Dr Barbara Luiza Mirosław Zakład Krystalografii Wydział Chemii Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland adres e-mail: <u>barbara.miroslaw@poczta.umcs.lublin.pl</u> strona www: <u>http://bmiroslaw.umcs.lublin.pl/</u>

Załącznik nr 3a do wniosku

o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

w języku polskim

Barlara Chirosian

1. Imię i Nazwisko: Barbara Luiza Mirosław

2. Posiadan uzyskania ol	e dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich raz tytułu rozprawy doktorskiej.		
2008	Stopień naukowy doktora nauk chemicznych		
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.		
	Tytuł pracy doktorskiej: Rola kierunkowych oddziaływań		
	międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej imidów cyklicznych.		
	Promotor: Prof. dr hab. Anna E. Kozioł		
	Praca doktorska została wyróżniona dyplomem przez Dziekana Wydziału		
	Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.		
2003	Tytuł zawodowy magistra chemii		
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.		
	Tytuł pracy magisterskiej: Teoretyczny opis agregacji surfaktantów		
	zwitterjowych na granicy faz roztwór wodny-żel krzemionkowy.		
	Promotor: Prof. dr hab. Jolanta Narkiewicz-Michałek		
2004	Studia podyplomowe – Zarządzanie i projektowanie systemów baz danych.		
	Wyższa Szkoła Przedsiębiorczości i Administracji w Lublinie		
	Tytuł pracy dyplomowej: Układ okresowy pierwiastków, projekt i		
	implementacja relacyjnej bazy danych.		
2012	Kurs Analizy Chromatograficznej		
	Zespół Prof. dr hab. Andrzeja Dawidowicza na Uniwersytecie Marii		
	Curie-Skłodowskiej w Lublinie		
	Kurs dotyczył chromatograficznego oznaczania pestycydów. Obejmował		
	on metody przygotowania próbki do analizy, metody derywatyzacji		
	próbek, prowadzenie analiz jakościowych i ilościowych, metody		
	optymalizacji rozdziału chromatograficznego oraz sposób analizy danych.		

2012 Warsztaty z technik wyznaczania aktywności biologicznej leków *in vitro* Uniwersytet Medyczny w Lublinie

> Warsztaty obejmowały wybrane metody badań, m.in. izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne, powierzchniowy rezonans plazmonowy, wieloparametrową analizę obrazu z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego.

Szkolenie dotyczące sztuki prezentacji oferty naukowej i badawczej.
Sztuka negocjacji: jak zawrzeć korzystne umowy na przeprowadzenie badań.
Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II

Szkolenie przeprowadzone w ramach projektu "Nowoczesne technologie ICT w upowszechnianiu osiągnięć nauki".

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2006–2009	Asystent naukowo-dydaktyczny
	Zakład Krystalografii
	Wydział Chemii
	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
2009–nadal	Adiunkt naukowo-dydaktyczny
	Zakład Krystalografii
	Wydział Chemii
	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

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 i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Analiza czynników wpływających na architekturę układów supramolekularnych związków organicznych i koordynacyjnych zawierających wybrane metale 3d, 4d i 4f-elektronowe

b) publikacje składające się na osiągnięcie naukowe

Podstawę postępowania naukowego stanowi cykl 8 artykułów [H1–H8] opublikowanych w latach 2015–2019. Komentarz do publikacji umieszczony w autoreferacie stanowi jedynie podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych, będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej, nie jest on pełnym omówieniem uzyskanych wyników.

* oznacza autora korespondencyjnego

[H1] Barbara Miroslaw*, Tomasz Plech, Monika Wujec

Halogen bonding in the antibacterial 1,2,4-triazole-3-thione derivative – spectroscopic properties, crystal structure and conformational analysis.

Journal of Molecular Structure 1083 (2015) 187–193.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.11.060

IF 2015 = 1,780; MNiSW = 20

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych dla tytułowego związku i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej, wykonaniu analizy spektroskopowej i przeprowadzeniu obliczeń kwantowochemicznych, wykonaniu przeglądu literatury i przeanalizowaniu danych strukturalnych dotyczących związków pokrewnych, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz wiodącym udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H2] Barbara Miroslaw*, Beata Cristóvão, Zbigniew Hnatejko

Heterometallic Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} Schiff Base Complexes with Linear or Bent Conformation– Synthesis, Crystal Structures, Luminescent and Magnetic Characterization.

Molecules 23(7) (2018) 1761.

https://doi.org/10.3390/molecules23071761

IF 2017 = 3,098; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i koordynowaniu badań, pozyskaniu środków finansowych, zebraniu i przeanalizowaniu literatury, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, wykonaniu przeglądu i przeanalizowaniu strukturalnych danych literaturowych dotyczących związków pokrewnych, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz wiodącym udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H3] Barbara Miroslaw*, Beata Cristóvão, Zbigniew Hnatejko

Halogen bonded lamellar motifs in crystals of Schiff base Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} coordination compounds – synthesis, structure, Hirshfeld surface analysis and physicochemical properties. *Polyhedron* 166 (2019) 83–90.

https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.047

IF 2017 = 2,067; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i koordynowaniu badań, pozyskaniu środków finansowych, zebraniu i przeanalizowaniu literatury, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, wykonaniu analizy powierzchni Hirshfelda, przeanalizowaniu schematów oddziaływań niekowalencyjnych w badanych kryształach jak i w danych literaturowych dotyczących związków pokrewnych, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz wiodącym udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na: 80%.

