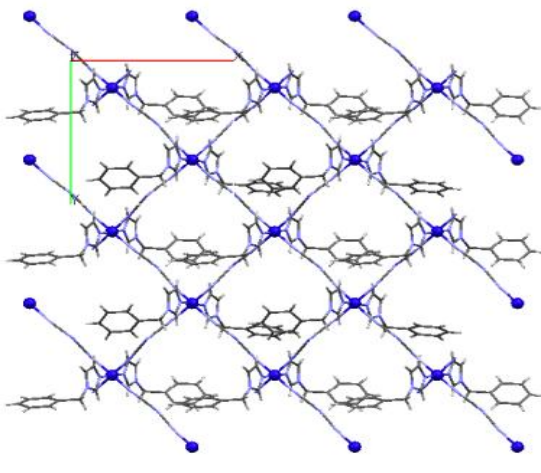
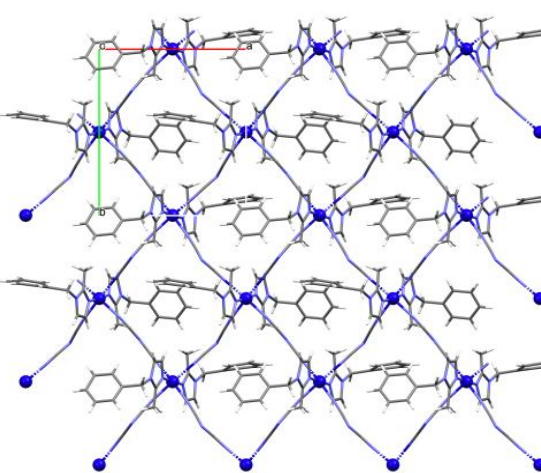
Pierwsze doniesienia na temat możliwości konstruowania układów typu Co(II)SIM w oparciu o struktury polimeryczne pojawiły się w roku 2015 roku. [17-24] Wśród 15 związków tego typu jony Co(II) łączą się w sieć jedno- dwu- lub trójwymiarową poprzez łącznik organiczny, którego funkcję pełni bi- lub tridentny ligand o odpowiednio rozmieszczonych atomach donorowych, natomiast sfera koordynacyjna atomu centralnego jego uzupełniana przez cząsteczki rozpuszczalnika (DMF, H₂O, MeOH) lub/i terminalny ligand tiocyjanianowy. W swoich badaniach podjęłam nowatorskie próby otrzymania magnesów molekularnych w oparciu o nieorganiczny ligand dicyjanoamidowy, który został po raz pierwszy opisany przez E. Kerna i W. Madeunga w 1922r, a w późniejszych latach był szeroko badany pod kątem zdolności do koordynowania jonów metali bloku d. [25] Wybierając ten łącznik wzięłam pod uwagę fakt, że jon dca⁻ posiadający trzy potencjalne miejsca donorowe, może wiązać się z kationami metalu jako ligand terminalny, ale także jako jon mostkujący, a do tej pory potwierdzono 9 możliwych sposobów wiązania jonów metali ($\mu_{1,3}$, $\mu_{1,5}$, $\mu_{1,1}$, $\mu_{1,1,5}$, $\mu_{1,3,5}$, $\mu_{1,1,3,5}$, $\mu_{1,1,5,5}$ oraz $\mu_{1,1,3,5,5}$). Ponadto, opierając się na literaturze przewidziałam, że jony kobaltu(II) najprawdopodobniej zostaną skoordynowane poprzez mostek $\mu_{1,5}$ -dca, co było bardzo korzystne, ze względu na fakt, że ten sposób koordynacji pozwala na rozsuniecie atomów metalu na dużą odległość (>8Å), a to z kolei zapewniało brak transmisji oddziaływań magnetycznych pomiędzy jonami Co(II). Ponadto do jednej z intensywnie badanych grup należy związek o wzorze α -[Co(dca)₂], w którym jon dca⁻ wiąże w sposób $\mu_{1,3,5}$ sześciokoordynacyjne jony kobaltu(II) tworząc sieć 3D o strukturze rutylu. Co więcej, przeprowadzone badania magnetyczne wykazały obecność oddziaływań ferromagnetycznych dla związku α -[Co(dca)₂]. [26, 27] Dane literaturowe wskazują, że wprowadzenie dodatkowego liganda organicznego do sieci trójwymiarowej skutkuje obniżeniem wymiarowości polimeru koordynacyjnego z 3D do 2D lub 1D. Wobec czego, podjęłam próbę wykorzystania jonu dicyjanoamidowego do skonstruowania polimerów koordynacyjnych 2D lub 1D wykazujących cechy charakterystyczne układów typu SIM.

a) dwuwymiarowe polimery koordynacyjne kobaltu(II) oparte na jonie dicyjanoamidowym i ligandach imidazolowych (H1)

W pierwszym etapie działania naukowego w oparciu o ligand dca^- i stosując N-donorowe ligandy imidazolowe (*bim* i *bmim*) o różnej zawadzie sterycznej zaprojektowałam polimery koordynacyjne o wzorach $[Co(bim)_2(dca)_2]_n$ i $[Co(bmim)_2(dca)_2]_n$.

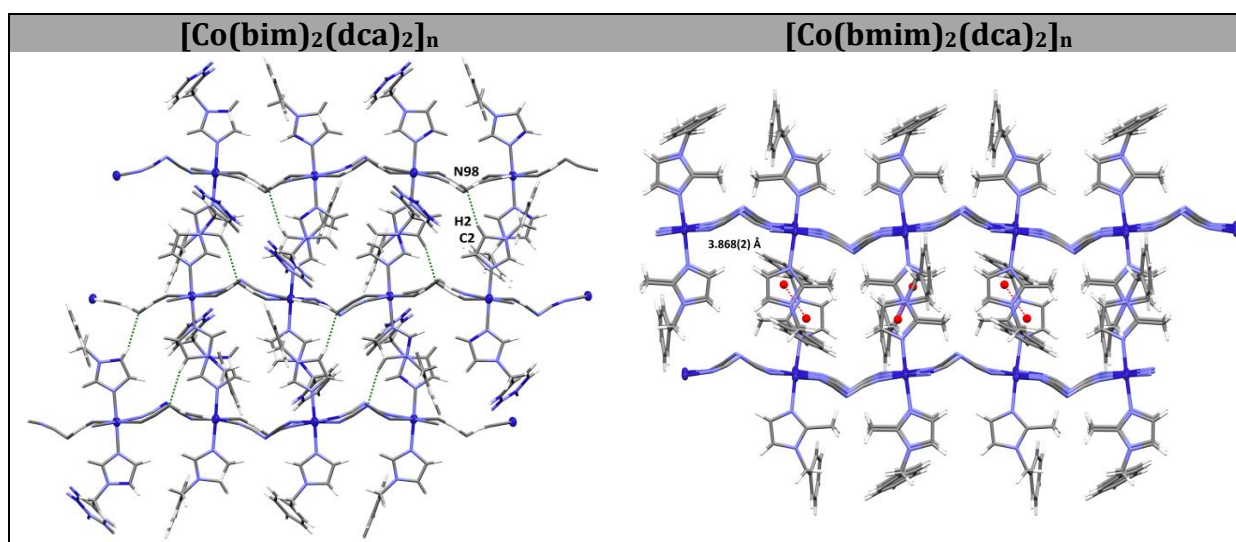
Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że związki $[Co(bim)_2(dca)_2]_n$ oraz $[Co(bmim)_2(dca)_2]_n$ są dwuwymiarowymi polimerami koordynacyjnymi o topologii kratki kwadratowej w pierwszym związku, a w drugim kompleksie – kratki rombowej, opisywanej typem topologicznym *sql* i symbolem Schläfiego $\{4^4 \cdot 6^2\}$. Wprowadzenie grupy metylowej do szkieletu liganda imidazolowego skutkowało zmianami strukturalnymi. W obydwu związkach każdy jon kobaltu(II) przyjmuje geometrię zniekształconego oktaedru i jest połączony z sąsiadującymi czterema atomami Co(II) poprzez cztery, dicyjanoamidowe ligandy łącznikowe koordynujące w sposób $\mu_{-1,5}$ - dca , podczas gdy sferę koordynacyjną uzupełniają dwa monodentne ligandy imidazolowe *bim* lub *bmim*. Utworzona w ten sposób nieskończona sieć jest równoległa do płaszczyzny (001). Odległości pomiędzy sąsiednimi atomami Co(II) w obrębie płaszczyzny, liczone poprzez mostek dicyjanoamidowy oraz diagonalnie zostały zebrane w Tabeli 2. Jony kobaltu(II) w związkach $[Co(bim)_2(dca)_2]_n$ i $[Co(bmim)_2(dca)_2]_n$ są od siebie doskonale izolowane o czym świadczą znaczne odległości Co...Co zarówno w obrębie pojedynczej płaszczyzny jak i między sąsiadującymi płaszczyznami. Ponadto długości wiązań Co-N_{dca} i Co-N_{bim} związku $[Co(bim)_2(dca)_2]_n$ leżą w przedziałach 2,190(3)–2,220(3) Å oraz 2,128(3) Å – 2,134(3) Å, podczas gdy w drugim badanym związku wartości Co-N_{dca} i Co-N_{bmim} wynoszą odpowiednio 2,127(3)–2,153(3) Å oraz 2,156(3)–2,163(3) Å.

Tabela 2.

$[Co(bim)_2(dca)_2]_n$		$[Co(bmim)_2(dca)_2]_n$	
			
odległości Co...Co [Å]			
w obrębie płaszczyzny	pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami	w obrębie płaszczyzny	pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami
poprzez mostek dca^-		poprzez mostek dca^-	
8,927(2) Å	8,863(2)	8,7110(5)	8,844(1)
8,968(2) Å		8,7158(5)	

diagonalna 12,725(3) 12,576(3)	diagonalna 11,7248(8) 12,8927(7)		
wybrane długości wiązań Co-N [Å]			
Co-N _{bim}	Co-N _{dca}	Co-N _{bmim}	Co-N _{dca}
2,128(3)	2,190(3)	2,156(3)	2,127(3)
2,134(4)	2,220(3)	2,163(3)	2,153(3)
	2,209(3)		2,152(3)
	2,219(3)		2,145(3)

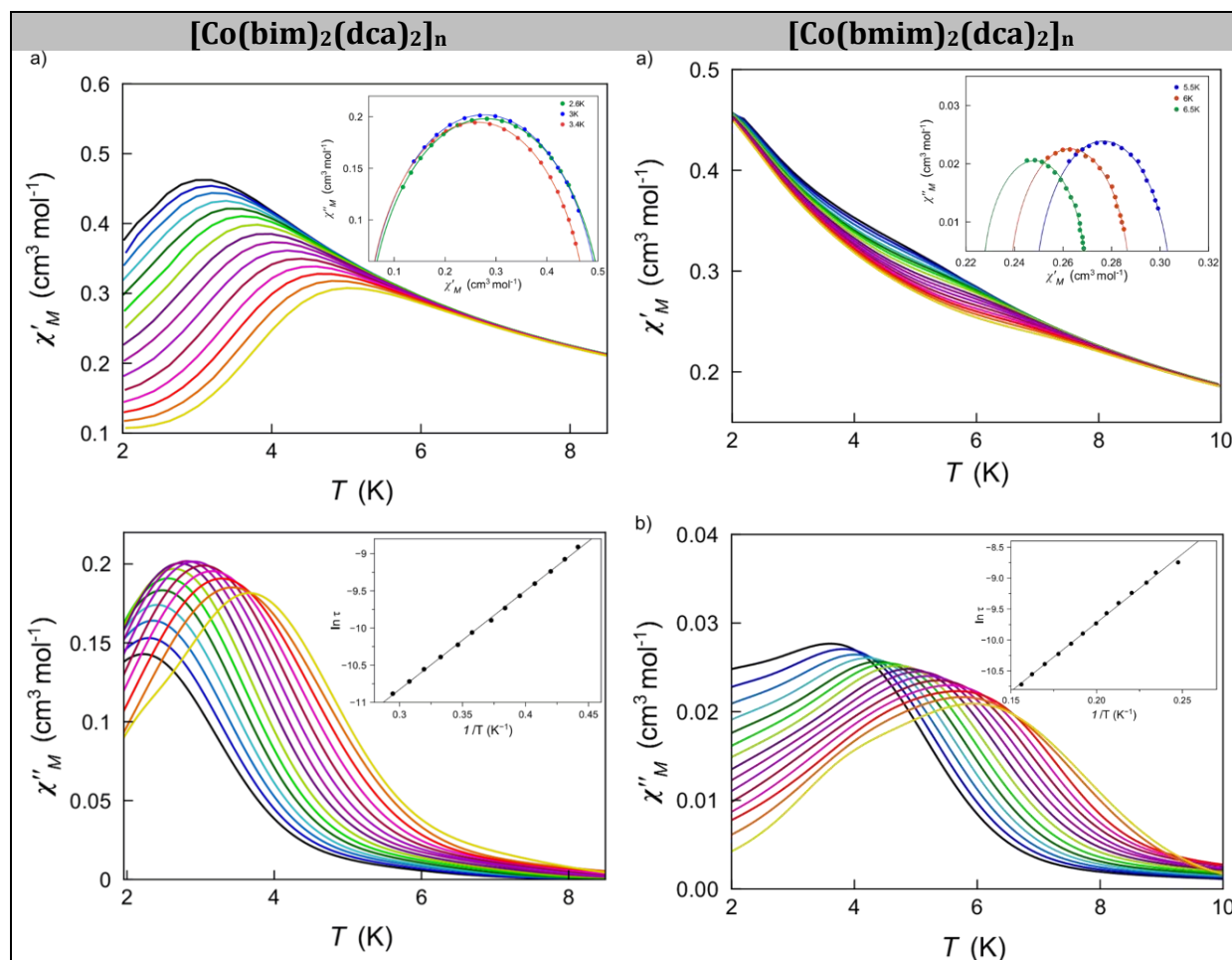
Co więcej, w obu badanych kompleksach sąsiednie płaszczyzny łączą się sobą tworząc supramolekularną, trójwymiarową sieć polimeryczną. W związku $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{dca})_2]_n$ struktura 3D tworzy się poprzez słabe oddziaływania C-H...N, które angażują centralny atom azotu jonu dca^- i ligand organiczny. Natomiast w drugim związku struktura supramolekularna tworzy się przez oddziaływania π - π stackingowe wykorzystujące imidazolowe pierścienie liganda bmim . (Rys. 6)



Rys.6 Fragmenty supramolekularnych struktur polimerycznych

W wyniku pomiarów w zerowym polu magnetycznym w badanych związkach nie została zaobserwowana składowa urojona χ'' , co sugeruje występowanie zjawiska kwantowego tunelowania namagnesowania QTM. Jednakże pomiary przeprowadzone w polu magnetycznym *ac* o natężeniu odpowiednio 500, 1000 i 2500 G wykazały obecność rzeczywistej χ' i urojonej χ'' składowej podatności magnetycznej. Wartości czasów relaksacji dla badanych połączeń wyliczono w oparciu o maksima składowej χ'' przy danej częstotliwości ($\tau = 1/2\pi\nu$) i są zgodne z prawem Arrheniusa charakterystycznym dla mechanizmu aktywowanego termicznie ($\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT)$). W celu zbadania dynamiki namagnesowania w związkach kobaltu(II) posłużono się analizą wykresów Cole-Cole'a, który przyjmuje kształt półkola, jeśli w badanym układzie zachodzi jeden proces relaksacji. Jednak najczęściej, proces relaksacji jest opisywany nie przez pojedynczy czas relaksacji, tylko przez dystrybucję czasów relaksacji, wówczas wykres Arganda ulega spłaszczeniu. Parametr α wprowadzony do wzoru na złożoną podatność χ_{AC} , przyjmuje wartości w przedziale od 0 do 1, gdzie 0 dotyczy jednego procesu relaksacji, natomiast $\alpha=1$ odpowiada nieskończenie szerokiemu rozkładowi czasów

relaksacji. [28]. Wykresy Cole-Cole'a wykonane w zakresie temperatur 2,5-3,5 dla $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{dca})_2]_n$ oraz 5,5-6,5K dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{dca})_2]_n$ w obu przypadkach dają niemalże idealne półkola, a wyliczony parametr α przyjmuje wartości bliskie 0. (0,07-0,12 dla $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{dca})_2]_n$ oraz 0,02-0,16 dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{dca})_2]_n$) (Rys. 7)



Rys. 7 Zależności podatności magnetycznej χ' i χ'' od T wraz z wykresami Cole-Cole'a i Arrheniusa dla związków $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{dca})_2]_n$ i $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{dca})_2]_n$

Dla badanych związków został wyznaczony aksjalny parametr rozszczepienia. Znalezione wartości D wynoszące $74,3 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{dca})_2]_n$ i $75,8 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{dca})_2]_n$, są porównywalne do wartości analogicznych dwuwymiarowych polimerów Co(II), skonstruowanych na łączniku organicznym, co prezentuje Tabela 3.

Tabela. 3 Polimery koordynacyjne 2D kobaltu(II) dla których zaobserwowano zjawisko powolnej relaksacji.

Związek	Chromofor	U_{eff} [cm^{-1}]	τ [s]	D [cm^{-1}]	Ref.
$[\text{Co}(\text{azbbpy})(4,4\text{-bipy})_{0.5}(\text{DMF})(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$	CoN_5O	9,7	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-	30
$[\text{Co}(\text{azbbpy})(\text{bpe})_{0.5}(\text{DMF})(\text{NCS})_2] \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	CoN_5O	5,8	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	30
$[\text{Co}(\text{ppad})_2]_n$	CoN_4O_2	-	-	76	30
$\{[(\text{Co}(\text{NCS})_2)_3(\text{TPT})_4](\text{H}_2\text{O})\}_n$	CoN_4O_2	-	-	-	31
$\{[\text{Co}(\text{bmzbc})_2] \cdot 2\text{DMF}\}_n$	CoN_2O_4	8,7	$1,3 \cdot 10^{-5}$	62,6	29

$\{[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.65}(\text{MeOH})_{0.35}]_3(\text{k}^3\text{-TPT})_2\} \cdot 2.4(\text{H}_2\text{O})\}_n$	CoN ₆			99,8	31
$\{[\text{Co}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{DCB}\}_n$	CoN ₆	31,3	$0,17 \cdot 10^{-7}$ $0,41 \cdot 10^{-7}$	64,9(9)	20
$\{[\text{Co}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2]_n \cdot 4\text{TAN} \cdot 4\text{MeOH}\}_n$	CoN ₆	17,1	$2,27 \cdot 10^{-7}$ $0,78 \cdot 10^{-7}$	67,1(9)	20
$\{[\text{Co}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 6\text{TOL}\}_n$	CoN ₆	11,5	$8,22 \cdot 10^{-7}$ $3,00 \cdot 10^{-7}$	84,4(4)	20
$\{[\text{Co}(\text{bpeb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 8\text{PYR}\}_n$	CoN ₆	21,0	$1,30 \cdot 10^{-7}$ $1,02 \cdot 10^{-7}$	70,3(9)	20
$\{[\text{Co}(3,3\text{-Hbpt})_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	CoN ₆	73,05	$3,2 \cdot 10^{-8}$	70,1	32
$[\text{Co}(\text{atz})_2(\text{dca})_2]_n$	CoN ₆	5,1	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	33
$[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bim})_2]_n$	CoN ₆	5,33	$1,54 \cdot 10^{-6}$	74,3	H1
$[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bmim})_2]_n$	CoN ₆	13,81	$0,63 \cdot 10^{-6}$	75,8	H1

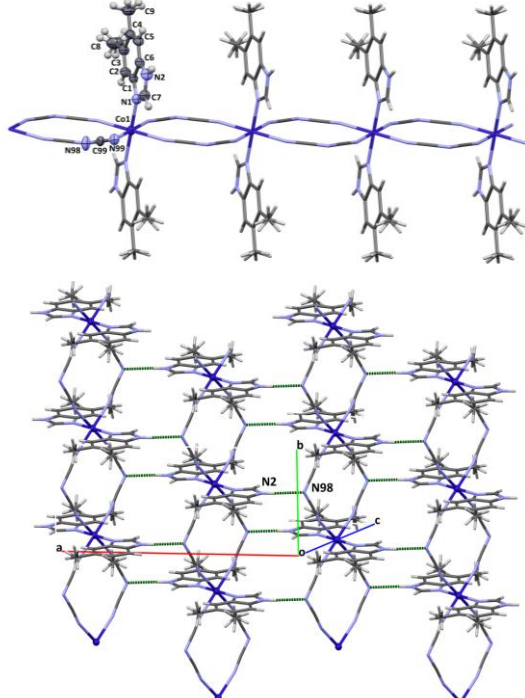
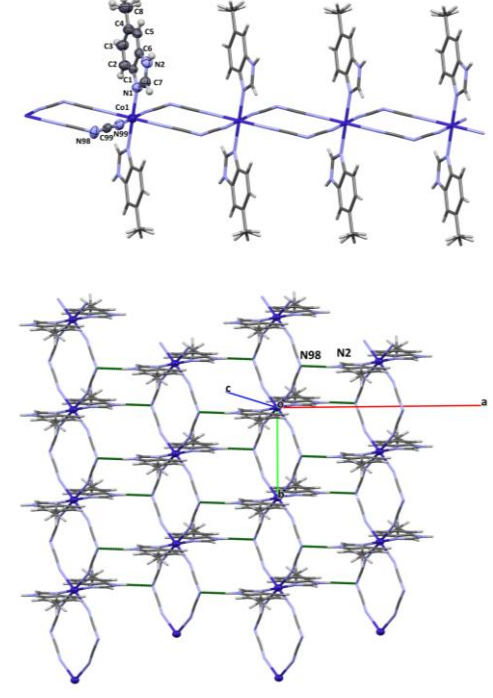
b) polimery koordynacyjne kobaltu(II) oparte na jonie dicyjanoamidowym i ligandach benzimidazolowych (H8)

W kolejnym etapie prac nad dicyjanoamidowymi związkami Co(II) stosując pochodne metylowe benzimidazolu zaprojektowałam i otrzymałam trzy polimery koordynacyjne. Zmiany strukturalne widoczne w uzyskanych związkach są rezultatem odpowiedniego doboru miejsca podstawienia grupy metylowej w szkielecie liganda benzimidazolowego – zastosowanie pochodnych benzimidazolu podstawionych w pierścieniu fenylowym tj. 5,6-dimetylobenzimidazolu (*5,6-(Me)₂-bzim*) oraz 5-metylobenzimidazolu (*5-Mebzim*) prowadzi do powstania jednowymiarowych struktur o wzorach $[\text{Co}(5,6\text{-(Me)}_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]$ i $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$. Natomiast zmiana miejsca podstawienia grupy -CH₃ z pierścienia fenylowego na imidazolowy w ligandzie 2-metylobenzimidazol (*2-Mebzim*) skutkuje wyizolowaniem polimeru koordynacyjnego 2D o wzorze $[\text{Co}(2\text{-Mebzim})(\text{dca})_2]_n$.

Analiza strukturalna wykazała, że związki $[\text{Co}(5,6\text{-(Me)}_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]$, $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ wykazują topologię łańcucha prostego rozchodzącego się zgodnie z osią *y*. W obu związkach pozycje aksjalne sześciokoordynacyjnego atomu Co(II) zajmują dwa monodentne ligandy, leżące względem siebie w pozycji *trans*, natomiast płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery dicyjanoamidowe atomy azotu. Podobnie jak w analogicznych strukturach wiązania Co-N_{dca} [2,1981(14)Å w $[\text{Co}(5,6\text{-(Me)}_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]$, 2,141(2)Å w $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$] są dłuższe niż wiązania Co-N_{ligand} [2,1165(19)Å w $[\text{Co}(5,6\text{-(Me)}_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]$, 2,122(3)Å w $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$]. Sąsiadujące atomy kobaltu(II) są połączone poprzez podwójny mostek $\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca}$ tworząc 12-członowy pierścień $\text{Co}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})_2\text{Co}$. W obrębie łańcucha najkrótsze odległości Co...Co wynoszą 7,734(1) Å i 7,322(3)Å odpowiednio dla obydwu prezentowanych kompleksów, a różnica między odległościami Co...Co wynika z dwóch aspektów:

- z obecności dwóch grup metylowych w ligandzie *5,6-(Me)₂-bzim* w związku $[\text{Co}(5,6\text{-(Me)}_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]$
- z geometrii pierścienia $\text{Co}(\mu\text{-}_{1,5}\text{-dca})_2\text{Co}$ (Tabela 4)

Tabela 4.

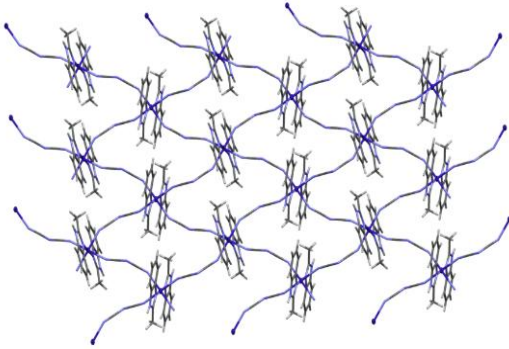
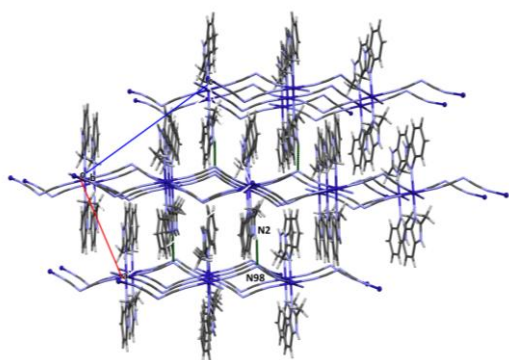
[Co(5,6-(Me)₂-bzim)₂(dca)₂]	[Co(5-Mebzim)₂(dca)₂]_n
	
geometria pierścienia Co(μ_{1,5}-dca)₂Co	
$\angle \text{Co-N-C} = 161,49(12)^\circ$ $\angle \text{C-N-C} = 120,20(18)^\circ$ $\angle \text{N-C-N} = 175,43(15)^\circ$ Co...Co = 7,734(1) Å	$\angle \text{Co-N-C} = 160,41(19)^\circ$ $\angle \text{C-N-C} = 117,8(3)^\circ$ $\angle \text{N-C-N} = 175,1(2)^\circ$ Co...Co = 7,322(3) Å

Łańcuchy w obydwu związkach łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe N-H...N w supramolekularną dwuwymiarową sieć. (Tabela 4). Kluczowa różnica między nimi dotyczy najbliższych odległości Co...Co liczonych pomiędzy supramolekularnymi płaszczyznami i tak w [Co(5,6-(Me)₂-bzim)₂(dca)₂] odległość ta wynosi 9,428(1) Å, a w drugim kompleksie jest ona znacznie krótsza (8,966(1) Å) – zastosowanie dwóch różnie podstawionych ligandów benzimidazolowych jest główną przyczyną tych różnic strukturalnych. Dodatkowym argumentem, który zdaje się potwierdzać słuszność tej tezy jest wartość analogicznej odległości pomiędzy atomami metalu w związku [Co(imidazol)₂(dca)₂]_n, która jest równa 6,567(5) Å.

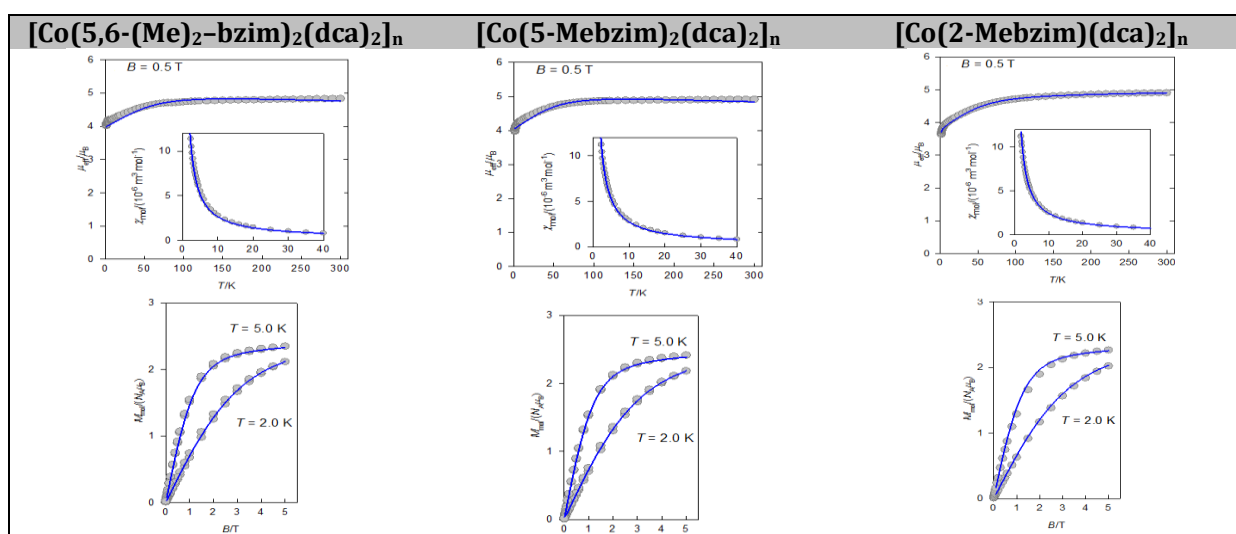
Zastosowanie 2-metylobenzimidazolu doprowadziło do otrzymania związku o wzorze [Co(2-Mebzim)(dca)₂]_n. Analiza strukturalna potwierdziła, że jest to dwuwymiarowy polimer koordynacyjny o topologii kratki rombowej opisanej typem topologicznym *sql* i symbolem Schläfięgo {4⁴·6²}. Każdy atom kobaltu(II) przyjmuje geometrię zaburzonego oktaedru, a otoczenie koordynacyjne atomu centralnego jest wyznaczone przez dwa atomy azotu pochodzących z dwóch cząsteczek 2-Mebzim zajmujących pozycje aksjalne [Co(1)-N(1)=2,1513(18)Å] i cztery nitrylowe atomy azotu jonów dca⁻ [Co(1)-N(97)=2,1445(19)Å, Co(1)-N(99)=2,1405(19)Å] występujących w płaszczyźnie ekwatorialnej. Płaszczyzny tego polimeru koordynacyjnego łączą się ze sobą w supramolekularną strukturę 3D poprzez oddziaływania N-H...N i C-H...N. Podobnie jak w związkach [Co(bim)₂(dca)₂]_n i [Co(bmim)₂(dca)₂]_n, omawianych w części (a), jony metalu są od siebie doskonale izolowane o czym świadczą znaczne odległości

Co...Co zarówno w obrębie pojedynczej płaszczyzny jak i między sąsiadującymi płaszczyznami. (Tabela 5) Warto nadmienić, że w porównaniu do analogicznego polimeru 2D o wzorze $[\text{Co}(\text{bzim})(\text{dca})_2]_n$ (*bzim* = benzimidazol), zastąpienie niepodstawionego liganda przez 2-metylobenzimidazol, doprowadziło do znacznego wydłużenia odległości Co...Co poprzez łącznik dca⁻ w związku (7,623 Å), co z kolei zaskutkowało zmianą właściwości magnetycznych.

