AUTOREFERAT

dr Beata Cristóvão

Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie





Lublin, 2015

- Imię i nazwisko: Beata Cristóvão Adres służbowy: Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin tel. 081-537-57-65, fax: 081- 533-33-48 e-mail: beata.cristovao@poczta.umcs.lublin.pl
- 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

magister chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 1994

doktor nauk chemicznych, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2002 rozprawa doktorska pt. "Spektroskopowe, termiczne i magnetyczne badanie kompleksów kwasu 5-chloro-2-metoksybenzoesowego z wybranymi pierwiastkami bloku d i 4f"

3. Informacje o przebiegu pracy naukowej

1994 – do chwili obecnej	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, Polska
	Wydział Chemii, Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej (utworzony po podziale Zakładu Chemii Nieorganicznej i Ogólnej w roku 1998)
	asystent naukowo-dydaktyczny (01.10.1994–30.09.2002)
	adiunkt naukowo-dydaktyczny (01.10.2002–)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a. tytuł osiągnięcia naukowego

"Nowe homo- i heterordzeniowe połączenia koordynacyjne z ligandami N,Odonorowymi typu zasad Schiffa"

b. autorzy, tytuły publikacji, rok wydania

- **H1.** <u>Beata Cristóvão</u>, Julia Kłak, Barbara Miroslaw, Liliana Mazur. Synthesis, crystal structures and magnetic characterization of heterodinuclear Cu^{II}Gd^{III} and Cu^{II}Tb^{III} Schiff base complexes. *Inorganica Chimica Acta* 378 (2011) 288–296.
- H2. <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw, Tautomerism of a compartmental Schiff base ligand and characterization of a new heterometallic Cu^{II}–Dy^{III} complex – Synthesis, structure and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications* 52 (2015) 64–68.

- H3. <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw, Julia Kłak. N,N'-bis(5-bromo-2-hydroxy-3methoxybenzylidene)-1,3-diaminopropane Cu–4f–Cu and Cu–4f complexes: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron* 34 (2012) 121–128.
- H4. <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw. Propeller-like heterotrinuclear Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} compounds Physicochemical properties. *Inorganica Chimica Acta* 401 (2013) 50–57.
- **H5.** <u>Beata Cristóvão</u>, Julia Kłak, Barbara Miroslaw. Synthesis and characterization of Cu^{II} -Ln^{III} (Ln = Ho, Tm, Yb or Lu) complexes with N₂O₄-donor Schiff base ligand. *Journal of Coordination Chemistry* 67 (16) (2014) 2728–2746.
- H6. Agnieszka Wronka, Irena Malinowska, Wiesława Ferenc, <u>Beata Cristóvão</u>. Chromatographic study of novel heteronuclear complexes with Schiff base as main ligand. *Chromatographia* 77 (2014) 1103–1112.
- **H7.** <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw, Julia Kłak. New mononuclear Cu^{II} and tetranuclear Cu^{II}₂–La^{III}₂ Schiff base complexes Physicochemical properties. *Polyhedron* 62 (2013) 218–226.
- H8. <u>Beata Cristóvão</u>. Spectral, thermal and magnetic properties of Cu(II) and Ni(II) complexes with Schiff base ligands. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 (12) (2011) 1639–1648.
- H9. <u>Beata Cristóvão</u>, Zbigniew Hnatejko. Lanthanide(III) compounds with the N₂O₄ Schiff base Synthesis, spectral, thermal, magnetic and luminescence properties. *Journal of Molecular Structure* 1088 (2015) 50–55.
- **H10.** <u>Beata Cristóvão</u>, Julia Kłak, Barbara Miroslaw. Synthesis, crystal structures and magnetic behavior of Ni^{II}–4f–Ni^{II} compounds. *Polyhedron* 43 (2012) 47–54.
- H11. <u>Beata Cristóvão</u>, Julia Kłak, Robert Pełka, Barbara Miroslaw, Zbigniew Hnatejko. Heterometallic trinuclear 3d–4f–3d compounds based on a hexadentate Schiff base ligand. *Polyhedron* 68 (2014) 180–190.
- **H12.** <u>Beata Cristóvão</u>, Robert Pełka, Barbara Miroslaw, Julia Kłak. A heterometallic Ni₂Gd₂ complex: Synthesis, structure and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications* 46 (2014) 94–97.
- **H13.** <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw, Julia Kłak, Michał Rams. Carbonato-bridged heteronuclear $Ni^{II}_{2}Ln^{III}_{2}$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) complexes synthesized by

fixation of atmospheric CO_2 – Structural and magnetic studies. *Polyhedron* 85 (2015) 697–704.

- **H14.** <u>Beata Cristóvão</u>, Barbara Miroslaw. Asymmetry in propeller-like trinuclear diphenoxo-bridged Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = La, Pr, Nd) Schiff base complexes Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Coordination Chemistry* DOI 10.1080/00958972.2015.1022166.
- **H15.** <u>Beata Cristóvão</u>, Robert Pełka, Barbara Miroslaw. A novel hexanuclear Cu^{II}₄–Gd^{III}₂ cluster obtained from heterotrinuclear building blocks. *Inorganic Chemistry Communications* 54 (2015) 81–84.

c. omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Związki kompleksowe zawierające N,O-donorowe ligandy typu zasad Schiffa charakteryzują się obecnością w strukturze podwójnego wiązania C=N, zwanego wiązaniem iminowym. Szerokie możliwości koordynacyjne zasad Schiffa, ich strukturalna różnorodność, możliwość tworzenia z jonami metali na różnych stopniach utlenienia stabilnych kompleksów, sprawiają, że są one interesującymi związkami dla naukowców z różnych dziedzin, w tym także szeroko rozumianej chemii koordynacyjnej. W roku 1933 P. Pfeiffer i jego współpracownicy w wyniku reakcji kondensacji aldehydu salicylowego i 1,2-etylenodiaminy otrzymali po raz pierwszy N,N'-bis(salicylideno)etylenodiaminę N₂O₂-donorowy charakteryzujący (salen), ligand się czterema miejscami koordynacyjnymi. Obecnie z aldehydu salicylowego i jego pochodnych oraz różnych amin pierwszorzędowych otrzymuje się liczne ligandy heterodonorowe o strukturze opartej na szkielecie salenu, które umożliwiają selektywną jak i równoczesną koordynację jonów metali bloku d – o mniejszym promieniu jonowym (0,75-0,6 Å) np. *d*-elektronowych, a także o większym promieniu jonowym (1,06–0,85 Å) np. f-elektronowych. Daje to możliwość wykorzystania ich do syntezy homo- i heterordzeniowych związków kompleksowych o ciekawej budowie koordynacyjnej i ważnych z praktycznego punktu widzenia właściwościach fizykochemicznych (luminescencyjnych, katalitycznych, magnetycznych itd.) oraz biologicznych. W ostatnich latach intensywnie badane są kompleksy na bazie jonów d- i f-elektronowych, a szczególnie występujące w nich oddziaływania magnetyczne między centrami paramagnetycznymi, w których najczęściej pośredniczy diamagnetyczny ligand. Mogą one znaleźć potencjalne zastosowanie przy budowie pierwszego komputera kwantowego oraz w produkcji nowych nośników do gromadzenia informacji w formie qubitów. Moje badania prowadzone nad syntezą i charakterystyką homo- i heterordzeniowych związków koordynacyjnych zawierających di/lub f-elektronowe centra metaliczne z ligandami N,O-donorowymi typu zasad Schiffa wiążą się z obecnymi nurtami badawczymi nad tego typu połączeniami H1–H15.

Cele mojej pracy badawczej były następujące:

- Synteza nowych homo- i heterordzeniowych związków kompleksowych z ligandami N,O-donorowymi typu zasad Schiffa
- Określenie ich budowy na poziomie molekularnym i struktury ich kryształów, zbadanie czynników sprzyjających tworzeniu kompleksów wielordzeniowych oraz w ramach badań podstawowych zbadanie ich właściwości fizykochemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości magnetycznych
- Scharakteryzowanie budowy cząsteczkowej i supramolekularnej wybranych do syntezy ligandów salenowych, określenie ich preferencji koordynacyjnych, giętkości szkieletu cząsteczkowego i wpływu różnych podstawników na możliwość koordynowania jonów metali 3d- i 4f-elektonowych
- Zbadanie wpływu konfiguracji elektronowej różnych centrów metalicznych w kompleksach homo- i heterordzeniowych na budowę i właściwości otrzymanych związków kompleksowych
- Analiza oddziaływań magnetycznych w otrzymanych kompleksach
- Zbadanie zmian w strukturze i właściwościach kompleksów w szeregu lantanowców(III) wraz ze wzrostem ich liczby atomowej i zmniejszającym się promieniem jonowym.

Wybrane do syntezy kompleksów heteordzeniowych ligandy: N,N'-bis(5-bromo-2hydroksy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę, $C_{19}H_{20}N_2O_4Br_2$ (H_2L) H1 (rys. 1, 2) i N,N'-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminę, $C_{17}H_{18}N_2O_4$ (H_4LD) H2 (rys. 3, 4) otrzymałam w wyniku reakcji kondensacji (2:1) odpowiednio aldehydu 5bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzoesowego (BrC₆H₂-2-(OH)-3-(OCH₃)CHO) lub 2,3dihydroksybenzoesowego ((HO)₂C₆H₃CHO) i 1,3-propylenodiaminy (NH₂(CH₂)₃NH₂). Różnią się one obecnością lub brakiem w pierścieniu benzenowym atomu Br w pozycji 5 oraz rodzajem podstawnika w pozycji 3 (–OCH₃ lub –OH).

Związek H_2L krystalizuje w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej *P*-1 H1. W temperaturze pokojowej w krysztale H_2L występuje przewaga formy enolowej nad ketonową. H_2L jest ligandem wielofunkcyjnym, który posiada sześć potencjalnych

atomów donorowych N_2O_4 : dwa atomy azotu grup iminowych, dwa atomy tlenu grup hydroksylowych i dwa atomy tlenu grup metoksylowych.



Rys. 1. Schemat zasady Schiffa H₂L Rys. 2. Struktura ligandu H₂L H1

Jest to tzw. *bicompartmental Schiff base ligand*, w jego mniejszej, "wnęce" N_2O_2 może następować koordynacja jonów metali d-elektronowych (np. Cu^{II}, Ni^{II}) natomiast w większej "wnęce" O_2O_2 koordynacja jonów lantanowców(III).

Podobnie jak H_2L również *N,N'*-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3diamina H_4LD jest ligandem sześciodonorowym (heksadentnym), który ma zdolność koordynowania jonów metali poprzez donorowe atomy azotu i tlenu. Krystalizuje ona w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *P*2₁2₁2₁ **H2**. Związek H_4LD wykazuje zmianę koloru wraz ze zmianą temperatury (termochromizm). W temperaturze 100 K jest on żółty a w pokojowej pomarańczowy.



Rys. 3. Schemat zasady Schiffa H₄LD Rys. 4. Budowa cząsteczki H₄LD H2

W krysztale **H₄LD** istnieje równowaga pomiędzy formami OH i NH (tautomeria ketoenolowa). Współczynniki obsadzenia atomów H na atomach N/O w obu fragmentach cząsteczki wynoszą odpowiednio 1/0 i 0,55/0,45 w 293 K oraz 0,71/0,29 i 0,59/0,41 w 100 K. Zaobserwowane w kryształach długości wiązań C–O, C–C i C–N są średnią odpowiadających sobie długości wiązań w odmianach tautomerycznych OH i NH.

W wyniku reakcji H_2L z octanem miedzi(II)/niklu(II) lub/i azotanem(V) odpowiedniego lantanowca(III) otrzymałam nowe homo- i heterordzeniowe związki

kompleksowe o różnym składzie i różnych właściwościach fizykochemicznych. Podczas syntezy kompleksów heterordzeniowych zachowany został stosunek stechiometryczny ligandu N,O-donorowego do jonu 3d i 4f wynoszący 2:2:1.