Załącznik 3a

[H4] Beata Cristóvão*, Dariusz Osypiuk, Barbara Miroslaw, Agata Bartyzel

Syntheses, crystal structures, thermal and magnetic properties of new heterotrinuclear Cu^{II} - Ln^{III} - Cu^{II} complexes incorporating N₂O₄-donor Schiff base ligands.

Polyhedron 144 (2018) 225–233.

https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.023

IF 2017 = 2,067; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań strukturalnych, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych dla związków kompleksowych, przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, przeanalizowaniu budowy wewnętrznej badanych kryształów, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

[H5] K. Michał Pietrusiewicz, Katarzyna Szwaczko*, **Barbara Mirosław***, Izabela Dybała, Radomir Jasiński, Oleg M. Demchuk

New Rigid Polycyclic Bis(phosphane) for Asymmetric Catalysis.

Molecules 24 (3) (2019) 571.

https://doi.org/10.3390/molecules24030571

IF 2017 = 3,098; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań strukturalnych, zebraniu i przeanalizowaniu danych literaturowych, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

[H6] Barbara Miroslaw*, Beata Cristóvão, Zbigniew Hnatejko

Structural, Luminescent and Thermal Properties of Heteronuclear Pd^{II}–Ln^{III}–Pd^{II} Complexes of Hexadentate N₂O₄ Schiff Base Ligand.

Molecules 23(10) (**2018**) 2423.

https://doi.org/10.3390/molecules23102423

IF 2017 = 3,098; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i koordynowaniu badań, pozyskaniu środków finansowych, zebraniu i przeanalizowaniu literatury, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, przeanalizowaniu wewnętrznej budowy badanych kryształów, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz wiodącym udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 80%.

[H7] Beata Cristóvão*, Barbara Miroslaw, Agata Bartyzel

Hexanuclear [Cu₄^{II}Ln₂^{III}] compounds incorporating N,O-donor ligands – Synthesis, crystal structures and physicochemical properties.

Inorganica Chimica Acta 466 (2017) 160–165.

https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.002

IF 2017 = 2,264; MNiSW = 25

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w zaplanowaniu badań, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych dla związków kompleksowych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, przeanalizowaniu budowy wewnętrznej badanych kryształów, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 40%.

[H8] Barbara Miroslaw*, Dariusz Osypiuk, Beata Cristóvão, Halina Głuchowska

Symmetry in Recognition of Supramolecular Synthons–Competition between Hydrogen Bonding and Coordination Bond in Multinuclear Cu^{II}–4f Complexes with Bicompartmental Schiff Base Ligand.

Symmetry 11 (4) (2019) 460.

https://doi.org/10.3390/sym11040460

IF 2017 = 1,256; MNiSW = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i koordynowaniu badań, pozyskaniu środków finansowych, zebraniu i przeanalizowaniu literatury, wykonaniu pomiarów dyfrakcyjnych i przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej analizowanych związków, przeanalizowaniu wewnętrznej budowy badanych kryształów, współudziale w interpretacji i dyskusji wyników oraz wiodącym udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 85%.

Sumaryczny impact factor publikacji z cyklu habilitacyjnego wg listy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem opublikowania wynosi 18,728; MNiSW= 225

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): 9

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

Wprowadzenie

Prace przedstawione jako cykl habilitacyjny pod tytułem "Analiza czynników wpływających na architekturę układów supramolekularnych związków organicznych i koordynacyjnych zawierających wybrane metale 3d, 4d i 4f-elektronowe" ilustrują pewien przekrój możliwości wykorzystania rentgenowskiej analizy strukturalnej. W większości publikacji z zakresu syntezy i charakterystyki fizykochemicznej związków koordynacyjnych analiza strukturalna jest skoncentrowana na opisie sfery koordynacyjnej badanego związku. Okazuje się jednak, że oddziaływania niekowalencyjne mogą wpływać w istotny sposób na budowę sieci kryształu i tym samym na właściwości ciała stałego. Przykładem takiego zjawiska mogą być badania przeprowadzone przez zespół Nelyubina i in. [1] ukazujące, że nawet bardzo długie (rzędu 3,60 Å) i słabe (0,5 kcal/mol) kontakty międzyatomowe Cu…O mogą pośredniczyć w magnetycznych ścieżkach oddziaływań superwymiennych w związkach koordynacyjnych.

