Załącznik nr 2



# Autoreferat

## dr Agata Bartyzel

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

Lublin, 2017

Spis treści

1. Dane personalne	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Informacje o przebiegu pracy naukowej	3
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	4
sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)	
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania	4
4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z	5
omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	5
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	42

#### **1. Dane personalne**

Imię i nazwisko: Agata Bartyzel

Adres służbowy: Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej

Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskie pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin tel. 081-537-79-98, fax: 081- 533-33-48 e-mail: agata.bartyzel@poczta.umcs.lublin.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

**1995:** technik chemik – specjalność chemia analityczna, Technikum Chemiczne w Lublinie.

**2000:** magister chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Tytuł pracy magisterskiej: Preparatyka i badanie właściwości kompleksów itru, lantanu, gadolinu, iterbu i lutetu z kwasem 3-metyloadypinowym.

**2004:** doktor nauk chemicznych, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Tytuł pracy doktorskiej: Badanie budowy i właściwości kompleksów wybranych metali z ligandami karboksylanowymi.

#### 3. Informacje o przebiegu pracy naukowej

11.2000-09.2003	studia do	ktoranckie,	Uniwersyte	et Marii	Curie-Sk	łodows	kiej	W
	Lublinie,	Wydział	Chemii,	Zakład	Chemii	Ogó	lnej	i
	Koordyna	acyjnej						
10.2003-06.2005	asystent	naukowo-d	lydaktyczny	y, Uniw	versytet 1	Marii	Curi	e-

- 10.2003–06.2005 asystent naukowo-dydaktyczny, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej
- 07.2005–do chwili adiunkt naukowo-dydaktyczny, Uniwersytet Marii Curie obecnej Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Chemii
   Ogólnej i Koordynacyjnej
- 01.2008-12.2008 staż podoktorski (adiunkt), the University of the Witwatersrand, School of Chemistry, Environmental Analytical Chemistry Research Group of Professor Ewa Cukrowska

02.2009-12.2009 staż podoktorski (adiunkt), the University of the Witwatersrand, School of Chemistry, Environmental Analytical Chemistry Research Group of Professor Ewa Cukrowska

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.):

#### 4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

"Wielofunkcyjne ligandy N,O-donorowe oraz badanie ich zdolności kompleksowania jonów metali bloku d''

#### 4.2 Autorzy, tytuły publikacji, rok wydania

- H1. Robert S. Black, David G. Billing, <u>Agata Bartyzel</u>, Ewa M. Cukrowska, N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)(phenyl)methylidene]propane-1,2-diamine, *Acta Crystallographica Section E* 66 (2010) 01256–01257. (IF<sub>2010</sub> = 0,413)
- H2. <u>Agata Bartyzel</u>, Synthesis, crystal structure and characterization of manganese(III) complex containing a tetradentate Schiff base, *Journal of Coordination Chemistry* 66 (2013) 4292-4303. (IF<sub>2013</sub>= 2,212)
- H3. <u>Agata Bartyzel</u>, Agnieszka A. Kaczor, The formation of a neutral manganese(III) complex containing a tetradentate Schiff base and a ketone Synthesis and characterization, *Journal of Coordination Chemistry* 68 (2015) 3701-3717.

 $(IF_{2015}=1,756)$ 

- H4. <u>Agata Bartyzel</u>, Synthesis, thermal behaviour and some properties of Cu<sup>II</sup> complexes with N,O donor Schiff bases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry artykuł* przyjęty do druku. (IF<sub>2016</sub>= 1,953)
- H5. Robert S. Black, David G. Billing, <u>Agata Bartyzel</u>, Ewa Cukrowska, 2,2'-[(Propane-1,3-diyldinitrilo)bis(phenylmethylidyne)]diphenol, *Acta Crystallographica Section E* 66 (2010) o1002–o1003. (IF<sub>2010</sub> = 0,413)

H6. <u>Agata Bartyzel</u>, Effect of solvents on synthesis and recrystallization of Ni(II) complex with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-donor Schiff base, *Inorganica Chimica Acta* 459 (2017) 103–112.

 $(IF_{2016}=2,002)$ 

- H7. <u>Agata Bartyzel</u>, Halina Głuchowska, Influence of temperature on the crystallization of Cu<sup>II</sup> complex with tetradentate Schiff base, *Journal of Coordination Chemistry* 69 (2016) 3206–3218. (IF<sub>2016</sub>= 1,795)
- **H8.** <u>Agata Bartyzel</u>, Ewa M. Cukrowska, Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N'-bis-( $\alpha$ -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine, *Analytica Chimica Acta* 707 (2011) 204-209. (IF<sub>2011</sub>= 4,555)
- H9. <u>Agata Bartyzel</u>, Synthesis, thermal study and some properties of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—donor Schiff base and its Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127 (2017) 2133-2147. (IF<sub>2016</sub>= 1,953)
- H10. <u>Agata Bartyzel</u>, Effect of molar ratios of reagents and solvent on the complexation process of nickel(II) ions by the N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-donor Schiff base. *Polyhedron* 134 (2017) 30-40. (IF<sub>2016</sub>= 1,926)

### 4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

W ostatnich latach zainteresowanie projektowaniem, syntezą i badaniem właściwości kompleksotwórczych ligandów zdolnych do tworzenia trwałych połączeń z jonami metali doprowadziło do powstania wielu nowych ligandów chelatujących. Należą do nich między innymi zasady Schiffa, które umożliwiają otrzymanie trwałych chelatów. Badania związane z syntezą i charakterystyką kompleksów jonów metali z zasadami Schiffa stanowią ważną część chemii koordynacyjnej, co jest spowodowane ich interesującymi właściwościami i potencjalnym zastosowaniem w różnych dziedzinach np.: chemii analitycznej, biologii, agrochemii, jako sondy luminescencyjne, katalizatory, czy w opisie korelacji magnetostrukturalnych itp. Związki zawierające azometinowe ugrupowanie (C=N) powstają w wyniku reakcji kondensacji pierwszorzędowych amin ze związkami karbonylowymi.

Zasady Schiffa alifatycznych związków karbonylowych są stosunkowo nietrwałe i łatwo ulegają polimeryzacji, podczas gdy zasady zawierające w swojej strukturze układ aromatyczny charakteryzują się lepszą trwałością, przez co odgrywają dużą rolę w różnych dziedzinach chemii. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się zasady Schiffa powstałe w reakcji diamin z *o*-hydroksy aldehydami lub ketonami. Struktura, tego typu związków iminowych, dodatkowo stabilizowana jest przez silne wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (O-H…N), w wyniku których tworzą się sześcioczłonowe pierścienie. W takim pierścieniu może występować zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru z atomu tlenu na atom azotu, w konsekwencji czego związki te mogą występować w dwóch odmianach tautomerycznych: enolowo-iminowej (OH) lub keto-aminowej (NH) oraz jako jon obojnaczy (N<sup>+</sup>–H…O<sup>-</sup>), często wykazując solwato-, termo- lub fotochromizm. Moje badania, które głównie skupione są na syntezie i charakterystyce zasad Schiffa oraz ich kompleksów z metalami d-elektronowymi wiążą się z obecnymi nurtami badawczymi w obszarze tego typu połączeń H1–H10.

Główne cele moje pracy badawczej były następujące:

- ✓ Synteza ligandów typu zasad Schiffa na drodze reakcji kondensacji alifatycznych diamin z ketonowymi pochodnymi *o*-fenolu.
- ✓ Określenie struktury molekularnej nowych ligandów i zbadanie ich właściwości fizykochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem właściwości spektroskopowych.
- Zbadanie ich zdolności do kompleksowania wybranych jonów metali d-elektronowych, opracowanie efektywnych metod syntezy kompleksów, zbadanie trwałości termicznej i właściwości spektroskopowych otrzymanych połączeń.
- ✓ Zbadanie wpływu różnych czynników na proces kompleksowania i strukturę cząsteczkową utworzonych związków koordynacyjnych.

W początkowym etapie pracy, moje badania skupione były na otrzymywaniu ligandów N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-donorowych, w których 2'-hydroksyacetofenon i 2-hydroksybenzofenon były stosowane do syntezy zasad Schiffa. Podczas reakcji kondensacji powyższych ketonów z 1,2-diaminopropanem, 1,3-diaminopropanem oraz 2,2-dimetylo-1,3-diaminopropanem otrzymałam następujące ligandy: 2,2'-((propano-1,2-diyl)bis(fenyloiminometylideno)))difenol  $(H_2L^1)$ [**H1**, H2], 2,2'-((2,2-dimetylopropano-1,3diyl)bis(fenyloiminometylideno)))difenol  $(H_2L^2)$ [H3, H4], 2,2'-((propano-1,3diyl)bis(fenyloiminometylideno)))difenol  $(H_2L^3)$ [H4-H6], 2,2'-((propano-1,3diyl)bis(iminoetylideno))difenol ( $H_2L^4$ ) [H7], 2,2'-((2,2-dimetylopropano-1,3-diyl)bis(iminoetylideno))difenol ( $H_2L^5$ ) [H8] (rys.1).



Rys 1. Schematy zasad Schiffa (H<sub>2</sub>L).

Wszystkie ligandy syntezowane były z roztworu metanolu i otrzymane zostały jako związki polikrystaliczne. W widmach FTIR zasad Schiffa H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>-H<sub>2</sub>L<sup>5</sup> obserwuje się ostre, intensywne pasmo z maksimum w zakresie 1596-1612 cm<sup>-1</sup> co jest charakterystyczne dla drgań v(C=N) [H2-H4, H6-H8]. Pojawienie się pasma przy tak niskich liczbach falowych, wskazuje na zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie azotu, co może być wynikiem tworzenia silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych O-H···N. Z tego samego powodu, w widmach ligandów  $H_2L^1$ - $H_2L^4$  nie obserwuje się drgań rozciągających v(O-H) grup fenolowych, podczas gdy dla  $H_2L^5$  pojawia się ono jako szerokie pasmo o małej intensywności przy liczbie falowej 3404 cm<sup>-1</sup> [H2-H4, H6-H8]. Rekrystalizacja ligandów z roztworu metanolu lub etanolu pozwoliła na otrzymanie kryształów  $H_2L^1$ ,  $H_2L^3$  i  $H_2L^5$  o wystarczająco dobrej jakości do wykonania pomiarów rentgenostrukturalnych. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej dwóch pierwszych ligandów przedstawiono w artykułach [H1] i [H5], podczas gdy dla liganda  $H_2L^5$  podobna struktura została wcześniej opisana przez Montazerozohori i in. [1], dlatego w publikacji [H8] podane zostały jedynie parametry komórki elementarnej. W przypadku pozostałych ligandów opisy ich struktur zostały opublikowane wcześniej przez Corden i in.  $(H_2L^3)$  [2] i Selvakumar i in.  $(H_2L^4)$  [3], dlatego też w moich badaniach struktura produktów reakcji została potwierdzona za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Otrzymane zasady Schiffa w stanie stałym istnieją w formie fenolo-iminowej, gdzie obserwuje się występowanie dwóch silnych wiązań wodorowych O–H···N [H1-H3, H5-H7, 1-4]. Po rozpuszczeniu w polarnych aprotycznych rozpuszczalnikach (ACN, DMF i THF) podobnie, jak w stanie stałym, ligandy

występują głównie w postaci fenol-iminy, podczas gdy w rozpuszczalnikach protycznych (EtOH i MeOH) stabilizacja bardziej polarnej formy keto-aminowej jest również obserwowana [H2, H3, H5, H7, 4]. W przypadku zasad Schiffa otrzymanych z 2'- hydroksyacetofenonu, w roztworze metanolu następuje znaczne przesunięcie równowagi w kierunku odmiany keto-aminowej, której udział jest dominujący (> 50%) [H7, 4].