Heterotrójrdzeniowe związki kompleksowe Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} o wzorze ogólnym [Cu₂Ln(L)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₂·3H₂O (Ln = La (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4), Sm (5), Eu (6)) tworzą serię związków izostrukturalnych. Otrzymałam je jako substancje stałe, krystaliczne o barwie zielonej H3, H4 (rys. 5, 6). Są to kompleksy kationowe, krystalizujące w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *C*2/c, w których stosunek ligandu typu zasady Schiffa do metalu 3d i 4f wynosi 2:2:1. Kompleksy 1–6 zostały w pełni scharakteryzowane strukturalnie, spektroskopowo, termicznie i magnetycznie. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazały, że jon lantanowca lekkiego(III) jest dziesięciokoordynacyjny i leży na środku symetrii. Otaczają go dwa symetrycznie zależne aniony ligandu N₂O₄-donorowego (L^{2–}) i jeden dwupozycyjny (bipozycyjny) η^2 -chelatujący jon azotanowy(V). Wielościan koordynacyjny wokół Ln^{III} ma postać zniekształconego słupa trygonalnego z centrowaną jedną krawędzią i trzema ścianami. Długość wiązania lantanowiec–tlen zależy od chemicznej natury koordynujących atomów tlenu i rośnie w kolejności: O_{fenoksy} < O_{(azotan}(V)) < O_{metoksy} (od 2,371(5) do 2,636(3) Å).



Rys. 5. Struktura kompleksu [Cu₂Nd(L)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₂·3H₂O (4) H3



Rys. 6. Schemat kompleksów heterotrójrdzeniowych Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}

Natomiast dwa jony miedzi(II), położone liniowo po obu stronach lantanowca(III), mają liczbę koordynacyjną równą pięć. Sferę koordynacyjną każdego jonu Cu^{II} stanowią dwa atomy azotu pochodzące od grupy iminowej, dwa atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa i jedna cząsteczka wody znajdująca się w pozycji aksjalnej. Wokół jonu centralnego ligandy tworzą zniekształconą piramidę tetragonalną.

W kryształach kompleksów **1–6** jony Cu^{II} i Ln^{III} połączone są poprzez dwa mostkujące fenylowe atomy tlenu zasady Schiffa. Z uwagi na różnice w wartościach promienia jonowego miedzi(II) i lantanowców(III), długości wiązań Cu/Ln–O_{fenoksy} różnią się i wynoszą odpowiednio ~1,95 Å (Cu–O_{fenoksy}) i ~2,50 Å (Ln–O_{fenoksy}). Natomiast odległość Cu…Ln wynosi ~3,60 Å). Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi (J. P. Costes *at el. Eur. J. Inorg. Chem.*, 5235 (2008), J. P. Costes *at el. Inorg. Chem.*, **39**, 5994 (2000)).

W celu zbadania wpływu jonu lantanowca(III) na strukturę i właściwości fizykochemiczne związków heterordzeniowych otrzymałam również i scharakteryzowałam kompleksy lantanowców ciężkich(III) i miedzi(II) z ligandem N,O-donorowym (H_2L) H1, H4, H5. W przeciwieństwie do wcześniej omawianych kompleksów są to związki heterodwurdzeniowe o wzorze ogólnym [CuLn(L)(NO₃)₂(H₂O)₃MeOH]NO₃·MeOH (Ln = Gd (7), Tb (8), Dy (9), Ho (10), Er (11), Tm (12), Yb (13), Lu(14)) (rys. 7, 8). Krystalizują one w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/n$. Stosunek liganda N,O-donorowego do jonów metali 3d i 4f wynosi odpowiednio 1:1:1.



Rys. 7 Struktura kompleksu [CuHo(L)(NO₃)₂(H₂O)₃MeOH]NO₃·MeOH H5



Rys. 8 Schemat kompleksów heterodwurdzeniowych Cu^{II}–Ln^{III}

Podobnie jak w kompleksach heterotrójrdzeniowych **1–6**, również i w kompleksach heterodwurdzeniowych **7–14** koordynacja jonu lantanowca(III), jako twardego kwasu, z ligandem N,O-donorowym zachodzi tylko poprzez atomy tlenu pochodzące od dwóch grup metoksylowych i dwóch zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa. Ponadto sferę koordynacyjną jonu lantanowca ciężkiego(III) o LK 9 uzupełniają dwupozycyjny η^2 -chelatujący jon azotanowy(V) i trzy cząsteczki wody. Jon Ln^{III} wykazuje koordynację podobną do zniekształconego słupa trygonalnego z trzema daszkami nad ścianami kwadratowymi. Natomiast jon Cu^{II} wykazuje geometrię oktaedryczną. W płaszczyźnie ekwatorialnej znajdują się donorowe atomy tlenu i azotu pochodzące od zasady Schiffa a pozycje aksjalne zajęte są przez cząsteczkę metanolu i jednopozycyjny (monodentny) jon

azotanowy(V). W upakowaniu cząsteczek w krysztale można wyróżnić warstwy prostopadłe do osi krystalograficznej c.

Analogicznie, jak w przypadku kompleksów heterotrójrdzeniowych **1–6**, również w serii kompleksów heterodwurdzeniowych **7–14** jony Cu^{II} połączone są z jonami pierwiastków 4f-elektronowych poprzez podwójne mostki tlenowe, a długość wiązania Ln–O również zależy od chemicznej natury koordynujących atomów tlenu. Najkrótsze są wiązania Ln–O_{woda} a najdłuższe Ln–O_{metoksy}. Analizując długości wiązań Ln–O_{fenoksy} w szeregu izostrukturalnych kompleksów **7–14** zaobserwowałam kontrakcję lantanowcową (od 2,398(1) Å dla (Gd) do 2,318(6) Å dla (Yb)) **H1**, **H4**, **H5**.

Z przeglądu literatury dotyczącej badań właściwości magnetycznych związków kompleksowych wynika, że zależą one od wielu czynników: struktury elektronowej jonów centralnych, długości wiązań metal-ligand, oddziaływań między centrami metalicznymi, symetrii orbitali jonów centralnych i atomów ligandów mostkowych, stanowiących drogę oddziaływań, wartości kąta mostkującego, siły pola krystalicznego itd. Badania magnetyczne wykonane dla heterotrójrdzeniowych kompleksów Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = La (1), Ce (2), Pr (3), Nd (4)) wykazały, że oddziaływania magnetyczne między jonami Cu^{II} i lantanowców lekkich(III) (Ce^{III}, Pr^{III}, Nd^{III}), mają charakter antyferromagnetyczny, o czym może świadczyć obniżenie wartości iloczynu $\chi_m T$ (gdzie χ_m – podatność magnetyczna molowa) wraz z obniżeniem temperatury *T* (rys. 9) **H3**.



Rys. 9. Zależność $\chi_m T$ (\circ) i χ_m^{-1} (\bullet) od T dla kompleksu 2, $\chi_m T$ (\Box) i χ_m^{-1} (\blacksquare) od T dla kompleksu 3 oraz $\chi_m T$ (Δ) i χ_m^{-1} (\blacksquare) od T dla kompleksu 4 H3

Obniżanie wartości $\chi_m T$ może być dodatkowo wywołane efektem pola krystalicznego pochodzącym od jonów lantanowców(III). Ponadto, pomiary namagnesowania (*M*) w zależności od natężenia pola magnetycznego (0–5T) dla kompleksów Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} (Ln = Ce (**2**), Pr (**3**), Nd (**4**)) wykazały, że nie osiągają one nasycenia nawet w polu o natężeniu 5 T. Analiza ilościowa właściwości magnetycznych kompleksów heterordzeniowych zawierających jony lantanowców(III) (z wyjątkiem Gd^{III}) nie jest możliwa ze względu na wpływ pola ligandów i sprzężnie spinowo-orbitalne.

Z danych rentgenowskiej analizy strukturalnej wynika, że w powyższych kompleksach odległość między centrami metalicznymi Cu…Ln jest większa niż 3Å, co raczej wyklucza nakładanie się orbitali jonów metali. Oddziaływanie między bezpośrednie paramagnetycznymi centrami jonów metali ma charakter nadwymienny (ang. superexchange), gdyż zachodzi poprzez orbitale mostkujących atomów tlenu. Zaobserwowano, że wielkość oddziaływania nadwymiennego w kompleksach zależy od wartości kąta dwuściennego między płaszczyznami utworzonymi przez dwa centra metaliczne połączone ligandami mostkującymi (najczęściej stosowany skrót α lub β). Większa wartość tego kata, powoduje mniejszą planarność orbitali i w konsekwencji występuje słabsze oddziaływanie między nimi. W otrzymanych kompleksach Cu^{II}-Ln^{III}-Cu^{II} wartość kata dwuściennego między płaszczyznami O-Ln-O i O-Cu-O mieści się w granicach 16–17°, co może wskazywać na słabe oddziaływania magnetyczne miedzy centrami metalicznymi.

Heterodwurdzeniowe kompleksy Cu^{II}–Ln^{III} zawierające w kryształach jony miedzi(II) i lantanowców ciężkich(III) takie jak: Gd^{III} (7), Tb^{III} (8), Dy^{III} (9) lub Er^{III} (11)) wykazują ferromagnetyczne sprzężenie pomiędzy centrami metalicznymi, o czym świadczy charakterystyczny wzrost wartości $\chi_m T$ (przykładowo rys. 10) H1, H3. Natomiast w pozostałych związkach heterodwurdzeniowych zawierających jony Cu^{II} i Ho^{III} (10), Tm^{III} (12) lub Yb^{III} (13) nie było możliwe określenie charakteru oddziaływań między centrami Cu^{II} i Ln^{III} ze względu na silny wpływ efektu pola krystalicznego. W kompleksie Cu^{II}–Lu^{III} (14), ze względu na diamagnetyczny jon Lu^{III}, zaobserwowano jedynie słabe oddziaływania antyferromagnetyczne pomiędzy jonami miedzi(II), H5. Analiza oddziaływań magnetycznych w kompleksie Cu^{II}–Gd^{III} (7) H1 pozwoliła określić ich siłę i rodzaj. Uzyskana dodatnia wartość stałej sprzężenia J (J = 7.89(1) cm⁻¹), świadczy o występowaniu ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych między jonami Gd^{III}. Cu^{II} i Dodatkowo wykazano słabe oddziaływanie 0 charakterze antyferromagnetycznym występujące między jednostkami dimerycznymi (J' = -0.066(1) cm⁻¹), w których pośredniczą wiązania wodorowe.



Rys. 10. Zależność $\chi_m T(\circ)$ i $\chi_m^{-1}(\bullet)$ od T dla kompleksu 7 H1

Podobnie, jak dla większości kompleksów Cu^{II}-Gd^{III} (tabela 1) również w przypadku kompleksu 7 istnieje korelacja między wartością J, a wartością kąta dwuściennego α H1. Analogicznie jak w przypadku kompleksów heterotrójrdzeniowych, również w powyższych kompleksach zbyt duża odległość między centrami metalicznymi Cu…Ln (większa niż 3Å, tabela 1) uniemożliwia bezpośrednie nakładanie się orbitali jonów metali. W oddziaływaniu wymiennym pośredniczą mostkujące atomy tlenu pochodzące od zasady Schiffa. Badania właściwości magnetycznych kompleksów heterordzeniowych, w których centra metaliczne połączone są poprzez dwa mostkujące fenylowe atomy tlenu (diphenoxo bridged *complexes*) wskazuja, że dla wiekszości zwiazków kompleksowych ferromagnetyczne oddziaływania wymienne między jonami metali 3d i 4f rosną wraz ze wzrostem wartości kąta mostkującego (M-O-Ln) i ze zmniejszaniem się wartości kąta dwuściennego między płaszczyznami O-M-O i O-Ln-O. Brak planarności, czyli duża wartość kąta między płaszczyznami CuO_{2(fenoksy)} i LnO_{2(fenoksy)} skutkuje słabszym pokrywaniem się orbitali. W kompleksach 7-13 wartości kata mostkującego Cu-O-Ln w zakresie 101.9(4)-104.6(3)° warunkują ortogonalność orbitali, co w rezultacie prowadzi do sprzężenia ferromagnetycznego między jonami metali. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że w kompleksach 7-13 wartości kąta dwuściennego między płaszczyznami O-Ln-O i O-Cu-O (b) wynoszące około 2,5-3,0° są porównywalne z wynikami otrzymanymi przez Mohanta et al. (Inorg. Chem. Commun, 5, 585 (2002)) i Koner et al. (*Inorg. Chem.*, 44, (2005) 3524) ($\delta = 4,0-4,7^{\circ}$) dla kompleksów heterodwurdzeniowych o

zbliżonych parametrach strukturalnych, ale są znacznie mniejsze w porównaniu do wartości 16,6–19,1° podanych przez Costes *et al.* (*Inorg. Chem.*, **36**, 3429 (1997)), Ishida *et al.* (*Dalton Trans.*, **41**, 13609 (2012)), Koner *et al.* (*Eur. J. Inorg. Chem.* 1500 (2005)) i Jana *et al.* (*Inorg. Chem.*, **49**, 9012 (2010)). Mniejsze wartości δ mogą wskazywać na silniejsze oddziaływania magnetyczne między paramagnetycznymi jonami w analizowanych kompleksach **7–13 H5**.