Od czasu wprowadzenia w 1971 r. przez Gerharda Schmidta [2] terminu "inżynieria krystaliczna" nastąpił szybki rozwój w tej dziedzinie badań [3]. Jako najważniejsze siły brane pod uwagę przy projektowaniu powtarzających się połączeń supramolekularnych (syntonów lub modułów bardziej rozbudowanych struktur supramolekularnych dalekiego zasięgu – long-range synthon aufbau modules (LSAM)) [4], należy wymienić wiązania wodorowe [5–11], wiązania halogenowe [12–14], oddziaływania dipol…dipol [15–18] oraz π … π stacking [19–24] ze względu na ich siłę, kierunkowość i modułowość.

W dziedzinie chemii koordynacyjnej wielokleszczowych ligandów co roku publikowanych jest wiele raportów [25], które obejmują charakterystykę nowych materiałów o interesujących i użytecznych właściwościach magnetycznych, luminescencyjnych i biologicznych [26–28]. Projektowanie nowych faz krystalicznych jest w dalszym ciągu dziedziną, która się rozwija i stanowi przedmiot licznych prac badawczych [29]. Badania

dotyczące aspektów budowy architektury kryształów takich układów koordynacyjnych oraz analiza stabilizujących je oddziaływań niekowalencyjnych są rzadziej opisywane w literaturze, jednak mogą także przysłużyć się do lepszego poznania zjawiska samoorganizacji cząsteczek w kryształach. Badania takie pozwalają także lepiej zrozumieć zjawiska zachodzące w wielu ważnych procesach biologicznych. Lepsze poznanie układów supramolekularnych przekłada się na możliwość przewidywania i projektowania budowy nowych materiałów o pożądanych właściwościach wynikających z ich struktury takich jak luminescencja, właściwości magnetyczne, reaktywność chemiczna czy aktywność biologiczna [30–34]. Prace H1–H8 przedstawione w cyklu habilitacyjnym wpisują się w nurt badań analizy strukturalnej faz krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem pogłębionej analizy oddziaływań niekowalencyjnych.

Cele badawcze

Celem prowadzonych przez mnie badań było poszerzenie wiedzy użytecznej do lepszego projektowania nowych faz krystalicznych. Szczególną uwagę poświęciłam badaniom dotyczącym wpływu niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych na budowę wewnętrzną kryształów i ich właściwości. W prezentowanym cyklu prac naukowych skupiłam się na analizie wybranych czynników wpływających na architekturę supramolekularną prezentowanych związków - roli wiązań halogenowych w stabilizacji syntonów i bardziej rozbudowanych struktur supramolekularnych dalekiego zasięgu (longrange synthon aufbau modules (LSAM)); elastyczności dwukomorowych iminowych ligandów kleszczowych w heterordzeniowych związkach koordynacyjnych oraz zagadnień związanych z wyznaczeniem granicy długości wiązań koordynacyjnych i semikoordynacyjnych. Zbadałam także interesującą kwestię zależności między kooperacyjnym i konkurencyjnym wpływem wiązań wodorowych na wiązania koordynacyjne. Dodatkowo badania zastosowałam analizę topologii układów w swoich supramolekularnych do poszukiwania oddziaływań niekowalencyjnych stabilizujących te struktury. Wybór przedmiotu badań podyktowany był także potencjalnymi praktycznymi zastosowaniami materiałów otrzymywanych na bazie związków koordynacyjnych zwierających jony metali 3d, 4d i 4f-elektronowych.

I. Wiązanie halogenowe w badanych związkach

W pracach H1–H3 przedstawiono wyniki badań dotyczące związków zawierających atomy halogenów: organiczny związek czynny biologicznie będący obiecującym lekiem

przeciwpadaczkowym [35,36] i wykazujący działanie przeciwbakteryjne [37] oraz szereg trójrdzeniowych związków koordynacyjnych Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} z halogeno-pochodnym ligandem kleszczowym. Przeanalizowałam wpływ obecności atomów Br na strukturę molekularną i budowę kryształów badanych związków, odkrywając dwa rodzaje interesujących struktur lamelarnych stabilizowanych oddziaływaniami halogenowymi (H3). Dodatkowo w pracy H3 omówiona została rola mostkujących jonów octanowych jako czynnika wpływającego na uzyskanie centrów chiralnych w związkach koordynacyjnych, używając do syntzezy achiralnych ligandów.

II. Elastyczność dwukomorowych iminowych ligandów kleszczowych w heteronuklearnych związkach koordynacyjnych

Prace H4–H6 są poświęcone badaniom nad elastycznością klasycznego dwukomorowego liganda kleszczowego. Badania te zaowocowały pierwszym raportem dotyczącym syntezy i charakterystyki heteronuklearnych związków koordynacyjnych 4d–4f z jonem palladu(II) koordynowanym przez grupę iminową. Dodatkowo, w pracy H5 zbadano wpływ nieplanarności chiralnej struktury palladowego metalacyklu w kompleksie z pochodną fosfiny na skuteczność takich katalizatorów w syntezie asymetrycznej za pośrednictwem metalu przejściowego (ang. transition-metal-mediated asymmetric synthesis).