Zasady Schiffa  $H_2L^1-H_2L^5$  są ligandami wielofunkcyjnymi, które posiadają cztery potencjalne atomy donorowe, N2O2: dwa atomy azotu grup iminowych i dwa atomy tlenu grup hydroksylowych. Z tego powodu synteza kompleksów metali była prowadzona przy stosunku stechiometrycznym metal:H<sub>2</sub>L 1:1. W syntezie kompleksów jonów Mn<sup>II</sup> z ligandami  $H_2L^1$  i  $H_2L^2$  wykorzystałam technikę mikrofalową [H2, H3]. Kompleksy otrzymane zostały jako proszki. W trakcie syntezy w obu związkach nastąpiło utlenienie jonów Mn<sup>II</sup> do Mn<sup>III</sup>, ale otoczenie koordynacyjne wokół jonów metali jest inne. Proces przez  $H_2L^1$  prowadzi kompleksowania jonów manganu(II) do otrzymania polikrystalicznego, obojetnego kompleksu  $[Mn^{III}(C_{29}H_{24}N_2O_2)(NO_3)CH_3OH]$  (1) [H2], który krystalizuje w układzie jednoskośnym o parametrach komórki a = 18,495(7) Å, b =9,781(2) Å, c = 15,878(4) Å,  $\beta$  = 108,80(4)° i V = 2719,1 Å<sup>3</sup>.

Rekrystalizacja kompleksu **1** z roztworu metanolu pozwoliła uzyskać kryształy odpowiedniej jakości do przeprowadzenia pomiaru dyfraktometrycznego monokryształu. Otrzymane, podczas tej analizy, parametry komórki elementarnej są podobne do tych obliczonych na podstawie danych proszkowych, co wskazuje, że podczas rekrystalizacji nie następuje zmiana struktury kompleksu. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazały, że jon Mn<sup>III</sup> jest otoczony przez rdzeń N2O2 zdeprotonowanej zasady Schiffa, który znajduje się w pozycji ekwatorialnej oraz przez dwa atomy tlenu pochodzące od jonu azotanowego(V) i cząsteczki metanolu, które są położone w pozycjach aksjalnych. Wokół jonu centralnego, ligandy tworzą zniekształcony oktaedr, rys. 2. W płaszczyźnie ekwatorialnej długości wiązań Mn–O i Mn–N mają podobne wartości 1,864(2) i 1,869(2) Å dla Mn–O oraz 1,991(3) i 1,989(3) Å dla Mn–N. W wyniku efektu Jana-Tellera nastąpiło wydłużenie wiązań Mn–O w pozycji aksjalnej (2,238(3) Å dla Mn–O3 i 2,326(2) Å dla Mn–O4).



**Rys. 2.** Struktura kompleksu [Mn(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>OH] (1) [H2].

Gosh i współpracownicy [5] również otrzymali kompleks  $Mn^{III}$  z ligandem  $H_2L^1$ , używając do syntezy chlorku manganu(II) (MnCl<sub>2</sub>) zamiast azotanu(V). Doprowadziło to, do otrzymania kompleksu, w którym jon  $Mn^{III}$  wykazuje geometrię piramidy o podstawie kwadratowej. Struktura kompleksu **1** jest stabilizowana przez obecność wiązań wodorowych. Sąsiadujące jednordzeniowe jednostki są powiązane ze sobą silnymi wiązaniami wodorowymi (O<sub>MeOH</sub>–H···O<sub>azotan</sub>) w wyniku czego powstają łańcuchy wzdłuż kierunku [001], które następnie są ze sobą połączone poprzez słabe oddziaływania C–H···O tworząc trójwymiarową strukturę supramolekularną.

Pomimo iż, w strukturze kompleksu 1 obecny jest metanol, związek charakteryzuje się dużą trwałością termiczną. W atmosferze powietrza pierwsza zmiana masy na krzywej TG (endotermiczny efekt na krzywej DSC) występuje powyżej 175°C i jest głównie związana z procesem usuwania metanolu. Procentowy ubytek masy dla jednej cząsteczki metanolu wynosi 5,50%, podczas gdy ubytek odczytany z krzywej TG dla tego etapu to 7,43%. Świadczy to o tym, że poza utratą rozpuszczalnika zachodzi również inny proces, związany z dalszym rozkładem kompleksu. Podobny etap został zaobserwowany na krzywej TG zarejestrowanej w atmosferze azotu (znaleziony ubytek masy wynosił 7,79%). Jednocześnie z analizą termiczną, prowadzoną w atmosferze gazu obojętnego, rejestrowane były widma FTIR gazowych produktów rozkładu związku 1. Powyżej 160°C w widmach FTIR pojawiają się pasma charakterystyczne dla metanolu i śladów N<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> (rysunek 3), co potwierdziło, że utrata cząsteczki rozpuszczalnika w końcowym etapie wiąże się z

częściowym usuwaniem NO<sub>3</sub><sup>-</sup> z wewnętrznej sfery koordynacyjnej jonów Mn<sup>III</sup> i ich rozkładem. Dalszy proces spalania w powietrzu zachodzi dwuetapowo, a stałym końcowym produktem, powstającym w temperaturze 530°C jest Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proces pirolizy zachodzi natomiast w trzech etapach i w warunkach pomiarowych matryca organiczna nie ulega całkowitemu spaleniu. W zakresie temperatury 185-250°C następuje całkowite usunięcie pozostałych w strukturze jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, jak również częściowy rozkład i piroliza liganda organicznego, co potwierdza obecność w widmach FTIR pasm charakterystycznych dla NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub>, acetamidu i izocyjanianu metylu. Podczas następnych dwóch etapów obserwuje się dalszy rozkład zasady Schiffa, czemu towarzyszy uwalnianie: NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, fenolu, benzonitrylu, izocyjanianu metylu i metanu.



**Rys. 3.** Widma FTIR gazowych produktów rozkładu termicznego kompleksu **1** w atmosferze azotu w temperaturze około 180°C, metanolu, N<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> [**H2**].

Zbadana została również trwałość kompleksu w roztworze, w różnych rozpuszczalnikach polarnych protycznych (EtOH i MeOH) i aprotycznych (ACN, DMF, THF). Pojawienie się w elektronowych widmach absorpcyjnych pasm przy długościach 386–407 nm (pochodzących od przejść związanych z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu (O( $p\pi$ )  $\rightarrow$  Mn( $d\pi^*$ ) w połączeniu z przejściami n $\rightarrow\pi^*$  (C=N)) oraz przy około 490 nm (przejścia d-d) jest charakterystyczne dla oktaedrycznych kompleksów Mn<sup>III</sup> [6]. Wyznaczone wartości przewodnictwa molowego w badanych rozpuszczalnikach (z wyjątkiem THF) są charakterystyczne dla elektrolitów typu 1:1, co wskazuje, że jon azotanowy(V) obecny w wewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksu jest zastępowany przez cząsteczkę rozpuszczalnika.

Natomiast podczas procesu kompleksowania jonów Mn<sup>II</sup> przez ligand H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> tworzy się amorficzny kompleks manganu(III) (2) zawierający w swojej strukturze metanol [H3]. Ponadto, pomimo znacznego skrócenia czasu syntezy, w porównaniu do kompleksu 1, następuje częściowa hydroliza zasady Schiffa. W rezultacie, jeden z produktów hydrolizy (keton) koordynuje do jonów metalu tworząc związek 0 wzorze [Mn(C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH. Powolna rekrystalizacja z roztworu metanolu prowadzi do otrzymania kryształów kompleksu pozbawionych cząsteczek rozpuszczalnika (2a). Obecność ketonu w strukturze amorficznej i krystalicznej formy kompleksu została potwierdzona analizą elementarną i spektroskopią w podczerwieni. Pasma o średniej intensywności w widmie FTIR przy liczbach falowych 1620 cm<sup>-1</sup> dla solwatu i 1608 cm<sup>-1</sup> dla kompleksu nie zawierającego metanolu zostały przypisane drganiom rozciągającym grupy karbonylowej v(C=O). Pasmo to pojawia się przy niższych liczbach falowych, w porównaniu do jego położenia w widmie wolnego ketonu (1626 cm<sup>-1</sup>) co wskazuje, że karbonylowy atom tlenu bierze udział w koordynacji jonów Mn<sup>III</sup>. Jony metalu są również wiązane przez iminowy atom azotu oraz przez atomy tlenu pochodzące od zdeprotonowanych grup fenolowych obu ligandów. Pasma drgań rozciągających v(C=N) (1595 cm<sup>-1</sup> (2) i 1594 cm<sup>-1</sup> (2a)) obserwuje się przy podobnych liczbach falowych, jak w widmie zasady (1597 cm<sup>-1</sup>), podczas gdy pasmo drgań deformacyjnych  $\delta$ (O-H), pojawiające sie przy liczbach falowych 1335 cm<sup>-1</sup> dla ketonu i 1331 cm<sup>-1</sup> dla zasady Schiffa, zanika. Wyznaczone zostały również widma teoretyczne, które wraz z analizą PED potwierdziły interpretacje widm eksperymentalnych [H3]. Proponowany sposób koordynacji jonów Mn<sup>III</sup> został także potwierdzony przez rentgenowską analizą strukturalną, rys. 4.

Kompleks **2a** krystalizuje w centrosymetrycznej, jednoskośnej grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Otoczenie koordynacyjne wokół jonu Mn<sup>III</sup> tworzone jest przez dwa atomy tlenu grup fenoksylowych i dwa iminowe atomy azotu pochodzące od zasady Schiffa oraz dwa atomy tlenu (fenoksylowy i karbonylowy) pochodzące od ketonu. W wyniku tego jon manganu(III) przyjmuje geometrię wydłużonego oktaedru. Warto zauważyć, że płaszczyzna ekwatorialna tworzona jest przez atomy tlenu pochodzące od obydwu ligandów, podczas gdy pozycje aksjalne zajmują iminowy atom azotu (N(2)) zasady Schiffa i karbonylowy atom tlenu (O(4)) ketonu, co jest rzadko spotykane.



**Rys. 4.** Budowa cząsteczkowa kompleksu **2a**. Atomy wodoru zostały pominięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury [**H3**].

Według danych literaturowych, w większości oktaedrycznych kompleksów manganu z bis o-hydroksybenzenowymi zasadami Schiffa ekwatorialna płaszczyzna jest tworzona przez rdzeń N2O2 liganda [H2, 7-9]. Podobne ułożenie N2O2-donorowych atomów zasady Schiffa wokół jonów Mn<sup>III</sup>, jak w kompleksie **2a**, zostało zaobserwowane w związkach opisanych przez Watkinson i in. [10], Cheng i in. [11] i Ha [12] i wiaże się z obecnością w sferze koordynacyjnej metalu drugiego, chelatujacego liganda (jonu kwasu karboksylowego). W kompleksie **2a** występują słabe oddziaływania C-H···O i C-H··· $\pi$ , które stabilizują strukturę wiążąc cząsteczki związku w łańcuchy rozwijane wzdłuż kierunku [010].

Podobnie, jak w związku 1, geometria jonów Mn<sup>III</sup> w związku 2 nie ulega zmianie w roztworze, co zostało potwierdzone zarejestrowanymi widmami UV-VIS. Jednak, w przypadku rozpuszczania kompleksu 2 w metanolu, etanolu i *N*,*N*-dimetyloformamidzie, cząsteczka ketonu zastępowana jest przez cząsteczki rozpuszczalnika. Związki 2 i 2a zostały scharakteryzowane również przy pomocy analizy termicznej. Analiza widm FTIR gazowych produktów rozkładu wykazała, że amorficzny kompleks (2) zawiera w swojej strukturze cząsteczki metanolu. W porównaniu do kompleksu manganu(III) z ligandem H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, proces desolwatacji kompleksu 2 następuje w niższej temperaturze, co potwierdza, że metanol nie bierze udziału w koordynacji jonu centralnego.