Tabela 1. Porównanie wybranych parametrów strukturalnych (długości wiązań [Å] i kątów dwuściennych między płaszczyznami O–Cu–O i O–Ln–O, δ [°],) oraz natury oddziaływań magnetycznych w wybranych heterodwurdzeniowych kompleksach salenowych Cu^{II}–Ln^{III} H5

	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb
Cu ^{II} –Ln ^{III}	H1	H1	H3	H5	H3	H5	H5
Cu-O _{fenoksy}	1.955(1)	1.951(2)	1.951(2)	1.952(3)	1.949(2)	1.954(4)	1.953(6)
	1.993(2)	1.995(2)	1.983(2)	1.983(3)	1.983(2)	1.991(4)	1.976(6)
Ln-O _{fenoksy}	2.387(2)	2.372(2)	2.365(2)	2.351(3)	2.341(2)	2.338(4)	2.315(7)
2	2.398(1)	3.378(2)	3.369(2)	2.356(3)	3.349(2)	2.344(4)	2.318(6)
Cu…Ln	3.539(1)	3.522(4)	3.618(1)	3.504(1)	3.613(1)	3.494(1)	3.476(1)
δ	2.5(1)	2.6(1)	2.9(1)	2.7(1)	2.8(1)	3.0(2)	2.9(4)
Oddz.	F	F	F	?	F	?	?
J	7.89	—	_	_	—	_	_
Cu ^{II} –Ln ^{III}	[1]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]
Cu-O _{fenoksy}	1.899(8)	1.908(6)	1.902(2)	1.915(9)	<i>n.a</i> .	1.904(6)	1.887(8)
	1.903(9)	1.909(7)	1.899(2)	1.908(10)	n.a.	1.899(7)	1.897(9)
Ln-O _{fenoksy}	2.330(8)	2.334(6)	2.318(2)	2.383(9)	n.a.	2.270(7)	2.282(8)
·	2.403(8)	2.381(6)	2.375(6)	2.371(9)	n.a.	2.339(6)	2.323(9)
Cu…Ln	3.401	3.402	3.383	3.372	n.a.	3.347	3.338
δ	4.3	4.2	4.0	4.7	<i>n.a</i> .	4.1	4.3
Oddz.	F	F	F	F	?	F	F
J	4.06	_	_	_	_	_	_
Cu ^{II} –Ln ^{III}	[3]	[4]	[4]	[4]	[4]		
Cu-O _{fenoksy}	1.953(2)	1.963(2)	1.956(2)	1.960(2)	1.9566(18)	_	_
	1.952(2)	1.958(2)	1.958(2)	1.955(2)	1.9513(17)	_	_
Ln-O _{fenoksy}	2.387(2)	2.3797(19)	2.372(2)	2.358(2)	2.3495(17)	_	_
-	2.390(2)	2.3771(19)	2.362(2)	2.356(2)	2.3464(17)	_	_
Cu…Ln	3.5231(4)	3.5177(18)	3.510(4)	3.499(2)	3.4923(19)	_	_
δ	16.6(2)	17.33	17.32	17.42	17.50	_	_
Oddz.	F	F	F	F	F	_	_
J	4.80	—	—	_	—	_	_
Cu ^{II} –Ln ^{III}	[5]	[6]		[6]	[6]		[6]
Cu-O _{fenoksy}	1.915(2)	1.899(4)	—	1.897(2)	1.907(4)	-	1.913(3)
-	1.909(2)	1.895(4)	_	1.883(2)	1.881(4)	_	1.895(3)
Ln-O _{fenoksy}	2.380(2)	2.329(4)	_	2.294(4)	2.290(4)	_	2.259(3)
2	2.343(2)	2.312(4)	_	2.292(4)	2.290(4)	_	2.253(3)
Cu…Ln	3.401	3.3276(8)	_	3.2936(5)	3.281	_	3.260
δ	2.1	18.4	_	17.6	19.1	_	19.1
Oddz.	F	F	_	F	F	_	AF
J	6.30	_	_	_	_	_	_

Oddz. – Charakter oddziaływań, n.a. – brak danych, F-ferromagnetyczne, AF-antyferromagnetyczne, *J* – stała sprzężenia [cm⁻¹]. **[1]** [Mohanta *et al. Inorg. Chem. Commun*, **5**, 585 (2002); **[2]** Koner *et al. Inorg. Chem.*, **44**, 3524 (2005) **[3]** przez Costes *et al. Inorg. Chem.*, **36**, 3429 (1997); **[4]** Ishida *et al. Dalton Trans.*, **41**, 13609 (2012).); **[5]** Koner *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 1500 (2005), Jana *et al. Inorg. Chem.*, **49**, 9012 (2010); **[6]** Jana *et al. Inorg. Chem.*, **49**, 9012 (2010)

Otrzymane wyniki badań magnetycznych kompleksów 2–13 są zgodne z teorią Kahna, (M. Andruh *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1822 (1993)), która przewiduje, że dla układów zawierających jony $4f^n$ z innymi centrami paramagnetycznymi powinno obserwować się sprzężenie antyferromagnetyczne (gdy n < 7) oraz sprzężenie ferromagnetyczne (gdy $n \geq 7$).

Należy podkreślić, że dla kompleksów 1–14 istnieje dobra zgodność wyników analizy elementarnej, rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, spektroskopii w podczerwieni i analizy termicznej H1, H3-H5. W widmie FTIR zarejestrowanym dla zasady Schiffa H_2L pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej ν (C=N) występuje przy liczbie falowej 1636 cm⁻¹ natomiast w kompleksach heterordzeniowych jest ono przesunięte w kierunku niższych częstości i występuje w zakresie 1628–1624 cm⁻¹, co świadczy o tym, że nastąpiła koordynacja jonu miedzi(II) z atomami azotu pochodzącymi od zasady Schiffa (przykładowo tabela 2). W widmach FTIR kompleksów widoczne jest również szerokie pasmo z maksimum przy około 3400 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, V(O-H), które wskazuje na obecność cząsteczek wody i/lub alkoholu metylowego w badanych związkach. Intensywne pasmo występujące przy liczbie falowej około 1240 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy C–O, ν (C– O). Natomiast o obecności nieskoordynowanych jonów azotanowych(V) w analizowanych kompleksach świadczy ostre pasmo przy liczbie falowej 1384 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających N–O, v(N–O). Charakterystyczne pasma przy około 1476–1468 cm⁻¹, 1292 cm⁻¹, 1072 cm⁻¹ i 792–788 cm⁻¹ potwierdzają obecność koordynujących jonów azotanowych(V). W widmach FTIR zasady Schiffa i niektórych kompleksów w zakresach: 2940–2928 cm⁻¹ i 2848–2844 cm⁻¹ pojawia się dublet pasm o małej intensywności, który odpowiada asymetrycznym i symetrycznym drganiom walencyjnym grup CH_3 , $\nu(CH_3)$. Pasma w zakresie 1250–1000 cm⁻¹ związane są także z drganiami deformacyjnymi wiązania C–H w płaszczyźnie pierścienia, δ (CH) i drganiami walencyjnymi pierścienia C=C, v(C=C), a pasma w zakresie 950–550 cm⁻¹ pochodzą od pozapłaszczyznowych drgań deformacyjnych wiązania C–H, γ (C–H). W widmach FTIR badanych kompleksów pasma charakterystyczne dla drgań wiązania M–O, ν (M–O) i M–N, ν (M–N) zaobserwowano odpowiednio przy 572–568 cm⁻¹ i 448 cm⁻¹ H1, H3–H5.

H_2L	Cu ^{II} Ho ^{III}	Cu ^{II} Tm ^{III}	Cu ^{II} Yb ^{III}	Cu ^{II} Lu ^{III}	Proponowane przyporządkowanie drgań
	(10)	(12)	(13)	(14)	
3442w	3426 m	3426 m	3426 m	3426 m	<i>v</i> (OH), <i>v</i> (C–H)
2940 w	2928 w	2928 w	2928 w	2928 w	$V_{as}(CH_3)$
2872 w	—	—	—	_	v(C-H(O))
2844 w	2848 w	2848 w	2848 w	2848 w	$v_{\rm s}({\rm CH}_3)$
1636 vs	1628 vs	1628 vs	1628 s	1628 vs	v(C=N)
1576 w	1556 w	1560 w	1560w	1560 w	<i>v</i> (C=C)
1476 vs	1468 s	1476 s	1476 s	1476 <i>s</i>	$v(C=C) + v(N-O)_{kompleks}$
—	1384 vs	1384 vs	1384 vs	1384 vs	ν(N–O)
1320 m	_	_	_	_	& (О–Н)
—	1292 vs	1292 vs	1292 vs	1292 vs	ν (C–O) + δ (O–H) _{metanol} + ν (N–O) _{kompleks}
1252 vs	1240 m	1240 m	1240 m	1240 m	ν(C–O)
1096 m	1096 w	1096 w	1096 w	1096 w	δ (C–H)
1068 m	1072 m	1072 m	1072 m	1072 m	δ (C–H) + ν (N–O) _{kompleks}
1016 m	1012 w	1012 w	1012 w	1012 w	<i>v</i> (C=C)
968 m	966 w	966 w	966 w	966 w	γ (C–H)
864 m	852 w	852 w	852 w	852 w	γ (C–H), δ (CCC)
836 m	820 w	820 w	820 w	820 w	γ (C–H)
—	792 m	792 m	792 m	792 m	δ (N–O)
756 m	762 w	762 w	762 w	762 w	γ (C–H)
684 w	696 w	696 w	696 w	696 w	$\delta(\text{CCC})$
—	632 w	632 w	632 w	632 w	γ (C–H) + δ (C=C)
—	572 m	572 m	572 m	572 m	v (M–O)
—	540 w	540 w	540 w	540 w	γ (C–H)
_	448 m	448 m	448 m	448 m	<i>v</i> (M–N)

Tabela 2. Wartości liczb falowych $[cm^{-1}]$ oraz intensywności pasm drgań grup charakterystycznych w widmach FTIR ligandu (H₂L) i wybranych kompleksów H5

vs – bardzo silne, s – silne, m – średnie, w – słabe, v – rozciagające, δ – deformacyjne w płaszczyźnie, γ – deformacyjne poza płaszczyzną, as – asymetryczne, sym – symetryczne

Analiza danych TG–DSC (w powietrzu) i TG–FTIR (w argonie) otrzymanych dla zasady Schiffa (H_2L) i wybranych kompleksów heterordzeniowych (**5**, **6**, **10**, **12**, **13**, **14**) wskazuje, że są to związki stabilne w temperaturze pokojowej **H4**, **H5**. *N*,*N*'-bis(5-bromo-2-hydroxy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina ogrzewana w atmosferze argonu ulega rozkładowi w temperaturze powyżej 200°C z wydzieleniem, w pierwszym etapie, dużych ilości wody i bromometanu. Potwierdza to obecność w zakresie 3900–3400 cm⁻¹ i 1800–1350 cm⁻¹ charakterystycznych pasm absorpcji odpowiadających drganiom walencyjnym i deformacyjnym grup OH cząsteczek H₂O oraz pasm absorpcji pochodzących od drgań grup charakterystycznych dla CH₃Br w zakresach 3100–2700 cm⁻¹, 1640–1700 cm⁻¹, 1300–1500 cm⁻¹, 1100–500 cm⁻¹ (rys. 11) **H4**.