III. Wiązanie koordynacyjne, semi-koordynacyjne i polimer supramolekularny

Ostatnia część cyklu habilitacyjnego (prace H7 i H8) dotyczy problemu wyznaczenia granicy wiązań koordynacyjnych i semi-koordynacyjnych, a także interesującej kwestii zależności między kooperacyjnym i konkurencyjnym wpływem wiązań wodorowych na koordynację.

Plastyczność sfery koordynacyjnej obserwowana dla sześciokoordynacyjnych jonów miedzi(II) wykazuje wydłużenie dwóch wiązań osiowych w wielościanie koordynacyjnym o kształcie bipiramidy tetragonalnej. Uważa się, że odkształcenia Jahna-Tellera są stabilizowane w stanie stałym, np. przez wiązania wodorowe. Obserwowane wydłużenie wiązań doprowadziło nawet do wprowadzenia przez Browna i in. w 1967 r. terminu "wiązania semi-koordynacyjnego" [38], dla którego Valach i in. obliczyli granicę jego długości wynoszącą 3,07 lub 3,04 Å dla wiązania Cu–O znajdującego się na wydłużonej osi poza płaszczyzną bipiramidy tetragonalnej [39,40]. Valach i in. odkryli również, że przejście od stanu związanego do niewiążącego przesuwając się wzdłuż kierunku wydłużonego wiązania metal–ligand następuje w sposób nieciągły [39].

11

W pracach H7 i H8 opisana została synteza, struktura i charakterystyka fizykochemiczna grupy wielordzeniowych związków koordynacyjnych Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II} o różnym stopniu deformacji Jahna–Tellera. W skrajnym przypadku zjawisko to spowodowało powstanie polimeru supramolekularnego opartego na tym samym motywie topologicznym jak w innych pokrewnych semi-koordynowanych kompleksach sześciordzeniowych, ale z odległością Cu…O dłuższą niż wspomniana powyżej wartość graniczna dla wiązania semi-koordynacyjnego. Analiza struktury supramolekularnej tych związków doprowadziła do wyznaczenia geometrycznych kryteriów granic wydłużonego wiązania semi-koordynacyjnego.

Omówienie uzyskanych wyników i przedstawienie ich możliwych zastosowań

Ad. I Wiązanie halogenowe w badanych związkach

Do badań nad wiązaniem halogenowym w kryształach wybrałam związek organiczny o potencjalnej aktywności biologicznej 4-(4-bromofenylo)-5-(3-chlorofenylo)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion (TP-4) (Rys. 1). Ta halogenowa pochodna 1,2,4-triazolo-3-tionu została zsyntetyzowana przez zespół badawczy doktora Tomasza Plecha i dr hab. Moniki Wujec z Wydziału Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego w Lublinie jako obiecujący lek przeciwpadaczkowy [35,36] i przeciwbakteryjny, szczególnie skuteczny przeciwko bakteriom Gram-dodatnim. Okazało się, że ma czterokrotnie większą aktywność przeciwba Bacillus cereus ATCC 10876 niż ampicylina [37]. Ponieważ mechanizmy działania przeciwbakteryjnego i przeciwbólowego tego związku były niejasne, przeprowadziłam szczegółową analizę struktury molekularnej i krystalicznej TP-4, aby wyjaśnić naturę niekowalencyjnych oddziaływań w jego krysztale [H1].



Rys. 1 (a) Schemat i (b) struktura molekularna TP-4 z dwoma położeniami nieuporządkowanego podstawnika 3chlorofenylowego. (c) Molekularne potencjały elektrostatyczne TP-4 zaznaczono na powierzchni całkowitej gęstości elektronowej (0,0004e/au³) przy B3LYP/6–311++G(d,p). Czerwone obszary mapy są najbardziej bogatymi w elektrony obszarami cząsteczki, a niebieskie obszary są ubogie w elektrony. Kolejność rosnącej gęstości elektronowej jest następująca kolory niebieski <zielony <żółty <pomarańczowy <czerwony. (d) Widok z przodu, (e) widok na atom Br, (e) widok na atom Cl. (f) Widok upakowania w krysztale wzdłuż osi c, z zaznaczonymi kontaktami międzycząsteczkowymi N–H···S i Br···N (oznaczonych liniami przerywanymi). Zaznaczono tylko jedno położenie nieuporządkowanego atomu Cl dla zachowania przejrzystości rysunku [H1].

Kluczową rolę w stabilizacji struktury krystalicznej TP-4, oprócz klasycznego wiązania wodorowego N–H····S, miało międzycząsteczkowe wiązanie halogenowe utworzone między atomami Br i triazolowym atomem N. Wyniki tych badań mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia znaczenia wiązania halogenowego w wiązaniu aktywnych składników farmaceutycznych (API) z receptorami i/lub enzymami dla tej grupy związków. Te wstępne badania nad wiązaniem halogenowym były inspiracją dla moich badań nad różnymi interesującymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi w związkach koordynacyjnych na późniejszym etapie mojej pracy badawczej [H2, H3].