Ligand  $H_2L^2$  został użyty także do syntezy kompleksu miedzi(II) (**3**) z roztworu metanolu [**H4**]. Kompleks **3** otrzymałam jako polikrystaliczny związek wolny od rozpuszczalnika, który krystalizuje w układzie tetragonalnym o następujących parametrach komórki: a = 9,727(4) Å, c = 25,715(2) Å i V = 2432,8 Å<sup>3</sup>. Koordynacja jonów metalu przez zasadę Schiffa została potwierdzona analizą spektroskopową w podczerwieni i badaniami rentgenostrukturalnymi (dla związku rekrystalizowanego z metanolu), rysunek 5. Atomy rdzenia N2O2 zdeprotonowanego liganda tworzą wokół jonu Cu<sup>II</sup> wielościan koordynacyjny, który najlepiej opisuje zdeformowany płaski kwadrat, parametr strukturalny τ<sub>4</sub> wynosi 0,45.



Rys. 5. Struktura kompleksu 3. Kod symetrii: <sup>a</sup> x, y, -z [H4].

Kompleks  $Cu^{II}$  z ligandem  $H_2L^2$  o takiej samej strukturze został opisany również przez Kargar i in. [13]. Syntezę związku prowadzili oni z mieszaniny rozpuszczalników etanolmetanol, a rekrystalizację z etanolu. Porównując obie syntezy i wyniki badań rentgenostrukturalnych, można zauważyć, że zmiana polarności rozpuszczalnika nie wpływa w tym przypadku na strukturę krystaliczną kompleksu miedzi(II) z ligandem  $H_2L^2$ . Kompleks **3** charakteryzuje się dużą trwałością w stanie stałym i w roztworze. Rozkład termiczny związku w atmosferze utleniającej i obojętnej rozpoczyna się powyżej 290°C, a produktem końcowym jest CuO (w powietrzu) lub mieszanina CuO i węgla (w azocie). Jony Cu<sup>II</sup> są znakomitymi katalizatorami reakcji Fentona, mogą reagować z tlenem lub nadtlenkami tworząc reaktywne formy tlenu (ROS). Z tego powodu, zdecydowałam się

zbadać zdolność katalityczną kompleksu 3 do rozkładu barwników organicznych. W tym

celu błękit metylenowy (MB) został wybrany, jako modelowe zanieczyszczenie wody,

ponieważ charakteryzuje się on duża trwałością i jest łatwy w monitorowaniu. Rozkład błękitu metylenowego nadtlenkiem wodoru w H<sub>2</sub>O był oznaczany metodą spektrofotometrii UV-VIS. Wydajność procesu degradacji MB w obecności kompleksu **3** wynosiła około 70% po 7 godzinach, podczas gdy dla roztworu bez kompleksu (ślepej próby) wynosiła ~ 50%.

Podczas syntezy związku **3** nie zaobserwowałam istotnego wpływu rozpuszczalnika na strukturę związku, natomiast w przypadku procesu kompleksowania jonów Ni<sup>II</sup> przez ligand **H**<sub>2</sub>L<sup>3</sup> zauważyłam, że użyty podczas syntezy rozpuszczalnik odgrywał istotną rolę na otrzymane w stanie stałym kompleksy (tj. na ich strukturę i skład) [**H6**]. Syntezę związków przeprowadziłam z pięciu rozpuszczalników o różnej polarności, tj. z metanolu (**4**), etanolu (**5**), acetonitrylu (**6**), *N*,*N*-dimetyloformamidu (**7**) oraz terahydrofuranu (**8**) i otrzymałam cztery różne związki (tabela 1, kompleksy **4a-8a**). Zbadałam również wpływ rozpuszczalnika na strukturę kompleksów otrzymanych w procesie rekrystalizacji (kompleksy **4b-8b**). Wykorzystałam do tego kompleks **4a**, ponieważ nie zawierał on cząsteczek rozpuszczalnika, a ponadto kryształy tego związku w roztworze są nietrwałe i bardzo szybko ulegają transformacji w inne formy kompleksów.

Kompleks		a (Å)	<b>b</b> (Å)	<b>c</b> (Å)	β (°)	V (Å <sup>3</sup> )
NiL <sup>2</sup>	( <b>4</b> a)	14,470(3)	8,366(3)	19,310(8)	106,48(4)	2241,6
NiL·CH <sub>3</sub> OH	( <b>4b</b> )	13,899(2)	9,596(8)	19,245(9)	104,27(1)	2487,5
NiL <sup>2</sup>	( <b>5</b> a)	14,472(6)	8,383(4)	19,308(7)	106,56(2)	2245,2
NiL <sup>2</sup>	( <b>5b</b> )	10,074(8)	12,679(3)	18,396(4)	90,00	2349,7
NiL <sup>2</sup>	( <b>6a</b> )	10,083(2)	12,684(2)	18,407(3)	90,00	2354,0
NiL·ACN	( <b>6b</b> )	12,809(8)	9,965(9)	20,175(4)	97,89(3)	2550,8
NiL·(DMF) <sub>0.33</sub>	( <b>7</b> a)	13,172(4)	10,248(9)	27,204(2)	91,88(3)	3670,1
NiL·(DMF) <sub>0.33</sub>	( <b>7b</b> )	13,154(4)	10,234(8)	27,181(3)	91,92(2)	3656,8
NiL·(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ·THF	( <b>8a</b> )	9,611(7)	14,357(7)	25,928(7)	100,46(1)	3518,4
NiL·(THF) <sub>0.5</sub>	( <b>8b</b> )	17,298(2)	9,418(8)	32,226(3)	101,41(9)	4982,1

**Tabela 1.** Parametry komórek elementarnych kompleksów niklu(II) wyznaczonych napodstawie danych proszkowych [H6].

 $L^2 = C_{29}H_{24}N_2O_2$ 

Podobne kompleksy można uzyskać po rozpuszczeniu polikrystalicznych związków **4a**– **7a** w odpowiednich rozpuszczalnikach i po odparowaniu jego nadmiaru. Skład związków

określiłam na podstawie danych analizy elementarnej i termicznej (TG-DSC i TG-FTIR). Otrzymane wyniki wykazały, że tylko w przypadku kompleksu syntezowanego i rekrystalizowanego z DMF związki posiadają taki sam skład i budowę. Pozostałe kompleksy otrzymane z tych samych rozpuszczalników różnią się składem lub/i strukturą krystaliczną. Pomiary momentu magnetycznego w temperaturze pokojowej ujawniły, że stosowane rozpuszczalniki nie wpływają znacząco na otoczenie koordynacyjne centrum metalicznego. Z wyjątkiem związku 8a, który jest paramagnetykiem (wartość momentu magnetycznego 3.40  $\mu_{\rm B}$ ), wszystkie kompleksy Ni<sup>II</sup> są diamagnetykami, a geometria wokół jonów metali to zniekształcony płaski kwadrat, w którego narożach znajdują się dwa atomy tlenu i dwa atomy azotu zasady Schiffa. W kompleksie **8a**, otoczenie koordynacyjne wokół jonu Ni<sup>II</sup> to prawdopodobnie wydłużony oktaedr, powstały w wyniku dodatkowej koordynacji do jonów metalu dwóch cząsteczek wody. Analiza termiczna związków wykazała, że charakteryzują się one dużą trwałością termiczną, która zależy od obecności (78–174°C) lub braku (~300°C) czasteczek rozpuszczalnika w strukturze, jak również od otoczenia koordynacyjnego wokół jonów Ni<sup>II</sup> (oktaedryczny kompleks ma mniejsza trwałość termiczną niż kompleksy płasko-kwadratowe). Kompleksy 4b, 5b i 8b zostały również scharakteryzowane za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Jedynie w przypadku kompleksów 6b i 7b, pomimo wielokrotnych prób, nie udało się wyznaczyć struktur, a jedynie ustalić parametry komórek elementarnych. Badania krystalograficzne potwierdziły wyniki uzyskane z pomiarów spektroskopowych, termicznych i magnetycznych, tj. w kompleksach Ni<sup>II</sup> jon centralny jest koordynowany przez atomy tlenu pochodzące od grup fenoksylowych i atomów azotu grup iminowych (rdzeń N2O2, rys. 6).

Z badań rentgenostrukturalnych wynika również, że obecność lub brak rozpuszczalnika nie wpływa znacząco na długość wiązań Ni–O i Ni–N (tabela 2), ma on natomiast wpływ na stopień zniekształcenia wielościanu koordynacyjnego wokół jonów Ni<sup>II</sup> i upakowanie przestrzenne cząsteczek.

Związek	<b>4</b> b	5b	8b
Ni-O	1,851(2)	1,850(2)	1,852(2)
	1,828(2)	1,835(2)	1,824(2)
Ni-N	1,877(2)	1,886(2)	1,878(3)
	1,893(2)	1,887(2)	1,892(3)

Tabela 2. Długości wiązań Ni-O i Ni-N [Å] w kompleksach 4b, 5b i 8b.

W przypadku kompleksów rekrystalizowanych z metanolu i etanolu otoczenie koordynacyjne jonu Ni<sup>II</sup> wykazuje nieznaczne odkształcenie od idealnej geometrii płaskiego kwadratu ( $\tau_4 = 0,12$  dla **4b** i  $\tau_4 = 0,08$  dla **5b**), podczas gdy wartość parametru geometrycznego dla związku **8b** ( $\tau_4 = 0,18$ ) wskazuje, że występują tu większe zniekształcenie idealnej struktury plasko-kwadratowej. Obecność silnych O-H···O wiązań wodorowych i słabych oddziaływań C-H···O w krysztale **4b** prowadzi do utworzenia podwójnych łańcuchów (wstęg) wzdłuż osi *b* (rys 7), które następnie powiązane są ze sobą dzięki oddziaływaniom C-H···*Cg* w supramolekularne warstwy.



Rys. 6. Struktura kompleksu 4b [H6].



**Rys. 7.** Fragment struktury krystalicznej kompleksu **4b** pokazujący tworzenie się podwójnych łańcuchów (wstęg) 1D wzdłuż kierunku [010]. Atomy wodoru niebiorące udział w zaznaczonych wiązaniach zostały pominięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury [**H6**].

W przypadku kompleksu **5b** nie występują silne wiązania wodorowe, a struktura jest stabilizowane przez słabe oddziaływania C-H···O, w rezultacie których tworzą się łańcuchy równoległe do osi *a* (rys. 8.). Powstałe łańcuchy łączą się ze sobą za pomocą słabych oddziaływań stakingowych w dwuwymiarową sieć supramolekularną.



Rys. 8. Fragment struktury łańcucha 1D związku 5b [H6].

Podobnie do kompleksu **5b** w strukturze **8b** nie ma silnych wiązań wodorowych, a struktura stabilizowana jest przez słabe oddziaływania C-H···O i C-H··· $\pi$ , w wyniku których cząsteczki kompleksu łączą się ze sobą tworząc trójwymiarową sieć (rys. 9).



Rys. 9. Supramolekularna architektura związku 8b. Cząsteczki rozpuszczalnika i atomy wodoru niebiorące udział w zaznaczonych wiązaniach zostały pominięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury [H6].