Rys. 11. Widma FTIR bromometanu (a) i gazowych produktów rozkładu zasady Schiffa w atmosferze argonu w temp. 273°C (b) H4

Kompleksy heterordzeniowe ogrzewane w atmosferze powietrza $(30-1000^{\circ}C)$ i argonu $(30-700^{\circ}C)$ są trwałe do około $60^{\circ}C$ (**5**, **6**) i $65^{\circ}C$ (**10**, **12**, **13**, **14**) (przykładowo rys. 12, 13). Następnie w procesie endotermicznym (krzywe DSC) jedno- lub dwuetapowo tracą one cząsteczki wody (**5**, **6**) lub metanolu i wody (**10**, **12**, **13**, **14**).



Rys. 12. Krzywe TG, DTG i DSC kompleksu Cu^{II}-Ho^{III} (10) w atmosferze powietrza H5



Rys. 13. Krzywe TG i DTG kompleksu Cu^{II}–Ho^{III} (10) w atmosferze argonu H5

Obecność cząsteczek metanolu i/lub wody w składzie kompleksów potwierdzają również wyniki analizy TG–FTIR gazowych produktów rozkładu termicznego kompleksów H4, H5. Dalsze ogrzewanie kompleksów prowadzi do rozkładu ligandów organicznych i nieorganicznych. Towarzyszą temu efekty egzotermiczne widoczne na krzywych DSC. Pomimo wielu prób nie udało mi się dotychczas wyizolować i zidentyfikować trwałych pośrednich produktów rozkładu kompleksów. Natomiast na widmach FTIR gazowych produktów rozkładu pojawiają się pasma absorpcji drgań grup charakterystycznych cząsteczek: CH₃Br, NO_x, CO₂, CO, oraz pasma absorpcji pochodzące, prawdopodobnie, od drgań grup charakterystycznych występujących w węglowodorach. Końcowym, zidentyfikowanym metodą XRD, stałym produktem rozkładu kompleksów w powietrzu jest mieszanina tlenków metali H4, H5.

W celu pełniejszej charakterystyki liganda H_2L oraz jego kompleksów 3–12 przeprowadzono badania metodą chromatografii cienkowarstwowej, mające na celu określenie oddziaływania tych związków z powierzchniami o różnym charakterze, polarnymi – SiO₂ oraz niepolarnymi – fazy RP-2, 8 i 18 H6. Zbadano także wpływ pH na retencję związków aby ustalić, czy zmianie pH towarzyszy zmiana formy związku. Oznaczenia przeprowadzono w układzie RP-TLC, a otrzymane wyniki i płynące z nich wnioski potwierdzono stosując metodę elektrochromatografii planarnej. Stwierdzono, że kompleksy 3–12 bardzo silnie oddziaływają z grupami silanowymi żelu krzemionkowego, w tym również z tymi obecnymi na powierzchni sorbentów RP-8 i RP-18. Ich silna

retencja na tych powierzchniach jest wynikiem bardzo silnego oddziaływania jonów centralnych kompleksów z grupami silanowymi. Słabszą retencję badanych kompleksów obserwowano tylko dla fazy RP-2, która charakteryzuje się wyższym stopniem pokrycia powierzchni grupami alkilowymi w porównaniu z fazami RP-8 i RP-18, a tym samym niższą ilością pozostałych na powierzchni niezmodyfikowanych grup silanolowych. Przy składzie fazy ruchomej metanol:woda 9:1 v/v obserwowano satysfakcjonującą retencję wszystkich kompleksów, współczynniki retencji R_f pozostawały w analitycznym zakresie 0,2-0,8. Badania nad wpływem pH buforu na retencję kompleksów 3–12 przeprowadzone metodą RP-TLC z wykorzystaniem fazy RP-2 w połączeniu z badaniami elektrochromatograficznymi ujawniły, że kompleksy występują w roztworze w różnych formach. Zależnie od pH roztworu mogą to być formy anionowe, kationowe lub obojętne H6. Oprócz badań chromatograficznych i elektrochromatograficznych przeprowadzono również badania magnetochromatograficzne w układzie faza RP-2 metanol:woda 9:1 v/v. Wykazały one, że obecność pola magnetycznego wpływa na retencję kompleksów 3–12, przy czym o wielkości zmiany retencji decyduje zarówno środowisko zewnetrzne - pH fazy ruchomej jak i rodzaj jonu metalu w kompleksie H6. Współczynnik retencji R_f w środowisku kwaśnym dla większości kompleksów wzrastał o około 15-30%, a w środowisku zasadowym o około 5-15%. W środowisku obojętnym obserwowano zarówno dodatnie jak i ujemne zmiany współczynnika retencji, które zwykle nie przekraczały 20%, za wyjątkiem kompleksu Cu^{II}–Lu^{III} (14), który wykazał największą zmianę retencji, 50% obniżenie R_{f} . Biorąc pod uwagę fakt, że preselekcja związków pod kątem ich optymalnej lipofilowości jest pierwszym krokiem na drodze do dalszych badań nad ich biodostępnością i mając na uwadze, że brak jest obecnie ogólnie dostępnych modeli i programów opisujących parametry aktywności biologicznej związków koordynacyjnych, korzystając z metody TLC wyznaczono względną lipofilowość badanych kompleksów. Oznaczenia wykonano na fazie RP-2 z zastosowaniem mieszanin woda:metanol o różnym składzie. Stwierdzono, że najniższą względną lipofilność wykazuje kompleks Cu^{II}-Eu^{III}- Cu^{II} (6), a najwyższą kompleks Cu^{II} –Gd^{III} (7). Wszystkie heterotrójrdzeniowe kompleksy za wyjątkiem Cu^{II} – Eu^{III} – Cu^{II} (6) mają niemal identyczną lipofilność. W przypadku kompleksów heterodwurdzeniowych Cu^{II}–Ln^{III} ich lipofilność wzrasta w szeregu: Tm^{III} < Ho^{III} < Er^{III} < Yb^{III} < Dy^{III} < Lu^{III} < Tb^{III} < Gd^{III}. Kompleksy heterotrójrdzeniowe Cu^{II}- $Pr^{III}-Cu^{II}$ (3), $Cu^{II}-Nd^{III}-Cu^{II}$ (4), $Cu^{II}-Sm^{-III}Cu^{II}$ (5) wykazują lipofilność zbliżoną do kompleksu heterodwurdzeniowego Cu^{II}–Er^{III} (11). Przenikanie zwiazków przez błony komórkowe zwiększa się wraz z ich lipofilowością i zmniejsza się wraz ze zwiększeniem stopnia ich jonizacji. Otrzymane wyniki badań chromatograficznych i elektrochromatograficznych mogą być przydatne do oceny zdolności przenikania kompleksów **3-12** przez błony komórkowe oraz być pomocne przy wyznaczeniu zakresu i kierunku badań nad ich bioaktywnością **H6**.

W trakcie prac badawczych nad syntezą i charakterystyką kompleksów Cu^{II} i Ln^{III} z **H**₂**L** otrzymałam również heteroczterodzeniowy (heterotetrardzeniowy) związek kompleksowy [Cu₂La₂(C₁₉H₁₈N₂O₄Br₂)₂(NO₃)₆(C₂H₅OH)₂] **1a** (rys. 14) **H7**.



Rys. 14. Struktura kompleksu [Cu₂La₂(C₁₉H₁₈N₂O₄Br₂)₂(NO₃)₆(C₂H₅OH)₂] 1a (po lewej) H7. Schemat kompleksu (po prawej)

Jest to kompleks obojętny, który krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P*2₁/*c*. W kompleksie **1a** jony Cu^{II} o LK 5 i La^{III} o LK 10 połączone są ze sobą podwójnymi mostkami tlenowymi (pochodzącymi od zdeprotonowanych grup OH zasad Schiffa) tworzą dwurdzeniowe jednostki, które łączą się ze sobą poprzez atomy tlenu dwóch mostkujących jonów azotanowych(V). W widmie FTIR ligandu N,O-donorowego pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej –CH=N– występuje przy liczbie falowej 1636 cm⁻¹, natomiast w **1a** jest ono przesunięte w kierunku niższych częstości i jest przy 1628 cm⁻¹, co potwierdza koordynację jonu miedzi(II) z iminowymi atomami azotu. Związek Cu^{II}₂La^{III}₂ **1a** ogrzewany w atmosferze powietrza jest trwały do temperatury 150 °C, a następnie w procesie endotermicznym (krzywa DSC) traci jednoetapowo dwie cząsteczki alkoholu etylowego. Końcowym produktem rozkładu kompleksu **1a** wskazały bardzo słabe oddziaływanie antyferromagnetyczne występujące między jonami

miedzi(II), co potwierdza niewielka, ujemna wartość stałej sprzężenia magnetycznego ($J = -0.37(1) \text{ cm}^{-1}$) H7.

Moje badania obejmowały także syntezę i charakterystykę jednordzeniowych kompleksów jonów metali 3d lub 4f z ligandami N,O-donorowymi **H7–H9**. Otrzymałam kompleksy miedzi(II) z zasadami Schiffa a następnie zbadałam ich właściwości spektroskopowe, termiczne i magnetyczne. Są to kompleksy obojętne. Kompleks Cu(II) z N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminą (**H**₂**L**) o wzorze [CuL \subset (H₂O)] **1b** (rys. 15) jest związkiem inkluzyjnym **H7**.



Rys. 15. Struktura kompleksu [CuL_C(H₂O)] (1b) H7

Krystalizuje on w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej *P*-1, z jedną cząsteczką wody związaną silnymi wiązaniami wodorowymi O–H...O we "wnęce" O₂O₂ liganda **H**₂**L**, która zwykle zajmowana jest przez jon lantanowca(III). Natomiast jon Cu^{II} o LK 4 znajduje się w otoczeniu atomów N₂O₂ i zajmuje jego mniejszą "wnękę". Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej są zgodne z wynikami spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR, spektroskopii w podczerwieni (rys. 16) i analizy termicznej. Na uwagę zasługuje fakt, że w widmach IR większości kompleksów zawierających w swoim składzie cząsteczki wody obserwuje się jedno, szerokie pasmo o średniej intensywności w zakresie 3200–3500 cm⁻¹, które jest charakterystyczne dla drgań walencyjnych grupy OH, ν (O–H). Natomiast w widmie FTIR **1b** występują dwa odrębne ostre pasma o maksimach przy 3564 i 3516 cm⁻¹, charakterystyczne dla asymetrycznych ν_{as} i symetrycznych ν_{s} drgań walencyjnych grup OH cząsteczek wody o ograniczonej swobodzie ruchu, tak jak w przypadku kryształu **1b** H**7**.



Rys. 16. Widmo FTIR kompleksu 1b i ligandu H_2L (wewnątrz: część widma FTIR kompleksu 1b i H_2L pokazująca charakterystyczne pasma drgań rozciągających "zamkniętych" cząsteczek wody) H7

O obecności H₂O w kompleksie **1b** świadczy również pasmo o średniej intensywności przy 1536 cm⁻¹ wywołane drganiami rozciągającymi $\partial (H_2O)$. Pasmo charakterystyczne dla grupy azometinowej ν (CH=N) obecne przy 1612 cm⁻¹ (1636 cm⁻¹ w ligandzie) potwierdza koordynację jonu miedzi(II) z iminowymi atomami azotu zasady Schiffa. Związek **1b** ogrzewany w atmosferze powietrza traci cząsteczkę wody w zakresie 80–100 °C. Końcowym produktem jego rozkładu jest CuO. Wykonane badania magnetyczne wskazują, że w sieci kryształu **1b** między jonami Cu^{II} występują słabe oddziaływanie antyferromagnetyczne, przenoszone najprawdopodobniej poprzez sieć wiązań wodorowych. Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej w całym mierzonym zakresie temperatur 1.8–300 K jest prostoliniowa **H7**.