Dzięki uzyskaniu grantu badawczego Miniatura 1 finansowanemu przez Narodowe Centrum Nauki otrzymałam wsparcie finansowe i pozwoliło mi to uzyskać większą niezależność naukową oraz rozwinąć własny temat badawczy. Głównym celem projektu było zbadanie zależności między strukturą molekularną i krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak luminescencja w szeregu heteronuklearnych związków koordynacyjnych metali 3d/4d–4f elektronowych. Projekt został zrealizowany dzięki profesjonalnej i bardzo efektywnej współpracy z dr hab. Beatą Cristóvão z Zakładu Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz dr hab. prof. UAM Zbigniewem Hnatejko z Zakładu Ziem Rzadkich Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W trakcie badań zsyntetyzowane zostały m.in. dwie serie heteronuklearnych związków koordynacyjnych z metalami 3d–4f i 4d–4f elektronowymi. Jedną serię stanowiły związki z Zn, a drugą z Pd jako metalem przejściowym. W wyniku tego projektu badawczego opublikowaliśmy dwie prace naukowe w 2018 r. [H2, H3] i jedną interesującą pracę po zakończeniu projektu w 2019 r. [H6].

Wyniki badań nad związkami kompleksowymi Zn^{II} – Ln^{III} – Zn^{II} z halogenowanym ligandem *N*,*N*'-bis(5-bromo-3-metoksysalicylideno)-1,3-diamino-2-propanolem (H₃L) (**Rys. 2**) zostały opublikowane w pracach H2 i H3. W pracy H2 skupiłam się na kwestii syntezy chiralnych rdzeni koordynacyjnych powstałych z achiralnych ligandów. Podczas gdy w pracy H3 położyłam nacisk na analizę interesujących syntonów supramolekularnych stabilizowanych wiązaniami halogenowymi i modułów bardziej rozbudowanych struktur supramolekularnych dalekiego zasięgu (long-range synthon aufbau modules (LSAM)) w postaci struktur warstwowych stabilizowanych wiązaniami halogenowymi.

W przypadku serii trójrdzeniowych kompleksów Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} zastosowanymi lantanowcami były: Nd, Sm, Eu, Tb i Dy opisane w publikacji H2 oraz La, Ce, Er, Yb opublikowane w H3.



Rys. 2 Schemat syntezy trójrdzeniowych związków koordynacyjnych Zn^{II}–Ln^{III}–Zn^{II} opisanych w pracach H2 i H3.

W rezultacie zsyntetyzowano i scharakteryzowano nową rodzinę heterotrójrdzeniowych związków koordynacyjnych z podwójnie zdeprotonowanym ligandem N,N'-bis(5-bromo-3-metoksysalicylideno)-1,3-diamino-2-propanolem (HL): [Zn₂Nd(ac)₂(HL)₂]NO₃·3H₂O (1), [Zn₂Sm(ac)₂(HL)₂]NO₃·3CH₃OH·0.3H₂O (2), [Zn₂Ln(ac)₂(HL)₂]NO₃·5.33H₂O (3–5), gdzie Ln =

Eu (3), Tb (4), Dy (5), ac = jon octanowy [H2] i $[{Zn(HL)}_2(\mu - OAc)_2Ln]NO_3 \cdot 2CH_3OH \cdot 2H_2O$ (1',2') i $[{Zn(HL)}_2(\mu - OAc)_2Ln]NO_3 \cdot 5.33H_2O$ (3',4') [H3], gdzie OAc = jon octanowy, Ln = La (1'), Ce (2'), Er (3') i Yb (4') [H3] (**Rys. 2**).

Chociaż związki krystalizowały w centrosymetrycznych grupach przestrzennych $P2_1/n$ lub *R-3c*, chiralność jednostki koordynacyjnej miała wpływ także na upakowanie kryształu. Kieszenie w pobliżu jonów cynku(II) były symetrycznie nierównocenne. W strukturach jednoskośnych kieszenie były wypełniane niezależnie przez jony NO₃⁻ lub cząsteczki metanolu lub wody. W kryształach trygonalnych z jednostką koordynacyjną leżącą na osi dwukrotnej ta sama tendencja do różnego wypełniania tych przestrzeni anionem azotanowym(V) lub cząsteczką wody spowodowała wystąpienie nieporządku pozycyjnego (Rys. 3–5).



Rys. 3 Położenie anionu NO_3^- i cząsteczki wody związanych wiązaniami wodorowymi w kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w kompleksie Zn^{II} – Nd^{III} – Zn^{II} (1) [H3].



Rys. 4 Lokalizacja anionu NO₃⁻ i cząsteczki metanolu związanych wiązaniami wodorowymi w kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w kompleksie Zn^{II}–Sm^{III}–Zn^{II} (2) [H3].