Ligand  $H_2L^3$  został również użyty do syntezy kompleksu z jonami miedzi(II) (9) [H4]. Podobnie, jak wcześniej wspomniane połączenie koordynacyjne miedzi(II) (3), kompleks 9 otrzymany został jako polikrystaliczny związek, który krystalizuje w układzie trójskośnym o stałych sieciowych: a = 8,999(6) Å, b = 14,942(6) Å, c = 15,538(5) Å,  $\alpha = 106,46(5)^{\circ}, \beta = 106,46(5)^{\circ}$ 90,23(6)°,  $\gamma = 102,23(5)°$  i V = 1951,8 Å<sup>3</sup>. Pomimo wielokrotnych prób rekrystalizacji związku nie otrzymałam kryształów o odpowiedniej jakości do pomiarów rentgenostrukturalnych, dlatego też koordynacja jonów Cu<sup>II</sup> została zaproponowana na podstawie badań spektroskopowych. Pasma drgań charakterystyczne dla grupy azomentinowej ( $\nu$ (C=N)) w widmie kompleksu są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych w porównaniu do wolnego liganda wskazując, że atom azotu bierze udział w koordynacji jonów Cu<sup>II</sup>. Jony metalu wiązane są również przez atomy tlenu zdeprotonowanych grup fenolowych, o czym świadczy brak drgań deformacyjnych grup O-H w widmie kompleksu 9. Przeprowadzone badania wykazały również, że kompleks jest trwały w stanie stałym i w roztworze. Trwałość termiczna kompleksu została zbadana za pomocą technik TG-DSC (w powietrzu) i TG-FTIR (w azocie). Proces rozkładu 9 w atmosferze azotu rozpoczyna się od zerwania wiązań azometinowych, o czym świadczy obecność w widmach FTIR gazowych produktów rozkładu pasm charakterystycznych dla amoniaku. Dalsze ogrzewanie powoduje pirolize pozostałych fragmentów liganda, w widmach FTIR zarejestrowano pasma charakterystyczne dla cząsteczek CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, benzonitrylu, fenolu, toluenu, CO, CH4, HNCO i CH3NCO. Należy podkreślić, że w roztworze otoczenie koordynacyjne jonów Cu<sup>II</sup> nie ulega zmianie. Pasmo o niskiej intensywności przypisane przejściom d-d w elektronowym widmie absorpcyjnym kompleksu 9 zostało zarejestrowane w roztworze metanolu (10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>) przy długości fali 581 nm, co jest typowe dla płasko-kwadratowych kompleksów Cu<sup>II</sup> [15, 16]. Zbadałam również zdolność katalityczną kompleksu do rozkładu barwników organicznych nadtlenkiem wodoru. Wydajność rozkładu MB w obecności związku 9 była zbliżona do wartości wyznaczonej dla kompleksu 3.

Podczas moich badań nad syntezą i charakterystyką kompleksów Cu<sup>II</sup> z zasadami Schiffa zaobserwowałam również wpływ temperatury na proces krystalizacji kompleksu miedzi(II) z ligandem  $H_2L^4$  [H7]. Proces kompleksowania jonów Cu<sup>II</sup> prowadzony był przy stosunku stechiometrycznym 1:1 metal:ligand, a roztwór mieszaniny reakcyjnej został podzielony na dwie części; krystalizacja prowadzona była w niskiej (4°C) i pokojowej temperaturze (20°C). W obu roztworach, po kilku dniach pojawiły się czarne kryształy. Wyniki analizy elementarnej, spektroskopii FTIR i badań termicznych (rysunek 10) wykazały powstanie dwóch różnych kompleksów 10 i 11, odpowiednio dla związków krystalizowanych w temperaturze  $20^{\circ}$ C i  $4^{\circ}$ C.



**Rys. 10**. Krzywe TG, DTG i DSC kompleksów **10** i **11** zarejestrowane w atmosferze powietrza [**H7**].

Otrzymane połączenia koordynacyjne zawierają w swojej strukturze cząsteczki rozpuszczalnika (metanolu). Kompleks **10** otrzymałam jako monomer, podczas gdy kompleks **11** krystalizował jako związek czterordzeniowy. Jednordzeniowy związek **10** krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej  $P2_1/c$  i zawiera jedną cząsteczkę kompleksu w części asymetrycznej (rys. 11). Jony Cu<sup>II</sup> skoordynowane są przez dwa fenoksylowe atomy tlenu i dwa iminowe atomy azotu tworząc wokół jonów metalu nieco odkształconą płasko-kwadratową geometrię ( $\tau_4 = 0,10$ ). Struktura kompleksu jest stabilizowana przez wiązania wodorowe.



Rys. 11. Budowa cząsteczkowa kompleksu 10 [H7].

Obecność słabych oddziaływań C–H···O<sub>MeOH</sub> i C<sub>ar</sub>–H···O<sub>fenoksy</sub> prowadzi do powstania łańcuchów biegnących w krysztale wzdłuż kierunku [001] (rys. 12(a)), które powiązane są za pomocą słabych wiązań wodorowych C–H···O<sub>fenoksy</sub> w supramolekularne warstwy (rys.12(b)).



**Rys. 12. (a)** Fragment struktury kompleksu **10** pokazujący tworzenie się łańcuchów; (b) Supramolekularna struktura sieci 2D. Atomy wodoru zostały pominięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury [**H7**].

Przegląd krystalograficznej bazy danych CSD [17] ujawnił istnienie kompleksu miedzi(II) z ligandem H<sub>2</sub>L<sup>4</sup> (CUHAPT). Kompleks CUHAPT został opisany przez K. Iida i współpracowników [18], którzy otrzymali związek wolny od rozpuszczalnika,

krystalizujący w układzie jednoskośnym (grupie przestrzennej Cc). Struktura CUHAPT została później poprawiona przez Kapona i Reisnera [19], którzy udowodnili, że związek ten powinien być opisany w grupie przestrzennej C2/c (CUHAPT01). W połączeniu koordynacyjnym CUHAPT01, część asymetryczna struktury zawiera połowę cząsteczki kompleksu, jon Cu<sup>II</sup> leży na osi dwukrotnej. Ponadto, w strukturze opisanej przez Kapona i Reisnera, CUHAPT01 [17], geometria wokół jonów Cu<sup>II</sup> wykazuje większe tetraedyczne zniekształcenie od idealnej geometrii kwadratowej ( $\tau_4 = 0,35$ ) niż zostało to zaobserwowane w zsyntezowanym przeze mnie związku **10**.

 $[{Cu_2L_2^4} {CuL_2^4}] \cdot 2MeOH$ Czterordzeniowy związek (11) krystalizuje W centrosymetrycznej trójskośnej grupie przestrzennej  $P\overline{1}$  z dwoma niezależnymi krystalograficznie cząsteczkami kompleksów (rys. 13(a)), które różnią się geometrią jonów Cu<sup>II</sup> (rys. 13). Otoczenie koordynacyjne wokół jonów Cu1<sup>II</sup> jest podobne do tego w kompleksie 10, ale występuje większe odkształcenie od geometrii płasko-kwadratowej rdzenia N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\tau_4 = 0.30$ ). Obojętna cząsteczka zwierająca jony Cu2<sup>II</sup> zbudowana jest natomiast z dimerycznych jednostek  $Cu_2L_2^4$  położonych na osi inwersyjnej (rys. 13(b)). W dimerze, jony Cu<sup>II</sup> sa skoordynowane przez rdzeń N2O2 zdeprotonowanej zasady Schiffa i fenoksylowy atom tlenu należący do liganda drugiej jednostki CuL<sup>4</sup>. W rezultacie, oba jony Cu2 są połączone podwójnymi mostkami  $\mu$ -O<sub>fenoksy</sub> tworząc metalocykle Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gdzie odległość pomiędzy dwoma atomami metalu Cu2–Cu2 wynosi 3,033(2) Å [H7]. W dimerach, jony miedzi(II) posiadają geometrię zniekształconej piramidy tetragonalnej; wartość parametru strukturalnego  $\tau_5$  wynosi 0,30.



**Rys. 13. (a)** Budowa cząsteczkowa kompleksu **11.** Kod symetrii: (i) -1+ x, -1+y, z [**H7**]; (**b**) Dimery tworzone przez cząsteczki CuL<sup>4</sup> położone na osi inwersyjnej. Kod symetrii: (ii) 1x, 2-y, -z.

Struktura związku **11** jest stabilizowana przez wiązania wodorowe O–H···O oraz oddziaływania C–H···O i C–H··· $\pi$ . Obecność oddziaływań C9–H9A···*Cg*10 (*Cg*10 – środek geometryczny dla pierścienia benzenowego zdefiniowanego przez atomy C1-C6) prowadzi do powstania dimerycznych jednostek dla cząsteczek zwierających jony Cu1, podczas gdy oddziaływania C28–H28B···*Cg*5 (*Cg*5 – centroida pierścienia benzenowego zdefiniowanego przez atomy C20-C25) łączą dimery zawierające jony Cu2<sup>II</sup> w jednowymiarowe łańcuchy supramolekularne równolegle do osi *b* (rys. 14).



**Rys. 14.** Fragment struktury krystalicznej związku **11** pokazujący tworzenie się dimerów i jednowymiarowych łańcuchów supramolekularnych. Atomy wodoru zostały pominięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury [**H7**].

Pomimo, że struktura związków **10** i **11** w stanie stałym jest różna, w roztworze geometria wokół jonów Cu<sup>II</sup> jest taka sama tj. płasko-kwadratowa. W elektronowych widmach absorpcyjnych pasma związane z przejściami d-d zarejestrowano jedynie przy długościach fal 536–580 nm. Brak pasm powyżej 600 nm jest charakterystyczny dla kompleksów miedzi(II) o liczbie koordynacyjnej 4.

Z przeprowadzonych badań wynika, że  $N_2O_2$ -donorowe zasady Schiffa są silnymi ligandami chelatującymi, tworzącymi trwałe kompleksy z metalami przejściowymi, dlatego mogą być wykorzystane w procesie zatężania i oznaczania metali przejściowych. Potwierdzeniem tego może być ligand  $H_2L^5$  użyty do modyfikacji żelu krzemionkowego, który zastosowano jako sorbent w ekstrakcji jonów Cr<sup>III</sup> do fazy stałej (SPE) z wodnych roztworów [H8]. W celu zoptymalizowania metody zbadany został wpływ różnych czynników (pH, typ i objętość eluentu, ilość absorbentu, szybkość przepływu próbki i eluentu, objętość próbki, obecność innych jonów) na retencję i stopień odzysku chromu(III) z kolumny. Zawartość jonów Cr<sup>III</sup> w eluacie oznaczana była techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS). Zoptymalizowana metoda zastosowana została do próbek rzeczywistych i syntetycznych mieszanin. Proponowana metoda jest prosta, szybka i tania, charakteryzuje się dużą powtarzalnością i czułością, i można ją wykorzystać do oznaczania chrom(III) w próbkach wody o dużym zasoleniu (np. woda morska). Ponadto, jony chromu(III) łatwo ulegają wymyciu z kolumny przy użyciu wodnych roztworów kwasów o stosunkowo niskim stężeniu (0,5–1 mol/dm<sup>3</sup>) [**H8**]. W celu lepszego poznania procesów zachodzących na kolumnie próbowałam otrzymać kompleks Cr<sup>III</sup> z ligandem  $H_2L^5$  w stanie stałym. Chociaż jony Cr<sup>III</sup> tworzą trwały kompleks z  $H_2L^5$  w roztworze, to z powodu jego dobrej rozpuszczalności, w stanie stałym nie udało się otrzymać czystego związku.