Tabela 5

$[\text{Co}(2\text{-Mebzim})(\text{dca})_2]_n$	
	
Odległości Co...Co [Å]	
w obrębie płaszczyzny	pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami
poprzez mostek dca ⁻ 8,273(9)	9,118(3)
diagonalna 14,331(1) 8,273(9)	

W pierwszym kroku badań magnetycznych zostały zbadane właściwości magnetyczne w stałym polu magnetycznym w zakresie temperatur 1,8-300K, a Rys. 8 prezentuje zmiany efektywnego momentu magnetycznego wraz ze zmianą temperatury (wykres górny) oraz zależność namagnesowania M od indukcji pola magnetycznego B (wykres dolny)



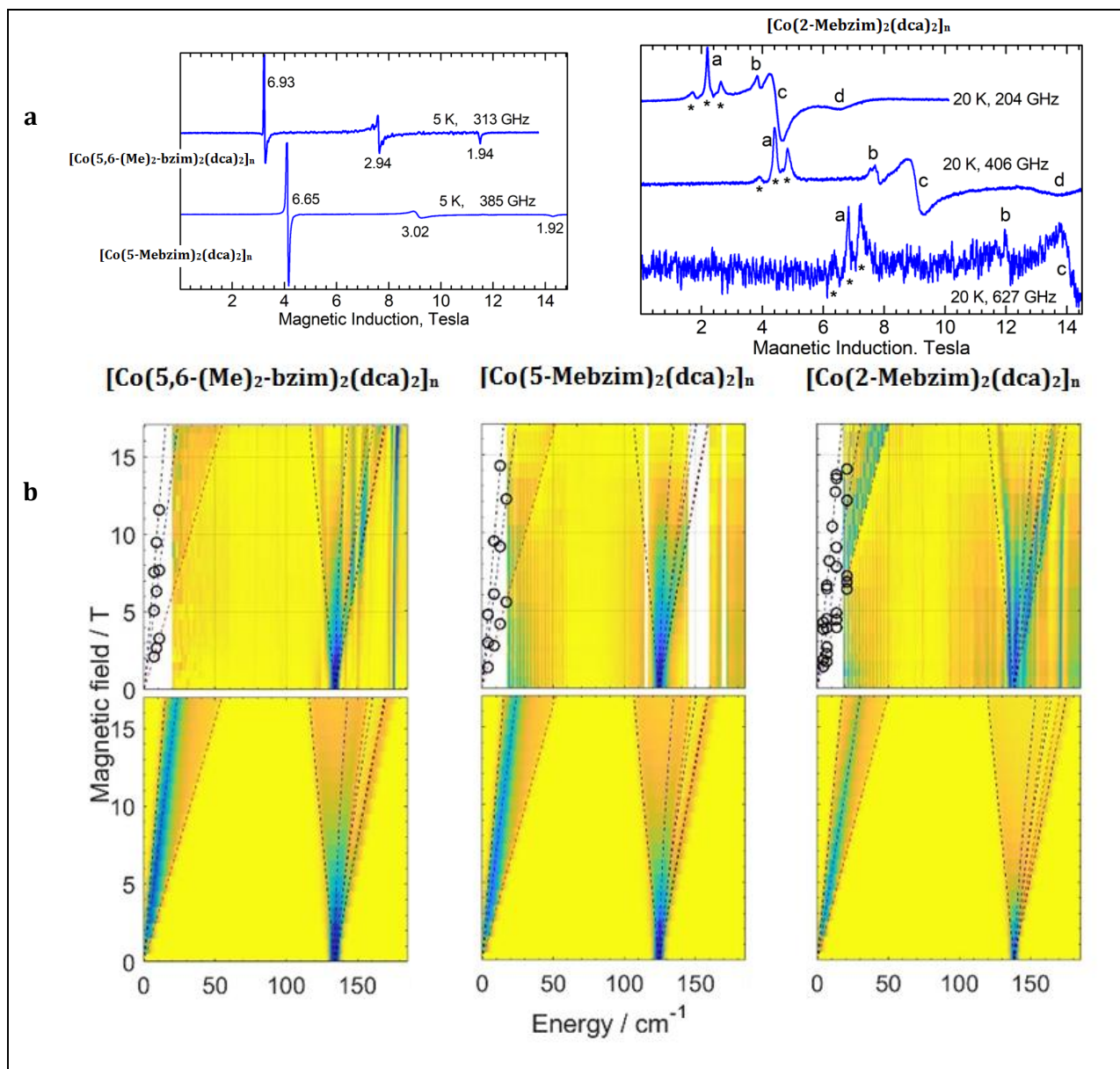
Rys. 8 Wykres zależności μ_{eff} od temperatury (wykres górny); zależność namagnesowania M od indukcji pola magnetycznego B (wykres dolny)

W temperaturze pokojowej efektywny moment magnetyczny przyjmuje wartości typowe dla sześciokoordynacyjnych wysokospinowych związków, które wynoszą $4,83\mu_B$, $4,91\mu_B$ oraz $4,90\mu_B$ odpowiednio dla trzech omawianych kompleksów kobaltu(II). W trakcie ochładzania, efektywne momenty magnetyczne μ_{eff} utrzymywały stałą wartość aż do ok. 100K, a potem stopniowo spadały, co sugeruje obecność dużego parametru rozszczepienia D, a wniosek ten potwierdzają krzywe namagnesowania M, dla których nie zaobserwowano osiągnięcia wartości saturacji M_{sat} . (Rys. 8) Dla uzyskanych wyników wykonano dopasowanie danych i stosując hamiltonian spinowy wyliczono wartości parametru D: $69(21)\text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(5,6\text{-}(\text{Me})_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]_n$, $60(9)\text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ i $65(20)\text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(2\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$. W celu potwierdzenia dużych wartości aksjalnego parametru rozszczepienia dla wszystkich trzech związków wykonano widma HF EPR. Dla polimerów koordynacyjnych 1D w widmach obserwuje się trzy przejścia, w których efektywne wartości współczynnika g są niezależne od częstotliwości i wynoszą: 6,93; 2,94 i 1,94 dla $[\text{Co}(5,6\text{-}(\text{Me})_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]_n$ oraz 6,65; 3,02 i 1,92 dla $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$. Uzyskane wartości są charakterystyczne dla sześciokoordynacyjnych HS związków Co(II) z dużą wartością parametru rozszczepienia D. (Rys. 9a) Ponieważ niemożliwym jest wyliczenie wartości parametrów D i E na podstawie widma HF EPR, zostały również przeprowadzone pomiary nowoczesną metodą FIRMS (ang. *Far-Infrared Magnetic Spectroscopy*), pozwalającą znaleźć przejście rezonansowe pomiędzy stanami wzbudzonymi. Widma FIRMS uzyskane dla polimerów 1D pokazują jedno pasmo przy 134 cm^{-1} dla $[\text{Co}(5,6\text{-}(\text{Me})_2\text{-bzim})_2(\text{dca})_2]_n$ i 124 cm^{-1} dla $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$, które reprezentują rozszczepienie pomiędzy dubletami Kramersa $\pm 1/2$ i $\pm 3/2$, a wielkość tego rozszczepienia jest dana wzorem:

$$\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$$

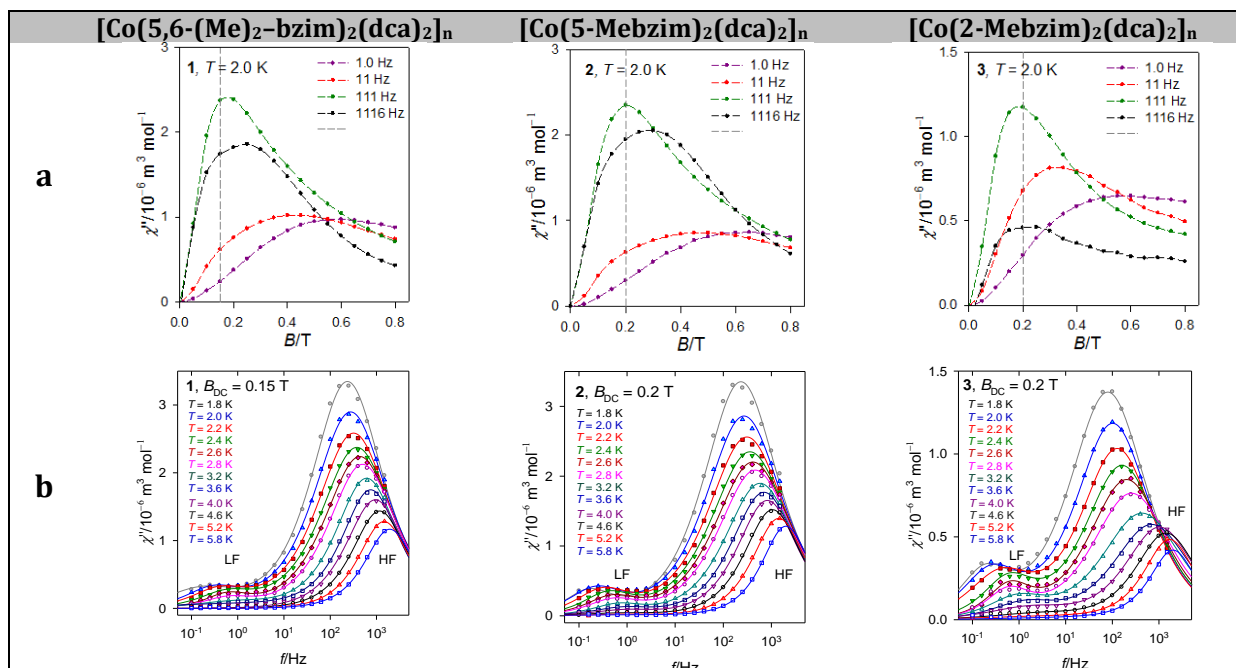
Przy założeniu, że wartość E jest zanedbywalna, wyliczone wartości D dla obydwu kompleksów 1D wynoszą odpowiednio $68,5\text{ cm}^{-1}$ oraz 60 cm^{-1} i pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów *dc*. (Rys 9) Stosując pakiet programów Easyspin oraz Hamiltonian spinowy dokonano symulacji widm HF EPR i FIRMS uzyskując również zgodne wartości parametru rozszczepienia. Podobnie postąpiono ze związkiem $[\text{Co}(5\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$, w przypadku którego również uzyskano dobrą zgodność między danymi eksperymentalnymi a symulowanymi. ($D = 60\text{ cm}^{-1}$, $E = 9\text{ cm}^{-1}$, $g_x = g_y = 2,62$, $g_z = 2,48$)

Dla dwuwymiarowego związku $[\text{Co}(2\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ zarówno w metodzie FIRMS jak i HF-EPR uzyskano widma składające się ze zwiłokrotnionych przejść w zerowym polu (ang. „*zero-field transition*”) występujących przy 138 cm^{-1} . Powodem, dla którego nie udało się zarejestrować poprawnych widm, jest najprawdopodobniej obecność oddziaływań niekowalencyjnych. Niemniej jednak wykorzystując Hamiltonian spinowy przeprowadzono symulację danych i także uzyskano parametry zgodne z danymi eksperymentalnymi: $D = 67\text{ cm}^{-1}$, $E = 10\text{ cm}^{-1}$, $g_x = g_y = 2,62$, $g_z = 2,48$.



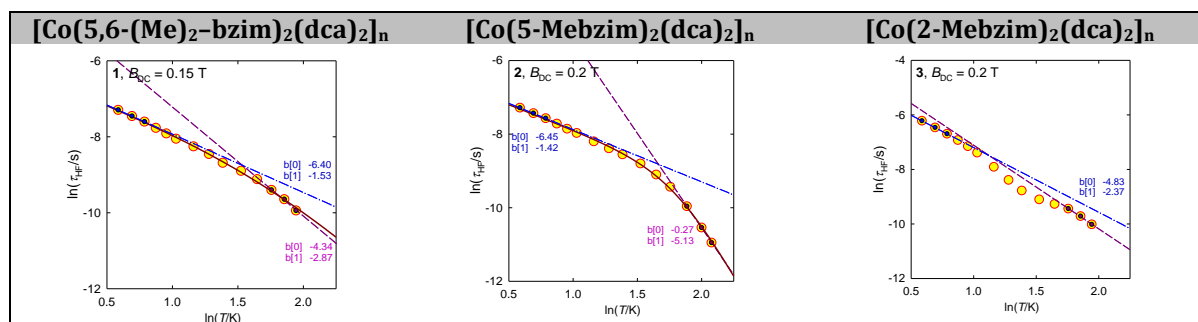
Rys. 9 Widma FIRMS dla polimerów koordynacyjnych 1D

Dla badanych polimerów koordynacyjnych wykonano dynamiczne pomiary podatności magnetycznej w funkcji temperatury oraz częstości. Przy braku zewnętrznego stałego pola magnetycznego, dla żadnego z kompleksów nie zaobserwowano sygnału składowej urojonej χ'' . Pierwszy skan wykonany w zmiennym polu magnetycznym pozwolił na zaobserwowanie zależności między przyłożonym polem a składową urojoną (Rys 10a), a kolejny pokazuje zależność między częstotliwością a składową urojoną (Rys. 10b) Zaobserwowano dwa kanały relaksacji HF (ang. *high frequency*) i LF (ang. *low frequency*), które wynikają z obecności oddziaływań międzycząsteczkowych.



Rys. 10 Zależność składowej urojonej od pola magnetycznego (a); zależność składowej urojonej od częstotliwości (b)

Dicyjanoamidowe kompleksy Co(II) są przykładami związków z nietradycyjnym zachowaniem termicznym, gdzie w niskiej temperaturze czas relaksacji odnoszący się do kanału relaksacji HF, przy dalszym obniżaniu temperatury ulega skróceniu zamiast oczekiwanego wydłużenia. Dla prezentowanych związków Co(II) zaproponowano bardzo rzadko spotykany „efekt wąskiego gardła fononowego” (ang. *phonon bottleneck effect*) oraz proces relaksacji Ramana jako wiodące procesy relaksacji namagnesowania, który to przebiegają zgodnie z równaniem $\tau^{-1} = CT^n + FT^l$, gdzie trzy zbiory danych przy najniższym i najwyższym punkcie temperatur spełniają liniową zależność: $\ln \tau = b_0 - b_1 \ln T$. (Rys. 11)



Rys. 11 Temperaturowa zależność czasu relaksacji HF

B: Modelowanie osiowego parametru rozszczepienia D w związkach kobaltu(II) typu SIM [prace H1, H2, H3]

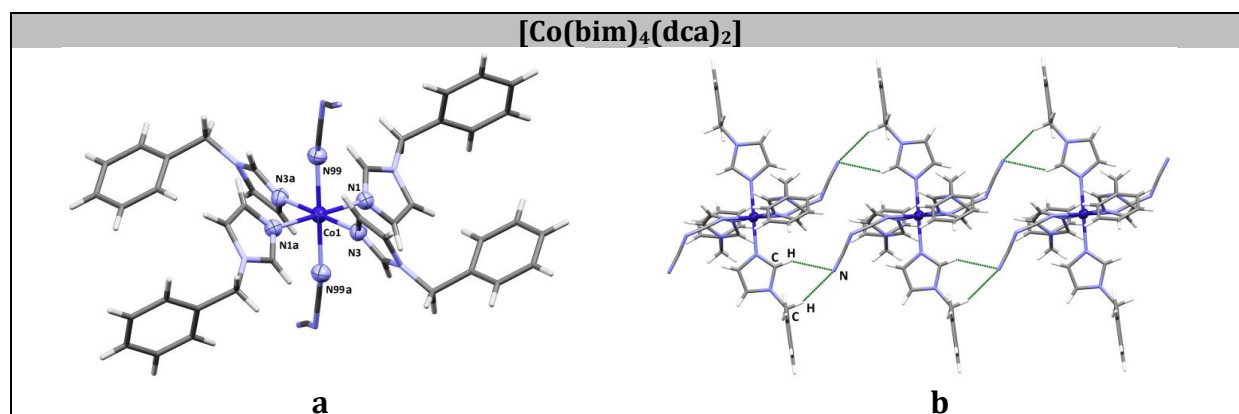
Jednym z ważnych aspektów badań zjawiska powolnej relaksacji w związkach kompleksowych metali bloku d jest poszukiwanie korelacji pomiędzy czynnikami strukturalnymi a anizotropią magnetyczną. Znalezione relacje między tymi parametrami w pewnym stopniu pozwalają na racjonalne projektowanie i konstruowanie nowych materiałów magnetycznych. Jednakże panuje przekonanie, że sterowanie aksjalnym

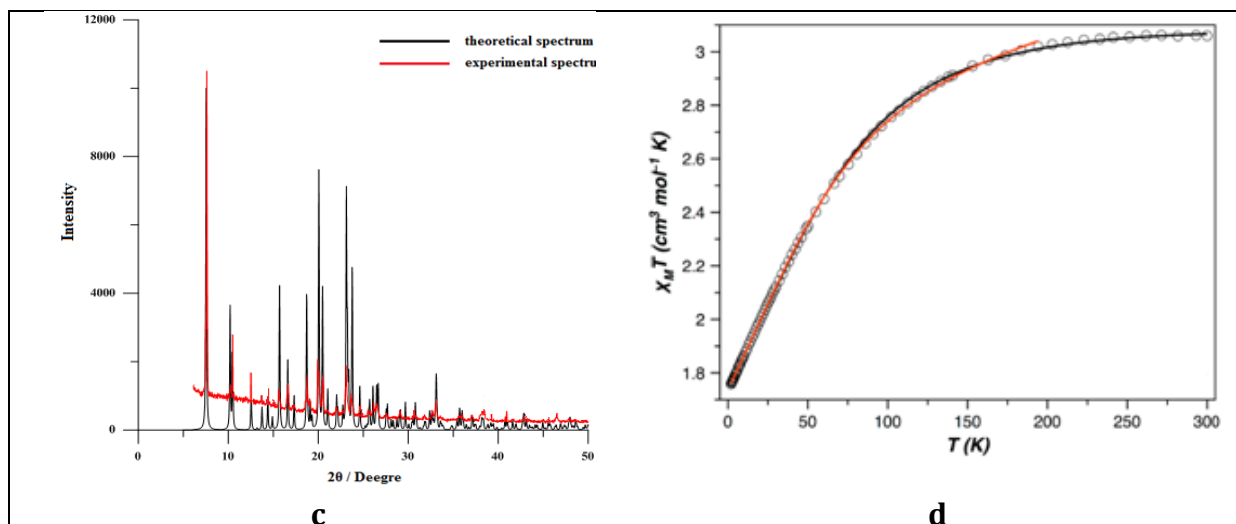
parametrem zfs wciąż wymaga większej uwagi i ciągłych badań, między innymi ze względu na znak jaki może przyjmować parametr D . Zgodnie z teorią, aby móc zaobserwować zjawisko powolnej relaksacji magnetyzacji, wartość parametru D powinna być ujemna. Faktycznie, dane literaturowe wskazują, że $D < 0$ został potwierdzony dla znacznej większości jednordzeniowych związków kobaltu(II). Jednakże w roku 2012 został zaprezentowany pierwszy wyjątek – sześciokoordynacyjny związek kobaltu(II) typu SIM o wzorze $cis-[Co(dmphen)_2(NCS)_2] \cdot 0,25EtOH$ ($dmphen$ – 2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina), dla którego potwierdzono dodatnią wartość aksjalnego parametru zfs . ($D = 98 \text{ cm}^{-1}$). [34] Wyniki badań tego kompleksu dały impuls do szczegółowej analizy relacji między parametrami strukturalnymi a anizotropią magnetyczną. Oprócz oktaedrycznych kompleksów Co(II) szczególnie wdzięcznym przedmiotem badań okazały się być tetraedryczne związki koordynacyjne tego metalu, wśród których wykazano m.in. wpływ twardych i miękkich atomów donorowych liganda w związkach o wzorze $[Co(EPh_4)_2]^{2-}$, gdzie $E=O, S, Se$ [35-38] czy też wpływ ligandów organicznych z różnymi atomami donorowymi (N, P lub As) na właściwości magnetyczne związków o ogólnym wzorze $[Co(L)_2(X)_2]$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-$). [39-41] Duża wrażliwość parametru D w zależności od otoczenia koordynacyjnego została zaprezentowana na serii kompleksów Co(II) o ogólnym wzorze $Tp^{R,R'}CoL$, gdzie $Tp^{R,R'}$ to anion hydrotris(3-R,5-R'pirazol-1-illo)boranowy, (R- podstawnik *tert*-butylowy i R'-podstawniki: H, Me, 2'-tienyl), a L to aniony Cl^- , NCS^- , NCO^- , N_3^-), a także na związkach typu $[Co(L)_4](NO_3)_2$ i $[Co(L)_4](ClO_4)_2$ (gdzie, L to podstawiona pochodna tiomocznika).[42-43]

a) jednordzeniowe, sześciokoordynacyjne kompleksy Co(II)

Szczegółowe badania aksjalnego parametru rozszczepienia przeprowadzono dla kompleksów o wzorach $[Co(bim)_4(dca)_2]$ (**praca H1**) oraz $[Co(bim)_4(tcm)_2]$ i $[Co(bmim)_4(tcm)_2]$ (**praca H3**).

Pierwszy z wymienionych związków powstał na drodze prób syntetycznych, mających na celu sprawdzenie czy stosunek molowy soli kobaltu(II) do pochodnych ligandów imidazolowych ma wpływ na formowanie produktu. W przypadku zastosowanego do syntezy 1-benzylimidazolu (*bim*) jako liganda organicznego, potwierdziłam, że stosunek molowy $CoCl_2:bim$ jest kluczowy dla tworzenia produktu finalnego tzn. gdy stosunek ten wynosił 1:4 powstawał jednordzeniowy kompleks $[Co(bim)_4(dca)_2]$, natomiast gdy równał się 1:2 powstawał opisany w podpunkcie A –dwuwymiarowy polimer $[Co(bim)_2(dca)_2]_n$. Czystość otrzymanego jednordzeniowego związku $[Co(bim)_4(dca)_2]$ została potwierdzona za pomocą metody XRPD (ang. *X-Ray Powder Diffraction*). (Rys. 12)





Rys. 12 Perspektywiczny rysunek $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{dca})_2]$ (a); supramolekularny łańcuch utworzony poprzez oddziaływania C-H...N (b); widmo XRPD (c); zależność iloczynu $\chi_M T$ od temperatury T (d).

Sześciokoordynacyjny atom kobaltu(II) w $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{dca})_2]$ posiada geometrię zaburzonego oktaedru, gdzie cztery atomy azotu pochodzące od czterech monodentnych ligandów *bim* tworzą płaszczyznę ekwatorialną [Co(1)-N(1)=2,1546(15)Å; Co(1)-N(3)=2,1489(15) Å], a dwa monodentne jony dicyjanoamidowe zajmują pozycje aksjalne [Co(1)-N(99)=2,1557(18)Å]. (Rys. 12a) Ze względu na fakt, iż atom Co(II) leży na środku symetrii, kąty N(1)-Co(1)-N(1a), N(3)-Co(1)-N(3a) i N(99)-Co(1)-N(99a) wynoszą po 180°. Natomiast wartości kątów *cis* mieszczące się w zakresie 86,01(6)-93,99(6)°, świetnie obrazują odchylenie geometrii jonu centralnego od oktaedru. Wolne, nitrylowe atomy azotu jonów *dca*⁻ są zaangażowane w tworzenie słabych oddziaływań C-H...N, poprzez które cząsteczki łączą się ze sobą tworząc supramolekularny łańcuch rozciągający się w kierunku [010]. (Rys. 12b) Najkrótsze odległości Co...Co w obrębie pojedynczego łańcucha oraz te pomiędzy łańcuchami wynoszą 9,686(2) i 12,682(6) Å, co dowodzi, że jednordzeniowe jednostki $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{dca})_2]$ są od siebie dobrze izolowane.

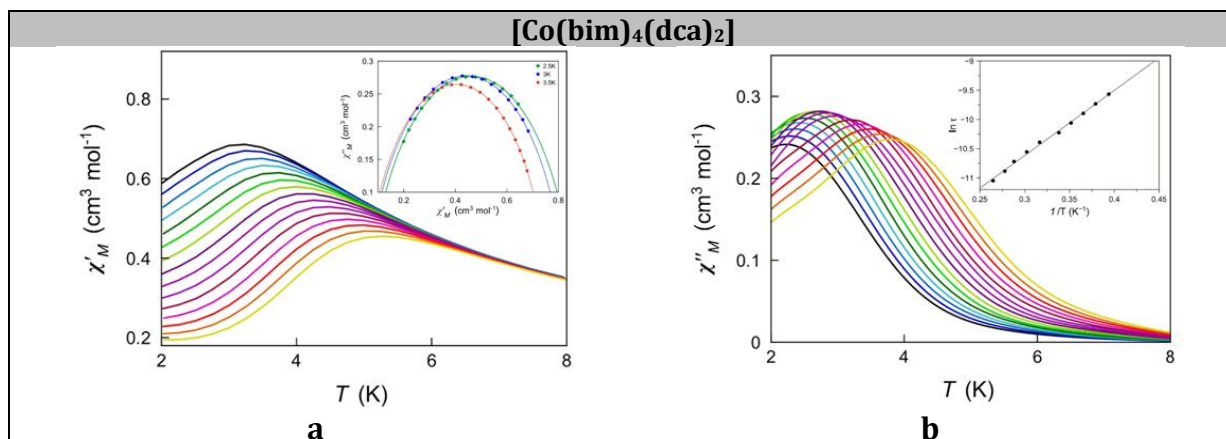
Wyznaczony w temperaturze pokojowej iloczyn $\chi_M T$ wynosi 3,06 cm³mol⁻¹K wraz z obniżaniem temperatury maleje aż do osiągnięcia wartości 1,76 cm³mol⁻¹K w temperaturze 2K. Spadająca wartość $\chi_M T$ została przypisana oddziaływaniom antyferromagnetycznym pomiędzy wysokospinowymi jonami Co(II) oraz termicznej depopulacji dubletów Kramersa o wyższej energii. W konsekwencji, do analizy uzyskanych danych zastosowano Hamiltonian dany wzorem:

$$H_{zfs+zeeman} = D[\hat{S}_z^2 - S(S + 1)/3] + \beta H(g_z \hat{S}_z + g_y \hat{S}_y + g_x \hat{S}_x)$$

na podstawie którego, został wyznaczony parametr |D| równy 69,6 cm⁻¹.

Ponadto dla związku wykonano badania magnetyczne w zmiennym polu magnetycznym. W zerowym polu magnetycznym nie obserwuje się sygnału χ'' , co wiąże się z obecnością zjawiska kwantowego tunelowania namagnesowania QTM (ang. *Quantum Tunneling of Magnetization*). Natomiast zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego 500, 1000 i 2500G eliminuje problem QTM, a sygnały χ' i χ'' są wyraźnie obserwowane. Wartość czasu relaksacji τ_0 i bariery energetycznej U_{eff} wynoszą odpowiednio 0,87·10⁻⁶ s i 7,74 cm⁻¹. (Rys. 13) Co więcej, dla badanego kompleksu parametr α wprowadzony do wzoru

na złożoną podatność χ_{AC} przyjmuje wartości z zakresu 0,16-0,23, co świadczy o występowaniu pojedynczego procesu relaksacji.

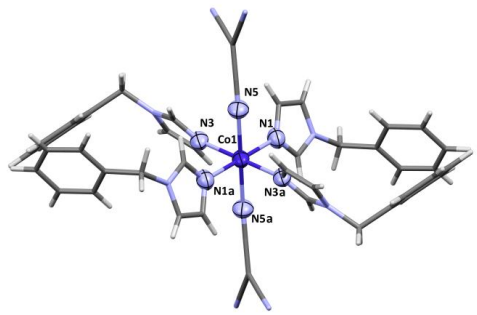
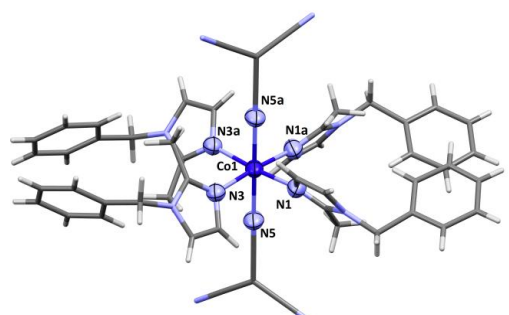
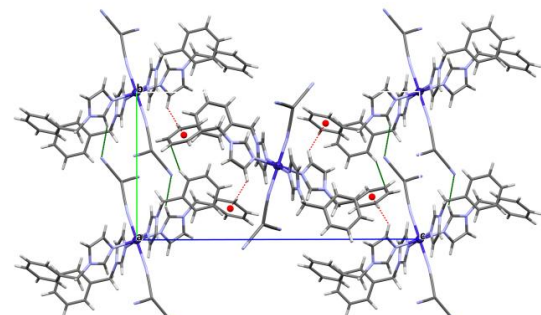


Rys. 13. Zależności podatności magnetycznej χ' od T wraz z wykresami Cole-Cole (insert) (a) oraz χ'' od T wraz z wykresem Arrheniusa (insert) (b)

Pozostałe dwa z trzech sześciokoordynacyjnych związków o wzorach $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ i $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$ zostały zaprojektowane na bazie jonu tricyjanometylowego (tcm^-), który w aspekcie strukturalnym jest bardzo podobny do anionu dicyjanoamidowego. Podobnie jak anion dca^- , łącznik tcm^- charakteryzuje się dużą różnorodnością strukturalną, gdyż oprócz możliwości koordynacji terminalnej do atomu metalu, może łączyć jony na trzy różne sposoby: $\mu_{1,5}\text{-tcm}$, $\mu_{1,5,7}\text{-tcm}$ oraz $\mu_{1,1,5,7}\text{-tcm}$. W przypadku kompleksów kobaltu(II) opartych na jonie tcm^- , nie stwierdzono tworzenia polimerów koordynacyjnych, analogicznych do struktur 2D z sekcji A. W przypadku zastosowania jonów tricyjanometylowych do syntezy, uzyskiwane są wyłącznie połączenia jednordzeniowe, przy czym zastosowana sól Co(II), jej stosunek molowy do liganda organicznego nie wpływają na tworzenie finalnego produktu. W obu związkach w pozycji aksjalnej atomu kobaltu(II) znajdują się dwa atomy azotu pochodzące od dwóch terminalnie skoordynowanych anionów tcm^- , podczas gdy płaszczyznę ekwatorialną wyznaczają cztery atomy azotu od czterech monodentnych ligandów imidazolowych 1-benzylimidazolu w $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ oraz 1-benzyl-2-metyloimidazolu w $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$. Zastosowanie ligandów organicznych *bim* i *bmim* o różnej zawadzie sterycznej skutkowało różnicami strukturalnymi pomiędzy związkami kobaltu(II). Plastikne ligandy imidazolowe przyjmują konformację litery V, a kąt dwuścienny między pierścieniem imidazolowym a fenyłowym wynosi 71,00(8) i 80,83(7)° w $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ oraz 77,64(9) i 94,55(8)° w $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$. W konsekwencji różnic w kątach dwuściennych, obserwuje się różnice w długościach wiązań Co-N i miarach kątów N-Co-N. W $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ geometrię atomu kobaltu(II) określono jako wydłużony oktaedr, gdyż długość wiązania Co- N_{tcm} (2,155(3) Å) jest dłuższa od Co- N_{bim} , które wynoszą 2,133(2) Å i 2,134(3) Å, a kąty *cis* przyjmują wartości z zakresu 87,73(10)–92,27(10)°, zaś kąty *trans* wynoszą 180° ze względu na położenie jonu metalu na środku symetrii. Z kolei w $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$ długości wiązań Co- N_{tcm} (2,1547(19) Å) i Co- N_{bmim} (2,156(2) Å oraz 2,1433(19) Å) są sobie bliższe, jednakże ze względu na wartości kątów *cis* i *trans* mieszczących się w zakresach 87,53(7)–93,64(10)° i 175,24(7)–179,83(10)° atom kobaltu(II) wykazuje mocniejsze zniekształcenie kątowe w porównaniu do pierwszego kompleksu. Ponadto, płaszczyzny wyznaczone dla jonów tcm^- są nachylone w stosunku do siebie pod kątem 43,18°, a płaszczyzny dwóch cząsteczek ligandów *bmim* są zorientowane przeciwnie w stosunku

do siebie. Te cechy strukturalne świadczą o rombowym zniekształceniu geometrii oktaedrycznej w $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$. Geometria atomu Co(II) w obu związkach została zbadana również w oparciu o program SHAPE – dla badanych związków wartości przypisane oktaedrowi oraz pryzmatowi trygonalnemu wynoszą 0,078/16,349 dla $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ oraz 0,160/15,082 dla $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$, co wskazuje na fakt, że geometria pierwszego ze związków jest bliższa idealnej geometrii oktaedrycznej. Co więcej, cząsteczki $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ łączą się ze sobą poprzez oddziaływania C–H...N, tworząc supramolekularne łańcuchy, które poprzez oddziaływania C–H... π tworzą supramolekularny polimer 2D. W związku $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$ nie obserwuje się żadnych oddziaływań międzycząsteczkowych. (Tabela 6)

Tabela 6

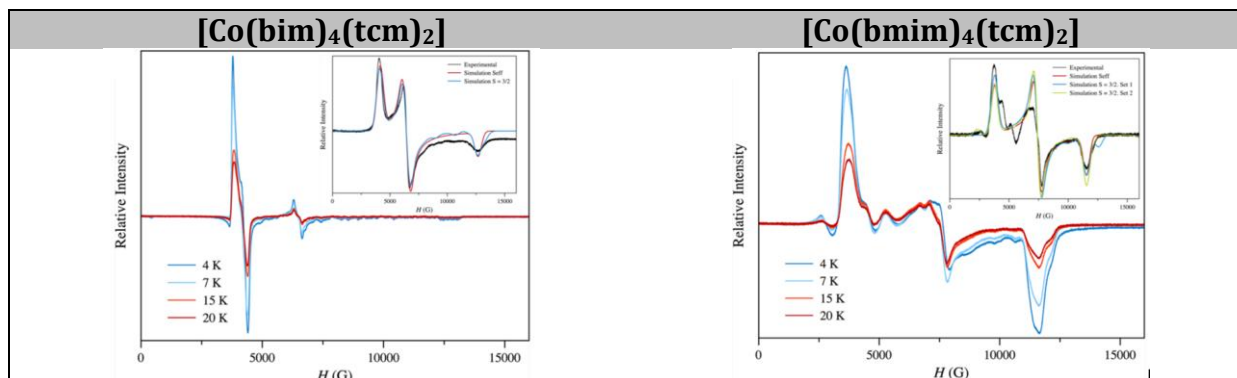
$[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$		$[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$	
			
		brak oddziaływań międzycząsteczkowych	
wybrane długości wiązań Co–N [Å]			
Co–N_{bim} 2,133(2)Å 2,134(3)	Co–N_{tcm} 2,155(3)	Co–N_{bmim} 2,156(2) 2,1433(19)	Co–N_{tcm} 2,1547(19)
wybrane miary kątów N–Co–N [°]			
kąty cis 87,73(10)–92,27(10)	kąty trans 180	kąty cis 87,53(7)–93,64(10)°	kąty trans 175,24(7)– 179,83(10)
odległości Co...Co [Å]			
10,901(1)		10,577(3)	

Badania magnetyczne obu związków przeprowadzone w stałym polu magnetycznym pozwoliły na wyliczenie parametrów D i E/D w oparciu o poniższy Hamiltonian

$$H_{Zfs+Zeeman} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta H [g_{||} S_z + g_{\perp} (S_x + S_y)]$$

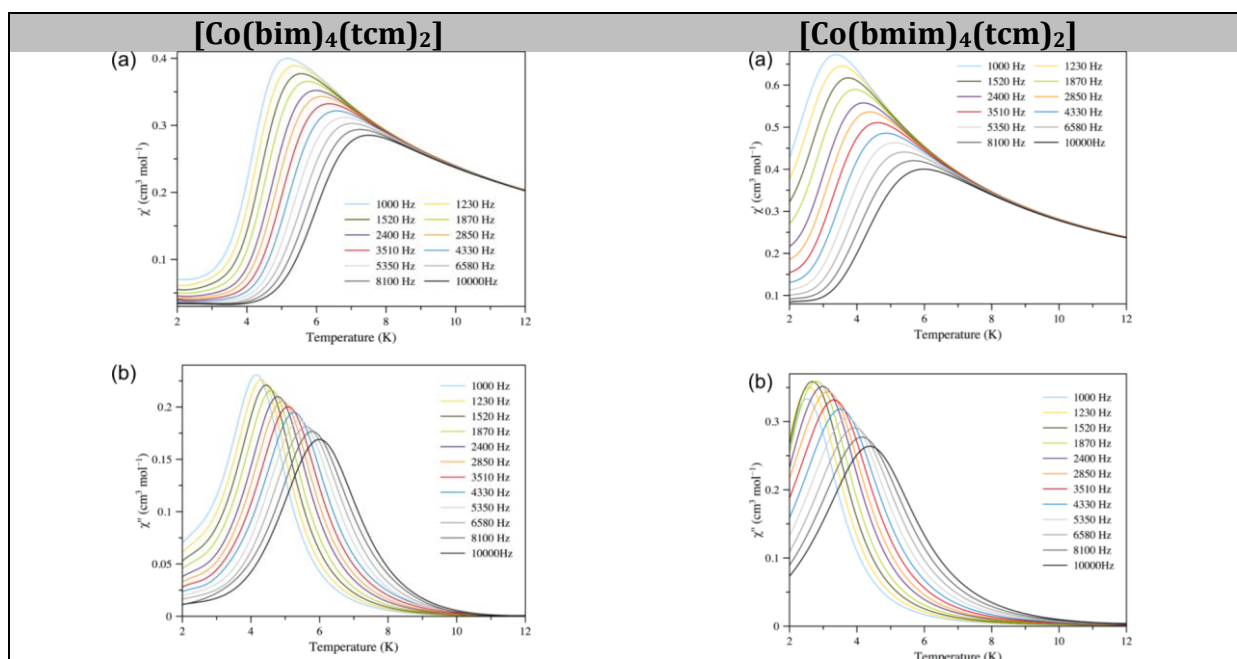
i tak dla związków $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ i $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$ parametry te wynoszą +46,1 cm^{-1} i 0,004 oraz +80,1 cm^{-1} i 0,019. W celu potwierdzenia znaku parametru D wykonano widma EPR w paśmie Q w temperaturach 4, 7, 15 i 20K. (Rys.14) W przypadku obu kompleksów sygnał rośnie wraz ze spadkiem temperatury, co

jednoznacznie potwierdza znak wartości D. Ponadto, dopasowanie modelu teoretycznego do otrzymanych danych eksperymentalnych uzyskano wykorzystując pakiet programów CASSCF/NEVPT2 stosując zoptymalizowaną geometrię dla obu związków kobaltu(II). Uzyskane wyniki pozostają w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi.