Rys. 5 Położenie nieuporządkowanego anionu NO_3^- i cząsteczki wody związanych wiązaniami wodorowymi w kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w kompleksie Zn^{II} – Eu^{III} – Zn^{II} (3) [H3].

Potencjalnie heptadentny ligand H₃L podczas kompleksowania w naszym przypadku traci tylko dwa protony grup fenoksylowych i pozostaje protonowany na mostku hydroksypropylowym, dając tetradentatne miejsca koordynacyjne N₂O₄–O₂O₂'. Chociaż symetria kryształów była różna, to jednostki koordynacyjne były podobne do siebie – w formie kationowych trójrdzeniowych agregatów. Grupa hydroksylowa na wiązaniu 1,3-diamino-2-propanylu nie uczestniczyła w koordynacji, ale blokowała bezpośredni dostęp cząsteczek rozpuszczalnika lub małych jonów do centrów metalicznych Zn^{II} przez wiązanie ich wiązaniami wodorowymi, co jest zwykle korzystne dla luminescencji i zapobiega wygaszaniu właściwości luminescencyjnych z powodu procesów niepromienistej straty energii.

Wszystkie badane kryształy z prac H2 i H3 były związkami racemicznymi, ale jednostki koordynacyjne były chiralne. Środek chiralności pojawił się w centrum metalicznym zajmowanym przez jon lantanowca(III) i został spowodowany obecnością dwóch sąsiadujących ze sobą mostkujących ligandów octanowych. Opisane w pracach H2 i H3 związki krystalizowały w centrosymetrycznych grupach przestrzennych, jednak możliwe jest również uzyskanie związków niecentrosymetrycznych krystalizujących w chiralnej grupie przestrzennej $P2_12_12$ z sześcioma cząsteczkami w części asymetrycznej (wyniki jeszcze nie opublikowane). Badania te wykazały, że w przypadku związków koordynacyjnych z zastosowaniem ligandów mostkujących, to cząsteczki liganda mogą być skutecznym czynnikiem powodującym uzyskiwanie produktów chiralnych nawet z achiralnych substratów.

Jeśli chodzi o właściwości luminescencyjne, w tej grupie kompleksów z metalami 3d– 4f elektronowymi tylko w przypadku kompleksu z samarem (2), posiadającym liniowy układ jonów Zn^{II}–Sm^{III}–Zn^{II}, zaobserwowano charakterystyczne pasma emisji przejść f-f* (**Rys. 6**). W pozostałych związkach emisję światła niebieskiego przypisano emisji liganda [H2, H3].



Rys. 6 Widmo fotoluminescencyjne kompleksu Zn^{II}–Sm^{III}–Zn^{II} (2) w roztworze metanolu; wstawka ukazuje widmo wzbudzenia badanego związku [H2].

W pracy H3 skupiłam swoją uwagę na lamelarnej strukturze wspomnianych kompleksów stabilizowanej oddziaływaniami halogenowymi (**Rys. 6**). Analogiczne warstwy zaobserwowano w kryształach 1–5 [H2]. Chociaż prezentowane kryształy miały zbliżone szkielety jednostek koordynacyjnych, to krystalizowały w dwóch różnych układach krystalograficznych: jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/n$, kryształy 1, 2, 1', 2') lub trygonalnym (grupa przestrzenna R-3c, kryształy 3–5, 3', 4') z nieco inną konformacją. Staranna analiza topologiczna wykazała interesującą architekturę tych kryształów na bazie wiązań halogenowych. Znalezione motywy strukturalne dimerów w strukturach jednoskośnych 1, 2, 1', 2' i trimerów w kryształach trygonalnych 3–5, 3', 4' stabilizowane były przez oddziaływania z atomami bromu. W dalszym zasięgu motywy te łączyły się za pomocą oddziaływań halogenowych tworząc dwa rodzaje warstw – o symetrii jednoskośnej lub heksagonalnej (**Rys. 7**).



Rys. 7 Widok z przodu i z boku na stabilizowane oddziaływaniami halogenowymi supramolekularne motywy lamelarne w kryształach 1' (góra, warstwa równoległa do płaszczyzny (10-1) zbudowana z dimerów) i 3' (dół, płaszczyzny utworzone przez wiązania halogenowe biegnące równolegle do płaszczyzny (001) utworzone przez połączone trimery) [H3].

Analiza powierzchni Hirshfelda potwierdziła, że jest ona użytecznym narzędziem do badania struktury kryształów. Procentowy udział oddziaływań halogenowych (**Rys. 8**) był istotny i stanowił ponad 20% wszystkich kontaktów międzycząsteczkowych (H…Br, C…Br, Br…Br), ujawniając stabilizującą rolę wiązania halogenowego w tworzeniu syntonów krótkiego zasięgu takich jak dimery lub trimery oraz modułów dalszego zasięgu (LSAM) - motywów lamelarnych stabilizowanych oddziaływaniami halogenowymi.



Rys. 8 Wykres kołowy z procentowym udziałem kontaktów międzycząsteczkowych do powierzchni Hirshfelda w strukturach 1' (po lewej) i 3' (po prawej) [H3].