Podczas moich dalszych badań związanych z ligandami N,O-donorowymi, otrzymałam zasadę Schiffa zawierającą w swojej strukturze sześć atomów donorowych H4L<sup>6</sup> (rys. 15) [H9]. W wyniku kondensacji 1,3-diaminopropanu (1,3-PDA) z 2,4dihydroksybenzofenonem w metanolu powstał amorficzny proszek, dlatego też synteza liganda została powtórzona w roztworze etanolu. Jednak zmiana rozpuszczalnika nie doprowadziła do otrzymania krystalicznej formy zasady Schiffa, ponadto w strukturze związku obecna była amina, H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)<sub>0.5</sub>, co potwierdziłam analizą elementarną, spektroskopową i termiczną. W widmie FTIR H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)<sub>0.5</sub> pasmo obserwowane przy liczbie falowej 1671 cm<sup>-1</sup> zostało przypisane drganiom deformacyjnym w płaszczyźnie  $\delta$ (N–H). Natomiast w widmach gazowych produktów związku zsyntezowanego z etanolu w zakresie 185-240°C zarejestrowane zostały pasma charakterystyczne dla 1,3-PDA (rys. 16). Obecność aminy w strukturze ligandu H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)<sub>0.5</sub> wpływa także na jego rozpuszczalność, związek ten jest słabiej rozpuszczalny niż zasada Schiffa otrzymana z metanolu.



**Rys. 15.** Schemat liganda  $H_2L^6$ .



Rys. 16. (a) Krzywe TG, DTG i DSC H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)0.5 zarejestrowane w atm. powietrza;
(b) Krzywe TG, DTG i DSC H4L<sup>6</sup> zarejestrowane w atm. powietrza; (c) Krzywa TG H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)0.5 zarejestrowane w atm. azotu; (d) Widma FTIR gazowych produktów rozkładu termicznego H4L<sup>6</sup>·(1,3-PDA)0.5 [H9].

Ligand zsyntezowany z metanolu (**H**4L<sup>6</sup>) otrzymany został jako czysty fazowo, amorficzny proszek, co potwierdziła analiza TG-DSC. Pierwszy efekt (endotermiczny) zarejestrowany na krzywej DSC związany jest z procesem topnienia (rys. 16(b)). Temperatura i ciepło topnienia wynoszą odpowiednio 284°C i 37,06±0,23 kJ/mol. Pik DSC jest ostry, co jest typowe dla pojedynczej fazy.

W procesie kompleksowania jonów  $Mn^{II}$  (12),  $Co^{II}$  (13),  $Ni^{II}$  (14),  $Cu^{II}$  (15) i  $Zn^{II}$  (16) wykorzystałam ligand  $H4L^6$  otrzymany z metanolu. Jak już wcześniej wspomniałam, związek ten zawiera w swojej strukturze sześć potencjalnych miejsc koordynacyjnych tj. dwa iminowe atomy azotu i cztery fenolowe atomy tlenu. Z tego powodu synteza kompleksów prowadzona była z roztworów metanolowych, w których stosunek  $M^{II}$ : $H4L^6$  wynosił 2:1. Analiza dyfraktogramów proszkowych pozwoliła ustalić, że kompleksy 12 ( $Mn^{III}(C_{29}H_{24}N_2O_4)(CH_3COO)(H_2O)_2$ ), 13 ( $Co_2(C_{29}H_{25}N_2O_4)(CH_3COO)_3(H_2O)_4$ ), 15 ( $Cu_2(C_{29}H_{24}N_2O_4)_2(CH_3COOH)(H_2O)_4$ ) i 16 ( $Zn(C_{29}H_{25}N_2O_4)(CH_3COO)$ ), podobnie jak ligand, zostały otrzymane w formie amorficznych proszków. W swoich strukturach, poza zasadą Schiffa zwierają jon octanowy lub kwas octowy, co potwierdzone zostało analizą

TG-FTIR. Pasma charakterystyczne dla kwasu octowego pojawiają się w widmach kompleksów **12**, **13**, **15** i **16** przy następujących liczbach falowych: 3595, 3580 i 3566 cm<sup>-1</sup> (v(OH)); 3044, 2997 i 2969 cm<sup>-1</sup> (v(CH<sub>3</sub>)); 1797 i 1774 cm<sup>-1</sup> (v(C=O)); 1398 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ (CH<sub>3</sub>)); 1266 cm<sup>-1</sup> ((C–O)); 1177 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ (COH)); 1087 i 999 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ (CH<sub>3</sub>)); 979 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ (OH)); 859 i 835 cm<sup>-1</sup> (v(C–C)); 656 i 642 cm<sup>-1</sup> ( $\tau$ (C–O)) [**H9**]. Na podstawie analizy TG-FTIR stwierdzono również, że pierwszy etap rozkładu termicznego solwatów, związany jest z uwalnianiem cząsteczek wody.

Dla połączeń koordynacyjnych **12**, **13** i **15** przeprowadziłam również badania magnetyczne (rys. 17). W temperaturze pokojowej moment magnetyczny ( $\mu_{eff}$ ) dla kompleksu **12** wynosił 5,94  $\mu_B$ . Wartość ta jest wyższa niż oczekiwana dla związków Mn<sup>III</sup> (4,90  $\mu_B$ ), ale tak wysokie wartości  $\mu_{eff}$  były podawane już wcześniej przez Kennediego i in. [20] i Battena i in. [21, 22]. Moment magnetyczny nie ulega dużym zmianom wraz ze obniżeniem temperatury do około 70 K, poniżej której obserwuje się gwałtowny spadek wartości momentu, który w temperaturze 1,8 K uzyskuje wartość 3,73  $\mu_B$ . Z danych literaturowych wynika, że obniżenie  $\mu_{eff}$  w niskich temperaturach dla kompleksów Mn<sup>III</sup> może być wynikiem rozszczepieniem w zerowym polu stanu podstawowego lub/i antyferromagnetycznycznych oddziaływań między jonami Mn<sup>III</sup>. Obniżenie wartości iloczynu  $\chi_m T$  (gdzie  $\chi_m$  - molowa podatność magnetyczna) wraz z obniżeniem temperatury świadczy o obecności słabych oddziaływań antyferromagnetycznych pomiędzy jonami manganu(III) w kompleksie **12**, co potwierdza również ujemna wartość stałej Weissa θ.



**Rys. 17.** Zależność momentu magnetycznego od temperatury dla kompleksu 12 (₀), 13 (□) i 15 (△) [H9].

Moment magnetyczny związku **13** w temperaturze 300 K wynosił 4.55  $\mu_B$ , co jest typowe dla wysokospinowych kompleksów Co<sup>II</sup>. Wartość moment magnetycznego, podobnie jak wartość iloczynu  $\chi_m$ T, maleje wraz z obniżeniem temperatury, oznacza to, że istnieją słabe oddziaływania antyferromagnetycznycznych między jonami Co<sup>II</sup>. Wartość momentu magnetycznego kompleksu **15** w temperaturze pokojowej (300 K) wynosiła 1,90  $\mu_B$  i jest wyższa od wartości teoretycznej wyliczonej z momentu spinowego dla nieoddziaływujących ze sobą centów miedziowych (1,73  $\mu_B$ ). Wraz z obniżeniem temperatury do 3 K obserwuje się wzrost momentu magnetycznego (2,21  $\mu_B$ ), co może wskazywać na obecność słabych ferromagnetycznych oddziaływaniach pomiędzy dwoma sąsiednimi jonami Cu<sup>II</sup>.

Kompleks niklu(II) (14) otrzymałam również jako solwat, ale w przeciwieństwie do pozostałych połączeń koordynacyjnych z ligandem H4L<sup>6</sup> w swojej strukturze zamiast cząsteczek wody zawierał metanol ([Ni(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]·2CH<sub>3</sub>OH). Ponadto, reakcja jonów Ni<sup>II</sup> z H4L<sup>6</sup> nie prowadziła do wytrącenia osadu związku 14, jak to było obserwowane dla omówionych wcześniej związków koordynacyjnych. Kryształy kompleksu 14 utworzyły się po kilku dniach po odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika. Badania termiczne i spektroskopowe potwierdziły obecność metanolu w krysztale. Warto zauważyć, że podczas rozkładu termicznego kompleksu 14 jedna cząsteczka metanolu usuwana jest ze struktury związku dopiero w momencie, gdy następuje rozkład liganda tj. powyżej 297 °C. Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *P*2<sub>1</sub>/*c*. Jon Ni<sup>II</sup> wykazuje geometrię płasko-kwadratową ( $\tau_4 = 0,07$ ), a jego sferę koordynacyjną tworzy rdzeń N2O2 zasady Schiffa (rys. 18).



Rys. 18. Struktura cząsteczkowa kompleksu 14 [H9].

Cząsteczki metanolu są połączone z kompleksem **NiH**<sub>2</sub>**L**<sup>6</sup> za pomocą silnych wiązań wodorowych O–H···O z fenoksylowym i fenolowym atomem tlenu (rys. 18). Jedna z cząsteczek metanolu zaangażowana jest także w wiązania wodorowe O2–H2P····O6 i O6– H6M···O1, w rezultacie czego tworzą się cykliczne dimery o motywie R<sup>4</sup><sub>4</sub>(16). Powstałe jednostki dimeryczne są połączone za pomocą wiązań wodorowych O4–H4P–O3 w warstwy (rys. 19). Struktura kompleksu 14 stabilizowana jest także przez słabe oddziaływania C-H···O i C-H···π(ring). Obecność słabych międzycząsteczkowych oddziaływań C-H···O prowadzi od powstania trójwymiarowej supramolekularnej sieci.



Rys. 19. Supramolekularna struktura sieci 2D kompleksu 16 [H9].

Wykorzystanie do syntezy zasad Schiffa ketonów, zawierających w pierścieniu aromatycznym dodatkowe atomy tlenu nie dało oczekiwanych efektów. Koordynacja jonów centralnych nie zmieniała się, a zwiększenie stężenia jonów metali podczas syntezy nie prowadziła do utworzenia wielordzeniowych, homometalicznych kompleksów, nawet w przypadku użycia ketonu, w którym zostało zmienione położenie grup OH w pierścieniu (oprócz liganda **H4L**<sup>6</sup>, otrzymałam zasadę Schiffa z 1,3-diaminopropanem i 2,2'-

dihydroksybenzofenonem – publikacja w przygotowaniu). Dlatego też zdecydowałam się zsyntezować ligand zwierający dodatkowy donorowy atom w łańcuchu alifatycznym aminy. Ligand H<sub>3</sub>L<sup>7</sup> otrzymałam jako polikrystaliczny proszek w reakcji kondensacji (2+1) ohydroksybenzofenonu z 1,3-diamino-2-propanolem z roztworu metanolu [H10]. Badana zasada Schiffa krystalizuje w układzie trójskośnym o parametrach komórki elementarnej: a = 7,593(5) Å, b = 11,992(6) Å, c = 14,175(6) Å,  $\alpha = 77,55(4)^{\circ}$ ,  $\beta = 82,93(5)^{\circ}$ ,  $\gamma = 71,85(4)^{\circ}$ i V= 1195,5 Å<sup>3</sup>. W widmie FTIR liganda  $H_3L^7$  pojawiają się szerokie pasma z maksimami przy 3218 i 2551 cm<sup>-1</sup> związane z drganiami v(O–H). Pierwsze pasmo przypisałam obecnej w strukturze zasady grupie hydroksylowej, a drugie fenolowej. Występowanie drgań v(O<sub>fenol</sub>-H) przy tak niskich liczbach falowych wskazuje na obecność silnych wiązań wodorowych O-H···N. Potwierdza to również położenie pasma drgań rozciągających v(C=N), które zarejestrowane zostało przy długościach fal 1598 cm<sup>-1</sup>. Na podstawie wyników analizy FTIR wyciągnęłam wniosek, że zasada  $H_3L^7$  w stanie stałym istnieje w formie fenol-imina lub jako jon obojnaczy. W roztworze, ligand H<sub>3</sub>L<sup>7</sup> występuje głównie w formie enolowej, jednak w polarnych rozpuszczalnikach (EtOH, MeOH), zaobserwowałam także stabilizację bardziej polarnej formy keto-aminowej. Powolna rekrystalizacja  $H_3L^7$  nie wpływa na strukturę krystaliczną związku. Parametry komórki elementarnej, wyliczone na podstawie dyfraktogramów proszkowych, formy proszkowej i krystalicznej są podobne i porównywalne z tymi, otrzymanymi podczas analizy rentgenostrukturalnej monokryształu. Zwiazek  $H_3L^7$  krystalizuje w trójskośnej, centrosymetrycznej grupie  $P\overline{1}$  (rys. 20).