Rys.14 Temperaturowe widma EPR dla oktaedrycznych związków kobaltu(II)

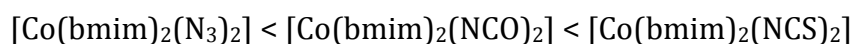
W wyniku przeprowadzonych pomiarów w zmiennym polu magnetycznym w przypadku obu związków Co(II) w zakresie temperatur 2–12K przy wyłączonym polu magnetycznym zaobserwowano słaby sygnał składowej χ' i brak sygnału dla składowej urojonej χ'' . Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego (1000 i 2500G) spowodowało pojawienie się sygnałów χ' i χ'' we wskazanym zakresie temperatur. (Rys 14) Czasy relaksacji zostały wyliczone na podstawie modelu Debye'a z zależności χ'' w każdej zastosowanej temperaturze. Obliczone czasy relaksacji w obszarze wyższych temperatur są zgodne z prawem Arrheniusa charakterystycznym dla dwóch konkurujących, termicznie aktywowanych procesów Orbacha. W przypadku obu kompleksów były rozważane także inne kombinacje procesów relaksacji (procesy bezpośredni+Ramana; procesy bezpośredni+Orbacha), ale nie zostało uzyskane lepsze dopasowanie danych niż w przypadku dwóch procesów Orbacha.



Rys. 14 Zależności podatności magnetycznej χ' od T oraz χ'' od T przy zastosowanym polu $H_{dc} = 2500\text{G}$ i częstotliwości pozostającej w zakresie 1-10kHz.

b) jednordzeniowe, czterokoordynacyjne kompleksy Co(II)

W celu wykazania wpływu liganda organicznego oraz jonów towarzyszących na magneto-strukturalne właściwości jednordzeniowych połączeń koordynacyjnych kobaltu(II), do dalszego etapu badań ze względu na właściwości strukturalne spośród ligandów imidazolowych wytypowałam 1-benzylo-2-metyloimidazol (*bmim*), natomiast jako ligandy pseudohalogenowe wybrałam trzy, trójatomowe aniony: tiocyjanianowy NCS⁻, cyjanianowy NCO⁻ oraz azydkowy N₃⁻. W rezultacie otrzymałam trzy, czterokoordynacyjne związki kompleksowe o wzorach [Co(*bmim*)₂(NCS)₂], [Co(*bmim*)₂(NCO)₂] i [Co(*bmim*)₂(N₃)₂]. **[praca H2]** W każdym z prezentowanych kompleksów do atomu centralnego koordynują dwa monodentne ligandy *bmim* oraz dwa jony pseudohalogenowe. (Tabela 7) W celu ustalenia odchylenia od idealnej geometrii tetraedrycznej, został wyliczony kątowy parametr zniekształcenia δ , który dany jest wzorem $\delta = 2T_d - (\alpha - \beta)$ (gdzie, α to kąt N_{*bmim*}-Co-N_{*bmim*}; β to kąt N_{*x*}-Co-N_{*x*}), a także została przeprowadzona analiza geometrii jonu centralnego za pomocą programu SHAPE. W przypadku omawianych związków obserwuje się odchylenie od tetraedru, a zniekształcenie geometrii postępuje w szeregu:



co z kolei można przypisać właściwościom sterycznym ligandów towarzyszących i pseudohalogenowych. We wszystkich związkach giętki ligand *bmim* przyjmuje konformację litery V, jednakże analiza strukturalna pokazała duże różnice w orientacji pierścieni heterocyklicznych zależności od zastosowanego anionu. Różnice w wartościach kątów dwuściennych pomiędzy pierścieniami liganda organicznego zostały przedstawione w Tabeli 7. We wszystkich trzech związkach duża zawada steryczna liganda *bmim* zagwarantowała dobrą izolację paramagnetycznych centów metalicznych.

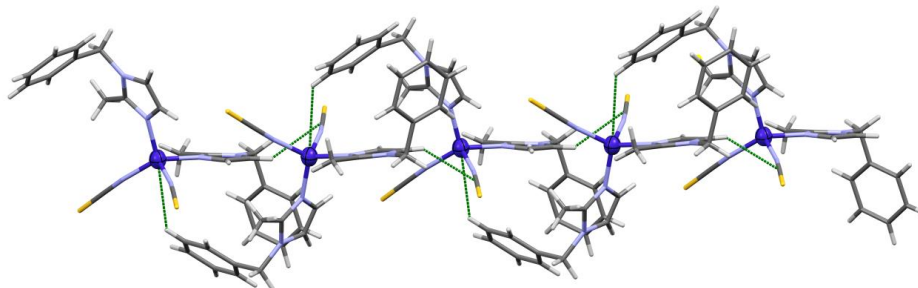
Tabela 7

[Co(<i>bmim</i>)₂(NCS)₂]			
	Co-N_{<i>bmim</i>} [Å]	N-C-S [°]	
	1,984(6)	178,9(6)	
	1,961(11)	178,7(7)	
	(2,093(13))		
	Co-N_{NCS} [Å]	Co-N-C [°]	
	1,924(6)	164,9(6)	
	1,948(7)	169,5(6)	
	Co...Co [Å]		
	8,442(6)		
	6,774(8)		
kąty dwuścienne pomiędzy pierścieniami [°]			
AB*	CD*	AC*	
76,72(5)	70,24(6)	57,96(6)	
[Co(<i>bmim</i>)₂(NCO)₂]			

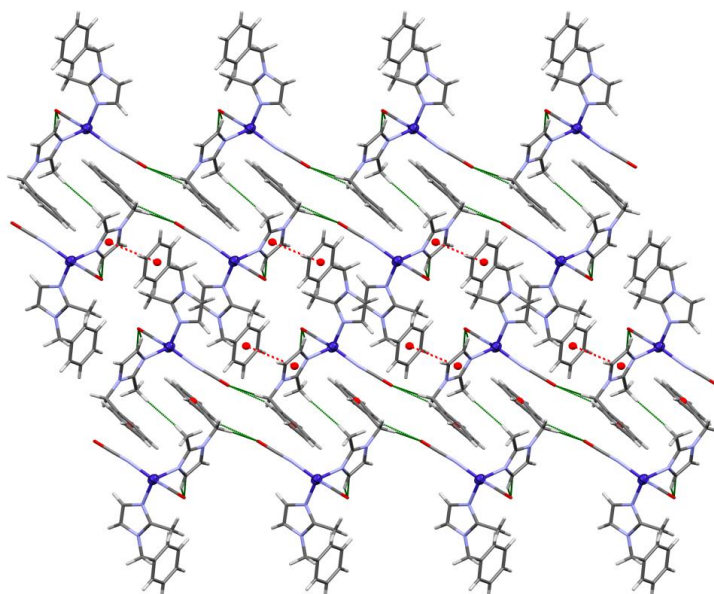
	Co-N_{bmim} [Å]	N-C-O [°]
	2,012(2)	178,9(3)
	2,017(2)	178,7(4)
	Co-N_{NCO} [Å]	Co-N-C [°]
	1,931(2)	165,0(2)
1,939(2)	170,5(3)	
Co...Co [Å]		
10,349(8)		
10,716(8)		
kąty dwusienne pomiędzy pierścieniami [°]		
AB*	CD*	AC*
90,80(7)	75,68(9)	72,46(6)
[Co(bmim)₂(N₃)₂]		
	Co-N_{bmim} [Å]	N-N-N [°]
	1,939(2)	179,4(3)
	1,939(2)	
	Co-N_{N3} [Å]	Co-N-N [°]
	1,951(3)	128,3(2)
1,951(3)		
Co...Co [Å]		
6,778(1)		
9,232(1)		
kąty dwusienne pomiędzy pierścieniami [°]		
AB*	CD*	AC*
72,46(6)	72,46(6)	54,41(1)

Co równie ważne, na podstawie trzech przedstawianych związków wykazałam, że zastosowanie różnych ligandów pseudohalogenowych wpływa znacząco na upakowanie cząsteczek w komórce.

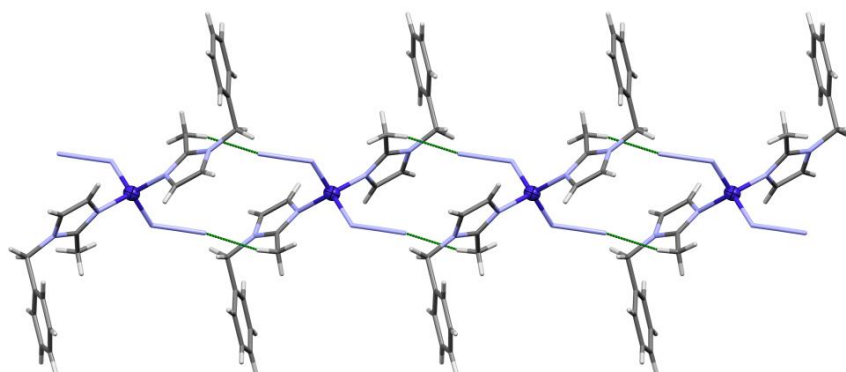
- cząsteczki związku $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCS})_2]$ łączą się ze sobą poprzez słabe oddziaływania C-H... π tworząc supramolekularne łańcuchy



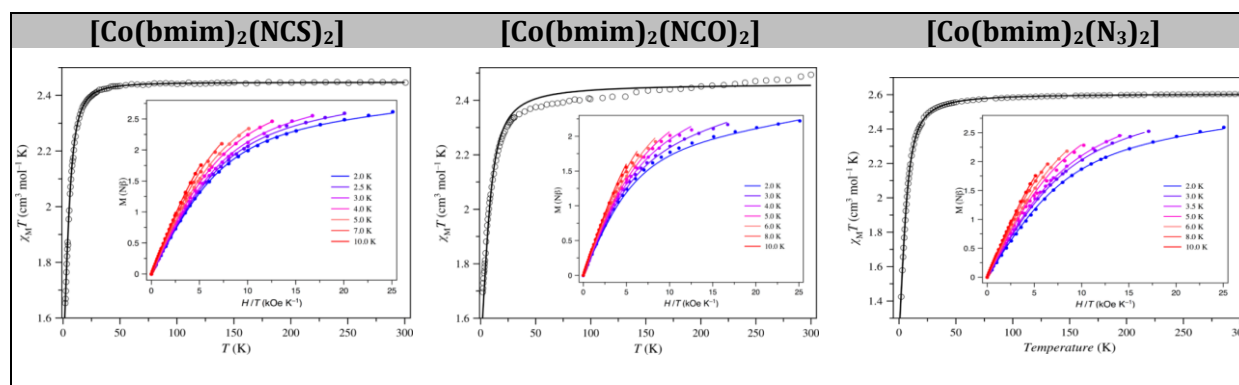
- w przypadku $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2]$ dominującymi oddziaływaniami są dwa typy oddziaływań tj. C-H...O oraz π ... π , prowadzące do utworzenia supramolekularnych struktur dwuwymiarowych



– oddziaływania C–H...N są dominujące w przypadku azydkowego związku Co(II), które pozwalają na połączenie cząsteczek w supramolekularną strukturę 1D



W temperaturze pokojowej, wartości iloczynu $\chi_M T$ wynoszą 2,49 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCS})_2]$, 2,45 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2]$ oraz 2,60 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_2]$ i są nieco wyższe od oczekiwanej wartości $\chi_M T$ dla magnetycznie izolowanego jonu metalu o $S=3/2$ ($\chi_M T = 1,875 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ przy $g=2,0$). Spodziewana różnica wartości tego iloczynu wynika z obecności znacznego sprzężenia S-O drugiego rzędu, co jest oczekiwane dla związków kobaltu(II) o geometrii tetraedrycznej. (Rys.15)

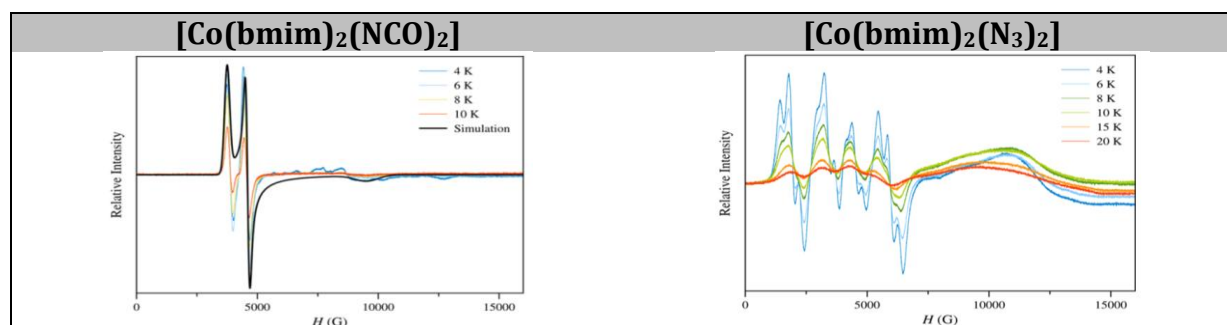


Rys.15 Zależność temperaturowa iloczynu $\chi_M T$ i krzywych namagnesowania (insert): (○) dane eksperymentalne; (-) krzywe najlepszego dopasowania do danych eksperymentalnych

Dla badanych związków został wyznaczony parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym D przy zastosowaniu hamiltonianu danego wzorem

$$H = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + g\beta HS$$

Wyliczone wartości aksjalnego parametru rozszczepienia wynoszą odpowiednio $D = -7,5 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0,106$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCS})_2]$, $D = +6,3 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0,007$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2]$, $D = +6,7 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0,090$ dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_2]$. Znak aksjalnego parametru zfs został potwierdzony techniką spektroskopii EPR. Pierwszy ze związków zgodnie z oczekiwaniem nie daje żadnego sygnału (ang. *EPR silent*), potwierdzając anizotropię łatwej osi ($D < 0$), podczas gdy w pozostałych dwóch związkach wraz ze spadkiem temperatury sygnał staje się coraz bardziej intensywny, co z kolei pozostaje w zgodzie z anizotropią łatwej płaszczyzny ($D > 0$). (Rys. 16)



Rys. 16 Temperaturowe widma EPR wykonane w paśmie Q dla czterokoordynacyjnych związków Co(II)

Znalezienie korelacji pomiędzy stopniem zniekształcenia geometrii jonu kobaltu(II) a znakiem i wielkością parametru D nie należy do łatwych, ponieważ zfs jest zjawiskiem, które wywodzi się z koncepcji elektronowych, a ligandy pseudohalogenkowe różnią się między sobą naturą elektronową. Jednakże w prezentowanym przypadku związek pomiędzy parametrem D a zniekształceniem geometrii jonu metalu z powodzeniem został wykazany tzn. jak już wspomniano powyżej, im większe zniekształcenie geometrii, które postępuje w szeregu $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_2] < [\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2] < [\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCS})_2]$, tym aksjalny parametr rozszczepienia staje się mniejszy. Analizując dane strukturalno-magnetyczne czterokoordynacyjnych, jednordzeniowych związków kobaltu(II) o ogólnym wzorze CoL_2X_2 (L–N-donorowy ligand monodentny, X– ligand halogenowy/pseudohalogenowy: Cl^- , I^- , NCS^- , NCO^- , N_3^-) można dostrzec tylko kilka przykładów ścisłej relacji pomiędzy geometrią jonu metalu a parametrem D, co tym bardziej czyni omawiane badania ważnymi. (Tabela 8)

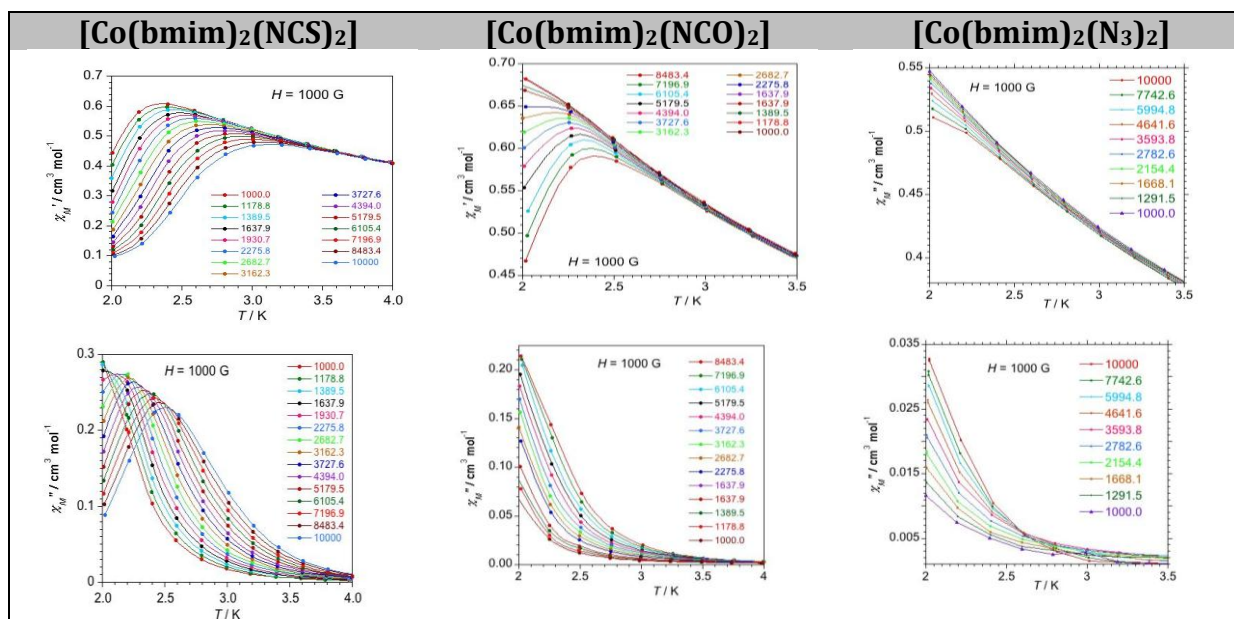
Tabela 8. Wybrane parametry magneto-strukturalne dla czterokoordynacyjnych związków kobaltu(II) o ogólnym wzorze CoL_2X_2 (L= N-donorowy ligand monodentny, X= Cl^- , I^- , NCS^- , NCO^- , N_3^-)

Związek	$S(T-4)^c$	$S(SP-4)^c$	D^d	Ref.
$[\text{Co}(\text{L}^6)_2\text{Cl}_2]$	0,680	28,526	-6,35	49
$[\text{Co}(\text{L}^6)_2\text{Cl}_2]$	0,680	28,526	-5,2	48
$[\text{Co}(\text{L}^6)_2\text{I}_2]$	1,573	28,871	9,2	44, 45
$[\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{NCS})_2]$	0,264	30,941	-10,1	46
$[\text{Co}(\text{L}^3)_2\text{Cl}_2]$	0,388	32,258	-3,15	73

[Co(bmim)₂(NCS)₂]	0,618	31,546	-7,5	H2
[Co(bmim)₂(NCO)₂]	0,100	32,041	6,3	H2
[Co(bmim)₂(N₃)₂]	0,088	31,007	6,7	H2
[Co(L ¹) ₂ Cl ₂]	1,360	24,712	11,13	49
[Co(L ²) ₂ Cl ₂]	0,544	30,173	12,2	49
[Co(L ⁴) ₂ Cl ₂]	0,310	30,239	5,23	49
[Co(L ⁵) ₂ Cl ₂]	0,551	30,200	5,67	49
[Co(L ⁶) ₂ (NCS) ₂]	0,341	29,305	5	48
[Co(L ⁷) ₂ Cl ₂]	0,692	29,453	-5,31	48
[Co(L ⁸) ₂ Cl ₂]	1,252	29,798	41,5	47
[CoCl ₂ (L ⁹) ₂]	0,680	28,526	11,4	47

L¹- dimetylonitroimidazol; L²- aminopirymidyna, L³- benzimidazol, L⁴- cytozyna, L⁵- imidazol, L⁶- chinolina, L⁷- 4-metylopirydyna L⁸- 3,5-dimetylopirazol, L⁹- nitro-N-dimetyloimidazol

Pomiary w zmiennym polu magnetycznym pozwoliły zaobserwować zjawisko powolnej relaksacji we wszystkich trzech związkach. Składowa urojona χ'' nie została jednakże zaobserwowana w zerowym zmiennym polu magnetycznym, co wskazuje na występowanie zjawiska QTM. W przypadku związku [Co(bmim)₂(NCS)₂] pomiary przeprowadzone w polu magnetycznym *ac* o natężeniu odpowiednio 500, 1000 i 2500 G wykazały obecność rzeczywistej χ_M' i urojonej χ_M'' składowej podatności magnetycznej, natomiast w przypadku pozostałych dwóch kompleksów maksimum χ_M'' zostało zaobserwowane częściowo, co zostało zaprezentowane na Rys. 17.



Rys. 17. Zależność składowych podatności χ_M' (górny) i χ_M'' (dolny) od temperatury przy przyłożonym polu statycznym $H_{dc} = 1000$ G przy $\pm 5,0$ G oscylujące pole o częstotliwościach w zakresie 1000-10000 Hz.

W przypadku związku [Co(bmim)₂(NCS)₂] czas relaksacji wyliczono w oparciu o maksimum składowej χ'' przy danej częstotliwości ($\tau = 1/2\pi\nu$) i jest on zgodny z prawem Arrheniusa charakterystycznym dla mechanizmu aktywowanego termicznie ($\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/kT)$). Czas relaksacji τ oraz bariera energetyczna U_{eff} wynoszą odpowiednio $2,15 \cdot 10^{-9}$ s i $15,3$ cm⁻¹ w 500G, $2,08 \cdot 10^{-9}$ s i $15,6$ cm⁻¹ w 1000G oraz $3,61 \cdot 10^{-9}$ s i $14,7$ cm⁻¹ w 2500G. W przypadku dwóch pozostałych związków ze względu na niecałkowicie zarejestrowane maksimum składowej χ'' poczyniono założenie, że obserwuje się tylko jeden proces relaksacyjny, wobec czego przekształcając równanie

$$\frac{\chi''_M}{\chi'_M} = 2\pi\nu\tau_0$$

otrzymałam następujące wyrażenie

$$\ln\left(\frac{\chi''_M}{\chi'_M}\right) = \ln(2\pi\nu\tau_0) + \frac{U_{eff}}{kT}$$

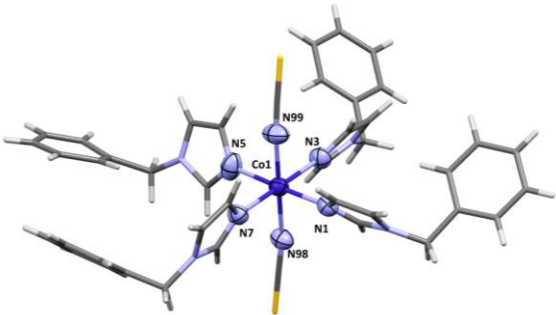
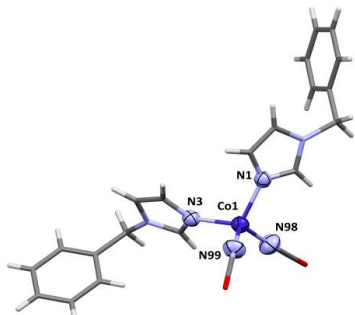
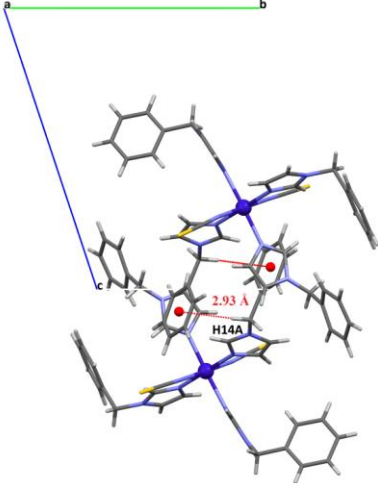
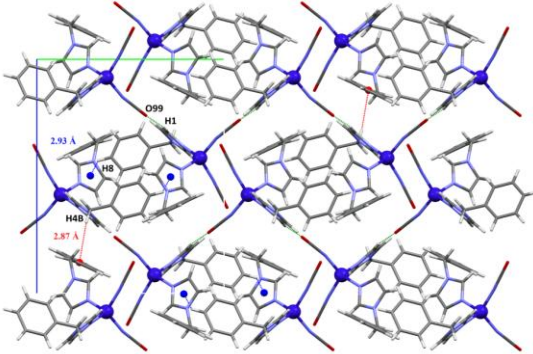
pozwalające obliczyć czas relaksacji i barierę energetyczną, które wynoszą $6,8 \cdot 10^{-9}$ s i $10,8 \text{ cm}^{-1}$ w 1000G oraz $1,7 \cdot 10^{-8}$ s i $9,7 \text{ cm}^{-1}$ w 2500G dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2]$, a także $2,5 \cdot 10^{-8}$ s i $6,67 \text{ cm}^{-1}$ w 1000G oraz $3,20 \cdot 10^{-8}$ s i $7,51 \text{ cm}^{-1}$ w 2000G dla $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_2]$.

C: wpływ jonu pseudohalogenowego na magneto-strukturalne zróżnicowanie związków kobaltu(II) (praca H4)

Myśl przewodnia, przedstawiona w sekcji B, która wiązała się z poszukiwaniem relacji pomiędzy czynnikami strukturalnymi a aksjalnym parametrem rozszczepienia w związkach typu SIM, znalazła swoją kontynuację w dalszych krokach postępowania naukowego. W celu dalszego zgłębiania relacji między czynnikami strukturalno-magnetycznymi, do konstrukcji nowej serii związków kobaltu(II) opartych na trójatomowych jonach pseudohalogenowych (NCS^- , NCO^- , N_3^-) jako ligand organiczny zastosowałam 1-benzyloimidazol (*bim*), którego zawada steryczna jest mniejsza w porównaniu z ligandem *bmim* zastosowanym w sekcji B. W rezultacie przeprowadzonych prac otrzymałam dwa, jednordzeniowe kompleksy różniące się liczbami koordynacji atomu centralnego: sześciokoordynacyjny *trans*- $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{NCS})_2]$ i czterokoordynacyjny $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$, a także jednowymiarowy polimer koordynacyjny $[\text{Co}(\text{bim})(\text{N}_3)_4]_n$. Omawiane związki kompleksowe zostały otrzymane na drodze takiej samej procedury syntetycznej tj. w reakcji metanolowych roztworów $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i *bim* oraz wodnego roztworu odpowiedniej soli jonu pseudohalogenowego, a otrzymane produkty okazały się być niezależne od zastosowanego stosunku molowego chlorku kobaltu(II) i liganda organicznego (1:2 i 1:4). Na tej podstawie wywnioskowałam, że w tworzeniu finalnego produktu kluczową i decydującą rolę odgrywają jony pseudohalogenowe, a dokładniej ich twardość i miękkość – atom donorowy azotu w anionach NCS^- , NCO^- i N_3^- w teorii Pearsona jest uważany raczej za pośredni, natomiast atomy siarki i tlenu są definiowane odpowiednio jako miękkie i twarde atomy donorowe.