Wyniki przedstawionych badań poszerzają wiedzę na temat roli oddziaływań halogenowych w stabilizacji struktury krystalicznej i potwierdzają, że można je uwzględniać jako solidne elementy konstrukcyjne w projektowaniu nowych faz krystalicznych.

Ad. II. Elastyczność dwukomorowych iminowych ligandów kleszczowych w heteronuklearnych związkach koordynacyjnych

Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}: Analiza koordynacyjnych trójrdzeniowych związków $[Cu_2La(H_2L)_2(NO_3)_2H_2O]NO_3 \cdot 2H_2O \cdot 4MeOH$ (1), $[Cu_2Pr(H_2L)_2(NO_3)_3]$ ·6MeOH (2), $[Cu_2Nd(H_2L)_2(NO_3)H_2O(MeOH)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$ (3) (gdzie H_2L jest podwójnie *N*,*N*'-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-1,3-diamino-2,2zdeprotonowaną postacią dimetylopropanu) pozwoliła na wyciągnięcie interesujących wniosków dotyczących elastyczności takiego układu koordynacyjnego (Rys. 9) [H4].





Chociaż związki były syntetyzowane i krystalizowane w tych samych warunkach, i pomimo tej samej grupy przestrzennej ($P2_1/n$), podobnych wymiarów komórki elementarnej i podobnej trójrdzeniowej struktury Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}, kryształy 1–3 nie były izostrukturalne. Wszystko dzięki obecności ligandów o niewielkich rozmiarach (jon azotanowy(V), cząsteczki wody lub metanolu) uzupełniających wielościany koordynacyjne jonów miedzi(II) w pozycjach wierzchołkowych piramidy/bipiramidy tetragonalnej (**Rys. 10**).



Rys. 10 Sfery koordynacyjne dla kompleksów 1–3 z podanymi wartościami wybranych kątów torsyjnych.

Związki 1 i 3 tworzyły jednostki kationowe, podczas gdy w 2 występowały obojętne jednostki koordynacyjne. Interesującą cechą tych kompleksów było również to, że wzajemna orientacja wierzchołków wielościanów koordynacyjnych zbudowanych na jonach Cu^{II} była różna w każdym z tych kompleksów (**Rys. 10**), co wskazywało na pewien stopień elastyczności w tej trójrdzeniowej jednostce koordynacyjnej, co może wpływać na odległości międzymetaliczne, na sposób nakładania się na siebie orbitali elektronowych, a w konsekwencji na właściwości fizykochemiczne, takie jak magnetyczne lub optyczne.

Badania wykazały antyferromagnetyczne oddziaływania między sąsiadującymi jonami Cu^{II} i Pr^{III}/Nd^{III} [H4]. Zaobserwowana różnorodność w obrębie sfery koordynacyjnej jonów metali potwierdziła, że na tym poziomie rozumienia procesów nukleacji i wzrostu kryształów ścisła kontrola geometrii koordynacji nie jest problemem trywialnym i wymaga dalszych badań, zwłaszcza w zakresie badania czynników wpływających na budowę wewnętrzną kryształu.

W ramach współpracy z zespołem w skład którego wchodzą dr hab. Oleg Demchuk z Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie, prof. dr hab. K. Michał Pietrusiewicz i dr Katarzyna Szwaczko z Zakładu Chemii Organicznej, Wydziału Chemii UMCS, dr Izabela Dybała z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Analityki Medycznej Uniwersytetu Medycznego w Lublinie oraz dr hab. inż. prof. nadzw. PK Radomir Jasiński z Zakładu Chemii Organicznej Instytutu Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej w Krakowie, otrzymany i scharakteryzowany został kompleks palladu(II) [Pd(6q)Cl₂], gdzie 6q = [(1R,2R,9S,10S,11R,12R)-4-fenyltetracyklo[$8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}$]trideka-3,5,7-trieno-11,12-diyl]bis(difenylfosfina). Związek ten otrzymano w reakcji liganda 6q z [Pd(t-BuCN)₂Cl₂] w tetrahydrofuranie (THF). Sfera koordynacyjna palladu obejmowała chelatujący chiralny sztywny tetracykliczny ligand fosfinowy i dwa aniony chlorkowe (**Rys. 11**).



Rys. 11 Schemat i budowa cząsteczkowa związku koordynacyjnego [Pd(6q)Cl₂] [H5].

Sztywna struktura szkieletu liganda fosfinowego okazała się być czynnikiem sprzyjającym w otrzymywaniu policyklicznych bis(fosfin) z dużym nadmiarem enancjomerycznym. Jon palladu(II) w kompleksie [Pd(6q)Cl₂] miał tetragonalną płaską koordynację, ale pięcioczłonowy metalocykl miał konformację koperty z jednym z atomów węgla wychylonym ponad płaszczyznę pierścienia, dzięki czemu sfera koordynacyjna jonu palladu(II) stała się chiralna.