**Rys. 20.** Budowa cząsteczkowa liganda H<sub>3</sub>L<sup>7</sup> [H10]

Rentgenowska analiza strukturalna potwierdziła wyniki badań spektroskopowych tj. zasada  $H_3L^7$  w stanie stałym występuje w odmianie jon obojnaczy/fenol-imina. Struktura stabilizowana jest przez obecność wiązań wodorowych, gdzie dwie cząsteczki zasady powiązane są silnymi wiązaniami O–H···O tworząc centrosymetryczne dimery o motywie  $R_2^2(18)$ . Dimery połączone poprzez oddziaływania C-H···O w łańcuchy w końcowym rezultacie tworzą dwuwymiarową sieć równoległą do płaszczyzny *ab* [H6].

Ligand  $H_3L^7$  zawiera pięć potencjalnych atomów donorowych (N2O3), dlatego proces kompleksowania jonów Ni<sup>II</sup> i Cu<sup>II</sup> prowadzony był przy stosunku stechiometrycznym metal:ligand 1:1 i 2:1 z metanolowych roztworów. Należy podkreślić, że w obu przypadkach stosunek stechiometryczny reagentów miał istotny wpływ na strukturę końcowych produktów reakcji [H4, H10].

Synteza kompleksu niklu(II) z roztworu zawierającego równomolowe ilości reagentów doprowadziła do otrzymania brązowego, jednordzeniowego kompleksu  $[Ni(C_{29}H_{24}N_2O_3)] \cdot (CH_3OH)(H_2O)_{0.25}$  (17), rysunek 21 [H10]. Otrzymane połączenie koordynacyjne krystalizuje w jednoskośnej, centrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P2_1/n$ , gdzie podwójnie zdeprotonowana zasada Schiffa koordynuje jon centralny za pomocą pary atomów tlenu grup fenoksylowych (O1 i O3) i iminowych atomów N (N1 i N2) tworząc obojętny kompleks (rys. 21). Wielościan koordynacyjny, który najlepiej opisuje sferę koordynacyjna jonów niklu(II) to zniekształcony płaski kwadrat ( $\tau_4 = 0,12$ ).



Rys. 21. Struktura krystaliczna kompleksu 17. Cząsteczka wody została pominięta [H10].

Cząsteczka metanolu obecna w strukturze związku **17** bierze udział w wiązaniach wodorowych O–H····O, które łączą pojedyncze cząsteczki kompleksu w łańcuchy rozwijane w krysztale wzdłuż kierunku *ac* (rys. 22(a)). Łańcuchy powiązane są ze sobą słabymi oddziaływaniami C-H···O<sub>hydroksy</sub> w warstwy (rys. 22(b)), które następnie w wyniku słabych oddziaływań C-H- $\pi$  tworzą trójwymiarową sieć supramolekularną. W krysztale znajdują się również nieuporządkowane cząsteczki wody (jedna cząsteczka H<sub>2</sub>O wody na cztery cząsteczki kompleksu), które ulokowane są w kanałach supramolekularnej sieci 3D.



**Rys. 22.** (a) Fragment struktury łańcucha 1D kompleksu **17**; (a) Supramolekularna dwuwymiarowa sieć. Cząsteczki wody zostały pominięte [**H10**].

Związek **17** jest trwały w temperaturze pokojowej, a jego rozkład termiczny w powietrzu jest procesem trójetapowym (rys 23(a)). Pierwsze dwa etapy związane są z procesami desolwatacji: dehydratacja (175°C) i usuwanie metanolu (185°C). Podobne etapy zarejestrowane zostały na krzywej TG rozkładu związku w atmosferze azotu, ale zaczynają się one w niższej temperaturze (np. dehydratacja w 110°C) (rysunek 23(b)). Analiza widm

w podczerwieni gazowych produktów rozkładu potwierdziła, że woda jest głównym produktem pierwszego etapu procesu desolwatacji, ponadto w temperaturze około 130°C pojawiają się słabe pasma charakterystyczne dla metanolu (3750-3600, 3150–2750 i 1100–950 cm<sup>-1</sup>) [**H10**].



Rys. 23. (a) Krzywe TG/DSC rozkładu związku 17 w atmosferze powietrza; (b) Krzywa TG rozkładu związku 17 w atmosferze N<sub>2</sub>. [H10].

Podczas procesu kompleksowania jonów niklu(II) przez ligand H<sub>3</sub>L<sup>7</sup> przy stosunku molowym reagentów 2:1 Ni<sup>II</sup>:ligand pierwszym produktem reakcji są nietrwałe poza roztworem macierzystym jasnozielone kryształy zwiazku 0 wzorze [Ni4(C29H24N2O3)2(CH3COO)2(CH3OH)3.65(H2O)0.35]·7CH3OH (18). Po wyjęciu kryształów z mieszaniny reakcyjnej, tracą one prawie wszystkie cząsteczki metanolu, które częściowo zastępowane są cząsteczkami wody tworząc oliwkowy, polikrystaliczny proszek (18a). Kompleks 18a (Ni<sub>4</sub>(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH·4H<sub>2</sub>O) krystalizuje w układzie trójskośnym, o stałych sieciowych a = 14,001(1) Å, b = 16,003(1) Å, c = 16,202(6) Å,  $\alpha$  = 109,48(8) °,  $\beta = 111,00(1)$  °,  $\gamma = 96,18(4)$  ° i V = 3086,7 Å<sup>3</sup>. Natomiast pozostawienie kompleksu 18 w roztworze macierzystym powoduje, że po kilku dniach pojawiają się w mieszaninie brązowe kryształy jednordzeniowego związku 17. Również w przypadku, gdy mieszaninę reakcyjną o stosunku molowym reagentów 2:1 Ni<sup>II</sup>:ligand pozostawiłam do krystalizacji w niskiej temperaturze (4°C), nie tworzyły się kryształy czterordzeniowego związku, a powstawał kompleks 17. Na podstawie wyników spektroskopii w podczerwieni połączenia koordynacyjnego 18a ustaliłam, że ligand  $H_3L^7$  ulega całkowitej deprotonacji i koordynacja jonów Ni<sup>II</sup> zachodzi również przez grupę hydroksylowa obecną w łańcuchu alifatycznym liganda. Co więcej, w strukturze kompleksu znajdują się również jony octanowe, o czym świadczy pojawienie się w widmie FTIR pasm drgań rozciągających

asymetrycznych i symetrycznych grup karboksylanowych odpowiednio przy liczbach falowych 1533 cm<sup>-1</sup> i 1435 cm<sup>-1</sup>. Pomimo, że kryształy kompleksu **18** są mało trwałe poza roztworem, przeprowadzona została analiza rentgenostrukturalna. Zwiazek 18  $([Ni_4(C_{29}H_{24}N_2O_3)_2(CH_3COO)_2(CH_3OH)_{3.65}(H_2O)_{0.35}] \cdot (CH_3OH)_7)$ krystalizuje jako czterordzeniowy klaster w trójskośnej, centrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P\overline{1}$ . Wyznaczone na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej parametry komórki elementarnej różnią się od obliczonych z danych proszkowych dla kompleksu 18a, co potwierdziło, że związek 18 po wyjęciu z roztworu ulega transformacji. W przeciwieństwie do jednordzeniowego kompleksu, w połączeniu koordynacyjnym 18, centralne atomy metalu wykazują zniekształconą geometrię oktaedryczną (rys. 24). Sfera koordynacyjna jonów Ni<sup>II</sup> składa się z azometinowego atomu azotu i pięciu atomów tlenu pochodzących od metanolu (10), jonu octanowego (10) i dwóch cząsteczek zasady Schiffa (20fenoksy i 10<sub>hvdroksy</sub> dla Ni1 i Ni4 lub 10<sub>fenoksy</sub> i 20<sub>hvdroksy</sub> dla Ni2 i Ni3). W przypadku jonu Ni4, metanol częściowo jest zastąpiony przez wodę (O14/O14w współczynniki obsadzenia wynoszą 0.65/0.35). Odległość pomiędzy atomami metalu w klasterze zmienia się do 2.798(2) do 3.045(1) Å wskazujac, że w krysztale występuja znaczące, średniej i słabej mocy, wewnatrzcząsteczkowe oddziaływania Ni-Ni [H10].



**Rys. 24. (a)** Struktura cząsteczkowa związku **18**. Atomy wodoru i cząsteczki metanolu z zewnętrznej sfery koordynacyjnej zostały usunięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury; **(b)** Wielościany koordynacyjne wokół jonów Ni<sup>II</sup> w kompleksie **18** [**H10**].

Ze względu na fakt, że czterordzeniowy kompleks tworzy nietrwałe poza roztworem kryształy, zdecydowałam się przeprowadzić proces kompleksowania jonów Ni<sup>II</sup> przez zasade H<sub>3</sub>L<sup>7</sup> w roztworze etanolu dla obu stosunków stechiometrycznych (1:1 i 2:1 metal:ligand). Synteza, przy użyciu równomolowych ilości reagentów w środowisku etanolu, podobnie jak w metanolu, prowadzi do otrzymania jednordzeniowego kompleksu. Zmiana rozpuszczalnika wpłyneła jednak na strukturę utworzonego kompleksu, ponieważ został otrzymany on jako hydrat [Ni(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (19). Pasma potwierdzające obecność cząsteczek wody zarejestrowano w widmie FTIR kompleksu 19 przy liczbach falowych 3488, 3421 cm<sup>-1</sup> (v(OH)) i 1625 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$ (H<sub>2</sub>O)) co jest charakterystyczne dla wody sieciowej. Pomimo, że woda nie znajduje się w sferze koordynacyjnej jonu centralnego, a jest wiązana w krysztale wiązaniami wodorowymi, wpływa ona w istotny sposób na trwałość termiczna kompleksu 19. Podczas pierwszego etapu rozkładu, zarówno w atmosferze utleniającej, jak i obojętnej, razem z procesem dehydratacji najprawdopodobniej następuje oderwanie od łańcucha alifatycznego grupy hydroksylowej, co w rezultacie prowadzi do destabilizacji cząsteczki i szybszego rozkładu liganda. Wykonałam pomiary rentgenostrukturalne otrzymanego monokryształu. Kompleks 19 krystalizuje w układzie ortorombowym, grupie przestrzennej P212121. Otoczenie koordynacyjne wokół jonów Ni<sup>II</sup> jest takie same, jak w przypadku związku 17. Obecność cząsteczek wody wpływa również na upakowanie przestrzenne cząsteczek kompleksu w krysztale, ponieważ jest ona zaangażowana w tworzenie wiązań wordowych O-H···O<sub>fenoksy</sub> i O-H···O<sub>hydroksyl</sub>, w wyniku których powstają jednowymiarowe łańcuchy typu zyg-zak (rys. 25(a)). Łańcuchy te powiązane są dalej w warstwy za pośrednictwem innych silnych wiązań wodorowych  $O(2A)-H(2A)\cdots O(4)$  (rys. 25(b)) [H10].



**Rys. 25.** (a) Fragment struktury krystalicznej kompleksu 19 ukazujący tworzenie się łańcuchów typu zyg-zak. (b) Supramolekularne warstwy w strukturze związku 19 [H10].