W pierwszym związku o wzorze *trans*- $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{NCS})_2]$ do atomu kobaltu(II) koordynują cztery, monodentne ligandy *bim*, których atomy donorowe wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną jonu centralnego, natomiast pozycje aksjalne są zajęte przez atomy azotu dwóch jonów tiocyjanianowych. Na podstawie analizy wiązań wielościan koordynacyjny jonu Co(II) można opisać jako nieznacznie spłaszczony oktaedr, a odkształcenie od idealnej geometrii oktaedrycznej zbadano za pomocą programu SHAPE – wartości dla oktaedru i pryzmatu trygonalnego wynoszą odpowiednio 0,016 i 16,458. (Tabela 9) Grupy tiocyjanianowe są niemalże liniowe [$177,9(4)^\circ$ dla N(99)–C(99)–S(99) i $179,4(4)^\circ$ dla N(98)–C(98)–S(98)], ale kąty Co–N–C pozostają zgięte [$167,9(3)^\circ$ i $169(3)^\circ$]. Ze względu zawadę steryczną tworzoną przez ligand N-donorowy, kationy metalu są od siebie dobrze izolowane, a najkrótsze odległości Co...Co wynoszą $8,7188(7)\text{Å}$. Analiza upakowania wykazała, że monomery *trans*- $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{NCS})_2]$ poprzez wiązania C–H... π łączą się ze sobą w supramolekularne dimery. (Tabela 9)

Tabela 9

<i>trans</i> -[Co(bim) ₄ (NCS) ₂]	[Co(bim) ₂ (NCO) ₂]
	
Co-N_{bim} [Å] 2,134(3) 2,164(3) 2,140(3) 2,140(3)	Co-N_{bim} [Å] 2,0192(19) 2,0116(19)
Co-N_{NCS} [Å] 2,111(3) 2,115(4)	Co-N_{NCO} [Å] 1,934(2) 1,928(2)
Co...Co [Å] 8,7188(7)	Co...Co [Å] 8,6165(6)
	

Zamiana anionu tiocyjanianowego na jon NCO⁻ zaskutkowała otrzymaniem związku [Co(bim)₂(NCO)₂], w którym do czterokoordynacyjnego atomu centralnego koordynują atomy azotu – dwa od dwóch monodentnych ligandów N-donorowych i dwa od grup NCO⁻. Odchylenie od idealnej geometrii tetraedrycznej zostało określone przy zastosowaniu parametru Okuniewskiego τ'_4 który jest wyrażony poprzez wzór:

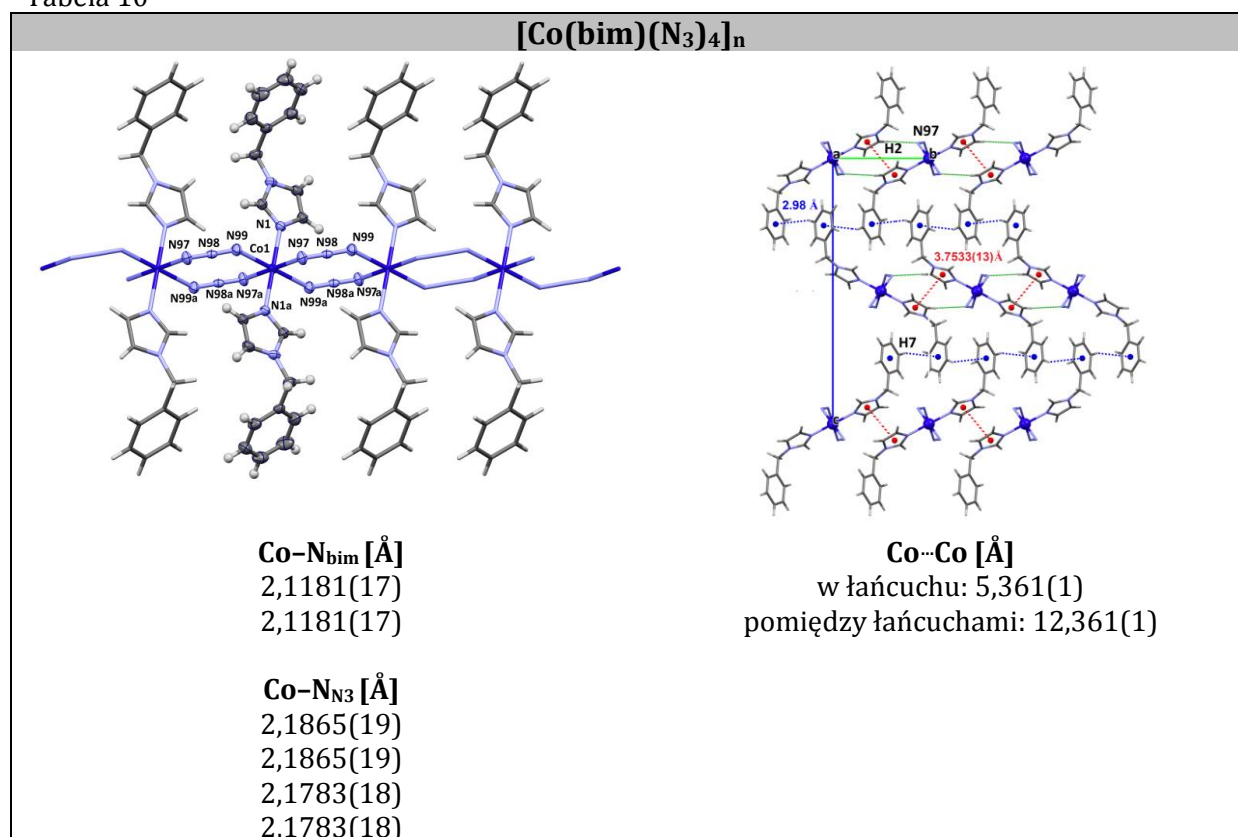
$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ + \beta}$$

gdzie α i β to dwie największe miary kątów, przy czym $\alpha < \beta$, natomiast $\theta = 109,5^\circ$. Parametr τ'_4 może przyjmować dwie graniczne wartości 1 oraz 0, które odpowiadają odpowiednio idealnemu tetraedrowi i geometrii płaskiego kwadratu. W przypadku

[Co(bim)₂(NCO)₂] parametr Okuniewskiego wynosi 0,925, co wskazuje na niewielkie odkształcenie geometrii tetraedycznej wokół atomu kobaltu(II). Grupy cyjanianowe są liniowe [178,5(3)° dla N(99)–C(99)–O(99) i 179,6(3)° dla N(98)–C(98)–O(98)], natomiast kąty Co–N–C są zgięte [175,7(3)° i 168,4(2)°]. Podobnie jak w poprzednim związku ligandy *bim* zapewniają dużą odległość pomiędzy sąsiadującymi atomami kobaltu(II) (8,6165(6)Å). Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych wykazała obecność słabych oddziaływań C–H...O, za pomocą których monomery łączą się ze sobą tworząc supramolekularne łańcuchy, które z kolei poprzez oddziaływania typu C–H...π tworzą sieć 3D. (Tabela 9)

Ostatni z omawianych kompleksów jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym, w którym jednostki *trans*-[Co(bim)₂]²⁺ łączą się ze sobą poprzez podwójny mostek *end-to-end* (μ_{-1,3}-N₃; EE). Ośmioczłonowe metalocykle Co(μ_{-1,3}-N₃)Co nieznacznie odbiegają od płaskości przyjmując konformację krzesłkową z kątem dwuściennym równym 21,97°. Najkrótsze odległości Co...Co w obrębie łańcucha oraz pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wynoszą odpowiednio 5,361(1)Å i 12,361(1)Å. Każdy atom metalu jest sześciokoordynacyjny – dwa atomy azotu pochodzące od dwóch ligandów monodentnych zajmują pozycje aksjalne, podczas gdy cztery atomy azotu jonów azydkowych wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną. Łańcuchy związku [Co(bim)(N₃)₄]_n poprzez oddziaływania π...π i C–H...π łączą się ze sobą, tworząc dwuwymiarowy supramolekularny polimer koordynacyjny. (Tabela 10) Warto nadmienić, że prezentowany polimer 1D należy do rzadko spotykanych przykładów struktur Co(II) z podwójnym mostkiem azydkowym. Przeszukanie bazy Cambridge Structure Database wykazało jedynie 10 struktur takiego typu, przy czym jedynie w dwóch z 10 znalezionych struktur atomy metalu są połączone podwójnym mostkiem EE i są to [Co(3,5-lutydyna)₂(N₃)₂]_n i [Co(4-benzylpirydyna)₂(N₃)₂]_n [50,51]

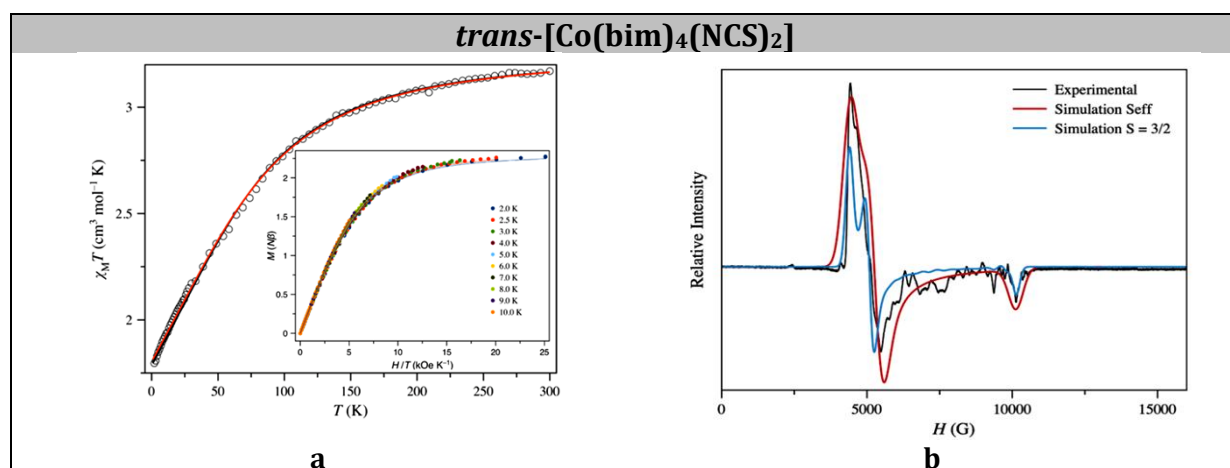
Tabela 10



Dla badanych związków wykonano pomiary magnetyczne w stałym polu magnetycznym. W związku *trans*-[Co(bim)₄(NCS)₂] wartość iloczynu $\chi_M T$ wynosząca 3,17 cm³mol⁻¹K spada wraz ze spadkiem temperatury, aby osiągnąć wartość 1,80 cm³mol⁻¹K w temperaturze 1,9K. Oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy wysokospinowymi jonami Co(II) zostały wykluczone ze względu na duże odległości pomiędzy sąsiednimi atomami centralnymi. Dla tego związku został wyznaczony parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym D przy zastosowaniu hamiltonianu danego wzorem

$$H_{zfs+Zeeman} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta H [g_{||} S_z + g_{\perp} (S_x + S_y)]$$

Przy zastosowaniu programu VPMAG [52] wyznaczono parametry $D = +88,6 \text{ cm}^{-1}$ i $E/D = 0,042$. Mimo że, uzyskane wartości dobrze korespondowały z danymi eksperymentalnymi, podjęto dodatkowe próby dopasowania danych przy założeniu, że D przyjmuje wartości ujemne, lecz bez powodzenia. Dla zyskania całkowitej pewności, że znak aksjalnego parametru *zfs* jest dodatni, wykonano temperaturowy pomiar metodą spektroskopii EPR. Wszystkie sygnały zarejestrowane w paśmie Q na sproszkowanej próbce rosły wraz ze spadkiem temperatury, co jednoznacznie potwierdziło anizotropię łatwej płaszczyzny $D > 0$. (Rys. 18)



Rys.18 Zależność temperaturowa iloczynu $\chi_M T$ (a); widmo EPR w paśmie Q w temperaturze 4K.

Przy wyłączonym zmiennym polu magnetycznym dla omawianego związku nie zaobserwowano sygnału składowych χ' i χ'' . Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego (1000, 2500 i 5000G) spowodowało pojawienie się sygnałów składowej rzeczywistej i urojonej podatności magnetycznej we wskazanym zakresie temperatur. (Rys. 19a) Brak sygnału składowych χ' i χ'' zazwyczaj jest przypisywany zjawisku tunelowania kwantowego, lecz w przypadku związków z dodatnią wartością parametru D nie jest to jedyna możliwość, alternatywę stanowi przejście *intra-Kramers* (IK), dlatego też rozważania na temat procesów relaksacji w związku *trans*-[Co(bim)₄(NCS)₂] okazały się być bardziej wymagające. W modelu Debye'a χ' i χ'' są opisane przez adiabatyczną (χ_S) i izotermiczną (χ_T) podatność magnetyczną i czas relaksacji τ , które dane są wzorami

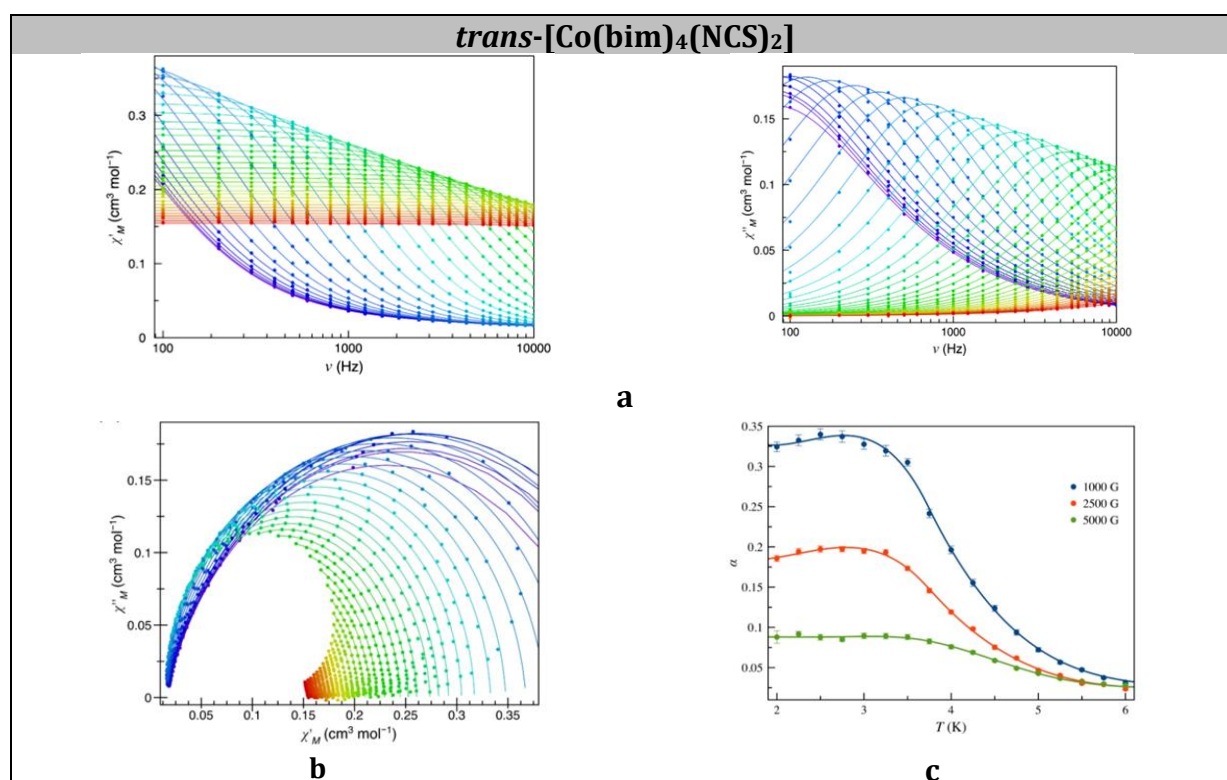
$$\chi' = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}}$$

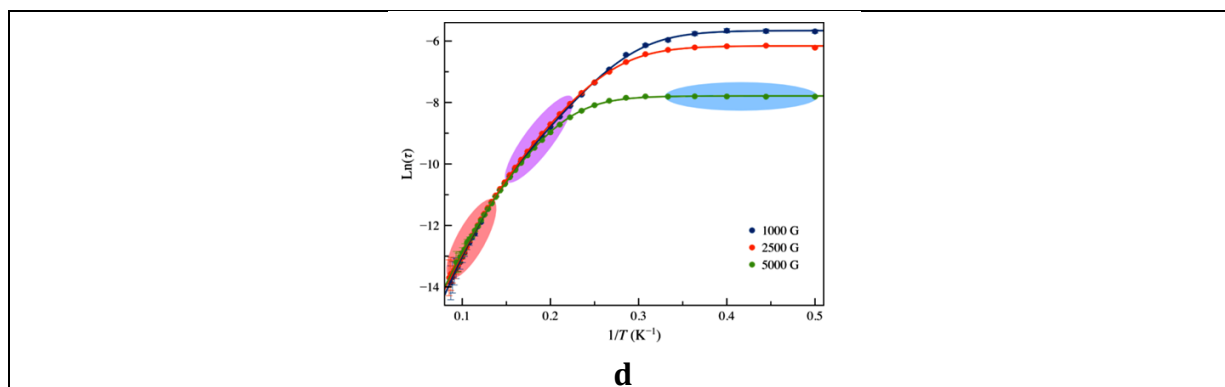
$$\chi'' = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1+2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)+(\omega\tau)^{2-2\alpha}}$$

Przy zastosowaniu pakietu programów Dyn-VPMAG wartości parametrów χ_S , χ_T , τ i α zostały wyliczone na podstawie analizy zależności χ' i χ'' od ν . Uzyskane wartości posłużyły do wykonania wykresu Arganda w polu magnetycznym $H=2500$ G, który dobrze koresponduje z wartościami eksperymentalnymi. (Rys. 19b). W celu rozpatrzenia możliwych procesów relaksacji zachodzących w badanym związku dokonano analizy zależności parametru α od temperatury w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. Zazwyczaj, wartości parametru α przyjmują małe wartości, lecz w tym przypadku parametr ten poniżej 5K przyjmuje wartości wyższe w zakresie, w którym może współistnieć kilka różnych mechanizmów relaksacyjnych. (Rys. 19c) Ponadto wykonano wykres prezentujący termiczną zależność wyliczonych czasów relaksacji τ jako funkcję $\ln(\tau)$ od odwrotności temperatury, na podstawie którego wywnioskowano: (Rys. 19d)

- pozioma krzywa poniżej 3K (obszar zaznaczony kolorem niebieskim) wskazuje na mechanizm niezależny od temperatury, który jest dominujący w tym zakresie temperatur. Ze względu na brak bariery energetycznej, wynikający z pozytywnego znaku D, pozwala nam odrzucić ten mechanizm jako QTM i zarazem pozwala przypisać relaksację spinu mechanizmowi IK. ($\tau^{-1} = \tau_{IK}^{-1}$).

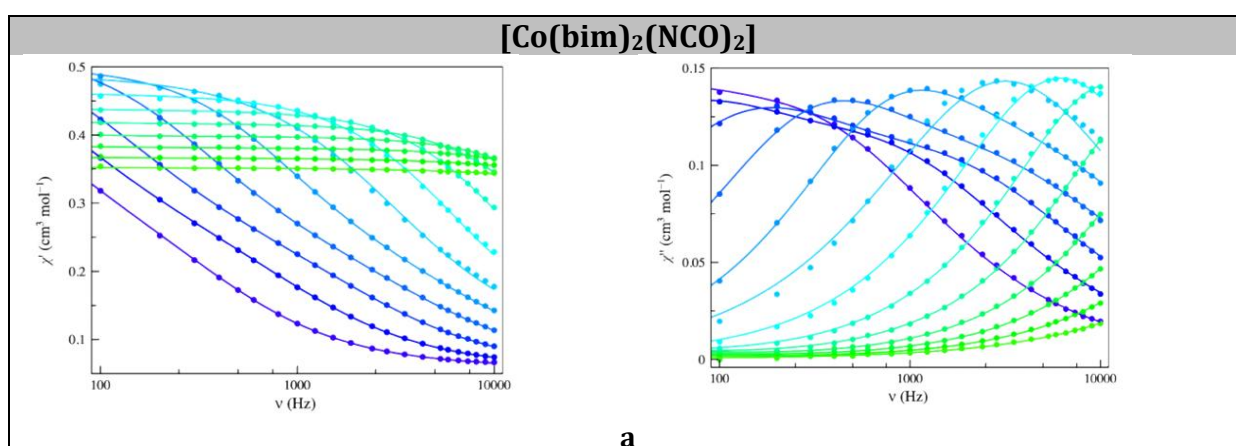
- obserwuje się temperaturową zależność relaksacji spinu w zakresie temperatur 4-6K (obszar fioletowy) i powyżej 6K (obszar czerwony). Dane były symulowane za pomocą modeli łączących mechanizm IK i aktywowany termicznie proces Orbacha, a także proces Ramana. Po przeanalizowaniu tych możliwości, najlepsze dopasowanie danych zostało uzyskane dla mechanizmu IK oraz dwóch procesów Orbacha.

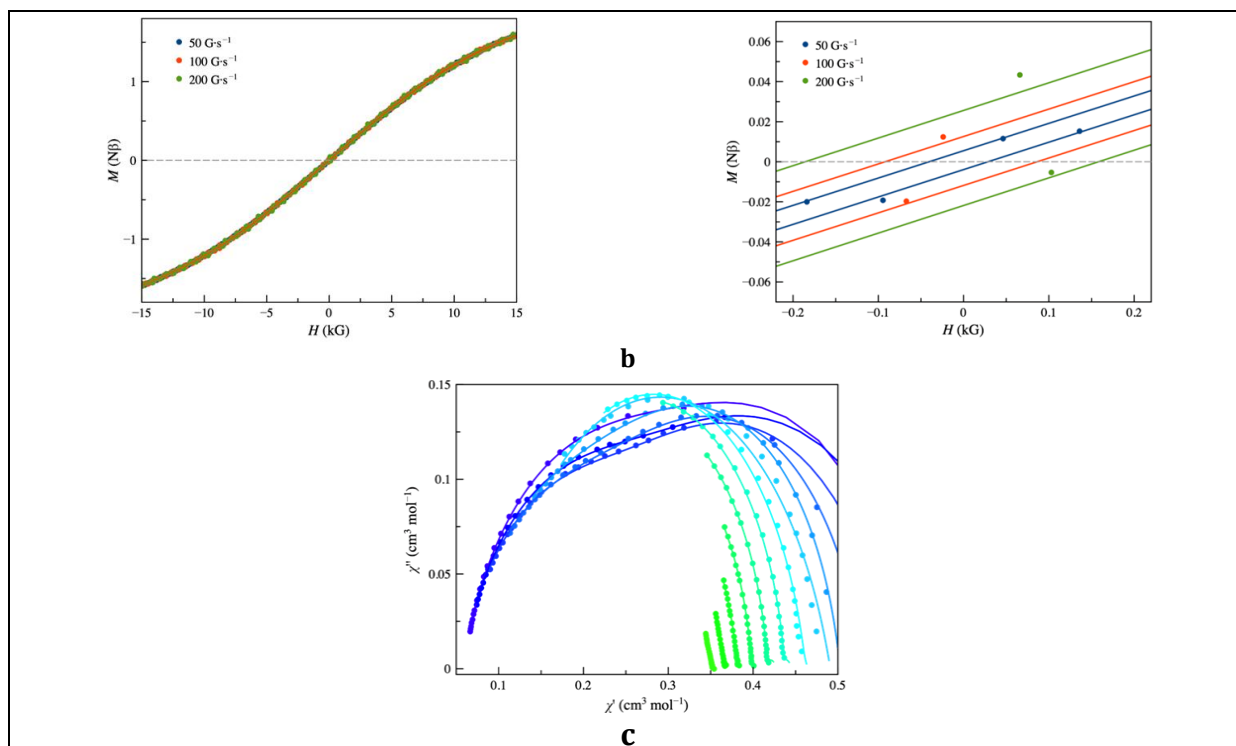




Rys. 19. Zależność składowej rzeczywistej i urojonej od częstotliwości (a); wykres Arganda w zakresie temperatur 2-11,75K w polu 2500G (b); zależność parametru α od temperatury (c); wykres Arrheniusa dla dwóch procesów Orbacha (d)

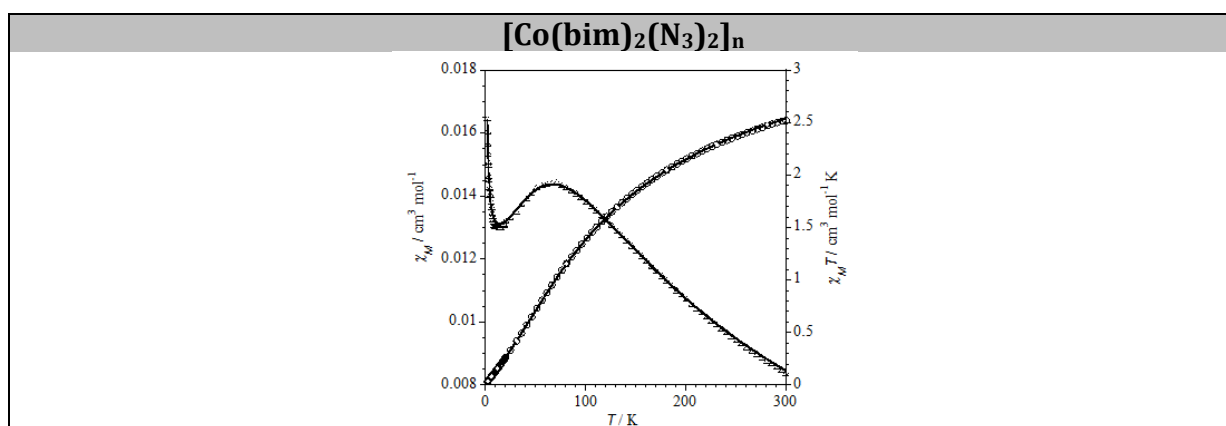
Uzyskane eksperymentalne dane dotyczące podatności magnetycznej i magnetyzacji dla drugiego z badanych kompleksów $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$ były analizowane również przy zastosowaniu programu VPMAG, co pozwoliło wyliczyć aksjalny parametr zfs równy $D = -6.8 \text{ cm}^{-1}$. Niewielka i ujemna wartość D pozostaje w zgodzie z innymi związkami o ogólnym wzorze $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{X})_2]$, które były szczegółowo rozważane w **pracy H2**. Podobnie jak w poprzednich kompleksach dla omawianego związku nie zaobserwowano sygnału składowych χ' i χ'' przy braku pola magnetycznego. Jednakże przyłożenie zewnętrznego pola $H = 1000, 2500$ i 5000 G pomogło przełamać efekt tunelowania kwantowego i zaobserwowano składowe: rzeczywistą i urojoną podatności magnetycznej. (Rys 20a) To co należy do rzadkości wśród związków $\text{Co}(\text{II})$ typu SIM, to to, że dla związku $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$ zaobserwowano pętlę histerezy w temperaturze 2K. (Rys 20b) Główną osobliwością dynamiki magnetycznej w $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$ jest wyraźna obecność dwóch procesów relaksacji w wyższej (h_t) i niższej (l_t) temperaturze, które są dobrze widoczne na krzywej Arganda (Rys. 20c) Dla procesu relaksacji w l_t i h_t dane eksperymentalne udało się z powodzeniem dopasować do termicznie aktywowanego procesu Orbacha oraz procesu bezpośredniego. Inne możliwości, które były brane pod uwagę nie dawały dobrych rezultatów.





Rys. 20. Wyniki badań magnetycznych dla $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$: zależności składowej rzeczywistej (po lewej) i urojonej (po prawej) podatności magnetycznej w funkcji częstości zmiennego pola magnetycznego w zakresie temperatur 2-5K. (a); pętla histerezy (po lewej) wraz z powiększeniem (po prawej) zarejestrowana w 2K (b); wykres Arganda wykonany w zakresie temperatur 2-5 K w polu 2500G (c).

Właściwości magnetyczne jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{N}_3)_2]_n$ zostały zaprezentowane na Rys. 21. Iloczyn $\chi_M T$ przyjmujący wartość $2,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ w temperaturze 300K wraz ze spadkiem temperatury maleje aż do wartości bliskiej zeru w temperaturze 1,9K. Krzywa obrazująca zależność podatności magnetycznej od temperatury wskazuje maksimum podatności magnetycznej wynoszące $0,0144 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ w 70K, co jednoznacznie wskazuje na obecność oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy wysokospinowymi centrami metalicznymi. Ze względu na duże odległości $\text{Co} \cdots \text{Co}$ pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami, można uznać pojedyncze łańcuchy za magnetycznie izolowane, co prowadzi do wniosku że jedyna droga wymian następuje poprzez podwójny mostek *end-to-end*.



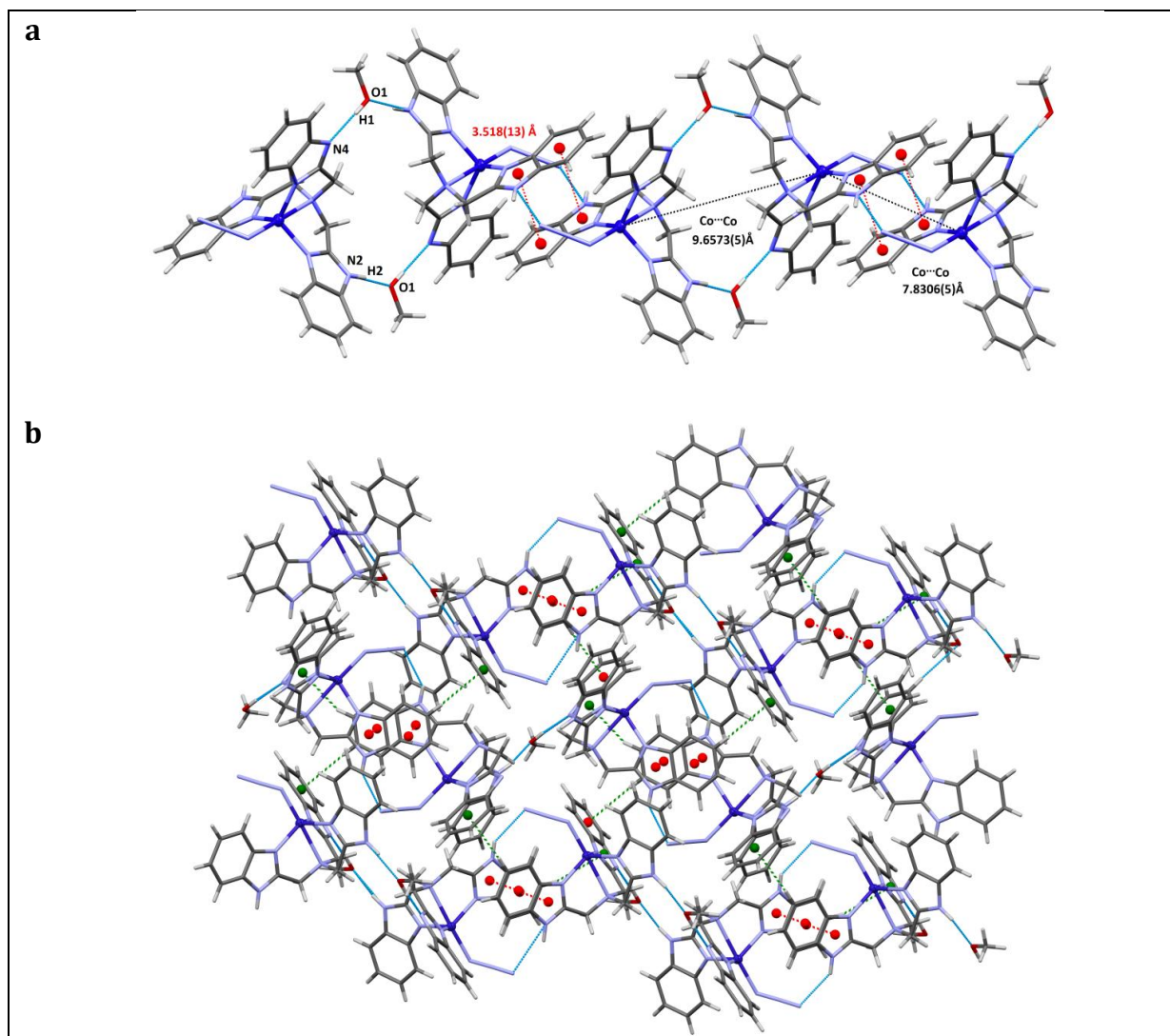
Rys. 21 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej χ_M (po lewej) i $\chi_M T$ (po prawej).