Kompleksy $Cu^{II} = N,N'$ -bis(4,6-dimetoksysalicylideno)etylenodiaminą (H_2L^1) [$CuC_{20}H_{22}N_2O_6$] **1c** i N,N'-bis(5-bromosalicylideno)etylenodiaminą (H_2L^2) [$CuC_{16}H_{12}$ Br₂N₂O₂] **1d** H8 są związkami, w których sfera koordynacyjna jonu centralnego jest analogiczna jak w kompleksie **1b** H7. Kompleks **1c** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$, a **1d** w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej P-1. Natomiast N,N'-bis(5-bromo-3-metoksysalicylideno)etylenodiamina (H₂L³) tworzy z jonami Cu^{II} połączenia koordynacyjne o wzorze [Cu(C₁₈H₁₆Br₂N₂O₄)H₂O] **1e** H8. Kompleks **1e** krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Pnma* z jedną cząsteczką wody związaną wiązaniem koordynacyjnym z jonem centralnym (inaczej niż w **1b**). Różnice w sposobie wiązania cząsteczek wody w kryształach kompleksów **1b** i **1e** oprócz rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów potwierdzają również wyniki spektroskopii w podczerwieni (tabela 3) **H7**, H8.

Tabela 3. Wartości liczb falowych [cm⁻¹] wybranych pasm drgań grup charakterystycznych w widmach IR zasad Schiffa i ich jednordzeniowych kompleksów z Cu^{II}

Związek		<i>v</i> (O–H)	ν (C=N)	v(C–O)	<i>v</i> (M–N)	v (M–O)
$C_{19}H_{20}Br_2N_2O_4$	H_2L	3452	1636	1253	_	_
$C_{20}H_{24}N_2O_6$	H_2L^1	3424	1624	1276	_	_
$C_{16}H_{14}Br_2N_2O_2$	H_2L^2	3416	1636	1216	_	_
$C_{18}H_{18}Br_2N_2O_4$	H_2L^3	3440	1628	1252	_	_
$[CuC_{19}H_{18}Br_2N_2]$	O ₄ ⊂(H ₂ O)] 1b	3564, 3516	1612	1236	560	460
$[CuC_{20}H_{22}N_2O_6]$	1c	_	1608	1236	555	400
$[CuC_{16}H_{12}Br_2N_2]$	O ₂] 1d	_	1632	1176	544	448
$[Cu(C_{18}H_{16}Br_2N_{16})]$	$_{2}O_{4})H_{2}O]$ 1e	3448	1624	1240	564	464

Badania magnetyczne kompleksów 1**c**–1**e** potwierdziły, że są to związki jednordzeniowe. Podobnie jak w przypadku 1**b** H7 kompleksy 1**c**–1**e** ogrzewane w atmosferze powietrza rozkładają się do CuO H8.

W wyniku reakcji *N*,*N*'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy ($\mathbf{H}_2\mathbf{L}$) z jonami $\mathrm{Ln}^{\mathrm{III}}$ otrzymałam jednordzeniowe kompleksy o wzorze ogólnym [$\mathrm{Ln}(\mathrm{NO}_3)_3(\mathrm{H}_2\mathrm{L})$], gdzie: $\mathrm{Ln} = \mathrm{Gd}(\mathbf{1f})$, Tb ($\mathbf{2f}$), Dy ($\mathbf{3f}$), Ho ($\mathbf{4f}$) i Er ($\mathbf{5f}$) (rys. 17) **H9**. Są to substancje stałe, krystaliczne o barwie żółtej. Pomimo podjęcia wielu prób nie udało mi się otrzymać odpowiedniej jakości monokryształów tych związków. Prawdopodobną budowę kompleksów zaproponowałam w oparciu o otrzymane wyniki analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni FTIR, ¹H NMR, analizy termicznej (TG-DSC), badań magnetycznych i dostępną literaturę. W przeciwieństwie do jednordzeniowych kompleksów miedzi(II) **1b–1e**, w kompleksach lantanowców(III) **1f–5f** zasada Schiffa występuje jako ligand obojętny (wyniki analizy spektroskopowej i ¹H NMR) **H9**. Analiza danych TG–DSC (w powietrzu) wskazuje, że są to związki stabilne w temperaturze pokojowej a końcowym produktem ich rozkładu są tlenki metali: Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 i Er_2O_3 .



Rys. 17. Ogólny schemat kompleksów [Ln(NO₃)₃(H₂L)] 1f-5f H9

Badania magnetyczne potwierdzają, że są to kompleksy jednordzeniowe. Istnieje dobra zgodność wartości teoretycznych $\chi_M T$ obliczonych dla izolowanych jonów Ln^{III} z danymi doświadczalnymi otrzymanymi w temperaturze pokojowej (tabela 4). Temperaturowa zależność odwrotności podatności magnetycznej w całym mierzonym zakresie temperatur jest prostoliniowa.

Kompleks	Jon	Ilość elektronów 4f	Symbol term stanu podstawowego jonu swobodnego $\binom{2S+1}{L_J}$	g _{Ln}	$\chi_{\rm M} T_{ m teoret}/{ m cm^3 mol^{-1} K}$	$\chi_{\rm M} T_{ m dośw/} \ { m cm}^3 { m mol}^{-1} { m K}$	
1f	Gd ^{III}	7	⁶ S _{7/2}	2	7.88	7.76	
2f	Tb^{III}	8	${}^{6}F_{6}$	3/2	11.82	11.68	
3f	Dy^{III}	9	${}^{4}\text{H}_{15/2}$	4/3	14.17	13.54	
4f	Ho ^{III}	10	${}^{5}I_{8}$	5/4	14.07	13.49	
5f	$\mathrm{Er}^{\mathrm{III}}$	11	${}^{4}I_{15/2}$	6/5	11.48	11.11	

Tabela 4. Wartości $\chi_M T$ dla kompleksów **1f–5f** obliczone teoretycznie i otrzymane doświadczalnie w temperaturze pokojowej **H9**

Dokonano luminescencyjnej charakterystyki liganda H_2L i kompleksów 1f–5f, w oparciu o zarejestrowane w temperaturze otoczenia, widma wzbudzenia i emisji odpowiednich roztworów acetonitrylowych. W widmach emisyjnych badanych układów obserwowano szerokie pasma w zakresie 400-480 nm związane z emisją liganda H_2L . Przeprowadzone badania pokazały, że jedynie w kompleksie 2f występuje charakterystyczna emisja dla obecnego w kompleksie jonu Ln^{III}. Cztery pasma położone przy λ = 489, 545, 583 i 620 nm odpowiadają przejściom z poziomu ⁵D₄ na poziom ⁷F_j (j=6-3) w jonie Tb^{III}. Najbardziej intensywna emisja towarzysząca przejściu ⁵D₄-⁷F₅ (540-555 nm) jest odpowiedzialna za obserwowaną zieloną barwę emisji. Brak występowania emisji charakterystycznej dla pozostałych jonów Ln^{III} jest prawdopodobnie związany z dużymi różnicami w przerwie energetycznej pomiędzy stanem trypletowym liganda a wzbudzonymi stanami emisyjnymi jonów Ln^{III}.

W trakcie moich badań nad związkami kompleksowymi typu 3d-4f w celu zbadania wpływu konfiguracji jonu pierwiastka d-elektronowego na budowe i właściwości fizykochemiczne kompleksów podjęłam próby uzyskania kompleksów heterordzeniowych H₂L z niklem(II) i lantanowcami(III) H10–H13. Zauważyłam, że przy zachowaniu tych preparatyki zamiana paramagnetycznych jonów Cu^{II} samych warunków na paramagnetyczne jony Ni^{II} powoduje zmiane otoczenia koordynacyjnego centrów metalicznych. Otrzymałam i scharakteryzowałam serię izostrukturalnych heterotrójrdzeniowych kompleksów zawierających jony niklu(II) i lantanowców lekkich(III) [Ni₂Ln(L)₂(CH₃COO)₂(MeOH)₂]NO₃·4H₂O, gdzie Ln = La (**1g**), Ce (**2g**), Pr (3g), Nd (4g), (rys. 18) H10, H11. W kryształach kompleksów 1g–4g jony Ni^{II} połączone sa z jonami pierwiastków 4f-elektronowych dwoma mostkami tlenowymi pochodzącymi od zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa (podobnie jak Cu^{II} i Ln^{III} w **1–6**) oraz dodatkowo poprzez atomy tlenu dwupozycyjnych (bipozycyjnych) mostkujących grup karboksylanowych jonów octanowych H10, H11. Ten sposób koordynacji nie był obserwowany w przypadku heterotrójrdzeniowych kompleksów Cu^{II} i Ln^{III} **1–6 H3. H4**.



Rys. 18. Struktura kompleksu $[Ni_2La(L)_2(CH_3COO)_2(MeOH)_2]NO_3 \cdot 4H_2O$ (1g) H10 (po prawej). Schemat kompleksów heterotrójrdzeniowych Ni^{II} - Ln^{III} - Ni^{II} (po lewej)

W kompleksach 1g-4g stosunek ligandu typu zasady Schiffa do metali 3d i 4f wynosi odpowiednio 2:2:1. Zwiazki koordynacyjne Ni^{II}–Ln^{III}–Ni^{II} krystalizuja w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$ H10, H11. W zdeformowanej oktaedrycznej sferze koordynacyjnej jonu Ni^{II} pozycje ekwatorialne zajmuja dwa atomy azotu grupy iminowej oraz dwa atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa (analogicznie jak w przypadku jonów Cu^{II} o LK 5, czy LK 6 H1, H3-H5). Natomiast pozycje aksjalne zajete sa przez atomy tlenu pochodzace od czasteczki metanolu i anionu octanowego. Jon lantanowca lekkiego(III) o LK 10, leży na środku symetrii i otoczony jest ośmioma atomami tlenu pochodzącymi od dwóch zdeprotonowanych cząsteczek zasady Schiffa oraz dwoma atomami tlenu dwupozycyjnych (bipozycyjnych), mostkujących grup karboksylanowych jonów octanowych. Wielościanem koordynacyjnym, który najlepiej opisuje jego sferę koordynacyjną jest antygraniastosłup pięciokątny. W kompleksach **1g–4g** długości wiązań metal–tlen mostkujący dla Ni^{II} i Ln^{III} (Ln = La, Ce, Pr, Nd) połączonych ze sobą grupami fenoksylowymi i karboksylanowymi różnią się i wynoszą około 2,0 Å (Ni–O) oraz ~2,5 Å (Ln–O). Wynika to ze znacznych różnic w wielkościach promieni jonowych niklu(II) i lantanowców(III). Natomiast długość wiązania Ln–O zależy od chemicznej natury koordynujących atomów tlenu i rośnie w kolejności O_{octan} < O_{fenoksy} $< O_{metoksv}$. Wartość kąta dwuściennego (α) między płaszczyznami O–Ni–O i O–Ln–O, warunkującego planarność orbitali są w zakresie od 23 do 26° H10, H11.

W przypadku kompleksów Ni^{II}-Ln^{III}-Ni^{II} (Ce (2g), Pr (3g), Nd (4g)) przebieg krzywych zależności $\chi_M T$ od temperatury T H10, H11 (przykładowo rys. 19) jest analogiczny z otrzymanymi dla heterotrójrdzeniowych kompleksów zawierających jony miedzi(II) i lantanowców lekkich(III). Analiza oddziaływań magnetycznych w omawianych kompleksach Ni^{II}–Ln^{III}–Ni^{II} wykazała, że obniżenie wartości $\chi_M T$ w niskim zakresie temperatur spowodowane jest występowaniem słabych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy sąsiednimi jonami Ni^{II} i Ln^{III} ($J_{NiCe} = -1.1(4)$ cm⁻¹ (**2g**), = -1.3(8) cm⁻¹ (**3g**)) oraz efektem rozszczepienia w zerowym polu, $J_{\rm NiPr}$ charakterystycznym dla jonów Ni^{II} (D = 6.3(4) cm⁻¹ (**2g**), D = 7.1(4) cm⁻¹ (**3g**) H11. W otrzymanych kompleksach centra paramagnetyczne jonów metali d- i f-elektronowych połączone są ze sobą atomami tlenów zasady Schiffa. Podobnie, jak w przypadku kompleksów Cu^{II} i Ln^{III}, zbyt duża odległość między centrami metalicznymi (większa niż 3Å) uniemożliwia bezpośrednie nakładanie się orbitali jonów metali. W oddziaływaniu wymiennym biorą udział mostkujące atomy tlenu ligandu N,O-donorowego.