W wyniku reakcji jonów Ni<sup>II</sup> z ligandem  $H_3L^7$  w stosunku stechiometrycznym 2:1 metal:ligand w etanolu, tworzyły się zielone kryształy **20** (podobnie do kompleksu **18**). Wyniki analizy elementarnej, termicznej, jak również rentgenowskej analizy strukturalnej wykazały, że jest to związek sześciordzeniowy. Ponadto, podczas procesu kompleksowania nastąpiła częściowa hydroliza zasady Schiffa, a jeden z utworzonych produktów  $H_2L_h^7$  (rys. 26) bierze udział w koordynacji jonów Ni<sup>II</sup>. Związek **20** otrzymany został jako solwat, pasmo zarejestrowane przy liczbie falowej 1040 cm<sup>-1</sup> zostało przypisane drganiom v(C–O) z cząsteczki etanolu. Homosześciordzeniowy, obojętny kompleks Ni<sup>II</sup>, o wzorze [Ni<sub>6</sub>(C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej  $P\overline{1}$ . W kompleksie atomy centralne są cztero- i sześciokoordynacyjne (rys. 27) [**H10**].



**Rys 26.**  $H_2L_h^7$  – jeden z produktów częściowej hydrolizy  $H_3L^7$ .



**Rys. 27. (a)** Struktura cząsteczkowa połączenia koordynacyjnego **20**. Atomy wodoru zostały usunięte dla lepszej przejrzystości prezentowanej struktury; (**b**) Wielościany koordynacyjne wokół jonów Ni<sup>II</sup> w sześciordzeniowym kompleksie [**H10**].

Sferę koordynacyjną zewnętrznych jonów niklu(II) (Ni1 i Ni6) tworzą dwa atomy tlenu i dwa atomy azotu pochodzące od zasady Schiffa (10<sub>fenoksy</sub>, 10<sub>hydroks</sub> i 1N) i powstałego produktu hydrolizy (1N<sub>amino</sub>). W rezultacie obserwowana geometria wokół tych jonów jest płasko-kwadratowa, indeks geometryczny τ<sub>4</sub> wynosi 0,07 (Ni1) i 0,06 (Ni6). Sześciokoordynacyjne jony Ni<sup>II</sup> wykazują zniekształconą geometrię oktaeadryczną definiowaną przez następujące atomy: 10<sub>fenoksy</sub>, 10<sub>hydroksy</sub> i 1N<sub>imine</sub> pochodzące od jonu (L<sup>7</sup>)<sup>3</sup>- lub (L<sub>h</sub><sup>7</sup>)<sup>2-</sup>; 10<sub>fenoksy</sub> pochodzący od drugiego anionu (L<sup>7</sup>)<sup>3-</sup>; 10<sub>hydroksy</sub> drugiego anionu (L<sub>h</sub><sup>7</sup>)<sup>2-</sup> i O<sub>karboksylanowy</sub> jonu octanowego. Taki sposób koordynacji jonów Ni<sup>II</sup>, prowadzi do otrzymania klasteru, gdzie centralnym fragmentem cząsteczki jest zdeformowany sześcian, w którym atomy niklu powiązane są przez mostkujące atomy tlenu {Ni<sub>4</sub>O<sub>4</sub>} (rys. 27). Najkrótsze odległości pomiędzy jonami metali, Ni-Ni, występują dla oktaedrycznych jonów Ni<sup>II</sup> połączonych ze sobą za pomocą mostków karboksylanowych µ<sub>2</sub>-O,O' i wynoszą one 2,967(1) Å dla Ni2-Ni3 i 2,976(8) Å dla Ni4-Ni5, co wskazuje na istnienie słabych wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań Ni–Ni. Pozostałe odległości metal…metal pomiędzy oktaedrycznymi jonami Ni<sup>II</sup> są w zakresie 3,194(1)-3,270(1) Å, podczas gdy odległości międzymetaliczne pomiędzy 4- i 6-koordynacyjnymi centrami metalicznymi są większe i wynoszą 3,346(1) Å dla Ni1-Ni2 i 3,324(1) Å dla Ni6-Ni4 [**H10**].

Ligand  $H_3L^7$  został również użyty w badaniu wpływu stężenia reagentów na proces kompleksowania jonów miedzi(II) [H4]. Podobnie, do wcześniej omówionych połączeń liganda z jonami Ni<sup>II</sup>, stosunek stechiometryczny użytych substratów ma wpływ na końcowy produkt reakcji. Synteza prowadzona z równomolowych ilości jonów Cu<sup>II</sup> i **H**<sub>3</sub>L<sup>7</sup> prowadzi do powstania beżowego, drobnokrystalicznego proszku (21), podczas gdy zwiększenie stężenia jonów metalu w roztworze spowodowało, że otrzymałam ciemnozielony, polikrystaliczny osad (22). Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej pokazały, że oba związki krystalizują w układzie trójskośnym o następujących wartościach stałych sieciowych: a = 8,731(5) Å, b = 12,418(1) Å, c = 17,084(1) Å,  $\alpha = 77,23(7)^{\circ}$ ,  $\beta = 79,63(1)^{\circ}$ ,  $\gamma = 73,26(5)^{\circ}$  i V = 1716,4 Å<sup>3</sup> dla **21** i a = 10,168(2) Å, b = 11,686(2) Å, c = 12,376(3) Å,  $\alpha = 96,76(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 93,18(2)^{\circ}, \gamma = 113.16(2)^{\circ}$  i V = 1334.4 Å<sup>3</sup> dla **22**. Skład związków ustalono na podstawie analizy elementarnej oraz badań spektroskopowych (FTIR) i termicznych (TG/DSC i TG-FTIR). Analiza danych wykazała, że kompleks 21 jest jednordzeniowy, podczas gdy 22 krystalizuje jako związek dwurdzeniowy. Na podstawie widm w podczerwieni ustaliłam również, że koordynacja jonów Cu<sup>II</sup> w obu połaczeniach następuje między innymi poprzez atomy tlenu zdeprotonowanych grup fenoksylowych zasady  $H_3L^7$ . W kompleksie 22 jony metalu wiązane są dodatkowo przez zdeprotonowaną grupę hydroksylową obecną w łańcuchu alifatycznym i atom tlenu jonu octanowego. Ostre, intensywne pasma przy liczbach falowych 1563 cm<sup>-1</sup> oraz 1432 cm<sup>-1</sup> w widmie 22 przypisane zostały drganiom  $v_{as}(COO)$  i  $v_s(COO)$  potwierdzając obecność jonu octanowego w strukturze. W przypadku dwurdzeniowego kompleksu otrzymane kryształy pozwoliły na wykonanie rentgenowskiej analizy rentgenostrukturalnej i weryfikację wyników pozostałych analiz. Podczas procesu rekrystalizacji kompleksu 22 w strukturę związku wbudowuje się cząsteczka metanolu (22a). Wpływa to na parametry komórki elementarnej, które różnią się od wyznaczonych dla związku nie zawierającego metanolu. Kompleks 22a krystalizuje w centrosymetrycznej grupie trójskośnej. Ligand  $H_3L^7$  wiąże jony Cu1<sup>II</sup> i Cu2<sup>II</sup> za pomocą fenoksylowych atomów tlenu, iminowych atomów azotu i mostkującego atomu tlenu grupy hydroksylowej (µ-O<sub>hydroksy</sub>), rysunek 28. Dodatkowo, jony miedzi(II) są połączone mostkiem

karboksylanowym ( $\mu$ -O,O'). Kąt Cu1–O2–Cu2 i odległość pomiędzy jonami metalu (Cu1<sup>II</sup>...Cu2<sup>II</sup>) wynoszą odpowiednio 132,05(13)° i 3,468(1) Å. Zgodnie z danymi literaturowymi [23-25], w kompleksach Cu<sup>II</sup>, w których obecne są mostki tlenowe ( $\mu$ -O), na ogół występują oddziaływania antyferromagnetyczne, jeżeli kąt Cu–O–Cu jest większy niż 120-135°, a im większa wartość kąta tym silniejsze jest sprzężenie antyferromagnetyczne. Wartości momentu magnetycznej wyznaczona w 298 K, wynosi 2,13  $\mu_B$ , co jest typowe dla jonów miedzi w dimerach (2,45  $\mu_B$ ). Cząsteczka metanolu jest związana z kompleksem za pomocą silnych wiązań wodorowych tworzonych z grupą fenoksylowa i karboksylanową. Struktura związku **22a** stabilizowana jest również przez oddziaływania C-H…O i C-H… $\pi$ . Obecność słabych wiązań C-H…O prowadzi do utworzenia jednowymiarowych struktur, które za pomocą oddziaływań C-H…Cg są wiązane w supramolekularne sieci 2D [**H4**].



Rys. 28. Struktura cząsteczkowa kompleksu 22a [H4].

Zbadałam potencjalne właściwości katalityczne połączeń koordynacyjnych **21** i **22** w chemicznym utlenieniu MB nadtlenkiem wodoru w H<sub>2</sub>O. Kompleks **21** działa bardzo szybko (po trzydziestu minutach ponad 15% MB uległo degradacji), co może być związane z jego postacią krystaliczną (bardzo drobny proszek). Proces rozkładu MB w obecności kompleksu **22** nie zachodzi tak szybko, ale dwurdzeniowy kompleks wykazuje lepszą efektywność katalityczną, ponieważ po czterech godzinach ponad 80% błękitu metylenowego uległo rozkładowi [**H4**]. Ogólny mechanizm katalitycznego działania otrzymanych kompleksów został wyjaśniony za pomocą następujących równań reakcji:

1) jony Cu<sup>II</sup> rozkładają nadtlenek wodoru, w wyniku czego same ulegają redukcji do jonów Cu<sup>I</sup> generując powstanie rodnika wodoronadtlenkowego (HOO•) i anionorodnika ponadtlenkowego ( $\bullet 0_2^-$ ):

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Cu}^{2+} &+ & \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 &\rightleftharpoons & \mathrm{Cu}^+ &+ & \mathrm{HOO} \bullet &+ & \mathrm{H}^+\\ \mathrm{Cu}^{2+} &+ & \mathrm{HOO} \bullet &\rightleftharpoons & \mathrm{Cu}^+ &+ & \mathrm{O}_2^- &+ & \mathrm{H}^+ \end{array}$$

2) utworzone jony miedzi(I) reagują z  $H_2O_2$  tworząc jedną z najbardziej reaktywnych form tlenu, tj. rodnik wodorotlenowy, który jest odpowiedzialny za utlenienie i rozkład MB:

 $Cu^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + HO \bullet + OH^-$ MB + HO •  $\rightarrow$  produkty rozkładu

1,3-Diamino-2-propanol został również użyty do syntezy liganda **H**<sub>5</sub>**L**<sup>8</sup> (2,2'-((2-hydroksypropano-1,3-diyl)bis(nitrilo-2-hydroksofenylometylidyne))difenolu, rys. 29), który otrzymany został jako hydrat.



Rys. 29. Schemat liganda H<sub>5</sub>L<sup>8</sup>.