D: Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej w pięciokoordynacyjnych związkach kobaltu(II) (praca H5)

Rezultatem prac podjętych w ramach nowej ścieżki badawczej postępowania habilitacyjnego są pięciokoordynacyjne, jednordzeniowe związki koordynacyjne Co(II). Obrany cel zakładał badanie zjawiska powolnej relaksacji w tychże kompleksach i parametrów strukturalnych rządzących zachowaniem typu SIM, ale dodatkowo poszukiwałam takich jednordzeniowych jednostek budulcowych, których struktura i właściwości pozwoliłyby również na konstrukcję wielordzeniowych związków kompleksowych o unikalnych właściwościach magnetycznych. Dobrym kandydatem do realizacji tych dwóch celów stał się tetradentny ligand N-donorowy – tris(2-benzimidazolillo)metyloamina (H_3tba). W efekcie przedmiotem badań magnetostrukturalnych stały się dwa, jednordzeniowe związki o wzorach $[Co(H_2tba)(N_3)] \cdot MeOH$ oraz $[Co(H_2tba)(NCS)] \cdot 2DMF$, przy czym struktura ostatniego z nich została opisana wcześniej przez B.S. Hammesa i współpracowników, (numer CCDC: 169273) [53] Kationy kobaltu(II) w obu badanych związkach są pięciokoordynacyjne, a otoczenie koordynacyjne atomu centralnego zostało wyznaczone przez jeden atom azotu odpowiedniego jonu pseudohalogenowego i cztery atomy azotu pochodzące od tetradentnego, zdeprotonowanego liganda tris(2-benzimidazolillo)metyloaminy (H_3tba). Stopień deformacji geometrii atomu centralnego od idealnego wielościanu został określony poprzez zastosowanie parametru Addisona τ . Definicja podaje, że parametr τ to różnica pomiędzy dwoma największymi kątami występującymi w cząsteczce podzielona przez 60. Dla idealnej piramidy kwadratowej τ przyjmuje wartość 0, natomiast dla idealnej bipiramidy trygonalnej wynosi 1. [54] Mimo że, za pomocą parametru Addisona łatwo można określić wielościan koordynacyjny badanego związku, to niestety, w przypadku związków o geometrii pośredniej bywa nieprecyzyjny. Jednakże w badanych związkach parametr Addisona wynosi 0,92 dla $[Co(H_2tba)(N_3)] \cdot MeOH$ i 0,97 dla $[Co(H_2tba)(NCS)] \cdot 2DMF$, co wskazuje na geometrię bliską bipiramidzie trygonalnej. Ponadto, geometria kompleksów została potwierdzona za pomocą metody SHAPE, których wyniki znajdują się w Tabeli 11. Płaszczyzna ekwatorialna jest wyznaczona przez trzy z czterech atomów azotu liganda N-donorowego, natomiast pozycję apikalną zajmuje czwarty azot H_2tba oraz atom azotu jonu pseudohalogenowego. Atom metalu jest wychylony poza płaszczyznę ekwatorialną o 0,484(2) Å i 0,489(2) Å odpowiednio w związkach $[Co(H_2tba)(N_3)] \cdot MeOH$ oraz $[Co(H_2tba)(NCS)] \cdot 2DMF$. Odchylenie kątów ekwatorialnych od idealnych 120° dla geometrii bipiramidy trygonalnej wynosi 2,44(6)° i 14,81(6)° w pierwszym związku, a w drugim kompleksie – 0,52(8)° i 12,0(8)°. Co więcej, kąty pomiędzy atomami zajmującymi pozycje apikalne są bliskie 180° (Tabela 11) Najkrótsze oddziaływania Co...Co wynoszą odpowiednio 7,506(6) Å i 8,4295(6) Å dla obu badanych związków. Analiza upakowania wykazała obecność silnych wiązań wodorowych O-H...N oraz oddziaływań $\pi \cdots \pi$ poprzez które cząsteczki $[Co(H_2tba)(N_3)]$ oraz cząsteczki MeOH łączą się w supramolekularne łańcuchy, które z kolei poprzez oddziaływania C-H... π tworzą supramolekularne płaszczyzny. (Rys. 22)

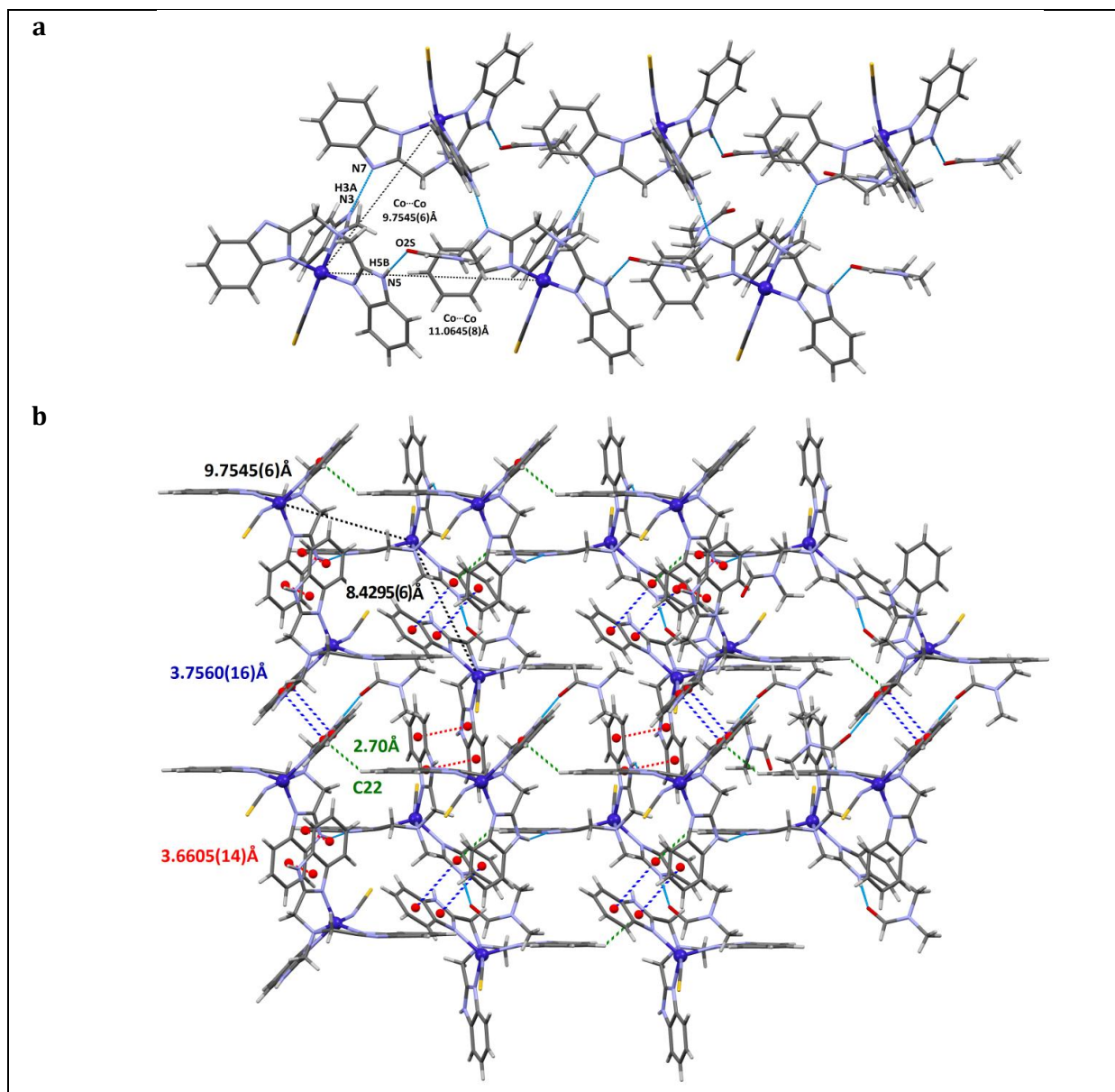
Tabela 11

[Co(H₂tba)(N₃)·MeOH			[Co(H₂tba)(NCS)]·2DMF		
Wybrane długości wiązań [Å] i kąty [°]					
Co–N_{H2tba}			Co–N_{H2tba}		
2,0185(15)			2,031(2)		
2,0025(16)			2,005(2)		
2,0292(15)			2,061(2)		
2,3765(15)			2,355(2)		
Co–N_{N3}			Co–N_{NCS}		
2,0365(16)			2,019(2)		
Kąty między atomami tworzącymi płaszczyznę ekwatorialną					
N(3)–Co(1)–N(5) = 122,44(6)°			N(4)–Co(1)–N(6) = 119,48(8)°		
N(1)–Co(1)–N(5) = 105,19(6)°			N(4)–Co(1)–N(6) = 108,00(8)°		
Otoczenie koordynacyjne jonu Co(II) wraz z wynikami prognozy SHAPE					
TBY-5	SPY-5	DevPath	TBY-5	SPY-5	DevPath
1,665	5,290	54,4	1,483	5,969	57,5
Parametr Addisona					
$\tau = 0,92$			$\tau = 0,97$		



Rys.22. Fragment supramolekularnego łańcucha $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{N}_3)]$ utworzonego przez wiązania wodorowe i oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (a) fragment supramolekularnej płaszczyzny utworzonej przy wykorzystaniu oddziaływań $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ (b)

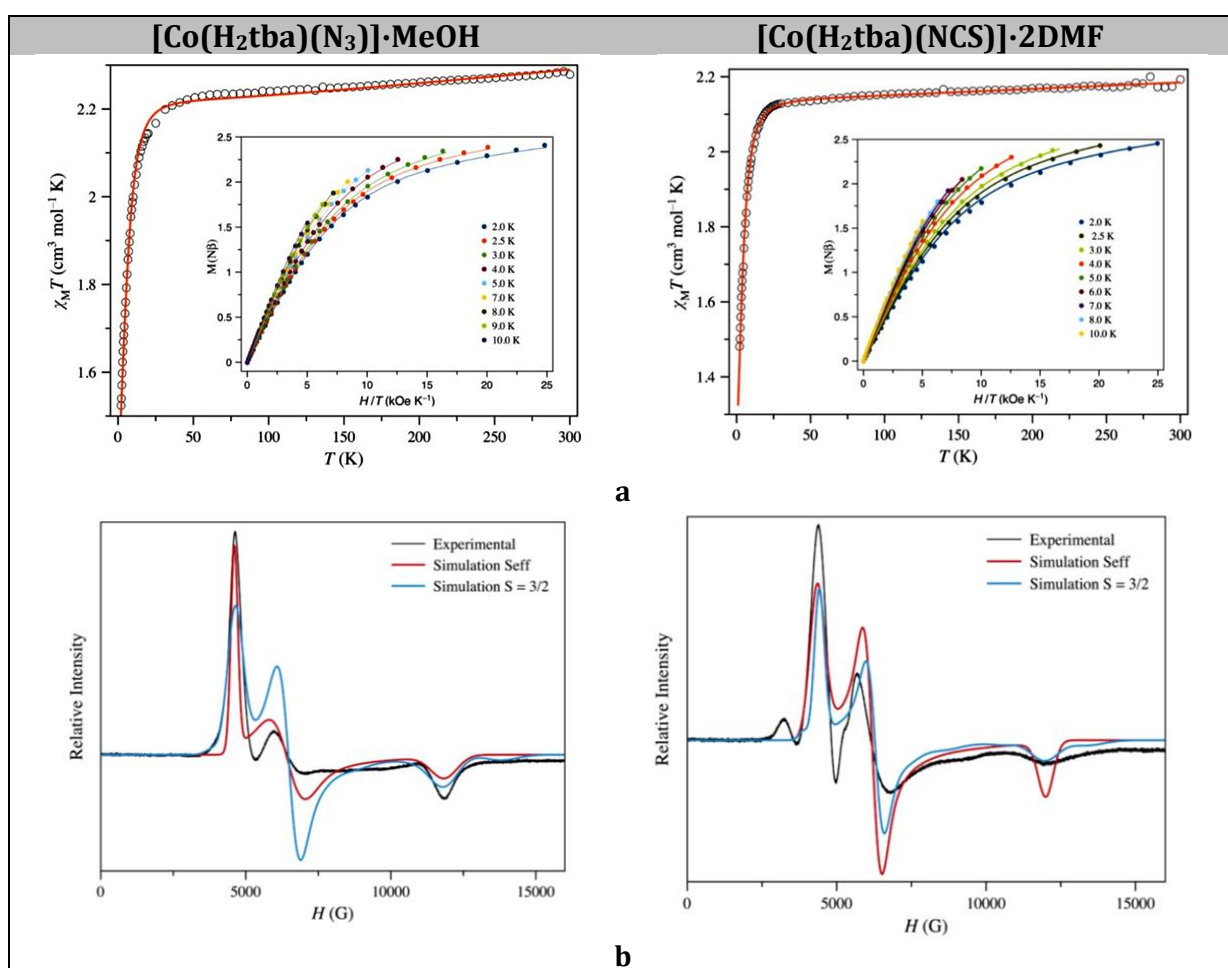
Podobnie jak w poprzednim związku, cząsteczki $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})]$ wraz z cząsteczkami rozpuszczalnika tworzą supramolekularne łańcuchy wykorzystując jednak dwa typy silnych wiązań wodorowych tj. $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ oraz $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$. Struktury jednowymiarowe tworzą supramolekularną strukturę 3D za pomocą oddziaływań $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ oraz $\pi \cdots \pi$. (Rys. 23)



Rys. 23 Fragment supramolekularnego łańcucha $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})]$ utworzonego przez wiązania wodorowe (a); fragment supramolekularnej struktury 3D utworzonej przy wykorzystaniu oddziaływań $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ i oddziaływań $\pi\cdots\pi$ (b)

Dla związków $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{N}_3)]\cdot\text{MeOH}$ i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})]\cdot 2\text{DMF}$ przeprowadzono badania magnetyczne w stałym i zmiennym polu magnetycznym. W 300K iloczyny $\chi_{\text{M}}T$ wynoszą odpowiednio $2,28 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ i $2,19\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. W trakcie obniżania temperatury wartości $\chi_{\text{M}}T$ są stałe i zaczynają spadać dopiero w temperaturach: 50K w przypadku $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{N}_3)]\cdot\text{MeOH}$ i w 30K w $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})]\cdot 2\text{DMF}$, aż osiągają wartości $1,52 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ i $1,48 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ w temperaturze 1,9K odpowiednio dla obu połączeń koordynacyjnych. (Rys 24a) Zauważalny spadek iloczynu $\chi_{\text{M}}T$ może zostać przypisany słabym oddziaływaniom antyferromagnetycznym i/lub efektowi *zfs*. Pierwsza możliwość została odrzucona ze względu na duże odległości $\text{Co}\cdots\text{Co}$, w związku z tym odpowiedzialność za spadek iloczynu $\chi_{\text{M}}T$ wraz z obniżaniem temperatury przypisano drugiej wymienionej możliwości. Dlatego też w zakresie temperatur 2-10K wykonano pomiar magnetyzacji *M* od natężenia pola magnetycznego *H*, w których kolejne krzywe zdecydowanie nie nakładają się na siebie, co jest argumentem

potwierdzającym tę tezę. (Rys.24a (insert)) Przy zastosowaniu Hamiltonianu spinowego oraz w oparciu o pakiet programów VPMAG zostały wyliczone parametry zfs – parametry te wynoszą: $D = +8,3 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,014$ dla $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{N}_3)] \cdot \text{MeOH}$ oraz $D = +5,6 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0,037$ dla $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})] \cdot 2\text{DMF}$. Porównując oba związki można zauważyć, że wartości parametru D są do siebie zbliżone ze względu na zbliżoną geometrię D_{3h} obu związków. Jednakże aksjalny parametr rozszczepienia w przypadku pierwszego związku jest nieco większy, ze względu na wyższy stopień deformacji otoczenia koordynacyjnego atomu $\text{Co}(\text{II})$ związku $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{N}_3)] \cdot \text{MeOH}$ w porównaniu do $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tba})(\text{NCS})] \cdot 2\text{DMF}$. (Tabela 11) Wykorzystując sproszkowane próbki obu związków zostały wykonane widma EPR w paśmie Q, które zostały wysymulowane przy następujących parametrach $g_1 = 2,05$, $g_2 = 3,75$, $g_3 = 5,25$ oraz $g_1 = 2,03$, $g_2 = 3,92$, $g_3 = 5,59$ odpowiednio dla obu badanych kompleksów, co pozostało w zgodzie z dodatnim znakiem parametru D .



Rys.24. Zależność iloczynu $\chi_M T$ od temperatury (a); widma EPR wykonane w paśmie Q (b)

Pomiary wykonane w zmiennym polu magnetycznym w temperaturze poniżej 10K w polu magnetycznym 5000G niestety nie pozwoliły na obserwację zjawiska powolnej relaksacji. Brak właściwości typu SIM w obu związkach kobaltu(II) w pewnym stopniu pozostaje w sprzeczności z wynikami strukturalno-magnetycznymi innych, podobnych kompleksów SIM o ogólnym wzorze CoL_4X . (Tabela 12)

Tabela 12. Wybrane parametry magneto-strukturalne dla jednordzeniowych kompleksów kobaltu(II) o ogólnym wzorze CoN_4X

Związek	Chromofor	τ	Co...Co [Å]	D [cm ⁻¹]	E/D	U _{eff} [cm ⁻¹]	Ref.
[Co(Me ₆ tren)Cl]ClO ₄	[CoN ₄ Cl]	1	7,95	-8,12	-	16,1-20,2	55,56
[Co(Me ₆ tren)Br]Br	[CoN ₄ Br]	1	8,16	-2,4	-	-	55
[Co(TPMA)(ACN)](BF ₄) ₂ ACN	[CoN ₄ N]	1	7,86	9,66	0,03	15,0/15,2	57
[Co(TPMA)Cl]Cl·2.4H ₂ O	[CoN ₄ Cl]	1	6,12	-6,95	0,26	*	57
[Co(TPMA)Cl]Cl	[CoN ₄ Cl]	1	7,95	-8,49	0	16,4/13,2	57
[Co(TPMA)Br]Br·2H ₂ O	[CoN ₄ Br]	1	6,29	-6,30	0,25	*	57
		1					
		1					
[Co(TPMA)Br]Br	[CoN ₄ Br]	1	8,08	-7,18	0	12,3	57
[Co(TPMA)I]I	[CoN ₄ I]	0,98	6,61	-7,53	0,13	*	57
		1					
[Co(bpdmpz)Cl]ClO ₄	[CoN ₄ Cl]	0,916	6,52	4,9	0,26	*	58
		0,725					
[Co(bpdmpz)Cl]PF ₆	[CoN ₄ Cl]	0,812	6,69	5,7	0,21	*	58
[Co(bdmpzp)Cl]ClO ₄ ·H ₂ O	[CoN ₄ Cl]	0,968	6,65	-4,6	0,22	*	
		0,987					
[Co(bdmpzp)Cl]PF ₆	[CoN ₄ Cl]	0,999	6,75	-4,4	0,26	-	58
		0,877					
[Co(tdmpza)Cl]ClO ₄	[CoN ₄ Cl]	0,988	6,64	-5,2	0	-	58
[Co(L2)(NCS)]ClO ₄	[CoN ₄ N]	0,75	7,72	-8,5	0,29	17	59
		0,74					
[Co(H₂tba)(N₃)·MeOH	[CoN ₄ N]	0,92	7,51	8,3	0,014	-	H5
[Co(H₂tba)(NCS)]·2DMF	[CoN ₄ N]	0,97	8,43	5,6	0,037	-	H5

*Brak maksimum składowej urojonej podatności magnetycznej.

Rozpatrując dane magneto-strukturalne kompleksów zgromadzonych w Tabeli 12 można zauważyć, że zachowanie SIM potwierdzono zarówno dla związków z ujemnym jak i z dodatnim parametrem D. Ograniczając się tylko do związków z $D > 0$ należy zwrócić uwagę na odległości Co...Co, które obejmują zakres 6,52-8,08 Å. Ten parametr wydawał się być o tyle ważny, że właśnie przy badaniu związków [Co(tpma)Cl]Cl·2.4H₂O, [Co(tpma)Br]Br·2H₂O i [Co(tpma)I]I [*tpma* = tris(2-pirydylometylo)amina] brak zachowania typu SIM przypisano krótszej odległości międzycząsteczkowej metal-metal (wartości w zakresie od 6,12 do 6,60 Å), co z kolei prowadziło do silniejszych oddziaływań dipolarnych, a następnie do szybszego procesu relaksacji. Jednakże w badanym przez mnie przypadku nie może być mowy o kluczowym znaczeniu oddziaływań dipolarnych, których zadaniem było wyciszyć zachowanie typu SIM tak jak w analogicznych związkach Co(II), ponieważ odległości Co...Co są znacznie dłuższe niż te z zakresu 6,12–6,60 Å. Innym możliwym powodem, dla którego nie zaobserwowano zjawiska powolnej relaksacji w [Co(H₂tba)(N₃)·MeOH i [Co(H₂tba)(NCS)]·2DMF jest rozległa sieć słabych oddziaływań van der Waalsa i π ... π stackingowych, a także wiązania wodorowe. Szukając potwierdzenia tej tezy, dokonałam analizy upakowania cząsteczek w związkach Co(II) SIM z $D > 0$ i zwróciłam uwagę, że brak w nich jest oddziaływań typu π ... π , a jedyne oddziaływania jakie występują to słabe C-H...X (X = F lub O). Szukając dodatkowego potwierdzenia podjęłam się syntezy diamagnetycznych analogów związków [Co(H₂tba)(N₃)·MeOH i [Co(H₂tba)(NCS)]·2DMF, jednakże, niestety analiza rentgenowska otrzymanych produktów wykazała, że analogi Zn(II) nie były izostrukuralne z badanymi kompleksami Co(II).

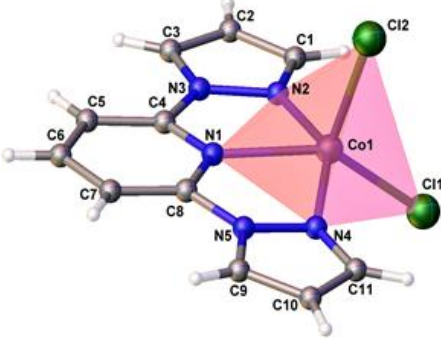
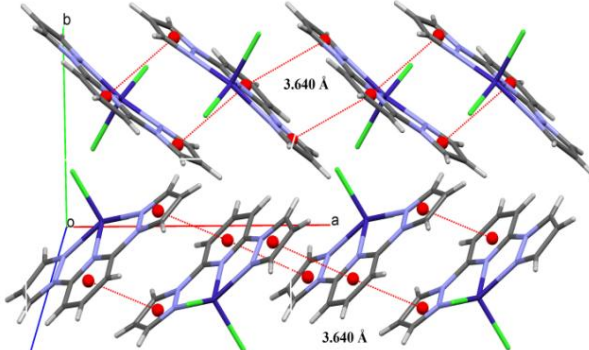
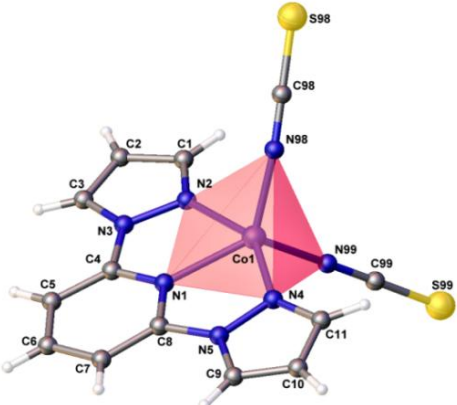
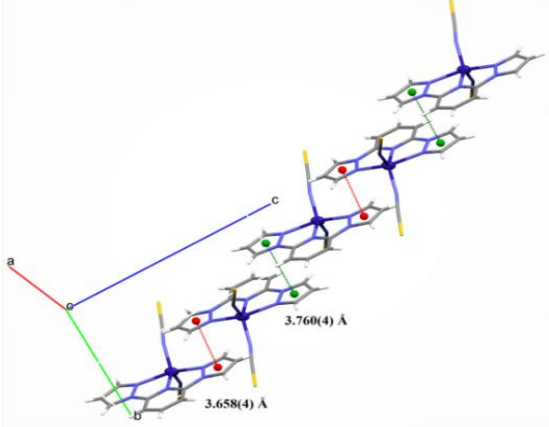
E: Pionierskie zastosowanie płaskiego, tridentego liganda *pypz* do konstrukcji halogenowych i pseudohalogenowych kompleksów Co(II) SIM. [praca H6, H7]

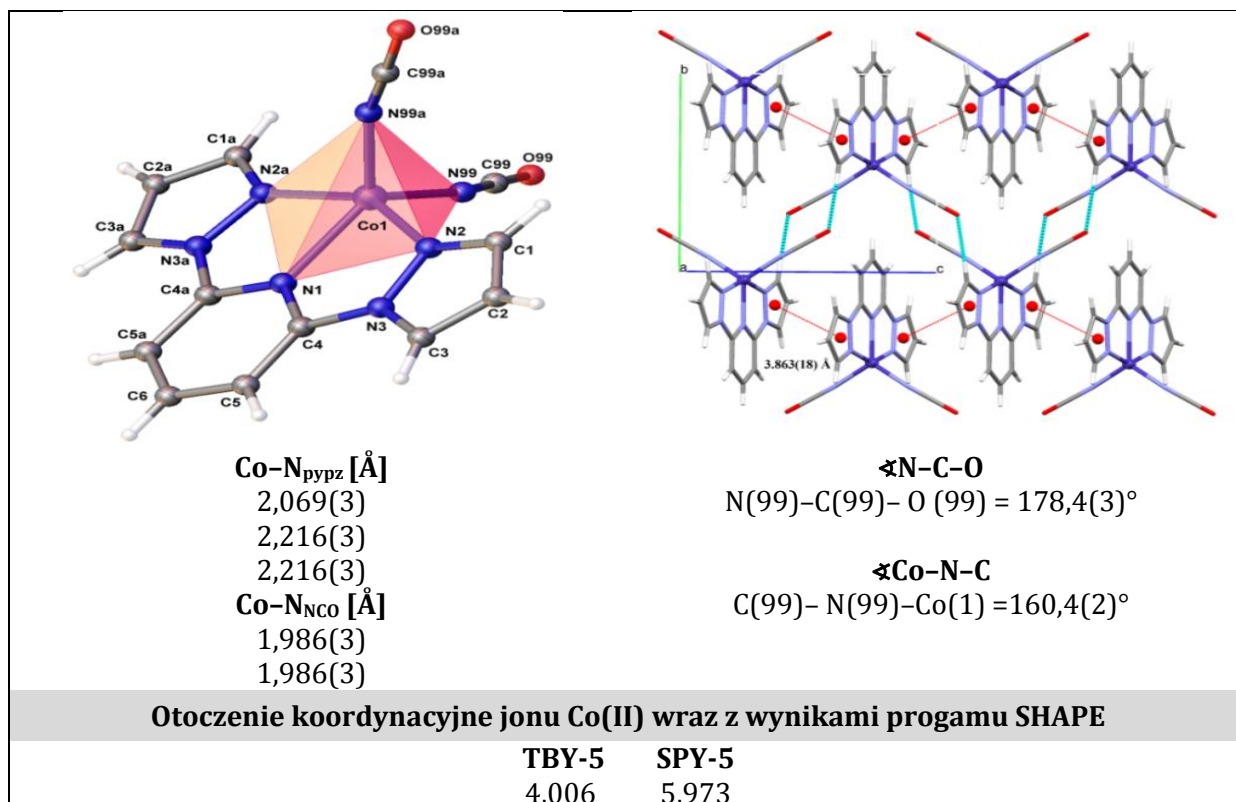
Ligand 2,6-bis(pirazolillo)pirydyna (*pypz*) zaproponowany do kolejnego etapu magneto-strukturalnych badań związków Co(II) SIM jest strukturalnym analogiem 2,2':6',2''-terpirydyny i był on przedmiotem zainteresowania w grupie związków kompleksowych żelaza(II) w aspekcie zjawiska przejścia spinowego. Zjawisko *spin-crossover* w grupie terpirydynowych kompleksów Co(II) było badane szczegółowo i z pełnym powodzeniem, dlatego też uznano, że ligand *pypz* jest również dobrym kandydatem do konstrukcji związków SCO. Niestety, okazało się, że wśród kompleksów Co(II) opartych na ligandzie *pypz*, nie zaobserwowano zjawiska *spin crossover* za wyjątkiem pojedynczego przykładu opisanego przez Y. Nelyubinę i współpracowników [60] Niemniej jednak warto zwrócić uwagę na fakt, że magnetyczne właściwości związków [Co(*terpy*)Cl₂], [Co(*terpy*)(NCS)₂] i [Co(*terpy*)₂(NCS)₂]·1,5H₂O ściśle zależały od liczby skoordynowanych cząsteczek liganda *terpy* oraz rodzaju zastosowanego przeciwjonu. Podczas gdy, dla [Co(*terpy*)₂(NCS)₂]·1,5H₂O potwierdzono zachowanie typowe dla zjawiska przejścia spinowego, to w pozostałych dwóch kompleksach typu SIM badano także zachodzące w nich szybkie i wolne procesy relaksacyjne. [61] Zainspirowana tymi wynikami badań zastosowałam ligand *pypz* do konstrukcji jednordzeniowych związków kompleksowych opartych na jonach Cl⁻, NCS⁻, NCO⁻ oraz wielordzeniowych kompleksów Co(II) bazujących na anionach N₃⁻, dca⁻ i tcm⁻.

a) pięciokoordynacyjne związki kompleksowe kobaltu(II) [praca H6]

Do pięciokoordynacyjnych atomów centralnych w związkach o wzorach [Co(*pypz*)Cl₂], [Co(*pypz*)(NCS)₂] i [Co(*pypz*)(NCO)₂] koordynują trzy atomy azotu pochodzące od liganda N-donorowego oraz w sposób terminalny odpowiednio jony: chlorkowy, tiocyjanianowy i cyjanianowy. Analiza otoczenia koordynacyjnego centrum metalicznego wykazała, że zastosowane aniony mają kluczowy wpływ na geometrię atomu Co(II). Parametr Addisona, który zdefiniowany został w punkcie D, wynosi 0,10 dla [Co(*pypz*)Cl₂], 0,36 dla [Co(*pypz*)(NCS)₂] i 0,46 dla [Co(*pypz*)(NCO)₂]. Na tej podstawie geometrię atomu Co(II) w pierwszym związku można określić jako w niewielkim stopniu zaburzoną piramidę tetragonalną, natomiast w pozostałych dwóch kompleksach geometria jest pośrednia pomiędzy piramidą o podstawie kwadratu a bipiramidą trygonalną. Deformacja wielościanu koordynacyjnego w trzech związkach była dalej badana przy zastosowaniu programu SHAPE, a wyniki zostały zgromadzone w Tabeli 13. Długości wiązań pomiędzy jonem metalu a azotem centralnego pierścienia pirydynowego liganda *pypz* są krótsze niż te wiązania między jonem Co(II) a azotami bocznych pierścieni pirazolowych. Aniony NCS⁻ i NCO⁻ są niemalże liniowe, ale w kątach Co–N–C zaobserwowano tendencję do zginania. Wybrane parametry strukturalne wraz ze strukturami molekularnymi badanych związków zostały zebrane w Tabeli 13. Analiza upakowania wykazała, że cząsteczki badanych związków łączą się ze sobą poprzez oddziaływania π–π stackingowe tworząc supramolekularne łańcuchy. Dodatkowo w [Co(*pypz*)(NCO)₂] sąsiednie łańcuchy, poprzez oddziaływania C–H...O, tworzą supramolekularną strukturę 2D. (Tabela 13)

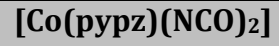
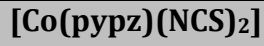
Tabela 13.

[Co(pypz)Cl₂]	
	
<p>Co-N_{pypz} [Å] 2,085(3) 2,169(4) 2,145(4)</p> <p>Co-Cl [Å] 2,2816(13) 2,2964(14)</p>	
Otoczenie koordynacyjne jonu Co(II) wraz z wynikami programu SHAPE	
TBY-5	SPY-5
4,140	2,084
[Co(pypz)(NCS)₂]	
	
<p>Co-N_{pypz} [Å] 2,057(3) 2,176(4) 2,120(4)</p> <p>Co-N_{NCS} [Å] 1,962(4) 1,944(4)</p>	
<p style="text-align: center;">∠N-C-S N(98)-C(98)-S(98) = 179,7(5)° N(99)-C(99)-S(99) = 178,6(5)°</p> <p style="text-align: center;">∠Co-N-C C(98)-N(98)-Co(1) = 162,0(4)° C(99)-N(99)-Co(1) = 171,7(4)°</p>	
Otoczenie koordynacyjne jonu Co(II) wraz z wynikami programu SHAPE	
TBY-5	SPY-5
3,071	4,063
[Co(pypz)(NCO)₂]	

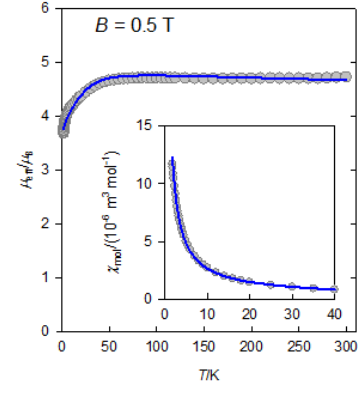
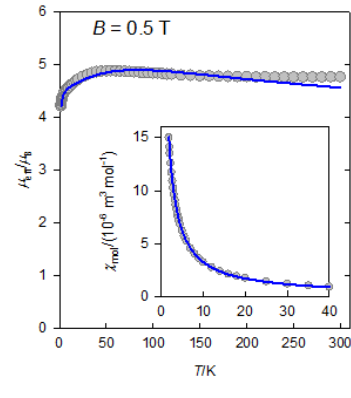
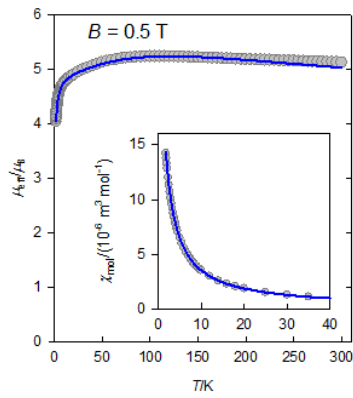


Dane magnetyczne uzyskane w wyniku pomiarów w polu magnetycznym dc i ac , zaprezentowane na Rys. 25, wykazały duże zróżnicowanie właściwości magnetycznych ze względu na różną geometrię kationu metalu.