Rys. 19. Zależność $\chi_M T$ (\Box) od temperatury dla kompleksu Ni^{II}–Ce^{III}–Ni^{II} (2g). Wewnątrz zależność namagnesowania w T = 2 K H11

W celu pełniejszego poznania właściwości fizykochemicznych nowych kompleksów heterotrójrdzeniowych Ni^{II}–Ln^{III}–Ni^{II} zbadałam ich właściwości termiczne w atmosferze powietrza i argonu H11. Uzyskane dane analizy TG–DSC i TG–FTIR wskazują, że są one trwalsze w atmosferze obojętnej. Kompleksy ogrzewane w atmosferze powietrza (30–1000°C) i argonu (30–800°C) w pierwszym endotermicznym etapie (krzywe DSC) tracą równocześnie cząsteczki wody krystalizacyjnej oraz metanolu. Dalsze ich ogrzewanie prowadzi do egzotermicznego rozkładu ligandów organicznych i nieorganicznych. Towarzyszą temu efekty egzotermiczne zarejestrowane na krzywej DSC. Pomimo wielu prób nie udało mi się jak dotąd wyizolować i zidentyfikować stałych pośrednich produktów rozkładu kompleksów. Końcowym produktem rozkładu kompleksów w powietrzu otrzymanym w fazie stałej jest mieszanina tlenków niklu(II) i lantanowców(III).

Zsyntezowałam również i scharakteryzowałam jednordzeniowy (monordzeniowy) związek koordynacyjny Ni^{II} z **H**₂**L**. Jest to kompleks o wzorze [NiL(H₂O)₂] (**1h**), który krystalizuje w układzie rombowym, grupie przestrzennej *Pnma* (rys. 20). Cząsteczka przecina płaszczyznę zwierciadlaną **H10**. Liczba koordynacyjna niklu(II) wynosi sześć. Podobnie jak w przypadku jednordzeniowych kompleksów Cu^{II} z **H**₂**L H7**, **H8**, również i w tym heksadentna zasada Schiffa koordynuje z jonem centralnym poprzez dwa iminowe atomy azotu i dwa atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych. Cząsteczki wody

położone w aksjalnych pozycjach sfery koordynacyjnej jonu Ni^{II} tworzą wiązania wodorowe z atomami O tworzącymi "wnękę" O_2O_2 , w drugiej cząsteczce tworząc "kolumny". Jednak oddziaływania te są słabsze niż w przypadku jednordzeniowego związku inkluzyjnego Cu^{II} **1b H7**.



Rys. 20. Struktura kompleksu [NiL(H₂O)₂] (1h) H10

Badania magnetyczne kompleksu (1h) wykazały dominujący wpływ efektu rozszczepienia w zerowym polu, charakterystyczny dla jonów Ni^{II} (D = 5.89 cm⁻¹). Zarejestrowano widma emisji metanolowych roztworów liganda H_2L , kompleksu [NiL(H_2O_2] (1h) i kompleksu heterotrójrdzeniowego [Ni₂Pr(L)₂(CH₃COO)₂(MeOH)₂]NO₃·4H₂O (**3g**) H11. W widmie luminescencyjnym zasady Schiffa (H_2L) obserwowano dwa maksima położone przy λ = 344 i 465 nm odpowiadające przejściom π - π * i n- π *. W kompleksach, maksima pasm emisyjnych ulegały przesunięciu w kierunku fal krótszych (przesunięcie niebieskie, hipsochromowe) lub przesunięciu w kierunku fal dłuższych (przesunięcie czerwone, batochromowe) i występowały one odpowiednio przy $\lambda = 343$, 512 nm (Ni^{II} **1h**) i 335 nm $(Ni^{II}-Pr^{III}-Ni^{II} 3g)$. W porównaniu z ligandem H_2L , obserwowane w kompleksach pasma związane są z przejściami π - π * i MLCT (przeniesienie elektronu od liganda do metalu, λ =512 nm). Właściwości emisyjne kompleksów jonów Ln^{III} zależą w znacznym stopniu od wydajności przeniesienia energii od organicznego liganda do tychże jonów. Stwierdzony brak charakterystycznych pasm emisji jonów Pr^{III}, w widmie emisji kompleksu **3g**, pokazał że proces przeniesienia energii w tym układzie jest nieefektywny. Z grupy analizowanych nailepszymi właściwościami luminescencyjnymi charakteryzował się zwiazków jednordzeniowy kompleks Ni^{II} **1h** Wyznaczona, dla tego układu, wartość wydajności kwantowej emisji jest równa 0.008 H11.

Zainspirowana uzyskanymi strukturami kryształów i wynikami badań dla połączeń 1g-4g podjęłam starania nad otrzymaniem w fazie stałej kompleksów H₂L z jonami niklu(II) i lantanowców ciężkich(III). Jednak, pomimo zachowania identycznych warunków syntezy (rodzaj rozpuszczalnika, stosunek stechiometryczny reagentów, temperatura, czas reakcji itd.) początkowo nie udało mi się otrzymać kompleksów heterordzeniowych. Zmiana stosunku stechiometrycznego reagentów, rozpuszczalników, temperatury itd. również nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Dopiero podwyższenie pH roztworu, poprzez dodatek do mieszaniny reakcyjnej roztworu trietyloaminy (Et₃N), doprowadziło do otrzymania nowych tym razem heteroczterordzeniowych, związków kompleksowych Ni¹₂^{II}–Ln^{III} o interesującej budowie, strukturach i właściwościach fizykochemicznych H12, H13. Należy do nich związek $[Ni_2Gd_2(L)_2(CH_3COO)_2(NO_3)_2(MeOH)_2](NO_3)_2 \cdot 6H_2O \cdot 4MeOH$ (1i) (rys. 21, 22), który krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$ H12.



Rys. 21. Struktura kompleksu $[Ni_2Gd_2(L)_2(CH_3COO)_2(NO_3)_2(MeOH)_2](NO_3)_2\cdot 6H_2O\cdot 4MeOH$ (1i) H12



Rys. 22. Schemat kompleksu Ni^{II}₂–Gd^{III}₂ (1i)

Stosunek ligandu salenowego do metalu 3d i 4f wynosi odpowiednio 1:1:1. Jest to kompleks kationowy, w którym podwójnie zdeprotonowany ligand N₂O₄-donorowy koordynuje jednocześnie do jonów Ni^{II} i Gd^{III} tworzac dwurdzeniowe jednostki, połączone poprzez dwa czteropozycyjne (tetradentne) chelatujaco-mostkujace jony azotanowe(V). Jego ładunek jest zobojętniany przez jony azotanowe(V) znajdujące się pomiędzy warstwami jednostek koordynacyjnych połączonych wiązaniami wodorowymi. W krysztale obserwuje się strukturę laminarną. Z przeglądu literatury wynika, że jest to jedyny kompleks nie będący polimerem, mający w strukturze tego typu koordynujące jony azotanowe(V). W sferze koordynacyjnej każdego jonu Gd^{III} znajdują się cztery atomy tlenu O₂O₂ zasady Schiffa, trzy atomy tlenu pochodzące od dwóch jonów azotanowych(V) i dwa atomy tlenu dwupozycyjnej, chelatującej grupy karboksylanowej jonu octanowego. W zniekształconej oktaedrycznej sferze koordynacyjnej jonów niklu(II) pozycje ekwatorialne zajmują dwa iminowe atomy azotu i dwa fenoksylowe atomy tlenu zasady Schiffa ("wnęka" N₂O₂), natomiast pozycje wierzchołkowe zajmują dwa atomy tlenu, z których jeden pochodzi od czteropozycyjnego jonu azotanowego(V) a drugi od czasteczki metanolu H12. W kompleksie 1i wartości kąta walencyjnego na mostkach Ni1-O1-Gd1 i Ni1-O2-Gd1 (kąta mostkującego) wynoszą odpowiednio 104,0(2)° i 103,7(2)° oraz $117.7(2)^{\circ}$ dla Gd1–O9–Gd1^{*i*} (i: -*x*, -*y*+1, -*z*+1) a kat dwuścienny (α) między płaszczyznami O1-Ni1-O2 i O1-Gd1-O2 ma wartość równą 12,3(2)°. Badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej (rys. 23) oraz pomiary namagnesowania w zależności od pola wykonane dla kompleksu Ni^{II}_2 –Gd^{III}₂ (1i) wskazują na ferromagnetyczne oddziaływania magnetyczne między centrami magnetycznymi H12.



Rys. 23. Zależność $\chi_{\rm M}T$ i $\chi_{\rm M}^{-1}$ od temperatury *T* dla kompleksu Ni^{II}₂–Gd^{III}₂ H12

Analiza oddziaływań magnetycznych w tym związku wykazała, że wzrost wartości $\chi_M T$ w niskim zakresie temperatur spowodowany jest występowaniem, słabych ferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi jonami Ni^{II} i Gd^{III} ($J_{Ni-Gd} = 0.6(2)$ cm⁻¹) oraz między centrami Gd^{III} ($J_{Gd-Gd} = 0.5(1)$ cm⁻¹) H12.

Natomiast w wyniku reakcji N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3metoksybenzylideno)propyleno-1,3-diaminy z jonami Ni^{II} i pozostałych lantanowców ciężkich(III) otrzymałam serię heteroczterordzeniowych kompleksów obojętnych (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Ln^{III}}₂, zawierających mostkujące jony węglanowe. Kompleksy zostały w pełni scharakteryzowane strukturalnie, spektroskopowo i magnetycznie. Są to związki o wzorach 2[(μ_4 -CO₃)₂{NiLn(L)(MeOH)(CH₃COO)}₂]·9H₂O·8MeOH (Ln = Tb (**1j**), Dy (**2j**), Ho (**3j**), Er, (**4j**)), [(μ_4 -CO₃)₂{NiLn(L)(MeOH)(CH₃COO)}₂]·2H₂O·4MeOH (Ln = Tm (**5j**)) and [(μ_4 -CO₃)₂{NiLn(L)(MeOH)(CH₃COO)}₂]·4MeOH (Ln = Yb (**6j**), Lu(**7j**)). Kompleksy **1j**-**5j** krystalizują w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej *P*-1, a kompleksy **6j** i **7j** w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *P*2₁/*n* (rys. 24, 25) **H13**.



Rys. 24. Struktura kompleksu [(µ₄-CO₃)₂{NiYb(L)(MeOH)(CH₃COO)}₂]·4MeOH (6j) H13

Jony węglanowe i azotanowe(V) mają zbliżone parametry geometryczne i preferencje koordynacyjne. Obecność jonów CO_3^{2-} w strukturach kompleksów **1j–7j** ustalono w oparciu o całkowity ładunek jednostki koordynacyjnej oraz analizę elementarną **H13**. Z uwagi na fakt, że jon Gd^{III} zaliczany jest do lantanowców ciężkich(III), podjęłam szereg prób otrzymania hetrordzeniowego kompleksu Ni^{II}₂Gd^{III}₂, który zawierałby w strukturze również mostkująco-chelatujące jony węglanowe. W rezultacie otrzymałam kompleks (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Gd^{III}}₂, który jest izostrukturalny z **1j–5j** (publikacja jest w trakcie przygotowywania). W serii izostrukturalnych kompleksów **1j–5j** jak również **6j** i **7j** liczba koordynacyjna każdego jonu Ni^{II} wynosi sześć. Jego sferę koordynacyjną, przypominającą zniekształcony oktaedr tworzą cztery atomy N₂O₂ zasady Schiffa, które zajmują pozycje ekwatorialne, natomiast w pozycjach wierzchołkowych znajdują się dwa atomy tlenu pochodzące od jonu węglanowego i metanolu **H13**.



Rys. 25. Schemat kompleksów (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Ln^{III}}₂ (1j–5j) – po lewej, 6j i 7j – po prawej

W powyższych kompleksach obserwuje się różnice w wartościach liczb koordynacyjnych lantanowców. Wynikają one z różnej pozycyjności grup karboksylanowych jonów octanowych. Dla jonów Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III} i Tm^{III} jest ona równa 9, a dla Yb^{III} i Lu^{III} wynosi 8. W sferze koordynacyjnej każdego jonu Ln^{III} znajdują się cztery atomy O₂O₂ ligandu N,O-donorowego, trzy atomy tlenu mostkująco-chelatujących jonów węglanowych oraz dwa (**1j–5j**) lub jeden (**6j**, **7j**) atom tlenu pochodzący od jonu octanowego. Z danych rentgenowskiej analizy strukturalnej wynika, że w kryształach kompleksów **1j–7j** jony Ni^{II} i Ln^{III} połączone są poprzez potrójne mostki. Długości wiązań Ln–O_{metoksy} są większe niż Ln–O_{fenoksy}. Warto podkreślić, że w serii otrzymanych kompleksów długości wiązań Ln–O_{fenoksy} i Ni…Ln maleją od Tb^{III} do Lu^{III} zgodnie z kontrakcją lantanowcową (rys. 26).