Związek ten użyłam do syntezy kompleksu z jonami  $Cu^{II}$  (23) [H4] i nie zaobserwowałam wpływu stężenia reagentów na proces kompleksowania jonów miedzi(II). W obu przypadkach, gdy proces prowadzony był przy stosunku stechiometrycznym 1:1 i 2:1  $Cu^{II}$ :H<sub>5</sub>L<sup>8</sup>, otrzymany został polikrystaliczny zwiazek 0 wzorze Cu<sub>2</sub>H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>(CH<sub>3</sub>COO)·H<sub>2</sub>O·0.5CH<sub>3</sub>OH. Kompleks 23 krystalizuje w układzie trójskośnym o parametrach komórki elementarnej a = 7,978(5) Å, b = 12,589(7) Å, c = 15,513(5) Å,  $\alpha$  = 89,95(4) Å,  $\beta = 80,02(7)^{\circ}$ ,  $\gamma = 83,57(1)^{\circ}$  i V = 1524,8 Å<sup>3</sup>. Pomimo wielokrotnych prób rekrystalizacji 23, nie udało się otrzymać monokryształu, dlatego skład i sposób wiązania jonów przez zasadę Schiffa zaproponowałam na podstawie wyników analizy elementarnej, spektroskopowej i termicznej. Koordynacja jonów Cu<sup>II</sup> jest prawdopodobnie taka sama jak we wcześniej opisanym dwurdzeniowym kompleksie miedzi(II) (22). Analiza TG-FTIR potwierdziła obecność wody i metanolu w strukturze. W widmach FTIR gazowych produktów jako pierwsze pojawiają się pasma typowe dla cząsteczek wody, a następnie piki

związane z metanolem i produktami jego częściowego rozkładu (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O) [**H4**]. Zbadałam również potencjalne właściwości katalityczne kompleksu w kierunku rozkładu MB nadtlenkiem wodoru. Związek **23** wykazuje podobną skuteczność katalityczną, jak połączenie koordynacyjne **22**, co najprawdopodobniej związane jest z budową związków tzn. kompleksy otrzymałam jako dimery [**H4**].

Podsumowujac, głównym celem moich badań, przedstawionych w cyklu publikacji H1-H10, było otrzymanie w stanie stałym N,O-donorowych zasad Schiffa, będących pochodnymi o-hydroksybenzoketonów, określenie ich właściwości fizykochemicznych, jak również zbadanie zdolności do kompleksowania jonów metali bloku d. Wykazałam, że ten typ zasad Schiffa charakteryzuje się dużą trwałością termiczną, a ich rozkład rozpoczyna się prawie zawsze od zerwania wiązań azometinowych. W roztworze istnieją głównie w formie fenolo-iminowej, ale w przypadku ligandów zsyntezowanych z 2'-hydroksyacetofenonu w metanolu następuje przesunięcie równowagi w kierunku odmiany keto-aminowej. Otrzymane zasady Schiffa łatwo tworzą kompleksy z jonami metali, które na ogół charakteryzują się dobrą trwałością termiczną, nawet jeśli w strukturze kompleksu znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika. Wykazałam również, że rozpuszczalnik odgrywa znaczącą rolę w stabilizacji struktur otrzymanych przeze mnie solwatów. Dużą uwagę poświeciłam badaniom wpływu różnych czynników, takich jak: rozpuszczalnik, temperatura czy stężenie reagentów, na proces syntezy i strukturę otrzymanych połączeń. Z przeprowadzanych przeze mnie badań, jednoznacznie wynika, że wybór odpowiedniej soli metalu i typu rozpuszczalnika ma istotny wpływ na koordynację centrów metalicznych przez tego typu zasady Schiffa, a w rezultacie na upakowanie cząsteczek w krysztale. Wykazałam również, że temperatura odgrywa ważną rolę nie tylko podczas syntezy kompleksów, ale także podczas ich krystalizacji.

W dalszych badaniach chciałabym skupić się na syntezie ligandów, które pozwolą otrzymać wielordzeniowe kompleksy metali. W tym celu, zamierzam do syntezy ligandów zastosować giętkie diaminy zawierające w swojej strukturze dodatkowe donorowe atomy, miedzy innymi: N, O, S, które będą zdolne do koordynacji jonów metali. Zamierzam także kontynuować badania nad wpływem różnych czynników na proces kompleksowania jonów metali przez ligandy N,O-donorowe, a w rezultacie na ich budowę, sposób koordynacji i właściwości fizykochemiczne. Chciałabym również rozwinąć badania nad potencjalnym zastosowaniem ligandów i ich kompleksów w praktyce, między innymi wykorzystania ich jako katalizatorów czy jako odczynników analitycznych.

#### Literatura

- M. Montazerozohori, M.H. Habibi, A. Hojjati, R. Mokhtari, Y. Yamane, T. Suzuki, *Acta Crystallogr*. E65 (2009) 01662–01663.
- J.P. Corden, W. Errington, P. Moore, P. R. Phillips and M. G. H. Wallbridge Acta Crystallogr. C52 (1996) 3199–3202.
- J. Selvakumar, B. Varghese, V. S. Raghunathan and K. S. Nagaraja Acta Crystallogr. E63 (2007) 01924-01925.
- 4. Agata Bartyzel, Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 2016 tom 1, str. 111-118.
- M. Ghosh, M. Fleck, B. Mahanti, A. Ghosh, G. Pilet, D. Bandyopadhyay. J. Coord. Chem. 65 (2012) 3884-3893.
- A. Neves, S.M.D. Erthal, I. Vencato, A.S. Ceccato, Y. Mascarenhas, O.R. Nascimento, M. Horner, A.A. Batista, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4749-4755.
- 7. P. Seth, M.G.B. Drew, A. Ghosh. J. Mol. Catal. A: Chem. 365 (2012) 154-161.
- M.R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A.M. González, A. Sousa, J. Sanmartín, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, V. Lukov, *Inorg. Chim. Acta* 293 (1999) 210-217.
- 9. Y. Zhou, J.-N. Peng, J. Coord. Chem. 66 (2013) 2597-2604.
- M. Watkinson, M. Fondo, M.R. Bermejo, A. Sousa, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1999) 31–41.
- M.-C. Cheng, M.C.-W. Chan, S.-M. Peng, K.-K. Cheung, C.-M. Che. J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) 3479-3482.
- 12. K. Ha, Z. Kristallogr. NCS, 225 (2010) 257-258.
- 13. H. Kargar, Transition Met. Chem. 39 (2014) 811-817.
- H. Kargar, R. Kia, M. Moghadam, F. Froozandeha, M.N. Tahir, *Acta Cryst.* E67 (2011) m1145.
- 15. H. Ünver, Z. Hayvali, Spectrochim. Acta Part A75 (2010) 782-788.
- A. John, V. Katiyar, K. Pang, M.M. Shaikh, H. Nanavati, P. Ghosh, *Polyhedron* 26 (2007) 4033–4044.
- 17. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, Acta Cryst. B72 (2016) 171-179.
- K. Iida, I. Oonishi, A. Nakahara, Y. Komiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 2347-2354.
- 19. M. Kapon, G.M. Reisner, Acta Cryst. C46 (1990) 349-350.
- 20. B.J. Kennedy, K.S. Murray, Inorg. Chem. 24 (1985) 1552-1557.

- 21. S.R. Batten, K.S. Murray, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 103-130.
- 22. S.R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, K.S. Murray, D.J. Price, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2987-2997.
- 23. E. Kavlakoglu, A. Elmali, Y. Elerman, Z Naturforsch B Chem Sci 57 (2002) 323–330.
- A. Mukherjee, M.K. Saha, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *Polyhedron* 23 (2004) 2177– 2182.
- I. Negodaev, C. de Graaf, R. Caballol, V.V. Lukov, *Inorg. Chim. Acta.* 375 (2011) 166– 172.

#### 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po ukończeniu studiów magisterskich w październiku 2000 r. rozpoczęłam studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Podstawowym celem prowadzonych przeze mnie badań była synteza i charakterystyka dkompleksów pierwiastków i f-elektronowych kwasami 1,1-Z cyklobutanodikarboksylowym i aurynotrikarboksylowym. Szczególny nacisk położony był na poznanie i opisanie budowy kompleksów, sposobu koordynacji metal-ligand, określeniu trwałości termicznej związków z jednoczesną identyfikacją gazowych produktów rozkładu. Badania, których wyniki przedstawiłam w 4 artykułach i rozprawie doktorskiej, częściowo były finansowane ze środków Komitetu Badań Naukowych (grant promotorskie KBN nr 4 T09A 131 24) i grantów ICDD ("Metals carboxylates I" i "Metals carboxylates II"). Po otrzymaniu tytułu doktora moja tematyka badawcza nadal była związana z syntezą kompleksów z kwasami polikarboksylowymi.

W latach 2008-2009 odbyłam staż naukowy na Uniwersytecie Witwatersrand w Johannesburgu w grupie badawczej Chemii Analitycznej i Środowiskowej kierowanej przez Profesor Ewę Cukrowską. Podczas mojego pobytu zajmowałam się syntezą zasad Schiffa i możliwością wykorzystania ich do zatężania i oznaczania jonów Cr(III) w próbkach środowiskowych, co wzbudziło moje zainteresowanie tego typu ligandami, jako czynnikami kompleksującymi. Badania prowadzone były w ramach grantu National Research Foundation (GUN 2069064). Podczas mojego stażu brałam również czynny udział w różnych projektach prowadzonych w wyżej wymienionej grupie badawczej, a zamawianych przez firmy zewnętrznych (firm ESKOM czy Anglo Gold), co wiązało się między innymi z pobieraniem próbek, analizą i interpretacją wyników. Po powrocie ze stażu naukowego na macierzysty Uniwersytet kontynuowałam badania nad ligandami N,O-donorowymi. W między czasie przygotowałam samodzielnie wniosek o grant (ID: 199586, OPUS 4), który niestety nie uzyskał dofinansowania.

W 2015 roku rozpoczęłam współpracę naukową z Uniwersytetem Medycznym w Lublinie z dr hab. Agnieszką Kaczor, prof. dr hab. Krzysztofem Sztanke i dr hab. Małgorzatą Sztanke. Pani dr hab. Agnieszka Kaczor wykonuje obliczenia widm IR wraz z analizą PED oraz widm UV-VIS moich związków (publikacja H3 i kolejna w przygotowaniu), a mój udział w jej badaniach związany jest z wykonaniem i interpretacją wyników analizy rentgenostrukturalnej i termicznej związków biologiczne aktywnych (publikacje w recenzji i w przygotowaniu). Jeden z nurtów badawczych dotyczy poszukiwań nowych modulatorów

allosterycznych jonotropowych receptorów glutaminianergicznych. Byłam także zaangażowana w przygotowanie grantu ERC Starting Grant, złożonego prze Panią dr hab. A. Kaczor (projekt zatytułowany Novel Treatments of Schizophrenia by Targeting Signalling Complexity of G Protein-Coupled Receptors (GPhrenTarget)), w którym byłam wymieniona jako jeden z wykonawców i koordynatorów. Projekt uzyskał wysokie oceny podczas pierwszego etapu, a dr hab. Kaczor została zaproszona na rozmowę i prezentację projektu w Brukseli.

We współpracy z prof. dr hab. Krzysztofem Sztanke i dr hab. Małgorzatą Sztanke opublikowane zostały trzy prace związane z analizą termiczną biologicznie czynnych pochodnych imidazo[2,1-c]triazyny.

W 2015 roku nawiązałam również współpracę z dr Ghodrat Mahmoudi z University of Maragheh w Iranie. Mój udział w badaniach związany jest z analizą rentgenostrukturalną, termiczną i spektroskopową polimerów koordynacyjnych jonów metali z ligandami typu zasad Schiffa i hydrazonów syntezowanych na tamtejszym Uniwersytecie.

Poza cyklem artykułów H1-H10, stanowiących dorobek naukowy do planowanego postępowania habilitacyjnego, jestem współautorem 19 publikacji znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC). Sumaryczny impact factor wszystkich prac zgodnie z rokiem opublikowania wynosi 49,827. Ponadto wygłosiłam osiem komunikatów ustnych i trzy wykłady na konferencjach krajowych i zagranicznych, jak również jestem autorem i współautorem czterdziestu dwóch prezentacji posterowych. Szczegółowy wykaz ww. prac wraz z informacjami o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej oraz popularyzacji nauki zamieściłam w Załączniku 5.

Agata Bartyzel