W związku $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ ($\tau=0,10$) w temperaturze pokojowej efektywny moment magnetyczny μ_{eff} wynosi $5,12\mu_{\text{B}}$, który w trakcie chłodzenia spada i ostatecznie osiąga wartość $4,04\mu_{\text{B}}$ w 1,8K. Ponieważ geometria Co(II) w tym związku jest bliska piramidzie tetragonalnej można wnioskować, że term podstawowy ${}^4\text{E}$ poprzedza blisko leżący ${}^4\text{A}_1$, a w takich przypadkach najwłaściwszym hamiltonianem jest model Griffith'a-Figgis'a-Lines'a (GFL), a zastosowanie tego modelu pozwoliło na dobre dopasowanie danych magnetycznych. Z kolei, w kompleksie $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$ ($\tau=0,46$) w 300K μ_{eff} równy $4,72\mu_{\text{B}}$ i wraz z obniżaniem temperaury pozostaje stały aż do 50K i następnie maleje aż do wartości $3,68\mu_{\text{B}}$ w 1,8K. Uzyskane dane zostały zanalizowane w oparciu o hamiltonian spinowy, a wyliczony aksjalny parametr zfs wynosi $D=30\text{cm}^{-1}$. Zastosowanie hamiltonianu spinowego było w tym przypadku jedyną słuszną możliwością, gdyż model GFL okazał się być zawodny, ze względu na uzyskiwane nierealnie małe wartości parametru $A\kappa\lambda$. Biorąc pod uwagę parametry Addisona i SHAPE'a związek $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ ($\tau=0,36$) plasuje się pomiędzy $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ a $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$. Cecha, jaką jest zauważalnie słabe maksimum obserwowane na rysunku efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} od temperatury wskazuje, że oba hamiltonniane: Griffith'a-Figgis'a-Lines'a i spinowy mogą zostać wykorzystane do dopasowania danych. Ostatecznie najlepsze dopasowanie danych zostało uzyskane przy zastosowaniu modelu GFL. (Rys. 25a)

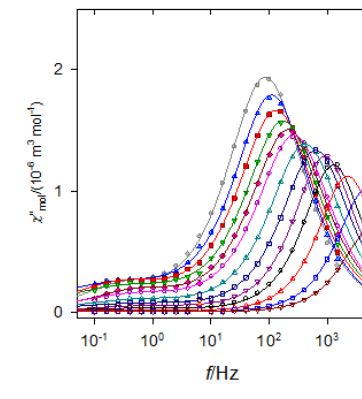
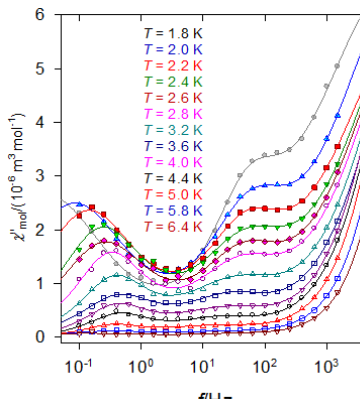
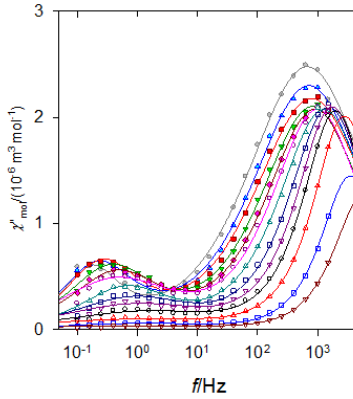
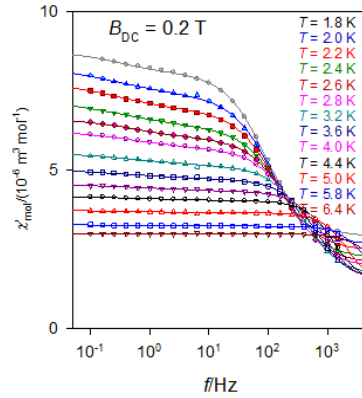
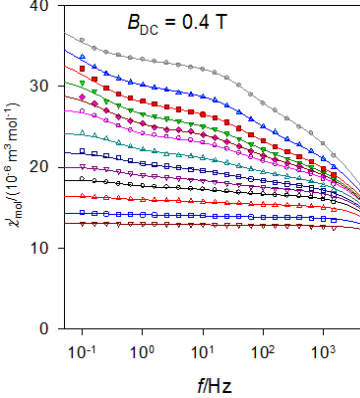
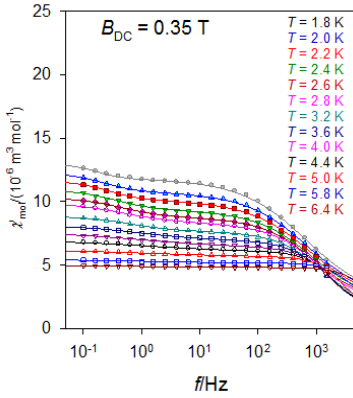


stałe pole magnetyczne dc

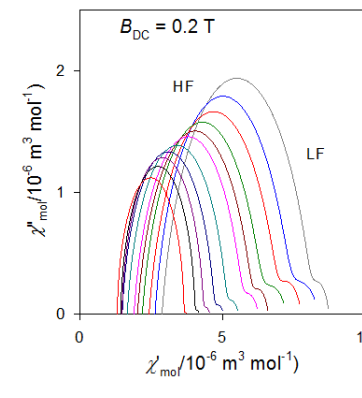
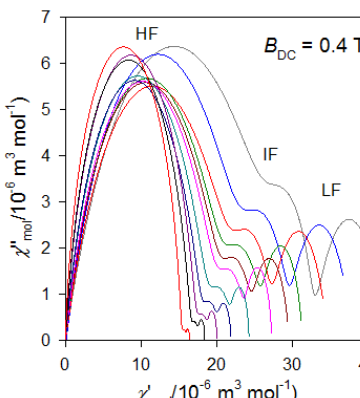
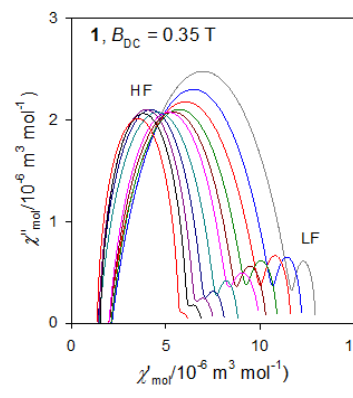


a

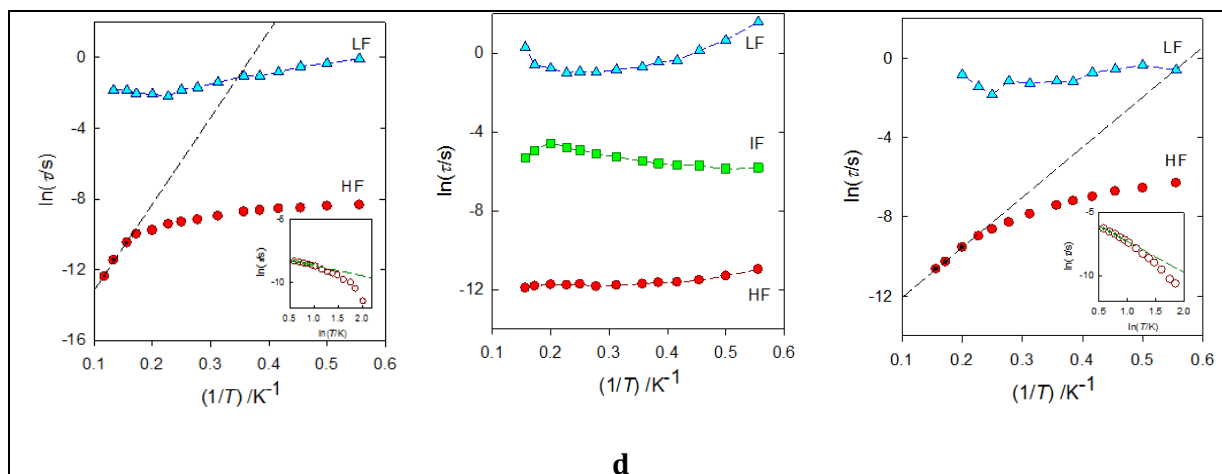
zmiennie pole magnetyczne ac



b



c



Rys.25 Wykres zależności μ_{eff} od temperatury dla pięciokoordynacyjnych związków kobaltu(II) (a); zależność składowych rzeczywistej i urojonej podatności magnetycznej od częstotliwości w polu $B_{\text{DC}} = 0,35 \text{ T}$ (b); diagram Arganda (c); wykres Arrheniusa (d)

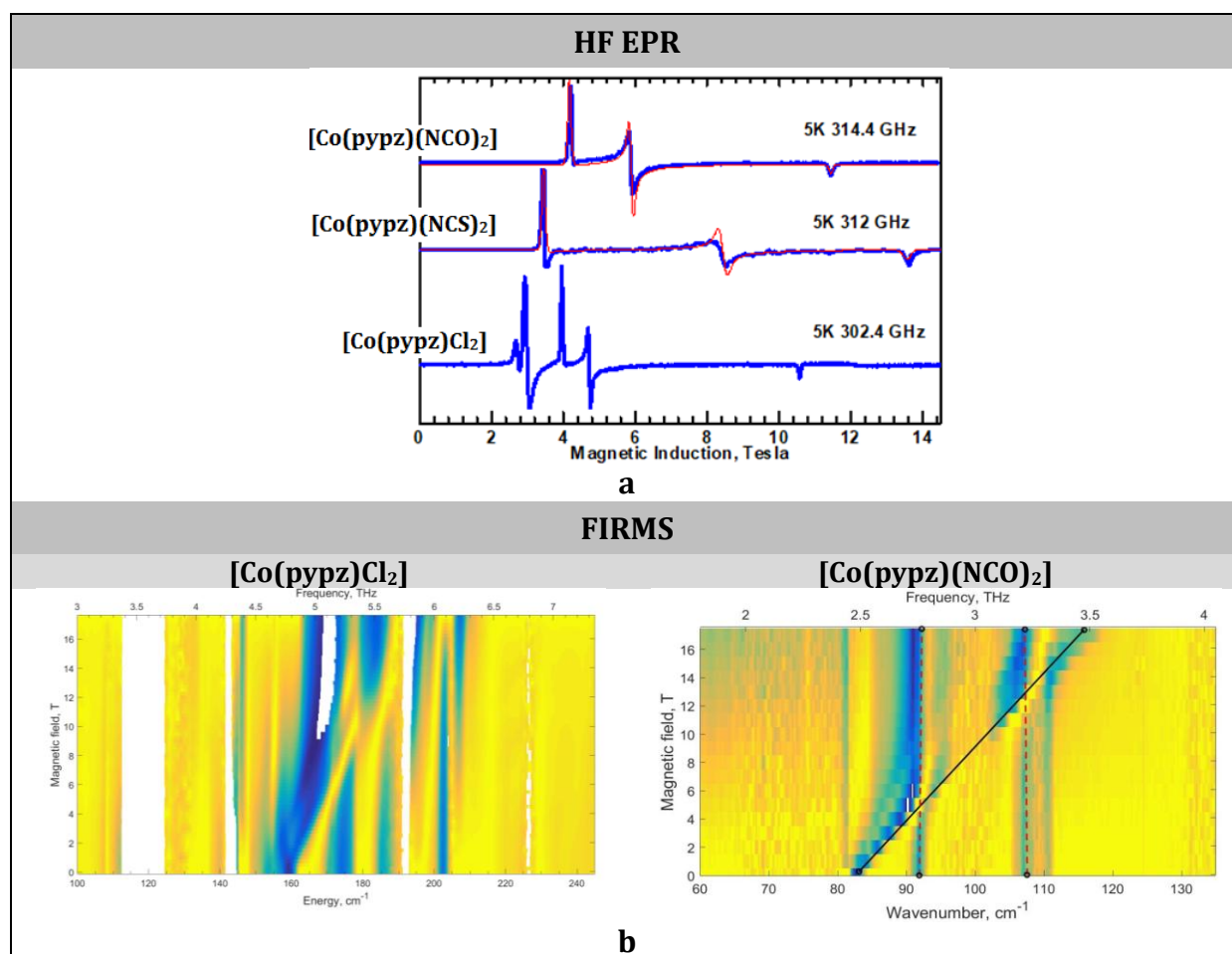
Przy braku zewnętrznego stałego pola magnetycznego, dla żadnego z kompleksów nie zaobserwowano sygnału składowej urojonej χ'' . Jednakże po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, pojawia się składowa urojona podatności magnetycznej, co jest dowodem na zachodzące zjawisko powolnej relaksacji. W wyniku eksperymentu przeprowadzonego dla stałego pola $B_{\text{dc}} = 0,35 \text{ T}$ (przy którym zaobserwowano maksimum sygnału dla wysokiej częstotliwości) zmieniając częstotliwość ω od 0,1 do 1500 Hz dla zestawu temperatur z zakresu 1,8–6,4 K, wykazano, że istnieją dwa kanały relaksacji:

- przy niskiej częstotliwości (LF), który występuje przy ok. 0,5 Hz, co z kolei implikuje czas relaksacji $\tau_{\text{LF}} = 1/(2\pi f_{\text{max}}) = 0,3 \text{ s}$
- przy wysokiej częstotliwości (HF), który jest obserwowany przy ok. 1500 Hz i pozwala na wyliczenie czasu relaksacji $\tau_{\text{HF}} < 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ przy temperaturze wyższej niż 1,8 K. (Rys. 25b)

Warto dodać, że cechą typową dla układów typu SMM i SIM jest zmiana pozycji obserwowanego maksimum ku wyższym częstotliwościom wraz z podnoszeniem temperatury, co można dostrzec na Rys. 25b. Obecność dwóch kanałów relaksacji wynika w głównej mierze z obecności w strukturach kompleksów pierścieni aromatycznych, które są skłonne do tworzenia bogatej sieci oddziaływań międzycząsteczkowych (oddziaływania π - π stackingowe, $\text{H}\cdots\pi$, i inne). Dzięki tym oddziaływaniom tworzą się struktury dimeryczne lub łańcuchowe, dla których czas relaksacji jest znacznie wolniejszy w porównaniu z jednordzeniowymi cząsteczkami badanego związku. W celu zbadania dynamiki namagnesowania związku $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ wykonano wykresy Arganda i Arrheniusa, które wykorzystano do określenia parametrów relaksacji dla procesu Orbacha, w tym m.in. wartości bariery energetycznej U_{eff} równej 49 K. (Rys. 25c,d)

W sposób podobny do pierwszego związku zachowuje się kompleks $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$. Dla niego bowiem również zaobserwowano dwa kanały relaksacji LF z dłuższym $\tau = 0,69(27) \text{ s}$ i HF ze znacznie krótszym $\tau = 1,43(2) \text{ ms}$ w temperaturze 2 K. Podobnie jak przy badaniach w stałym polu magnetycznym dynamika związku $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ okazała się być zupełnie inna w porównaniu do dwóch poprzednich kompleksów. W tym związku zaobserwowano trzy kanały relaksacji: LF o najdłuższym czasie relaksacji $\tau_{\text{LF}} = 1,9(4) \text{ s}$ w $T = 2 \text{ K}$, HF oraz pośredni (ang. *intermediate frequency*; IF)

Dalsza charakterystyka diskutowanych kompleksów kobaltu(II) opierała się na wykonaniu i przeanalizowaniu widm HF-EPR i FIRMS. (Rys. 26)

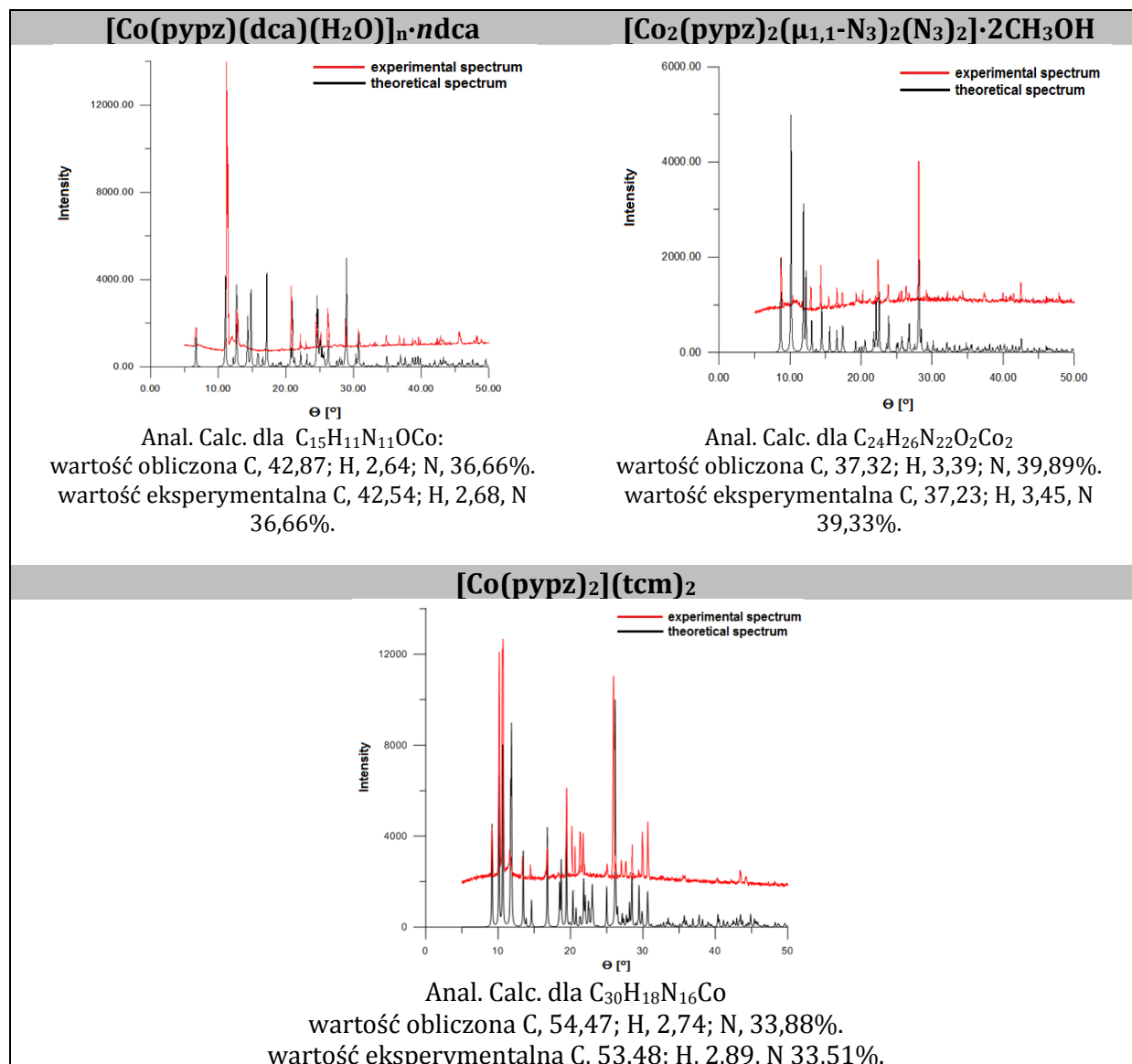


Rys.26. Linia niebieska – widma HF EPR zarejestrowane w podobnych warunkach dla trzech związków Co(II); linia czerwona – widma symulowane (a); widma FIRMS (b)

Na podstawie widm HF EPR dla związków $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ i $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$ zaobserwowano trzy przejścia, dla których wartości efektywnego współczynnika g wynoszą: $g_x=2,18$, $g_y=2,46$ i $g_z=2$ dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ oraz $g_x=2,175$, $g_y=2,43$ i $g_z=2$ dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$ i przy takim zestawie danych wartość E/D wynosiła odpowiednio dla obu związków 0,256 i 0,078. W celu określenia aksjalnego parametru rozszczepienia zostały przeprowadzone pomiary metodą FIRMS, na podstawie których stwierdzono że przejście w zerowym polu magnetycznym wynosi 84 cm^{-1} dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ oraz $81,5 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$. Wyliczenia doprowadziły do następujących wyników: $D=38,4 \text{ cm}^{-1}$, $E=9,8 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCS})_2]$ oraz $D=40,92 \text{ cm}^{-1}$ i $E=3,18 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{NCO})_2]$. Dla związku $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ widmo FIRMS pozwoliło określić, że przejście w zerowym polu występuje przy ok. 158 cm^{-1} , czyli przy znacznie wyższej częstotliwości w porównaniu do dwóch poprzednich związków. Podobnie jak widmo FIRMS, również widmo HF EPR wykonane dla $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ bardzo różni się od widm pozostałych kompleksów. Przy niektórych częstotliwościach obserwuje się dużą liczbę przejść. Ponadto inaczej niż w przypadku pozostałych dwóch kompleksów, w $[\text{Co}(\text{pypz})\text{Cl}_2]$ zaobserwowano również przejścia w niższym polu magnetycznym ok. 3T. (Rys. 26) Niestety dla tego układu określenie parametru D okazało się niemożliwe.

b) sześciokoordynacyjne związki kompleksowe kobaltu(II) [praca H7]

Zastosowanie w syntezie związków kobaltu(II) liganda *pypz* oraz następujących jonów pseudohalogenowych: azydkowego (N_3^-), dicyjanoamidowego (dca^-) oraz tricyjanometylowego (tcm^-) zaskutkowało otrzymaniem trzech związków koordynacyjnych o odmiennej geometrii i topologii w porównaniu do kompleksów opisanych w podpunkcie (a). Otrzymane związki to polimer koordynacyjny 1D $[Co(pypz)(dca)(H_2O)]_n \cdot ndca$, dimer $[Co_2(pypz)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 2CH_3OH$ oraz jednordzeniowy kompleks $[Co(pypz)_2](tcm)_2$. Czystość tych związków została potwierdzona za pomocą metody XRPD i analizy elementarnej. (Rys.27)



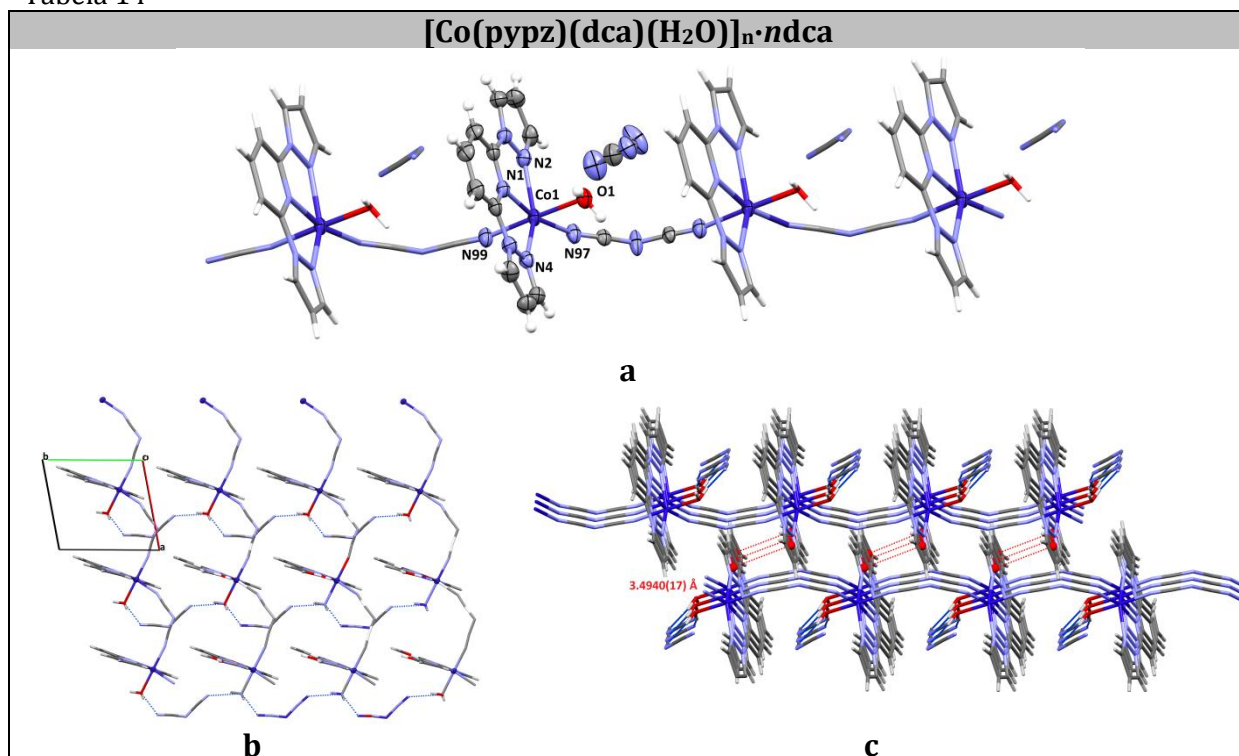
Rys. 27 Widma XRPD wraz z wynikami analizy elementarnej dla sześciokoordynacyjnych związków kobaltu(II)

Struktura pierwszego ze związków $[Co(pypz)(dca)(H_2O)]_n \cdot ndca$ jest zbudowana z kationowych, liniowych łańcuchów $[Co(pypz)(dca)(H_2O)]_n^+$, których ładunek jest zbilansowany przez nieskoordynowane, wolne jony dca^- . Sześciokoordynacyjne atomy Co(II) łączą się ze sobą poprzez pojedynczy mostek $\mu_{1,5}-dca$. Płaszczyznę ekwatorialną

kationu metalu wyznaczają trzy atomy azotu liganda *pypz* i jeden atom tlenu pochodzący od skoordynowanej cząsteczki wody, natomiast pozycje aksjalne są zajęte przez dwa atomy azotu dwóch anionów dicyjanoamidowych. Geometria jonów centralnych została określona przy wykorzystaniu programu SHAPE i została przyrównana do dwóch struktur granicznych: oktaedru (OC) i pryzmatu trygonalnego (TPR). Wyniki pokazały, że atomy kobaltu(II) w badanym związku przyjmują geometrię zaburzonego oktaedru (OC: 2,280, TPR: 10,546). Szkielet liganda *pypz* jest płaski – kąty dwuścienne pomiędzy pierścieniami: pirydynowym i pirazolowymi wynoszą 5,96(4)° i 1,33(4)°. Długość wiązania pomiędzy atomem Co(II) a azotem pierścienia pirydynowego liganda *pypz* jest krótsza niż wiązania Co(II) a azotami pierścieni pirazolowych. Ponadto, ze względu na sztywny szkielet liganda N-donorowego, kąty N(1)-Co(1)-N(2) (73,83(7)°) i N(1)-Co(1)-N(4) (74,17(7)°) są dalekie od wartości spodziewanej dla idealnej geometrii oktaedrycznej. Warto zwrócić uwagę, że taki trend został zaobserwowany dla innych związków kobaltu(II), gdzie funkcję ligandów pełnią 2,2':6',2''-terpirydyna lub jej pochodne. Natomiast wydłużenie wiązania Co–O jest wynikiem uczestnictwa atomu tlenu pochodzącego od cząsteczki wody w tworzeniu wiązań wodorowych. (Tabela 14) Na uwagę zasługuje również fakt, że przeszukanie bazy CSD wykazało, że polimery koordynacyjne 1D Co(II) podobne do opisywanego związku należą do rzadkości, albowiem znaleziono tylko jeden związek o wzorze [Co(dca)(tppz)(H₂O)](dca) (*tppz* = tetra(2-pirydylo)pirazyna) o podobnej strukturze. [62]

Co więcej, łańcuchy związku [Co(*pypz*)(dca)(H₂O)]_n·*ndca* łączą się ze sobą w supramolekularną sieć 2D poprzez dwa strukturalnie różne wiązania wodorowe O–H...N. Tak utworzone płaszczyzny z kolei wykorzystując oddziaływania typu π...π łączą się, tworząc supramolekularną strukturę 3D. Najkrótsze odległości Co...Co mierzone poprzez pojedynczy mostek dca⁻ w obrębie pojedynczego wynoszą 7,447(6)Å, natomiast odległości między atomami metalu pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami są równe 8,4287(7)Å. (Tabela 14)

Tabela 14



Wybrane długości wiązań [Å] oraz kąty [°]	
Co-N_{pypz}	Co-N_{dca}
2,1082(18)	2,057(2)
2,1891(19)	2,096(2)
2,1685(18)	Co-O_{H2O}
	2,1338(16)

perspektywiczny fragment łańcucha [Co(pypz)(dca)(H₂O)]_n(dca) (a); fragment supramolekularnej sieci 2D generowanej przez wiązania wodorowe (b); fragment supramolekularnej struktury 3D tworzonej przez oddziaływania π-π (c)

W dimerze o wzorze [Co₂(pypz)₂(μ_{1,1}-N₃)₂(N₃)₂]·2CH₃OH otrzymanym przy zastosowaniu jonu azydkowego atomy metalu są połączone poprzez podwójny, asymetryczny mostek *end-to-on* (μ_{1,1}-N₃⁻, EO). Odległość Co...Co w tym związku wynosi 3,3417(5)Å, a kąt Co-N-Co (101,84(7)°) dobrze koreluje z miarami kątów w innych dimerach kobaltu(II). Każdy jon metalu jest sześciokoordynacyjny o geometrii zaburzonego oktaedru, co zostało poparte analizą geometrii w programie SHAPE (OC: 2,300; TPR: 10,954). Cząsteczki metanolu są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych, co z kolei zaskutkowało utworzeniem supramolekularnej struktury 2D. Wybrane długości wiązań zostały zaprezentowane w Tabeli 15. Warto również nadmienić, że podobnie jak w poprzednim związku, liczba azydkowych struktur dimerycznych Co(II) jest niewielka, szczególnie w porównaniu z dimerami Ni(II), Mn(II) i Cu(II). Przeszukanie bazy CSD potwierdziło jedynie cztery struktury dimeryczne Co(II) skonstruowane na podwójnym mostku EO, których krótką charakterystykę strukturalno-magnetyczną prezentuje Tabela 16.

Tabela 15.

[Co ₂ (pypz) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]·2CH ₃ OH	
wybrane długości wiązań [Å]	
Co-N_{pypz}	Co-N_{N3}
2,0899(17)	2,065(2)
2,1684(19)	2,0709(17)
2,1943(18)	2,0709(17)

struktura dimeru [Co₂(pypz)₂(μ_{1,1}-N₃)₂(N₃)₂]·2CH₃OH (a); fragment supramolekularnej płaszczyzny 2D (b)

Tabela 16. Azydkowe dimery kobaltu(II)

Związek	Co-N _L [Å]	Co-N _{N3} [Å]	S(SP _Y) ^a	S(TBP _Y) ^a	τ ^b	Właściwości magnetyczne	Ref.
[Co(L ¹)(N ₃) ₂]	2,0916(10)	2,0115(11)	2,187	1,076	0,60	-	63
	2,1249(10)	2,0236(11)					
	2,1191(10)						

[Co(L ²)(N ₃)]	2,023(3) 2,187(2) 2,187(2)	1,962(1) 1,962(1)	4,551	2,778	0,41	–	64
[Co ₂ (L ³) ₂ (N ₃) ₄]	2,1824(15) 2,0453(16)	1,9751(19) 2,1125(16) 2,0541(18)	4,103	2,026	0,56	$J = 10,11 \text{ cm}^{-1}$ $D = 21,88 \text{ cm}^{-1}$	65
[Co ₂ (L ⁴) ₂ (N ₃) ₄]	2,1534(15) 2,0415(15)	2,1977(15) 2,1977(15) 1,9686(17)	4,333	0,771	0,78	$J = 18,1 \text{ cm}^{-1}$ $zj = -0,84 \text{ cm}^{-1}$	66

L¹= bis(2-(3,5-dimetylo-1H-pirazol-1-illo)etylo)amina; L² = 2,4-bis(3,5-dimetylo-1H-pirazol-1-illo)-6-dietylamino-1,3,5-triazyna; L³ = 2-(3,5-dimetylo-1H-pirazol-1-illo)-4,6-dimetylopirymidyna; L⁴ = 2-(3,5-dimetylopirazol-1-illometylo)pirydyna

^a S(SPY) – geometria piramidy tetragonalnej; S(TBPY) – geometria bipiramidy trygonalnej – program SHAPE

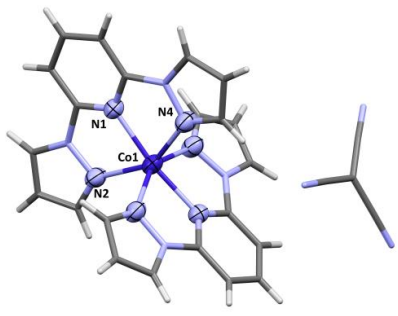
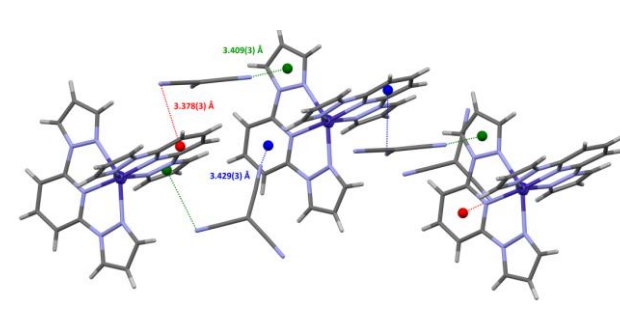
^b τ – parametr Addisona

Ostatni z badanych związków to jednordzeniowy kompleks [Co(pypz)₂](tcm)₂. W obrębie jednostki kationowej [Co(pypz)₂]²⁺ dwa ligandy pypz koordynują w sposób *mer*, tworząc tetragonalnie zniekształcony oktaedr, co potwierdza analiza geometrii programem SHAPE (OC: 5,169; TPR: 9,382). Analiza kątów N–Co–N leżących w pozycjach *cis* (74,47(6)–99,77(6)°) oraz *trans* (148,72(6)–171,72(8)°) doskonale pokazuje deformację oktaedru w tym związku, która jest rezultatem koordynacji dwóch cząsteczek sztywnego liganda N–donorowego. Dla tego związku zostały wprowadzone dwa dodatkowe parametry zniekształcenia tzn.

- Σ : zdefiniowany jako suma odchyłeń od 90° dla dwunastu kątów *cis*–N–Co–N,
- Θ , który charakteryzuje jeden z 24 kątów N–Co–N mierzonych w projekcji dwóch ścian oktaedru leżących wzdłuż osi trójrotnej.

Parametry Σ i Θ dla [Co(pypz)₂](tcm)₂ wynoszą odpowiednio 141,47° i 445°, które są typowymi wartościami zaobserwowanymi w wysokospinowych związkach kobaltu(II). Analiza upakowania wykazała, że kationy [Co(pypz)₂]²⁺ i aniony tcm[–] są połączone przez słabe oddziaływania C–H…N, C–H… π oraz C–N… π . (Tabela 17)

Tabela 17.