Rys. 26. Zmiany w odległościach O1/O2…Ln (wartość średnia) i Ni…Ln w kompleksach 1j–7j wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowca H13

Wyniki badań magnetycznych kompleksów (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Tb^{III}}₂ **1j** i (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Dy^{III}}₂ **2j** wykazały, że oddziaływanie magnetyczne między centrami metalicznymi Ni^{II} i Tb^{III}/Dy^{III} ma charakter ferromagnetyczny, o czym może świadczyć systematyczny wzrost wartości $\chi_m T$ poniżej temperatury 50 K (rys. 27) **H13**.



Rys. 27. Zależność $\chi_m T$ od T dla heteroczterordzeniowych kompleksów (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Ln^{III}}₂ 1j-7j H13

Natomiast w przypadku kompleksów (μ_4 -CO₃)₂{Ni^{II}Ln^{III}}₂ (Ln = Ho, Er, Tm lub Yb) **3j–6j** zmniejszenie wartości $\chi_m T$ w zakresie niskotemperaturowym może być wywołane efektem krystalicznego pola ligandów jonów lantanowców(III), efektem rozszczepienia w zerowym polu pochodzącym od jonów Ni^{II} lub występowaniem słabych antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi (rys. 27) **H13**.

W celu zbadania wpływu rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym zasady Schiffa na możliwość koordynacji jonów metali 3d i 4f oraz strukturę otrzymanych związków podjęłam szereg prób syntezy heterordzeniowych kompleksów z N,N'-bis(2,3dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina, $C_{17}H_{18}N_2O_4$ (H₄LD) – ligandem N_2O_4 donorowym zawierającym w pierścieniu aromatycznym cztery grupy hydroksylowe H2. W wyniku reakcji H₄LD z octanem miedzi(II) i azotanem(V) odpowiedniego lantanowca(III) otrzymałam heterodwu-, heterotrój- i heterosześciordzeniowe połączenia koordynacyjne o interesującej budowie i właściwościach fizykochemicznych. Analogicznie jak w przypadku H₂L podczas syntezy kompleksów stosunek zasady Schiffa H₄LD do jonów 3d i 4f wynosił również 2:2:1 H2, H14, H15. Przykładem heterodwurdzeniowego związku kompleksowego jest [CuDy(H₂LD)(MeOH)(NO₃)₃]·2MeOH 1k (gdzie H₂LD²⁻ = $C_{17}H_{16}N_2O_4$) (rys. 28, 29) – kompleks obojętny, który krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej P-1. Stosunek ligandu N,O-donorowego do metalu 3d i 4f wynosi odpowiednio 1:1:1. W kompleksie 1k sfera koordynacyjna jonu miedzi(II) o LK 5 ma kształt piramidy tetragonalnej z atomami N₂O₂ zasady Schiffa w pozycjach ekwatorialnych i jednopozycyjnym anionem azotanowym(V) w pozycji aksjalnej. Sferę koordynacyjną kationu Dy^{III} o LK 9 tworzą cztery atomy tlenu ligandu N,O-donorowego (pochodzące od dwóch zdeprotonowanych i dwóch niezdeprotonowanych grup hydroksylowych), cztery atomy tlenu dwupozycyjnych, η^2 -chelatujących jonów azotanowych(V) i atom tlenu pochodzący od cząsteczki metanolu.



Rys. 28. Struktura kompleksu [CuDy(H₂LD)(MeOH)(NO₃)₃]·2MeOH (1k) H2



Rys. 29. Schemat kompleksu Cu^{II}–Dy^{III} (1k)

W kryształach kompleksu **1k** paramagnetyczne jony Cu^{II} i Dy^{III} połączone są ze sobą w sposób typowy dla kompleksów z zasadami Schiffa typu salenu, czyli poprzez dwa mostki tlenowe. Wybrane parametry strukturalne kompleksu **1k** i przykładowych kompleksów Cu^{II} – Dy^{III} z ligandami N,O-donorowymi przedstawiłam w tabeli 4. Jak można zauważyć długości wiązań Cu/Dy–O_{fenoksy} różnią się. Wynika to z różnic w wartościach promieni jonowych miedzi(II) i dysprozu(III) natomiast odległość Cu…Dy jest porównywalna **H2**.

Tabela 4. Wybrane parametry strukturalne (długości wiązań i odległości [A] i wartości kątów [°]))
i natura oddziaływań magnetycznych w kompleksach heterodwurdzeniowych Cu ^{II} –Dy ^{III}	
z ligandami H4LD (1k), H2L (9) oraz innymi zasadami Schiffa H2	

Związek	Cu-O _{fenok}	Dy-O _{fenoksy}	Cu…Dy	δ	Oddz.
1k [H2]	1.951(3)	2.321(3)	3.507	1.2	F
	1.944(3)	2.344(3)			
[1]	1.902(2)	2.318(2)	3.383	4.0	F
	1.899(2)	2.375(6)			
[2]	1.956(2)	2.372(2)	3.510	17.3	F
	1.958(2)	2.362(2)			
9[H3]	1.951(2)	2.365(2)	3.618	2.9	F
	1.983(2)	2.369(2)			

δ- kąt dwuścienny między płaszczyznami O_{fenoksy}–Cu–O_{fenoksy} i O_{fenoksy}–Dy–O_{fenoksy}; Oddz. – Charakter oddziaływań, F- ferromagnetyczne, [H2] Cristóvão *et al.* Inorg. Chem. Commun., **52**, 64 (2015), [1] Koner *et al. Inorg. Chem.*, **44**, 3524 (2005); [2] Ishida *et al. Dalton Trans.*, **41**, 13609 (2012), [H3] Cristóvão *et al. Polyhedron*, **34**, 121 (2012).

Badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej w zakresie 1.8–300 K wykazały, że w kompleksie **1k**, analogicznie jak w związku Cu^{II} – Dy^{III} **9** (z ligandem **H**₂**L**), oddziaływanie magnetyczne między jonami Cu^{II} i Dy^{III} ma charakter ferromagnetyczny (rys. 30) **H2**.



Rys. 30. Zależność $\chi_M T$ od T dla kompleksu Cu^{II}–Dy^{III} (1k) H2

W oddziaływaniu wymiennym między centrami paramagnetycznymi pośredniczą mostkujące atomy tlenu ligandu N,O-donorowego, ze względu na dużą odległość między centrami metalicznymi Cu…Dy (większą niż 3Å). Ferromagnetyczny typ oddziaływań obserwuje się również w pozostałych kompleksach Cu^{II}–Dy^{III} przedstawionych w tabeli 4.

Do związków heterotrójrdzeniowych należą $2\{[Cu_2Ln(H_2LD)_2(NO_3)_3]\}\cdot 6CH_3OH$ (Ln = La (1m), Nd (2m)) i $[Cu_2Ln(H_2LD)_2(NO_3)_3]\cdot 4CH_3OH\cdot 2H_2O$ (Ln = Pr (3m)), gdzie

 $H_2LD^{2-} = C_{17}H_{16}N_2O_4$ (rys. 31, 32) **H14**. Otrzymane kompleksy różnią się jedynie ilością i rodzajem cząsteczek rozpuszczalnika znajdującego się poza sferą koordynacyjną (metanol lub woda i metanol). Krystalizują one odpowiednio w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej *P*-1 (**1m**, **2m**) oraz w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *P*2₁/*c* (**3m**). Stosunek ligandu typu zasady Schiffa do jonów Cu^{II} i Ln^{III} wynosi odpowiednio 2:2:1. W sferze koordynacyjnej każdego jonu Ln^{III} znajdują się dwa ligandy N,Odonorowe i jeden dwupozycyjny chelatujący jon azotanowy(V) **H14**.



Rys. 31. Struktura kompleksu [Cu₂Pr(H₂LD)₂(NO₃)₃]·4CH₃OH·2H₂O (1m) H14



Rys. 32. Schemat kompleksów heterotrójrdzeniowych Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}

Natomiast atomy azotu grup iminowych i atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych zasady Schiffa oraz atom tlenu jednopozycyjnego jonu azotanowego(V) tworzą sferę koordynacyjną jonów Cu^{II} . Połączenia koordynacyjne **1m–3m** (z ligandem H₄LD charakteryzującym się obecnością w pierścieniach aromatycznych w pozycji 3 podstawnika –OH) są kompleksami obojętnymi H14 podczas gdy heterotrójrdzeniowe kompleksy zawierające w składzie ligand H_2L (mający w pozycji 3 podstawnik –OCH₃ oraz w pozycji 5 atom – Br) są kompleksami kationowymi H3. W otrzymanych związkach **1m–3m** jony centralne Cu^{II} i Ln^{III} połączone są podwójnymi mostkami tlenowymi pochodzacymi od zdeprotonowanych czasteczek zasady Schiffa. Należy podkreślić, że kompleksy 1m-3m są prawdopodobnie jedynym dostępnym w literaturze przykładem salenowych związków typu Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}, w kryształach których obserwuje się znaczne różnice w wartościach kąta dwuściennego (α) między płaszczyznami CuO_{(fenoksy)2} i LnO_{(fenoksy)2}. Wynoszą one odpowiednio 3–8° w jednej połowie cząsteczki, co świadczy o płaskiej budowie tego fragmentu, natomiast wartości 15–20° charakteryzuja druga połowe, wskazując na znaczne jej skręcenie. Spowodowane jest to przypuszczalnie obecnością niezdeprotonowanych grup hydroksylowych w ligandzie N,O-donorowym, które biorą udział w wiązaniach wodorowych H14 i poprzez udział w tych oddziaływaniach wpływają na konformację szkieletu ligandu.

Badania magnetyczne wykonane dla heterotrójrdzeniowych kompleksów $Cu^{II}-Ln^{III}-Cu^{II}$ (Ln = La (**1m**), Pr (**2m**), Nd (**3m**)) wykazały, że oddziaływania magnetyczne między jonami Cu^{II} i Pr^{III}/Nd^{III} , mają charakter antyferromagnetyczny, o czym może świadczyć obniżenie wartości iloczynu $\chi_M T$ wraz z obniżeniem temperatury *T* (rys. 33) H14.



Rys. 33. Zależność $\chi_M T$ od T dla kompleksów Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} 1 = 1m, 2 = 2m, 3 = 3m H14

Zmniejszenie wartości $\chi_M T$ może być dodatkowo wywołane efektem pola krystalicznego pochodzącym od jonów lantanowców(III). Ponadto, pomiary namagnesowania (*M*) w zależności od natężenia pola magnetycznego (0–5T) wykazały, że otrzymane związki nie osiągają nasycenia nawet w polu o natężeniu 5 T H14.

Heterosześciordzeniowe kompleksy Cu^{II}_4 - Ln^{III}_2 (Ln = Gd, Tb, Ho, Er) o interesującej budowie i właściwościach magnetycznych otrzymałam jako substancje, stałe, krystaliczne o barwie zielono-niebieskiej. Kationowy związek kompleksowy [$Cu_4Gd_2(H_2L)_4(NO_3)_4(H_2O)_3$](NO_3)₂·5.5H₂O·CH₃COOH (**1n**) krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 (rys. 34, 35) **H15** (wyniki dla pozostałych związków są w trakcie opracowywania).



Rys. 34. Struktura kompleksu $[Cu_4Gd_2(H_2L)_4(NO_3)_4(H_2O)_3](NO_3)_2$ ·5.5H₂O·CH₃COOH (1n) H15

W kompleksie **1n** podwójnie zdeprotonowane ligandy N₂O₄-donorowe koordynują jednocześnie do jonów Cu^{II} i Gd^{III} tworząc trójrdzeniowe jednostki [Cu^{II}₂Gd^{III}], które połączone są poprzez dwupozycyjne, mostkujące jony azotanowe(V). W krysztale kompleksu jony metali 3d i 4f połączone są poprzez podwójne mostki tlenowe a odległości Cu...Gd oraz Cu...Cu wynoszą około 3,5 i 7,0 Å. Zaobserwowano różnice w wartościach liczb koordynacyjnych jonów Cu^{II}, wynoszą one odpowiednio 5 lub 6. Natomiast liczba koordynacyjna jonów Gd^{III} wynosi 9.