[Co(pypz)₂](tcm)₂	
	
a	b
wybrane długości wiązań [Å]	
Co–N_{pypz} 2,0825(14) 2,0825(14) 2,1622(17) 2,1622(17) 2,1605(17) 2,1605(17)	Co…Co 9,059(6)

Struktura molekularna [Co(pypz)₂](tcm)₂ (a); fragment supramolekularnej struktury 2D (b)

Dla wszystkich trzech związków przeprowadzono badania magnetyczne w stałym i w zmiennym polu magnetycznym. Efektywny moment magnetyczny μ_{eff} w $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{dca}$ w temperaturze pokojowej wynosi $5,17\mu_B$ i w trakcie chłodzenia wartość ta niewiele spada, co jest typową cechą dla oktaedrycznych związków kobaltu(II). Analizując zależność podatności magnetycznej od temperatury nie można potwierdzić obecności oddziaływań antyferromagnetycznych w transmitowanych w obrębie pojedynczego łańcucha ze względu na brak maksimum w zależności podatności magnetycznej od temperatury. Deformacja geometrii jonu kobaltu(II) w tym związku nastęrczała trudności w doborze odpowiedniego hamiltonianu w celu dopasowania danych. Jednakże dzięki zastosowaniu modelu Griffith'a-Figgis'a (GF)

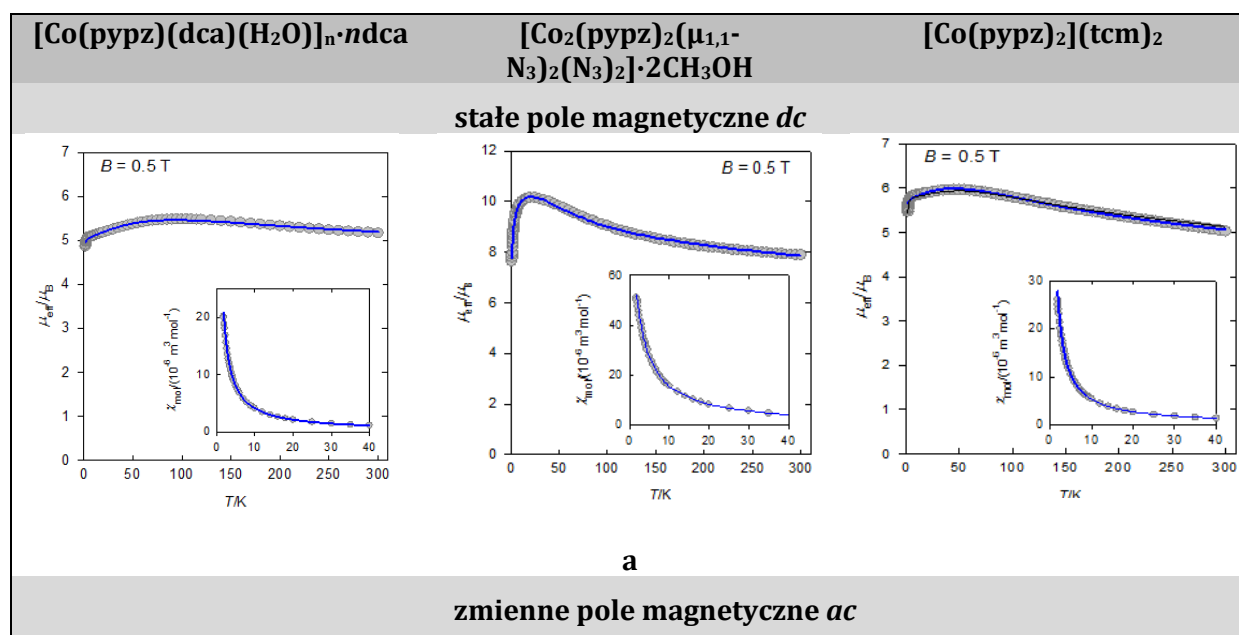
$$\hat{H}^{\text{GF}} = (-\lambda^{\text{sf}} A\kappa)(\vec{L}_p \cdot \vec{S})\hbar^{-2} + \mu_B \vec{B} \cdot (g_e \vec{S} + g_L \vec{L}_p)\hbar^{-1} + \Delta_{\text{ax}}(\hat{L}_z^2 - \vec{L}^2 / 3)\hbar^{-2}$$

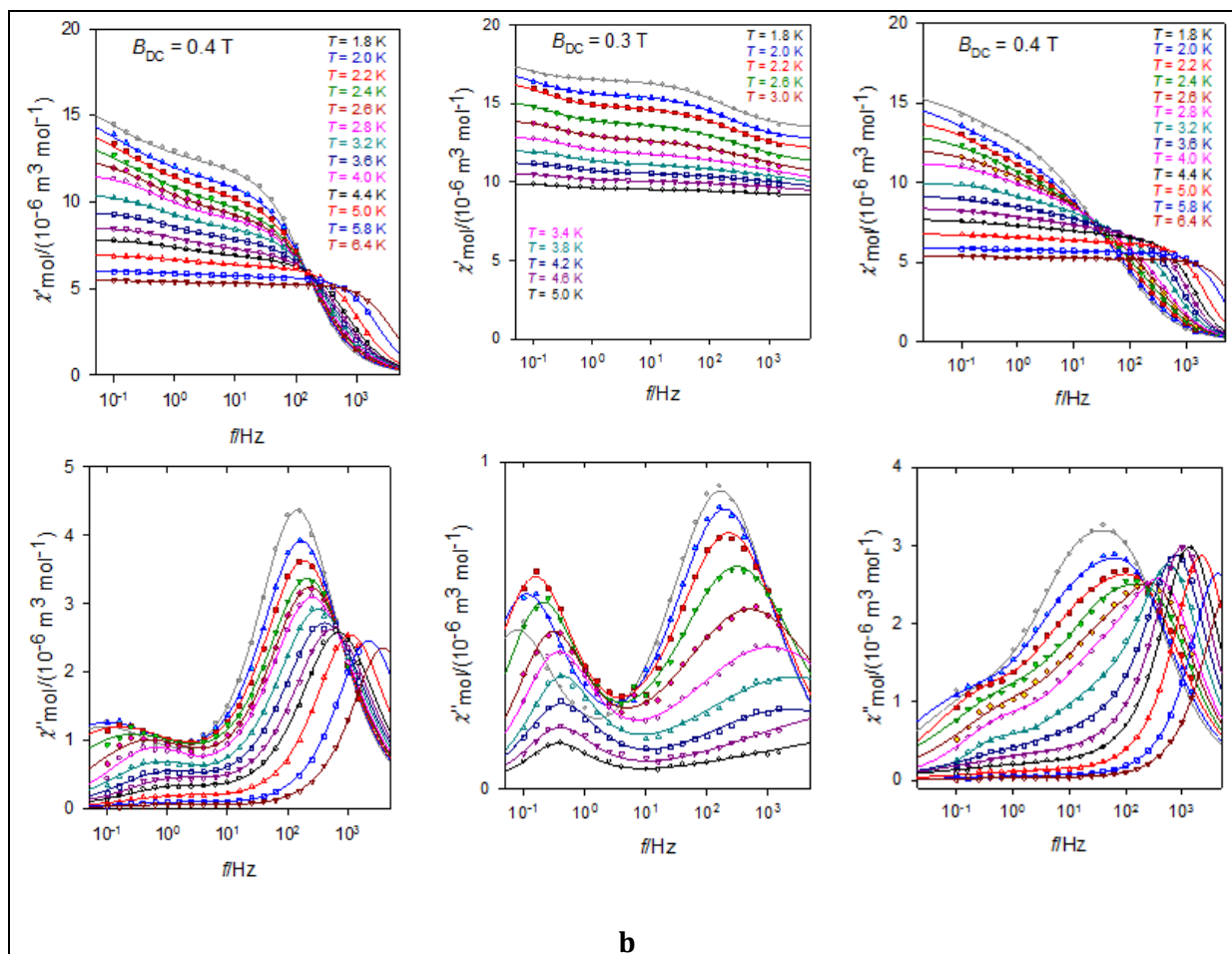
spin-orbit coupling
spin and orbital Zeeman terms axial distortion

otrzymano następujący zestaw parametrów: parameter rozszczepienia spin-orbit $(A\kappa\lambda)/hc = -131(5) \text{ cm}^{-1}$, $g_L = -2,00(1)$, aksjalny parameter rozszczepienia pola krystalicznego $\Delta_{\text{ax}}/hc = -2000 \text{ cm}^{-1}$; $(zj)/hc = -0,0057(14) \text{ cm}^{-1}$.

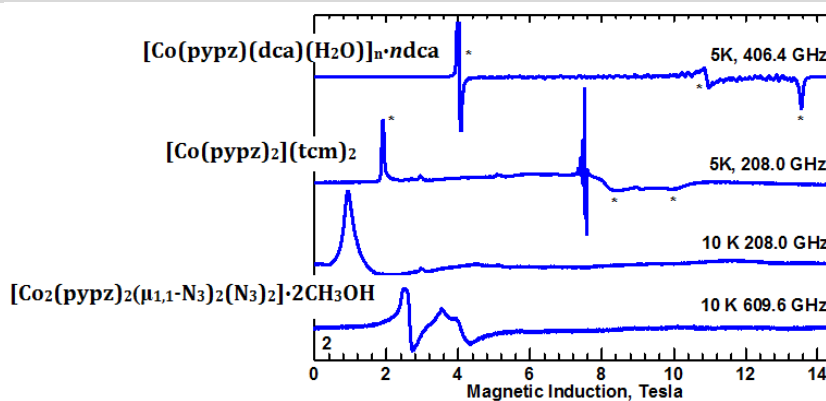
W związku $[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w temperaturze pokojowej μ_{eff} jest równy $7,87\mu_B$ a wraz z obniżaniem temperatury wartość ta rośnie, osiąga maksimum i następnie spada, co jednoznacznie wskazuje na sprzężenie ferromagnetyczne w obrębie jednostki dimerycznej. Dopasowanie danych magnetycznych zostało przeprowadzone w oparciu o hamiltonian spinowy, a uzyskane parametry są następujące $J = +17,8(7) \text{ cm}^{-1}$, $D = 1,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = g_{xy} = 2,50(1)$.

Uzyskany zbiór danych magnetycznych dla $[\text{Co}(\text{pypz})_2](\text{tcm})_2$ ze względu na silne zniekształcenia kątowe spowodowane koordynacją dwóch sztywnych ligandów *pypz*, nie mógł być analizowany w oparciu o hamiltonian spinowy, tylko tak jak w przypadku pierwszego związku, został zastosowany hamiltonian Griffith'a-Figgis'a (GF). Ten model w zadowalający sposób odtwarza uzyskane dane: $(A\kappa\lambda)/hc = -87(5) \text{ cm}^{-1}$, $g_L = -2,77(1)$, $\Delta_{\text{ax}}/hc = -4000 \text{ cm}^{-1}$, $(zj)/hc = -0,0049(15) \text{ cm}^{-1}$. (Rys. 28a)





b
spektroskopia HF-EPR



c

Rys. 28 Wykres zależności μ_{eff} od temperatury dla sześciokoordynacyjnych związków kobaltu(II) (a); zależność składowych rzeczywistej i urojonej podatności magnetycznej od częstotliwości w polu $B_{\text{DC}} = 0,3 \text{ T}$ (b); widma HF-EPR (c).

Przy wyłączonym zewnętrznym polu magnetycznym nie został zaobserwowany sygnał składowej urojonej χ'' dla żadnego z badanych związków koordynacyjnych, co zostało przypisane efektowi QTM. Jednakże przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje pojawienie się składowej urojonej podatności magnetycznej. Pozycja maksimum χ'' silnie zależy od częstotliwości przyłożonego pola, co dowodzi że dla wszystkich badanych związków zaobserwowano zjawisko powolnej relaksacji

indukowane polem magnetycznym. (Rys. 28b) Dla związku $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{dca}$ potwierdzono dwa kanały relaksacji

- przy niskiej częstotliwości (LF), który występuje przy ok. 0,1 Hz, co z kolei implikuje czas relaksacji $\tau_{\text{LF}} = 1/(2\pi f_{\text{max}}) = 1,6\text{s}$
- przy wysokiej częstotliwości (HF), który jest obserwowany przy ok. 100 Hz i pozwala na wyliczenie czasu relaksacji $\tau_{\text{HF}} < 1,6\text{s}$ w temperaturze 2K.

Podobnie jak w przypadku pięciokoordynacyjnych związków kobaltu(II) opisanych w części (a), także w badanym związku zaobserwowano zmianę pozycji maksimum χ'' , które przesuwa się ku wyższym częstościom wraz z podwyższaniem temperatury, co jest charakterystyczne dla układów SMM i SIM. (Rys. 28b) Uzyskane dane eksperymentalne dopasowano wykorzystując model Debye'a opierając się na równaniu Arrheniusa,

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-U/k_B T) + CT^n + AB^m T + D_1/(1 + D_2 B^2)$$

uzyskując wartość efektywnej bariery energetycznej $U_{\text{eff}} = 103\text{K}$ i czas relaksacji $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-11}\text{s}$ dla procesu Orbacha, a dla procesu Ramana $n=1,3$, $C=426\text{K}^{-n}\text{s}^{-1}$.

W sposób podobny do pierwszego związku zachowuje się dimer $[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. W temperaturze 2K dla tego związku także zarejestrowano dwa kanały relaksacji LF ($\tau=1,5(2)\text{s}$) i HF ($\tau=0,82(3)\text{ms}$). (Rys. 28a) Analiza wykresu Arrheniusa pozwoliła na wyliczenie efektywnej bariery energetycznej i czasu relaksacji w reżimie wysoko- i nisko temperaturowym: $U_{\text{eff}} = 95\text{K}$ i $\tau_0 = 5,5 \cdot 10^{-15}\text{s}$ dla procesu Orbacha, a dla procesu Ramana: $n=1,6$, $C=412\text{K}^{-n}\text{s}^{-1}$. Dynamika ostatniego układu $[\text{Co}(\text{pypz})_2](\text{tcm})_2$ różni się od poprzednich dwóch związków. Dominujące maksimum można zaobserwować przy częstotliwościach od 100 Hz wzwyż. W tym związku zaobserwowano trzy kanały relaksacji: LF ($\tau_{\text{LF}}=4,9(24)\text{s}$), HF ($\tau_{\text{HF}}=17,0 \cdot 10^{-6}\text{s}$) oraz pośredni IF ($\tau_{\text{IF}}=3,0 \cdot 10^{-3}\text{s}$). Dla badanych związków wykonano widma HF EPR i dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{dca}$ i $[\text{Co}(\text{pypz})_2](\text{tcm})_2$ określono wartość g_{eff} wynoszące 7,20, 2,66 i 2,14 dla pierwszego związku oraz 7,71, 1,84 i 1,47 dla drugiego układu. Dla dimeru $[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ zarejestrowano całkowicie odmienne widmo z przejściami ulokowanymi w pobliżu zerowej wartości pola magnetycznego, co stanowi swoistą cechę związków dimerycznych i sugeruje występowanie znacznego aksjalnego parametru rozszczepienia, co faktycznie potwierdziły badania magnetyczne. (Rys. 28c)

Tabela 18. Porównanie kluczowych parametrów dla analogicznych związków koordynacyjnych kobaltu(II).

Związek	B_{DC}/T	Branch	$\tau(1,9\text{K})/\text{s}$	$U/k_B/\text{K}$	τ_0/s	Ref.
$[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$	0,25	-	-	40,3	-	H3
$[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$	0,25	-	-	28,8	-	H3
$[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{tcm})_2]$	0,3	-	-	86	$1,4 \cdot 10^{-9}$	66
$[\text{Co}(4\text{-bzpy})_4\text{Cl}_2]$	0,4	HF	$273 \cdot 10^{-6}$	-	-	68
		IF	$43,5 \cdot 10^{-3}$			
		LF	$394 \cdot 10^{-3}$			
$[\text{Co}(4\text{-bzpy})_4(\text{SCN})_2]$	0,4	HF	$282 \cdot 10^{-6}$	27,7	$0,31 \cdot 10^{-6}$	68
		LF	$63,9 \cdot 10^{-3}$			
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{LH}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	0,4	HF	$60,5 \cdot 10^{-3}$	24,4	$0,59 \cdot 10^{-6}$	69
		LF	$182 \cdot 10^{-6}$			
$[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$	0,4	HF	$1,09 \cdot 10^{-3}$	103	$1,2 \cdot 10^{-11}$	H8
		LF	1,9(7)			
$[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	0,3	HF	$0,95 \cdot 10^{-3}$	95	$5,5 \cdot 10^{-15}$	H8
		LF	2,1(8)			

[Co(pypz) ₂](tcm) ₂	0,3	HF	1,3·10 ⁻³	-	-	H8
		IF	13,7·10 ⁻³			
		LF	0,9(11)			
[Co(pypz)Cl ₂]	0,35	HF	237·10 ⁻⁶	49	1,4·10 ⁻⁸	H6
		LF	0,93(13)			
[Co(pypz)(NCS) ₂]	0,40	HF	17,0·10 ⁻⁶	-	-	H6
		IF	3,0·10 ⁻³			
		LF	4,9(24)			
[Co(pypz)(NCO) ₂]	0,20	HF	1,84·10 ⁻³	25,3	4,5·10 ⁻⁷	H6
		LF	0,55(14)			

Dynamiczne właściwości magnetyczne trzech, sześciokoordynacyjnych związków Co(II) mogą zostać przyrównane do analogicznych układów kobaltu(II). (Tabela 18) Większość związków kompleksowych kobaltu(II) typu SIM i SMM prezentowana w literaturze charakteryzuje się jednym lub dwoma (rzadko trzema) kanałami relaksacji, a wartości efektywnej bariery energetycznej mieszczą się zwykle w zakresie 20-50K. Dlatego też, warto nadmienić, że wartości U_{eff} równe 103K i 95K zaobserwowane odpowiednio dla $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ i $[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ są jednymi z najwyższych barier energetycznych wśród magnesów pojedynczego jonu indukowanych polem magnetycznym. Występowanie efektywnej bariery energetycznej nie zawsze jednak jest ściśle związane z parametrem anizotropii D, co wynikałoby ze wzoru $U_{\text{eff}} = D(S^2 - 1/4)$, co zostało zaprezentowane w **pracy H7** oraz w opisywanym punkcie (b). Ze względu na geometrię atomu centralnego w $[\text{Co}(\text{pypz})(\text{dca})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n(\text{dca})$ i $[\text{Co}_2(\text{pypz})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ zastosowanie hamiltonianu spinowego spotkało się z niepowodzeniem, co z kolei nie pozwoliło określić parametru D. W literaturze występuje tylko kilka przykładów związków wykazujących zjawisko powolnej relaksacji przy nieokreślonym aksjalnym parametrze rozszczepienia. [70-72]

4.3.4. Podsumowanie

Zaprezentowany cykl ośmiu publikacji naukowych reprezentuje osiągnięcie naukowe zatytułowane: **„Jedno- i wielordzeniowe związki koordynacyjne kobaltu(II) jako materiały magnetyczne typu SIM i SMM”**, które stanowi kompleksowe podejście do poszukiwania nowych ścieżek badawczych w zakresie racjonalnego projektowania, syntezy i szczegółowej charakterystyki strukturalnej, spektroskopowej i magnetycznej związków Co(II)SIM/SMM. Szczególną uwagę i nacisk położono na znalezienie, określenie i zrozumienie zależności pomiędzy parametrami strukturalnymi a magnetycznymi. W ramach projektu habilitacyjnego do najważniejszych osiągnięć naukowych można zaliczyć:

- otrzymanie i charakterystyka dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych $[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bim})_2]_n$ i $[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bmim})_2]_n$ wykazujących zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej. Wyniki pokazały pionierskie zastosowanie nieorganicznego łącznika dicyjanoamidowego do konstrukcji wielordzeniowych materiałów Co(II)SIM, które mimo intensywnego rozwoju magnetyzmu molekularnego wciąż należą do rzadko spotykanych układów. (praca **H1**)
- wykazanie wpływu jonów pseudohalogenowych o różnych właściwościach elektronowych na geometrię jonu kobaltu(II) oraz na znak i wielkość aksjalnego

parametru rozszczepienia w czterokoordynacyjnych kompleksach o wzorach $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCO})_2]$, $[\text{Co}(\text{bmim})_2(\text{NCS})_2]$. (praca **H2**)

3. szczegółowa analiza parametrów strukturalno-magnetycznych w jednordzeniowych, sześciokoordynacyjnych związkach $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{dca})_2]$, $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{tcm})_2]$ i $[\text{Co}(\text{bmim})_4(\text{tcm})_2]$. W tym wątku tematycznym szczególny nacisk położono na badanie parametru rozszczepienia D, który we wszystkich tych połączeniach jest dodatni. Na uwagę zasługuje fakt, że związki kompleksowe Co(II) skonstruowane na jonach tcm^- i dca^- i wykazujące zjawisko powolnej relaksacji magnetycznej należą do nieczęsto spotykanych układów. (prace **H1**, **H3**)

4. wykazanie kluczowej roli ligandów pseudohalogenowych: NCS^- , NCO^- i N_3^- w tworzeniu finalnej struktury – kompleksy Co(II) oparte na jonach tiocyjnianianowym i cyjanianowym okazały się być jednordzeniowymi związkami różniącymi się liczbą koordynacji, podczas gdy zastosowanie liganda azydkowego doprowadziło do utworzenia polimeru koordynacyjnego 1D. Jednordzeniowe związki Co(II) są magnesami pojedynczego jonu, natomiast w polimerze 1D poprzez mostek azydkowy typu EO są transmitowane silne oddziaływania antyferromagnetyczne. Dla monomerycznych związków Co(II)SIM została przeprowadzona wnikliwa analiza procesów relaksacji, co pozwoliło na zaproponowanie mechanizmu intra-Kramers i dwóch procesów Orbacha w $[\text{Co}(\text{bim})_4(\text{NCS})_2]$, natomiast w przypadku $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$ wyodrębniono dwa procesy relaksacji w wyżej (ht) i niższej (lt) temperaturze. Za szczególnie ważne, uważam zaobserwowanie pętli histerezy dla związku $[\text{Co}(\text{bim})_2(\text{NCO})_2]$, co należy do rzadkości wśród związków Co(II) typu SIM. (praca **H4**)

5. pokazanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na obserwację zjawiska powolnej relaksacji magnetycznej w pięciokoordynacyjnych kompleksach skonstruowanych na tetradentnym ligandzie N-donorowym. (praca **H5**)

6. zastosowanie płaskiego, sztywnego liganda 2,6-bis(pirazolillo)pirydyny (*pypz*) do konstrukcji pięcio- i sześciokoordynacyjnych związków Co(II) wykazujących zjawisko powolnej relaksacji indukowanego polem magnetycznym. Dla badanych związków zarejestrowano rzadko spotykane dwa lub nawet trzy kanały relaksacji. Szczegółowa analiza dynamiki badanych układów została poparta przy zastosowaniu spektroskopii HF EPR oraz nowoczesnej metody FIRMS. (prace **H6**, **H7**)

7. dyskusja wpływu podstawnika metylowego w szkieletcie liganda benzimidazolowego na polimerycznych związkach kobaltu(II). Analiza procesów relaksacji pozwoliła na zaproponowanie rzadko spotykanego wśród związków metali bloku d „*efektu wąskiego gardła fononowego*” (ang. *phonon bottleneck effect*). Co więcej, dla wszystkich trzech dicyjanoamidowych polimerów koordynacyjnych określono szereg parametrów (D, E/D, bariery energetycznej U_{eff}), a wyniki zostały dodatkowo poparte poprzez zastosowanie spektroskopii HF EPR oraz FIRMS. (praca **H8**)

4.3.5. Literatura

- 1 J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nature Chem.*, 2011, **3**, 538.
- 2 D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, 2006.
- 3 F. Nese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss*, 2011, **148**, 229.

- 4 J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Science*, 1988, **240**, 40.
- 5 T. Lis, *Acta Crystallogr. B*, 1980, **36m**, 2042.
- 6 A. Canschi, D. Gateschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873.
- 7 C.J. Milios, R.E.P. Winpenny, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Springer, 2015.
- 8 J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2470.
- 9 G. Aromi, E. K. Brechin, *Synthesis of 3d Single Molecule Magnets*, *Struct. Bonding*, 2006, **122**, 1
- 10 C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2754.
- 11 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694.
- 12 D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1224.
- 13 F.-H. Zhao, Y.-C. Hea, C.-Y. Shen, D.-L. Wang, Z.-L. Lia, S.-Y. Li, W.-Y. Guo, J.-M. You, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, **492**, 60.
- 14 Z. Chen, L. Yin, X. Mi, S. Wang, F. Cao, Z. Wang, Y. Li, J. Lu, J. Dou, *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**, 2314.
- 15 M. T. Jackson, M. Spiegel, P. J. Farmer, N. C. Duncan, B. Rich, M. E. Jones, K. A. Brien, K. K. Klausmeyer, C. M. Garner, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **473**, 180.
- 16 M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2880.
- 17 Y.-L. Wang, L. Chen, C.-M. Liu, Y.-Q. Zhang, S.-G. Yin, Q.-Y. Liu, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11362.
- 18 A. E. Ion, S. Nica, A. M. Madalan, S. Shova, J. Vallejo, M. Julve, F. Lloret, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 16.
- 19 X. Liu, L. Sun, H. Zhou, P. Cen, X. Jin, G. Xie, S. Chen, Q. Hu, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 8884.
- 20 J. Vallejo, F. R. Foratea-Perez, E. Pardo, S. Benmansour, I. Castro, J. Krzystek, D. Armentano, J. Cano, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2286.
- 21 G. Brunet, D. A. Safin, J. Jover, E. Ruiz, M. Murugesu, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 835.
- 22 L. Sun, S. Zhang, S. Chen, B. Yin, Y. Sun, Z. Wang, Z. Ouyang, J. Ren, W. Wang, Q. Wei, G. Xi, S. Gao, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 7798.
- 23 X. Liu, X. Ma, P. Cen, F. An, Z. Wang, W. Song, Y.-Q. Zhang, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 9612.
- 24 Y.-Y. Zhu, M.-S. Zhu, T.-T. Yin, Y.-S. Meng, Z.-Q. Wu, Y.-Q. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3716.
- 25 W. Madelung, E. Kern, *Liebigs Ann. Chem.*, 1922, **427**, 1.
- 26 S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun.*, 1998, 439
- 27 M. Kurmoo, C. J. Kepert, *New J. Chem.*, 1998, 1515
- 28 C. Benelli, D. Gatteschi. *Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides*. Wiley-VCH, 2015.
- 29 Y.-L. Wang, L. Chen, C.-M. Liu, Y.-Q. Zhang, S.-G. Yin, Q.-Y. Liu, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11362.
- 30 A. E. Ion, S. Nica, A. M. Madalan, S. Shova, J. Vallejo, M. Julve, F. Lloret, M. Andruh, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 16.
- 31 G. Brunet, D. A. Safin, J. Jover, E. Ruiz, M. Murugesu, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 835.
- 32 Y.-Y. Zhu, M.-S. Zhu, T.-T. Yin, Y.-S. Meng, Z.-Q. Wu, Y.-Q. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3716.
- 33 J. Palion-Gazda, T. Klemens, B. Machura, J. Vallejo, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2989.
- 34 J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15704.
- 35 J.M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20732.
- 36 J.M. Zadrozny, J. Telser, J. R. Long, *Polyhedron*, 2013, **64**, 209.
- 37 E. A. Suturina, D. Maganas, E. Bill, M. Atanasov, F. Neese, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9948.
- 38 E. A. Suturina, J. Nehr Korn, J. M. Zadrozny, J. Liu, M. Atanasov, T. Weyhermüller, D. Maganas, S. Hill, A. Schnegg, E. Bill, J. R. Long, F. Neese, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 3102.
- 39 R. Boča, J. Miklovič, J. Titiš, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 2367.
- 40 L. Smolko, J. Černák, M. Dušek, J. Miklovič, J. Titiš, R. Boča, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 17565.
- 41 C. Rajnák, A. Packová, J. Titiš, J. Miklovič, J. Moncol, R. Boča, *Polyhedron*, 2016, **110**, 85.
- 42 J. Krzystek, D. C. Swenson, S. A. Zvyagin, D. Smirnov, A. Ozarowski, J. Telser *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5241.
- 43 S. Vaidya, S. Tewary, S.K. Singh, S. K. Langley, K.S. Murray, Y. Lan, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 9564.
- 44 M.R. Saber, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12266.
- 45 A. Mirceva, L. Golič, *Acta Cryst.*, 1990, **C46**, 1001.
- 46 I. Nemeč, R. Herchel, Z. Trávníček, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 10761.
- 47 M. Idešicová, L. Dlháň, J. Moncol, J. Titiš, R. Boča, *Polyhedron*, 2012, **36**, 79.
- 48 J. Titiš, J. Miklovič, R. Boča, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **35**, 72.

- 49 M. Idešicová, J. Titiš, J. Krzystek, R. Boča, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 9409.
- 50 A. Escuer, F. A. Mautner, B. Sodin, M. A. S. Goher, R. Vicente, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4482
- 51 J.-P. Zhao, C. Zhao, W.-C. Song, L. Wang, Y. Xie, J.R. Li, X. H. Bu, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 10289.
- 52 J. Cano, *VP MAG*, University of Valencia, Spain, 2003.
- 53 S. Hammes, M. T. Kieber-Emmons, R. Sommer, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1351.
- 54 A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 55 R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Guillot, G. Zakhia, A. L. Barra, W. Wernsdorfer, N. Guihéry, T. Mallah, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 3418.
- 56 A. Packová, J. Miklovič, R. Boča, *Polyhedron*, 2015, **102**, 88.
- 57 T. J. Woods, M. F. Ballesteros-Rivas, S. Gómez-Coca, E. Ruiz, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 16407.
- 58 S. S. Massoud, R. C. Fischer, F. A. Mautner, M. M. Parfait, R. Herchel, Z. Trávníček, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **471**, 630.
- 59 S.S. Massoud, Z. E. Perez, J. R. Courson, R. C. Fischer, F. A. Mautner, J. Vančo, M. Čajan, Z. Trávníček, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 11715.
- 60 Y. Pankratova, D. Aleshin, I. Nikovsiy, V. Nivikov, Y. Nelyubina, *Inorg. Chem.*, 2020, **11**, 7700.
- 61 F. Habib, O.R. Luca, V. Vieru, M. Shiddiq, I. Korobkov, S.I. Gorelsky, M.K. Takase, L.F. Chibotaru, S. Hill, R. Crabree, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 11290.
- 62 J. Luo, L. Qiu, B. Liu, X. Zhang, F. Yang, L. Cui, *Chin. J. Chem.*, 2012, **30**, 522.
- 63 S. S. Massoud, F.R. Louka, Y.K. Obaid, R. Vicente, J. Ribas, R.C. Fischer, F.A. Mautner, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 3968.
- 64 X. Wang, Y. Heng Xing, F. Ying Bai, X. Yu Wang, Q.L. Guan, Y.N. Hou, R. Zhang, Z. Shi, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 16021.
- 65 A. Jana, S. Konar, K. Das, S. Ray, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. M. Carrella, E. Rentschler, T. K. Mondal, S. K. Kar, *Polyhedron*, 2012, **38**, 258.
- 66 S.Q. Bai, E.Q. Gao, Z. He, C.J. Fang, C. H. Yan, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 935.
- 67 R. Herchel, L. Váhovská, I. Potočník, Z. Trávníček, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5896.
- 68 C. Rajnák, J. Titiš, J. Moncol, F. Renz, R. Boča, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 1520.
- 69 E.A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O.Y. Vassilyeva, B.W. Skelton, A. Ozarowski, J. Titiš, B. Vranovičová, B. Boča, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 6999.
- 70 M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154.
- 71 M. Ding, G.E. Cutsail, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac, J.M. Smith, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6132.
- 72 R. Boča, C. Rajnák, J. Titiš, D. Valigura, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1478.