Rys. 35. Schemat kompleksu heterosześciordzeniowego Cu^{II}₄–Gd^{III}₂

Badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej (rys. 36) oraz pomiary namagnesowania w zależności od pola wykonane dla kompleksu $Cu_{4}^{II}-Gd_{2}^{III}$ (**1n**) wskazują na ferromagnetyczne oddziaływania magnetyczne między centrami metalicznymi **H15**.



Rys. 36. Zależność $\chi_{\rm M}T$ i $\chi_{\rm M}^{-1}$ od temperatury T dla kompleksu Cu^{II}₄–Gd^{III}₂ H15

Analiza oddziaływań magnetycznych w tym związku wykazała, że wzrost wartości $\chi_M T$ w niskim zakresie temperatur spowodowany jest występowaniem ferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi jonami Cu^{II} i Gd^{III} ($J_{Cu-Gd} = 9.9(3)$ cm⁻¹) H15.

Podsumowując, w ramach przeprowadzonych badań podstawowych, przedstawionych w pracach **H1–H15**, otrzymałam w fazie stałej i scharakteryzowałam nowe połączenia koordynacyjne miedzi(II)/niklu(II) i/lub lantanowców(III) z wybranymi ligandami N,O-donorowymi typu zasad Schiffa. Należy podkreślić, że pomimo dużego podobieństwa pomiędzy jonami lantanowców(III) i prowadzenia reakcji syntezy w tych samych warunkach obserwuje się istotny wpływ rodzaju jonu lantanowca(III) na strukturę i właściwości kompleksu. Zwraca to uwagę na fakt, że mimo małej różnicy pomiędzy jonami lantanowców(III), często dobór odpowiedniego jonu decyduje o składzie otrzymanego kompleksu.

W badanych kompleksach heterordzeniowych 3d-4f przy zachowaniu tych samych warunków preparatyki również zastąpienie jonów Cu^{II} jonami Ni^{II} powoduje zmianę otoczenia koordynacyjnego centrów metalicznych. W analizowanych związkach na bazie jonów Cu^{II} i jonów metali *f*-elektronowych, centra paramagnetyczne połączone są ze sobą głównie podwójnymi mostkami tlenowymi pochodzącymi od zdeprotonowanej zasady Schiffa. Natomiast w heterordzeniowych kompleksach niklu(II) i lantanowców(III) jony metali łączą się poprzez potrójne mostki pochodzące od ligandu N,O-donorowego jak również od jonów octanowych, azotanowych(V) lub węglanowych.

Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej i spektroskopii w podczerwieni potwierdzają, że N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzylideno)propyleno-1,3diamina i N,N'-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)propyleno-1,3-diamina jako ligandy N2O4donorowe koordynują z jonami lantanowców(III) wyłącznie poprzez cztery donorowe atomy tlenu pochodzące odpowiednio od grup metoksylowych i hydroksylowych (ligand H_2L) lub tylko hydroksylowych (ligand H_4LD) znajdujących się w pierścieniu aromatycznym. Podczas gdy donorowe atomy azotu grup iminowych i atomy tlenu zdeprotonowanych grup hydroksylowych ligandu N,O-donorowego biorą udział w koordynacji z jonami Ni^{II} i Cu^{II}.

Zbadano wpływ konfiguracji elektronowej różnych centrów metalicznych w kompleksach homo- i heterordzeniowych na właściwości magnetyczne otrzymanych związków kompleksowych. W kryształach kompleksów miedzi(II)/niklu(II) i lantanowców lekkich(III) występują antyferromagnetyczne sprzężenia centrów magnetycznych. Natomiast w związkach kompleksowych miedzi(II)/niklu(II) i lantanowców ciężkich(III) obserwuje się ferromagnetyczne oddziaływania magnetyczne między jonami metali. Oddziaływanie magnetyczne między centrami paramagnetycznymi ma charakter nadwymienny (ang. *superexchange*), w którym uczestniczą mostkujące atomy tlenu

pochodzące od zasady Schiffa. Duża wartość kąta między płaszczyznami Cu/NiO_{(fenoksy)2} i LnO_{(fenoksy)2} skutkuje słabszym pokrywaniem orbitali.

Opracowanie efektywnych metod syntezy i otrzymanie dotychczas nieopisanych homo- i hetrordzeniowych (dwu-, trój-, cztero- i sześciordzeniowych) połączeń koordynacyjnych z ligandami N,O-donorowymi, określenie struktur ligandów i kompleksów oraz w ramach badań podstawowych zbadanie ich wybranych właściwości fizykochemicznych, a szczególnie magnetycznych, są najistotniejszymi osiągnięciami moich badań. Uzyskane wyniki rozszerzają w istotny sposób wiedzę na temat kompleksów jonów metali 3d- i/lub 4f-elektronowych z ligandami typu zasad Schiffa i stanowią podstawę do dalszych eksperymentów w tym obszarze np. zbadanie zmian w składzie i budowie kompleksów oraz ich właściwościach fizykochemicznych spowodowanych min.: wprowadzaniem do układu w miejsce jonów azotanowych(V) innych anionów (określenie roli przeciwjonów w syntezie związków kompleksowych), zastosowaniem do syntezy zasad Schiffa giętkich diamin, zmianą stechiometrii reagentów i rodzaju zastosowanych rozpuszczalników.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Do moich pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych należy pięćdziesiąt publikacji naukowych, w tym trzydzieści pięć w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC). Przedstawiłam pięć komunikatów z zakresu chemii koordynacyjnej kompleksów pierwiastków 3d- i 4f-elektronowych z kwasami karboksylowymi oraz zasadami Schiffa na międzynarodowych i krajowych konferencjach. Wygłosiłam również wykłady na zaproszenie (Uniwersytet w Belgradzie i Uniwersytet Arystotelesa w Salonikach). Jestem współautorem pięćdziesięciu siedmiu posterów i jednego komunikatu prezentowanych na konferencjach międzynarodowych i krajowych (czterdzieści dwa postery zaprezentowałam osobiście). W publikacjach, komunikatach i posterach przedstawione zostały m.in. metody syntezy i właściwości fizykochemiczne kompleksów pierwiastków ziem rzadkich(III) (od La^{III} do Lu^{III} i Y^{III} z wyjątkiem Pm) i pierwiastków d-elektronowych (Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II} i Zn) z następującymi kwasami karboksylowymi: 3,4,5-trimetoksybenzoesowym, 5-chloro-2-nitrobenzoesowym, 2,4,5trimetoksybenzoesowym, 4-chloro-3-nitrobenzoesowym, 2,3,4-trimetoksybenzoesowym, 2-chloro-5-nitrobenzoesowym, 4-metoksy-3-nitrobenzoesowym, 5-chloro-2metoksybenzoesowym, 4-chloro-2-nitrobenzoesowym, 4-chloro-2-metoksybenzoesowym, 3-metoksy-2-nitrobenzoesowym, 4-metoksycynamonowym, 4-nitrocynamonowym, 4chlorofenoksyoctowym, cis-3-[3-(2-pirydylo)-4-fenylo-1,2,4-triazolo-5-yl]propenowym, 3chloro-2-nitrobenzoesowym. Celem moich systematycznych badań było poznanie i opisanie budowy kompleksów, sposobu koordynacji metal-ligand, właściwości magnetycznych jonów w kompleksach, trwałości termicznej, produktów rozkładu termicznego w różnych atmosferach, rozpuszczalności w wodzie, jak również próba uogólnienia otrzymanych wyników, określenie z jednej strony wpływu rodzaju i położenia podstawnika w pierścieniu benzenowym na właściwości kompleksów z danym pierwiastkiem ziem rzadkich, czy pierwiastkiem d-elektronowym I szeregu, a z drugiej strony zmiany we właściwościach kompleksów z danym kwasem w szeregu lantanowców wraz ze wzrostem ich liczby atomowej i zmniejszaniem się promienia jonowego.

Kompleksy pierwiastków ziem rzadkich(III) z wymienionymi kwasami karboksylowymi są substancjami stałymi, krystalicznymi, o stosunku metal-ligand organiczny 1:3 i o barwie charakterystycznej dla jonów lantanowców(III) i itru(III).

Najczęściej krystalizują one jako związki uwodnione o zróżnicowanym stopniu uwodnienia, przy czym stopień uwodnienia zmienia się dla kompleksów z kwasami o różnych podstawnikach i izomerami różnych kwasów. Natomiast dla kompleksów z danym ligandem w serii lantanowców stopień uwodnienia zazwyczaj maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowca. Kompleksy szeregu lantanowców(III) rzadko są izostrukturalne w całej serii. Zazwyczaj sa izostrukturalne od La^{III} do Eu^{III} i od Gd^{III} do Lu^{III}. Z badań rentgenowskiej analizy strukturalnej i spektroskopii w podczerwieni wynika, że w otrzymanych kompleksach koordynacja jon metalu-anion kwasu karboksylowego zachodzi poprzez atomy tlenu grupy karboksylanowej, która najczęściej jest dwupozycyjna chelatująca i/lub mostkująca, rzadziej jednopozycyjna. Podstawniki występujące w pierścieniu benzenowym (-Cl, -NO2, -OCH3) nie biorą udziału w koordynacji z jonem centralnym. Sferę koordynacyjną pierwiastka ziem rzadkich(III) uzupełniają cząsteczki rozpuszczalnika (najczęściej wody). Liczba koordynacyjna jonów lantanowców lekkich(III) zazwyczaj wynosi 9 a ciężkich(III) 8. Badania magnetyczne kompleksów lantanowców(III) wykazują, że spełniają one prawo Curie-Weissa. Wyznaczone wartości momentów magnetycznych jonów lantanowców(III) są zgodne z wartościami obliczonymi przez Hunda i Van Vlecka, co może wskazywać na brak wpływu pola ligandów na elektrony 4f lantanowca. Uwodnione kompleksy, ogrzewane w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego, w procesie endotermicznym ulegają dehydratacji jedno- lub dwustopniowej (rzadziej wielostopniowej) tworząc związki bezwodne. Podczas dalszego ogrzewania w powietrzu związki bezwodne, w zależności od rodzaju podstawnika w pierścieniu benzenowym rozkładają się poprzez trwałe tlenochlorki, tlenowęglany lub bezpośrednio do odpowiednich tlenków: Ln₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Tb₄O₇. Kompleksy lantanowców(III) z kwasami nitrobenzoesowymi ogrzewane powyżej 520 K, zazwyczaj rozkładają się wybuchowo. W atmosferze gazu obojętnego końcowym produktem rozkładu związków kompleksowych jest mieszanina tlenków metali i węgla. Rozpuszczalność kompleksów w wodzie jest rzędu 10^{-2} – 10^{-5} mol/dm³. W serii lantanowców zmienia się ona często zgodnie z załamaniem gadolinowym lub efektem podwójnie-podwójnym.

Kompleksy jonów metali d-elektronowych (Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}) i Zn z wybranymi do badań kwasami karboksylowymi są również związkami krystalicznymi, ale o stosunku metal-ligand organiczny 1:2 i różnym stopniu uwodnienia. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej i analizy spektroskopowej wskazują, że w otrzymanych związkach grupy karboksylanowe ligandów organicznych są najczęściej jednopozycyjne. Kompleksy ogrzewane w atmosferze powietrza rozkładają się do zazwyczaj do Mn₃O₄, CoO, NiO, CuO i ZnO. Z badań magnetycznych wynika, że otrzymane związki koordynacyjne Mn^{II} Co^{II} i Ni^{II} są kompleksami wysokospinowymi o koordynacji oktaedrycznej.

Badania połączeń kompleksowych metali przejściowych z ligandami podobnego typu są kontynuowane w naszym Zespole w celu otrzymania nowych związków o ciekawych budowie oraz interesujących właściwościach magnetycznych, luminescencyjnych i biologicznych.

Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: 54,066

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS) (bez autocytowań): 172

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): 10

Beata Cristóvão