5. Dorobek publikacyjny i analiza bibliograficzna

5.1. Artykuły naukowe opublikowane w czasopismach z bazy JCR nieujęte w cyklu publikacji z punktu 4.2

Publikacje przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych

-
- P1.** B. Machura, A. Świtlicka, R. Kruszyński, J. Kusz, R. Penczek,
"Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of five-coordinated chlorocopper(II) complex with bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane"
Polyhedron **27** (2008) 2513-2518
IF = 1.801; punkty MNISW = 100
-
- P2.** B. Machura, A. Świtlicka, R. Kruszyński, J. Mroziński, J. Kłak, J. Kusz,
"Coordination studies of 5,6 - diphenyl-3(2-pyridyl)-1,2,4-triazine towards Cu²⁺ cation. X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations"
Polyhedron **27** (2008) 2959-2967
IF = 1.801; punkty MNISW = 100
-
- P3.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski,
"Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of copper(II) complex with 2-(2-pyridyl)benzimidazole"
Polyhedron **28** (2009) 1348-1354
IF = 2.207; punkty MNISW = 100
-
- P4.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, R. Kruszynski, J. Kusz,
"Nucleophilic addition of water to 1-isoquinoliny phenyl ketone. The synthesis, spectroscopic investigation, crystal and molecular structure and DFT calculations of [ReOBr₂(iquinpk-OH)(PPh₃)]"
Inorganic Chemistry Communication **12** (2009) 789-792
IF = 2.209; punkty MNISW = 40
-
- P5.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz,
"Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of [ReOCl₂(8-Sqn)(OPPh₃)]"
Structural Chemistry **20** (2009) 911-918
IF = 1.637; punkty MNISW = 70
-
- P6.** B. Machura, A. Świtlicka, J. Mroziński, J. Kłak, R. Kruszynski, J. Kusz, D. Tabak,
"Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and magnetic properties of [Cu(hmquin-7-COOH)₂(MeOH)] complex"
Polyhedron **28** (2009) 3774-3780
IF = 2.207; punkty MNISW = 100
-
- P7.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski,
"Mono- and di-nuclear oxorhenium(V) complexes of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline"
Polyhedron **28** (2009) 3999-4009
IF = 2.207; punkty MNISW = 100
-
- P8.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski,
"Reactivity of [ReOX₃(PPh₃)₂] and [ReOX₃(AsPh₃)₂] towards 2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole: Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations for [ReOX₂(hpb)(EPh₃)] and [ReO(OMe)(hpb)₂]·MeCN"
Polyhedron **28** (2009) 2949-2964
IF = 2.207; punkty MNISW = 100
-
- P9.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolf, R. Kruszyński,
"Novel rhenium oxocomplexes of indazole-3-carboxylic acid - Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations"
Polyhedron **29** (2010) 2061-2069

IF = 2.304; punkty MNISW =100

-
- P10.** B. Machura, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz,
“Heterobimetallic Cu(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing $Hg(SCN)_4^{2-}$ unit - Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties”
Polyhedron **29** (2010) 2023-2032
IF = 2.304; punkty MNISW =100
-
- P11.** B. Machura, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz,
“Attempts of synthesis of $Hg(SCN)_4^{2-}$ based coordination polymers in conjunction with $[Cu(L-L)_2]^{2+}$ building blocks”
Polyhedron **29** (2010) 2157-2165
IF = 2.304; punkty MNISW =100
-
- P12.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, R. Kruszynski, J. Mroziński,
“Synthesis, X-ray studies, spectroscopic investigation, and DFT calculations of $[ReBr_3(dppt)(OPPh_3)]^+$ ”
Structural Chemistry **21** (2010) 761-769
IF = 1.727; punkty MNISW =70
-
- P13.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca,
“p-Tolylimido rhenium(V) complexes - Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations”
Polyhedron **29** (2010) 2381-2392
IF = 2.304; punkty MNISW =100
-
- P14.** B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, J. Kusz,
“Cu(N-N) $_2$ Cl $_2$ and Cu(N-N-N)Cl $_2$ and HgCl $_2$ building blocks in the synthesis of coordination compounds - X-ray studies and magnetic properties”
Journal of Solid State Chemistry **183** (2010) 2012-2020
IF = 2.261; punkty MNISW =70
-
- P15.** B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, S. Michalik,
“Tricarbonyl rhenium complex of 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) - Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations”
Inorganic Chemistry Communication **13** (2010) 1317-1320
IF = 1.974; punkty MNISW =40
-
- P16.** J. E. Nycz, G. Małecki, M. Morag, G. Nowak, Ł. Ponikiewski, J. Kusz, A. Świtlicka,
“Arbutin: Isolation, X-ray structure and computational studies”
Journal of Molecular Structure **980** (2010) 13-17
IF = 1.634; punkty MNISW =70
-
- P17.** J.G. Małecki, A. Świtlicka, T. Groń, M. Bałanda,
“Correlation between crystal symmetry and the splitting of d orbital in the thiocyanate nickel(II) complexes”
Polyhedron **29** (2010) 3198-3206
IF = 2.304; punkty MNISW =100
-
- P18.** J.G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, J. Kusz,
“X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 2-benzoylpyridine”
Polyhedron **30** (2011) 410-418
IF = 2.033; punkty MNISW =100
-
- P19.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka,
“Novel oxorhenium complex of 4,5-diaza-fluoren-9-one - synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations”
Inorganic Chemistry Communication **14** (2011) 17-21
IF = 1.972; punkty MNISW =40

-
- P20.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, D. Tabak, R. Musioł, J. Polański, R. Kruszyński,
"Novel tricarbonyl rhenium complexes of 5,8-quinolinedione derivatives e Synthesis, spectroscopic characterisation, X-ray structure and DFT calculations"
Journal of Organometallic Chemistry **696** (2011) 731-738
IF = 2.384; punkty MNISW =70
-
- P21.** J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka,
"X-ray studies, spectroscopic characterisation and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine"
Structural Chemistry **22** (2011) 77-87
IF = 1.846; punkty MNISW = 70
-
- P22.** J.G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, T. Groń, M. Bałanda,
"Thiocyanate manganese(II) complexes with pyridine and its derivatives ligands"
Polyhedron **30** (2011) 746-753
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P23.** B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, R. Kruszyński,
"Novel copper complexes based on the thiocyanate bridge - Synthesis, X-ray studies and magnetic properties"
Polyhedron **30** (2011) 832-840
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P24.** B. Machura, J. G. Małecki, A. Świtlicka, I. Nawrot, R. Kruszyński,
"Copper(II) complexes of bis(pyrazol-1-yl)methane - Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations"
Polyhedron **30** (2011) 864-872
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P25.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, J. Palion, R. Kruszyński,
"Novel oxorhenium complex of 2-(2-pyridyl)-4-methylthiazole-5-carboxylic acid - Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations"
Journal of Molecular Structure **994** (2011) 256-262
IF = 1.634; punkty MNISW =70
-
- P26.** B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca, I. Nawrot, R. Kruszyński,
"Rhenium(V) oxocomplexes incorporating 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenolate ligand: X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations"
Structural Chemistry **22** (2011) 765-774
IF = 1.846; punkty MNISW =70
-
- P27.** B. Machura, M. Wolff, J. Palion, A. Świtlicka, I. Nawrot, K. Michalik,
"Cu(II), Ni(II), and Hg(II) thiocyanate complexes incorporating 4,5-diazafluoren-9-one: synthesis, spectroscopic characterization, X-ray studies, and magnetic properties"
Structural Chemistry **22** (2011) 1053-1064
IF = 1.846; punkty MNISW =70
-
- P28.** B. Machura, J. Palion, A. Świtlicka, J. Mroziński, R. Kruszyński,
"Heterobimetallic Mn(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)₄²⁻ unit - Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties"
Polyhedron **30** (2011) 2499-2504
IF = 2.057; punkty MNISW = 100
-
- P29.** B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, K. Michalik,
"Cu(II), Cd(II) and Ni(II) azide complexes incorporating bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane - Synthesis, spectroscopic characterisation, X-ray studies and magnetic properties"
Polyhedron **30** (2011) 2815-2823
IF = 2.057; punkty MNISW =100

-
- P30.** B. Machura, A. Świtlicka, M. Penkala,
“*N- and S-bonded thiocyanate copper(II) complexes of 2,6-bis-(benzimidazolyl)pyridine - Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations*”
Polyhedron **45** (2012) 221-228
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P31.** S. Cudziło, M.Nita, A. Chołuj, M. Szala, W. Danikiewicz, G. Spólnik, S. Krompiec, S. Michalik, M. Krompiec, A. Świtlicka,
“*Synthesis, structure, and explosive properties of a new trinitrate derivative of an unexpected condensation product of nitromethane with glyoxal*”
Propellants, Explosives, Pyrotechnics **37** (2012) 261–266
IF = 1.245; punkty MNISW =70
-
- P32.** B. Machura, A. Świtlicka, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski,
“*Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes*”
Polyhedron **52** (2013) 1276-1286
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P33.** B. Machura, A. Świtlicka, P. Zwoliński, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski,
“*Novel bimetallic thiocyanate-bridged Cu(II)-Hg(II) compounds - synthesis, X-Ray studies and magnetic properties*”
Journal of Solid State Chemistry **197** (2013) 218-227
IF = 2.159; punkty MNISW =70
-
- P34.** B. Machura, A. Świtlicka, J. Palion, R. Kruszyński,
“*Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure, and DFT calculations of [Cu(tppz)(SCN)₂]*”
Structural Chemistry **24** (2013) 89-96
IF = 2.159; punkty MNISW =70
-
- P35.** B. Machura, A. Świtlicka-Olszewska, R. Kruszynski, T. Groń, M. Oboz, H. Duda,
“*Synthesis, structural and magnetic characterization of oxalate copper(II) complexes of phthalazine, 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and 6,7-dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline. Supramolecular architectures stabilized by hydrogen bonding*”
Polyhedron **62** (2013) 158-168
IF = 2.057; punkty MNISW =100
-
- P36.** J. Palion-Gazda, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, T. Grancha, E. Pardo, F. Lloret, M. Julve,
“*High-Temperature Spin Crossover in a Mononuclear Six-Coordinate Cobalt(II) Complex*”
Inorganic Chemistry **53** (2014) 10009-10011
IF = 4.762; punkty MNISW =140
-
- P37.** A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński,
“*Synthesis, magnetic properties and structural characterization of novel one-dimensional copper(II) coordination polymer based on azide and oxalate bridges*”
Inorganic Chemistry Communications **43** (2014) 86-89
IF = 1.777; punkty MNISW =40
-
- P38.** A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszynski, M. Penkala,
“*Effect of N-donor ancillary ligands on structural and magnetic properties of oxalate copper(II) complexes*”
New Journal of Chemistry **38** (2014) 1611-1626
IF = 3.086; punkty MNISW = 70
-

Publikacje po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych

-
- P39.** A. Świtlicka, K. Czerwińska, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, D. Bieńko, W. Zierkiewicz,
“*Thiocyanate copper complexes with pyrazole-derived ligands – synthesis, crystal structures, DFT calculations and magnetic properties*”
-

CrystEngComm **18** (2016) 9042-9055
IF = 3.474; punkty MNISW = 100

P40. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok,
"Rhenium(I) terpyridine complexes – synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices"
Dalton Transactions **45** (2016) 1746-1762
IF = 4.029; punkty MNISW = 140

P41. A. Świtlicka-Olszewska, T. Klemens, I. Nawrot, B. Machura, R. Kruszynski,
"Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline – synthesis, structural, photophysical and computational studies"
Journal of Luminescence **171** (2016) 166-175
IF = 2.686; punkty MNISW = 70

P42. B. Machura, A. Maroń, J. Malecki, S. Krompiec, T. Klemens, A. Szłapa, S. Kula, A. Świtlicka, K. Erfurt, A. Chrobok,
"Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - experimental and theoretical study"
Organic & Biomolecular Chemistry **14** (2016) 3793-3808
IF = 3.564; punkty MNISW = 100

P43. A. Świtlicka-Olszewska, T. Klemens, B. Machura, E. Schab-Balcerzak, K. Laba, M. Lapkowski, M. Grucela, J. E. Nycz, M. Szala, M. Kania,
"Rhenium(I) complexes with phenanthrolines bearing electron withdrawing Cl and electron donating CH₃ substituents - synthesis, photophysical, thermal and electrochemical properties with electroluminescence ability"
RSC Advances **6** (2016) 112908-112918
IF = 3.108; punkty MNISW = 100

P44. B. Machura, T. Klemens, A. Świtlicka, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski,
"Synthesis, Photophysical Properties and Application in Organic Light Emitting Devices of Rhenium(I) Carbonyls incorporating Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines"
RSC Advances **6** (2016) 56335-56352
IF = 3.108; punkty MNISW = 100

P45. T. Klemens, K. Czerwińska, A. Szłapa-Kula, S. Kula, A. Świtlicka, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, S. Krompiec, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, Ewa Schab-Balcerzak, B. Machura,
"Synthesis, spectroscopic, electrochemical and computational studies of rhenium(I) tricarbonyl complexes based on bidentate-coordinated 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine derivatives"
Dalton Transaction **46** (2017) 9605-9620
IF = 4.029; punkty MNISW = 140

P46. M. Szala, J. E. Nycz, G. J. Malecki, R. Sokolova, S. Ramesova, A. Świtlicka-Olszewska, R. Strzelczyk, R. Podsiadły, B. Machura,
"Synthesis of 5-azo-8-hydroxy-2-methylquinoline dyes and relevant spectroscopic, electrochemical and computational studies"
Dyes and Pigments **142** (2017) 277-292
IF = 3.473; punkty MNISW = 100

P47. A. Maroń, S. Kula, A. Szłapa-Kula, A. Świtlicka, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, R. Kruszyński, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, H. Janeczek, M. Libera,
"2,2':6',22''-Terpyridine Analogues: Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of 2,6-Di(thiazol-2-yl)pyridine Derivatives"
European Journal of Organic Chemistry (2017) 2730-2745
IF = 2.834; punkty MNISW = 70

-
- P48.** J. Vallejo, I. R. Salcedo, R. M. P. Colodrero, A. Cabeza, A. Świtlicka, J. Cano, M. Viciano-Chumillas, "Zinc(II), cobalt(II) and manganese(II) networks with phosphoserine ligand: synthesis, crystal structures and magnetic and proton conductivity properties" *Dalton Transaction* **46** (2017) 16570-16579
IF = 4.029; punkty MNISW = 140
-
- P49.** A. Świtlicka-Olszewska, T. Klemens, I. Nawrot, B. Machura, R. Kruszynski "Reply to the comment on: Novel Re(I) tricarbonyl coordination compound of 5-amino-1,10-phenanthroline – Synthesis, structural, photophysical and computational studies" *Journal of Luminescence* **184** (2017) 305
IF = 2.686; punkty MNISW = 70
-
- P50.** T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, M. Godlewska, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Bednarczyk, M. Libera, S. Maćkowski, T. Pędziński, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, "Experimental and computational exploration of photophysical and electroluminescent properties of modified 2,2':6',2"-terpyridine, 2,6-di(thiazol-2-yl)pyridine and 2,6-di(pyrazin-2-yl)pyridine ligands and their Re⁶⁹razineplexes" *Applied Organometallic Chemistry* **32** (2018) e4611
IF = 3.581; punkty MNISW = 100
-
- P51.** A. Słodek, A. Maroń, M. Pająk, M. Matussek, I. Grudzka-Flak, J. G. Małecki, A. Świtlicka, S. Krompiec, W. Danikiewicz, M. Grela, I. Gryca, M. Penkala, "Luminescent substituted fluoranthenes □ synthesis, structure, electrochemical and optical properties" *Chemistry - A European Journal* **24** (2018) 9622-9631
IF = 5.635; punkty MNISW = 140
-
- P52.** T. Klemens, A. Świtlicka, B. Machura, S. Kula, S. Krompiec, K. Łaba, M. Korzec, M. Siwy, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, M. Szalkowski, J. Grzelak, S. Maćkowski, "A family of solution processable ligands and their Re(I) complexes towards light emitting applications" *Dyes and Pigments* **163** (2019) 86-101
IF = 3.767; punkty MNISW = 100
-
- P53.** T. Klemens, A. Świtlicka, S. Kula, M. Siwy, K. Łaba, J. Grzelak, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, "The effect of 2-, 3- and 4-pyridyl substituents on photophysics of fac-[ReCl(CO)₃(n-pytpy-κ²N)] complexes: Experimental and theoretical insights" *Journal of Luminescence* **209** (2019) 346-356
IF = 2.732; punkty MNISW = 70
-
- P54.** J. Palion-Gazda, K. Choroba, B. Machura, A. Świtlicka, R. Kruszyński, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, "Influence of the pyrazine substituent on the structure and magnetic properties of dicyanamide-bridged cobalt(II) complexes" *Dalton Transactions* **48** (2019) 17266-17280
IF=4.099; punkty MNISW = 140
-
- P55.** T. Klemens, A. Świtlicka, A. Szlapa-Kula, Ł. Łapok, M. Obłozza, M. Siwy M. Szalkowski S. Maćkowski, M. Libera, E. Schab-Balcerzak, B. Machura, "Tuning Optical Properties of Re(I) Carbonyl Complexes by Modifying Push-Pull Ligands Structure" *Organometallics* **38** (2019) 4206-4223
IF= 3.804; punkty MNISW = 100
-
- P56.** M. Małecka, B. Machura, A. Świtlicka, S. Kotowicz, G. Szafraniec-Gorol, M. Siwy, M. Szalkowski, S. Maćkowski, E. Schab-Balcerzak, „Towards better understanding of photophysical properties of rhenium(I) tricarbonyl complexes with terpy-like ligands”,
-

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **231** (2020) 118124
IF= 2.931; punkty MNISW =100

P57. M. Malik, D.C. Bieńko, U.K. Komarnicka, A. Kyzioł, M. Dryś, A. Świtlicka, E. Dyguda-Kazimierowicz, W. Jedwabny,
„Synthesis, structural characterization, docking simulation and in vitro antiproliferative activity of the new gold(III) complex with 2-pyridineethanol”
Journal of Inorganic Biochemistry **215** (2021) 111311
IF=3.212; punkty MNISW = 70

P58 K. Chorba, S. Kotowicz, A. Maroń, A. Świtlicka, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, K. Sulowska, S. Mańkowski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura
„Ground- and excited-state properties of Re(I) carbonyl complexes – Effect of triimine ligand core and appended heteroaromatic groups”
Dyes and Pigments, **192** (2021) 109472
IF=3.473; punkty MNISW = 100

P59 K. Choroba, A. Maroń, A. Świtlicka, A. Szłapa-Kula, M. Siwy, J. Grzelak, S. Maćkowski, T. Pedzinski, E. Schab-Balcerzak, B. Machura
„Carbazole effect on ground- and excited-state properties of rhenium(I) carbonyl complexes with extended terpy-like ligands”
Dalton Transaction, **50** (2021) 3943
IF=4.099; punkty MNISW = 140

5.2. Analiza bibliometryczna wg JCR

Całkowita Liczba publikacji	
Przed uzyskaniem stopnia doktora	38
Po uzyskaniu stopnia doktora	29
Sumaryczna wartość IF	192,125
Liczba wszystkich cytowań	783
Liczba cytowań bez autocytaowań	723
Indeks Hirscha	17

6. Inne osiągnięcia naukowo-badawcze

6.1 Informacja o realizowanych/zakończonych projektach badawczych

1. Projekt **SONATA** finansowany przez Narodowe Centrum Nauki NCN
tytuł: „Połączenia koordynacyjne kobaltu(II) jako nowe materiały magnetyczne wykazujące właściwości Single Ion Magnet lub Single Chain Magnet”
numer projektu: UMO-2-15/17/D/ST5/01344
rola w projekcie: kierownik
2. Projekt **PRELUDIUM** finansowany przez Narodowe Centrum Nauki NCN
tytuł: „Polimery koordynacyjne miedzi(II) w aspekcie badań strukturalno-magnetycznych”
numer projektu: UMO-2011/03/N/ST5/04421
rola w projekcie: autor projektu, kierownik

opiekun naukowy: prof. dr hab. Barbara Machura

3. Projekt **ORGANOMET** finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju NCBiR
tytuł: „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”
numer projektu: PBS2/A5/40/2014 (zadanie 4)
rola w projekcie: współwykonawca

6.2. Nagrody i wyróżnienia za działalność naukową

- 2019** Stypendium im. Bekkera przyznane przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej
- 2018** Nagroda Indywidualna Rektora Uniwersytetu Śląskiego III Stopnia za działalność naukowo-badawczą
- 2012/2013** Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia; (druga lokata w rankingu)

6.3. Staże naukowe i wizyty badawcze w ośrodkach zagranicznych i krajowych

1. Staż naukowy w Laboratorium Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet Helsiński, Helsinki, Finlandia; finansowany ze stypendium Agencji Rządu Fińskiego, CIMO Fellowship
data: 31.08. – 29.10.2010;
opiekun naukowy: *prof. Markku Leskela*
2. Wizyta naukowa w Instytucie Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet w Granadzie, Hiszpania; finansowany z programu Erasmus
data: 22.05.–29.05.2011
opiekun naukowy: *prof. Juan Niclos Gutiérrez*
3. Staże naukowe w Instytucie Chemii Molekularnej, Uniwersytet w Walencji, Hiszpania
1) data: 01.09 – 30.09. 2013; finansowany z projektu PRELUDIUM (UMO-2011/03/N/ST5/04421; kierownik grantu: mgr Anna Świtlicka; opiekun naukowy: prof. dr hab. Barbara Machura)
2) data: 1.03 – 31.03. 2015 ; finansowany z programu NITKA „Zwiększenie udziału osób dorosłych w kształceniu w zakresie narzędzi informatycznych i technologii”.
3) data: 31.09 – 1.10. 2018 finansowany z projektu SONATA (UMO-2015/17/D/ST5/01344; kierownik grantu: dr Anna Świtlicka)
4) data: 1.09 – 1.12. 2019 finansowany ze stypendium im. Bekkera, Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej
opiekun naukowy: *prof. Miguel Julve Olcina*
4. Staż krajowy w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach,
data: 2.07.2012–31.07.2012
opiekun: dr Grzegorz Benke

6.4. Prace na rzecz środowiska naukowego

- Recenzje dla redakcji czasopism naukowych

Czasopismo	Wydawnictwo	IF	Ilość recenzji
<i>Chemistry - An European Journal</i>	Wiley	4,857	2
<i>Chemistry - An Asian Journal</i>	Wiley	4,056	2
<i>Dalton Transaction</i>	RSC	4,390	3
<i>Journal of Molecular Structure</i>	Elsevier	2,463	12
<i>Heliyon</i>	Elsevier	1,857	2
		łącznie	21

6.5. Udział w konferencjach naukowych

Konferencje międzynarodowe:

1. **A. Świtlicka**, B. Machura, M. Penkala, A. Bieńko, A. Ożarowski, M. Ozerov, „Cobalt(II) complexes based upon 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine ligand and pseudohalido coligands showing slow magnetic relaxation”
V Forum EMR, Kudowa Zdrój, 5-8. 06. 2018
wystąpienie ustne
2. **A. Świtlicka**, B. Machura, A. Bieńko, M. Julve, Cobalt(II) coordination compounds of n-donor ligands –structure and magnetic behavior”
XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 7-9 .12. 2016
wystąpienie ustne
3. **A. Świtlicka-Olszewska**, “Structural, spectroscopic and DFT study of rhenium(I) carbonyls incorporating 1,10-phenanthroline derivatives”
XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry”, Smolenice, Słowacja, 31.05 – 5.06. 2015
wystąpienie ustne
4. T. Klemens, **A. Świtlicka-Olszewska**, B. Machura, “Rhenium complexes incorporating 2,2':6',2"-terpyridine derivatives –synthesis and photoluminescence properties.”
XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry”, Smolenice, Słowacja, 31.05 – 5.06. 2015
wystąpienie ustne
5. **A. Świtlicka**, B. Machura, J. Mroziński, „Novel oxalate copper(II) complexes – synthesis, X-ray studies, spectroscopic and magnetic properties”
XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, Słowacja, 2–7. 06. 2013
wystąpienie ustne
6. **A. Świtlicka**, B. Machura. J. Mroziński, „Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes”
XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 3-7.12. 2012
wystąpienie ustne
7. **A. Świtlicka**, B. Machura, M. Wolff, I. Gryca, I. Nawrot, T. Flak, ”Novel tricarbonyl rhenium(I) complexes – synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray structure and DFT calculations”
XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz; 6-10. 12. 2010
poster
8. **A. Świtlicka**, B. Machura, I. Nawrot, T. Flak, J. Mroziński: “Complexes based on the azido bridge–synthesis, X-Ray studies and magnetic properties”
XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 6-10. 12. 2010

poster

Konferencje krajowe

1. M. Suchan, **A. Świtlicka**, „Synteza oraz badania strukturalne i spektroskopowe związku kobaltu(II) jako potencjalnego związku typu SIM”
VIII Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców – Pomiedzy Naukami, 19-20. 09. 2018, Chorzów

poster

2. M. Michalik, **A. Świtlicka**, „Synteza, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa polimerów koordynacyjnych kobaltu(II)”
VII Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców – Pomiedzy Naukami, 14.09. 2018, Chorzów

poster

3. T. Klemens, **A. Świtlicka-Olszewska**, B. Machura, „Fotofizyka karbonylowych kompleksów renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny, 2,6-di(tiazol-2-il)pirydyny oraz 2,6-di(pirazyn-2-yl)pirydyny – eksperyment a obliczenia DFT”
V Ogólnopolska Konferencja dla Młodych Naukowców – Pomiedzy Naukami 16.09. 2016

poster

4. T. Klemens, **A. Świtlicka-Olszewska**, B. Machura
„Fotoluminescencyjne właściwości karbonylowych kompleksów renu(I) z pochodnymi 2,2':6',2"-terpirydyny – obliczenia metodami DFT”
IV Ogólnopolska Konferencja dla Studentów i Doktorantów Pomiedzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików, 18. 09. 2015

wystąpienie ustne

5. **A. Świtlicka**, B. Machura, „Synteza, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa nowych szczawianowych związków kompleksowych miedzi(II)”
Pomiedzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów 5.12. 2012

poster

6. **A. Świtlicka**, B. Machura, R. Kruszyński, “Synthesis, spectroscopic characterization, X-Ray studies and magnetic properties of N- and S-bonded thiocyanate copper(II) complexes”
54 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 5-7.07.2012

poster

7. **A. Świtlicka**, B. Machura, R. Kruszyński, “Synthesis, crystal structure of novel copper(II) complexes incorporating thiocyanate ion”
53 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 30.06 – 2.07. 2011

poster

8. **A. Świtlicka**, B. Machura, R. Kruszyński, “Synthesis, X-Ray studies of heterobimetallic Cu(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ”
53 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 30.06 – 2.07. 2011

poster

9. **A. Świtlicka**, B. Machura, I. Nawrot, R. Kruszyński, J. Mroziński, J. Kusz, “ $\text{Cu}(\text{N-N})_2\text{Cl}_2$ and $\text{Cu}(\text{N-N-N})\text{Cl}_2$ and HgCl_2 building block in the synthesis of coordination compounds – X-Ray studies and magnetic properties”
52 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26. 06. 2010

poster

10. **A. Świtlicka**, B. Machura, R. Kruszyński, J. Mroziński, J. Kusz, “Synthesis, X-ray studies and magnetic properties of heterobimetallic Cu(II)-Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ unit”
52 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-26. 06. 2010

poster

11. **A. Świtlicka**, B. Machura, J. Mroziński, R. Kruszyński, “Nowe kompleksy miedzi(II) z mostkującym ligandem SCN^- – synteza, badania strukturalne i magnetyczne”

53 Zjazd PTChem i SITPtchem, Gliwice, 14-18. 09. 2010

poster

12. B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, R. Kruszyński, J. Kusz, „Synteza, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa $[\text{Cu}(\text{pybzim})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ ”

51 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 25-27. 06. 2009

poster

13. B. Machura, A. Świtlicka, R. Kruszyński, J. Kusz, “Synthesis, spectroscopic characterization and X-Ray structure of $[\text{Cu}(\text{hmquin-7-COOH})_2(\text{MeOH})]$ ”

51 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 25-27. 06. 2009

poster

7. Działalność dydaktyczna i opieka nad studentami

7.1. Prowadzenie zajęć dydaktycznych – Uniwersytet Śląski

- | | |
|------------------|---|
| 2015/2016 | <ol style="list-style-type: none">1. Laboratorium z podstaw chemii B dla studentów I roku chemii studiów I stopnia – prowadzący2. Laboratorium specjalizacyjne A dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący3. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący |
| 2016/2017 | <ol style="list-style-type: none">1. Laboratorium specjalizacyjne B – Fizykochemia faz skondensowanych dla studentów III roku chemii studiów I stopnia – prowadzący2. Laboratorium specjalizacyjne A – Fizykochemia faz skondensowanych dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący3. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący4. Laboratorium z chemii nieorganicznej dla studentów II roku chemii studiów I stopnia – prowadzący |
| 2017/2018 | <ol style="list-style-type: none">1. Laboratorium z podstaw Chemii B dla studentów I roku technologii chemicznej studiów I stopnia – prowadzący2. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący |
| 2018/2019 | <ol style="list-style-type: none">1. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii budowlanej studiów II stopnia – prowadzący2. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący |
| 2019/2020 | <ol style="list-style-type: none">1. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący2. Laboratorium specjalizacyjne A – Fizykochemia faz skondensowanych dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący3. Seminarium licencjackie dla studentów III roku chemii studiów I stopnia – prowadzący |
| 2020/2021 | <ol style="list-style-type: none">1. Konwersatorium z chemii ogólnej z elementami chemii fizycznej dla studentów I roku biofizyki studiów I stopnia – prowadzący2. Laboratorium z chemii ogólnej i nieorganicznej dla studentów I roku biologii studiów I stopnia – prowadzący3. Laboratorium z chemii nieorganicznej dla studentów II roku chemii studiów I stopnia – prowadzący |

4. Laboratorium z krystalografii dla studentów I roku chemii studiów II stopnia – prowadzący

7.2 Opieka naukowa nad studentami

7.2.1. Prace licencjackie

- 2020**
1. Monika Suchan
„Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe związku kompleksowego kobaltu(II) o wzorze $[\text{Co}(\text{MZ-15})_2(\text{NCS})_2]$ ”
– promotor
 2. Katarzyna Kaliwoda
„Synteza, struktura krystaliczna i aktywność cytotoksyczna związku kompleksowego wanadu(V)”
– promotor
 3. Łukasz Lebida
„Aktywność biologiczna pięciokoordynacyjnych związków wanadu(IV)”
– promotor
 4. Arkadiusz Dębski
„Synteza i badania struktury polimeru koordynacyjnego kobaltu(II) opartego na jonie dca”
– promotor
- 2019**
5. Nikola Bednarska
„Synteza, badania strukturalne, spektroskopowe oraz luminescencyjne karbonylków $\text{renu}(I)$ z ligandami N-donorowymi”
– promotor
- 2017**
6. Paulina Brzeźniak
„Analiza strukturalna pseudohalogenowych kompleksów kobaltu(II) w oparciu o spektroskopię IR”
– promotor
 7. Karolina Janocha
„Pięciokoordynacyjne związki kobaltu(II)”
– promotor
 8. Angelika Bogdan
„Widma absorpcyjne związków kompleksowych kobaltu(II)”
– promotor
- 2013**
9. Iwona Buczek
„Wyznaczanie struktury krystalicznej i molekularnej polimeru koordynacyjnego miedzi(II) o wzorze $[\text{Cu}(3\text{-MepzH})_2(\text{SCN})_2]_n$ ”
– opiekun naukowy
 10. Katarzyna Czerwińska
„Spektroskopia EPR w związkach kompleksowych miedzi(II)”
– opiekun naukowy
- 2012**
11. Magdalena Omasta
„Wyznaczanie struktury krystalicznej i molekularnej związku kompleksowego w oparciu o zarejestrowany obraz dyfrakcyjny”
– opiekun naukowy
- 2010**
12. Maciej Kapkowski
„Analiza strukturalna pięciokoordynacyjnych kompleksów miedzi(II) typu $[\text{Cu}(\text{N-N})_{2x}]_x$ w oparciu o strukturalną bazę danych Cambridge Structural Database (CSD)”
– opiekun naukowy

7.2.2. Prace magisterskie

- 2019**
1. Marcin Bzowski
„Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe polimerów koordynacyjnych kobaltu(II)”
– promotor
 2. Magdalena Mastrowska
„Synteza, charakterystyka strukturalna i spektroskopowa polimerów koordynacyjnych kobaltu(II) opartych na jonach dca⁻ i tcm⁻”
– promotor
 3. Paulina Brzeźniak
„Synteza, badania strukturalno-magnetyczne dla pięciokoordynacyjnych związków kobaltu(II) opartych na 2,6 – bis(pirazolilo)pirydynie”
– promotor
- 2016**
4. Marta Goździcka
„Tiocyjanianowe połączenia koordynacyjne miedzi (II) – synteza, struktura krystaliczna i molekularna, badania spektroskopowe i właściwości magnetyczne”
– promotor
 5. Karolina Watkowska
„Synteza, badania strukturalne i właściwości magnetyczne związków kobaltu(II) opartych na jonie dicyjanoamidowym”
– promotor

7.2.3. Prace doktorskie

- 2020**
- Tomasz Klemens
„Karbonylowe kompleksy renu(I) z ligandami triiminowymi w aspekcie badań strukturalnych i luminescencyjnych”
– promotor pomocniczy
– data obrony: 19 czerwiec 2020r.

Podsumowanie opieki naukowej nad studentami

Prace licencjackie	promotor:	8
Prace licencjackie	opiekun naukowy:	4
Prace magisterskie	promotor:	5
Prace doktorskie	promotor pomocniczy	1
Łącznie		18

8. Działalność organizacyjna i popularyzatorska

- 2017**
- Projekt pt. **„CHIP – Chemia i Praca – Zwiększenie kompetencji w ramach studiów I i II stopnia na kierunku Chemia i Technologia Chemiczna”** Projekt dofinansowany z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój
temat zajęć: zajęcia praktyczne realizowane w formie projektowej:
wymiar: 30 godzin/grupę, 1 grupa; studenci kierunku chemia

- 2016** Współtwórca i współwykonawca ekspozycji pt. „Magiczny świat kryształów” w ramach **V Śląskiego Festiwalu Nauki**
Katowice, Międzynarodowe Centrum Kongresowe
- 2012** **Piknik Naukowy**
Chorzów, Śląskie Międzyuczelniane Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych
- 2007-2011** Współtwórca i współwykonawca pokazów chemicznych organizowanych w ramach **Święta Liczby Pi**
13.03. 2008 pokaz p.t. „Między magią a chemią”
13.03.2009 pokaz p.t „Zimno, ciepło i tik-tak!”
12.03.2010 pokaz p.t „Przygotowania do przyjęcia”
14.03.2011 pokaz p.t „Chemiczne żywioły”
Katowice, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Instytut Chemii.
- 2010** Współorganizator i współwykonawca pokazów chemicznych w ramach **Festiwalu Nauki**
Katowice, plac przed Rektoratem Uniwersytetu Śląskiego