Na podstawie wyników wyszukiwania w strukturalnej bazie danych CSD podobnych metalocykli okazało się, że konformacja ta występowała najczęściej, niezależnie od typu podstawnika na fosfinie oraz rodzaju metalu przejściowego. Pięcioczłonowy metalocykl palladowy został również zaproponowany jako stan przejściowy w mechanizmie katalitycznej reakcji karbocyklizacji. Ta asymetria obserwowana w budowie metalocykli palladu jest prawdopodobnie ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność w reakcjach katalizy asymetrycznej z wykorzystaniem metali przejściowych.

Badania opisane w pracy H5 były przydatne w zdobyciu wiedzy na temat własności koordynacyjnych jonu Pd^{II} w układzie z ligandem chelatującym. Na podstawie rezultatów badań przedstawionych w pracach H4 i H5 można wnioskować, że z jednej strony

zastosowanie dwukomorowych cząsteczek ligandu zasady Schiffa stanowi prawie niezmienną matrycę do koordynacji heterordzeniowych kompleksów metali 3d-4f elektronowych znanych od wielu lat. Z drugiej strony układ trójrdzeniowy nadal daje pewien stopień swobody na zmiany geometrii wewnatrzczasteczkowej. Wnioski te stały sie podstawa do syntezy związków koordynacyjnych metali 4d-4f elektronowych z palladem(II) jako przejściowym. Hipoteza było sprawdzenie, czy ligand *N*,*N*'-bis(2,3metalem dihydroksybenzylideno)-1,3-diamino-2,2-dimetylopropan (H_4L) będzie wystarczająco elastyczny, aby zapewnić odpowiednie środowisko koordynacyjne do uzyskania stabilnych kryształów kompleksów trójrdzeniowych Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}.

Dwukomorowe heksadentatne ligandy azometinowe $N_2O_2-O_2O_2$ ' łatwo tworzą kompleksy z metalami 3d–4f elektronowymi z jonami metali przejściowych, takimi jak Ni^{II}, Cu^{II} i Zn^{II} [41–46], ale zazwyczaj metal przejściowy ma w nich liczbę koordynacyjną wynoszącą pięć lub sześć. Tworzone wielościany koordynacyjne to piramida lub bipiramida tetragonalna z jonem metalu wychylonym znacząco spoza płaszczyzny podstawy. W literaturze istnieje wiele przykładów kompleksów z palladem koordynowanym przez grupę azometinową, w tym przez zasady Schiffa, ale przed 2018 r. nie było żadnego raportu na temat struktury krystalicznej heteronuklearnego kompleksu 4d–Ln z jonem Pd^{II} koordynowanym przez grupę iminową C=N. Raportowana była tylko jedna struktura krystaliczna kompleksu Pd–Dy z *N*-hydroksy-1,1-di(pirydyn-2-ylo)metaniminą jako ligandem (**Rys. 12a**) [47].



Rys. 12 Schemat struktur molekularnych kompleksów Pd–Ln z ligandami zawierającymi ugrupowanie iminowe, zdeponowanych w Cambridge Structural Database [48–50].

Celem pracy H6 było zbadanie, czy główny szkielet węglowodorowy liganda azometinowego N,N'-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-1,3-diamino-2,2-dimetylopropanu (H₄L) posiadający łącznik 2,2-dimetylo-1,3-propanodiiminowy (–HC=N–(CH₂)₃–N=CH–) będzie wystarczająco elastyczny, aby jednocześnie pomieścić metal 4d-elektronowy, tj. jon palladu(II) (który preferuje planarną tetragonalną koordynację) i jon lantanowca(III), tworząc heterotrinuklearne jednostki koordynacyjne analogicznie do kompleksów Cu^{II}– Ln^{III}–Cu^{II} opisanych w H4.

Z sukcesem zsyntetyzowana i scharakteryzowana została seria kompleksów Pd^{II}– Ln^{III}–Pd^{II} z dwukomorowym ligandem sześciokleszczowym N₂O₂–O₂O₂' (**Rys. 13**).



Rys. 13 Schemat syntezy kompleksów $Pd^{II}-Ln^{III}-Pd^{II}$ (Ln = Eu (1), Tb (2), Er (3), Yb (4)) opisanych w H6.

struktury krystaliczne dwóch Niemal w tym samym czasie opublikowano Pd^{II}–Eu^{III} i Pd^{II}–Tb^{III} dwurdzeniowych kompleksów Z ligandem *N*.*N*'-bis(3metoksysalicylidenoimino-1,3-diaminopropanu) (Rys. 12b) [48] otrzymane w syntezie dwuetapowej oraz trzech kompleksów palladowych z Sm, Eu lub Tb z pochodną imidazolu (Rys. 12c) [49]. Warto wspomnieć także o strukturze przedstawionej na Rys. 12d, która topologicznie przypomina otrzymane przez nas kompleksy, ale zamiast ugrupowania iminowego C=N koordynacja występuje poprzez ugrupowanie aminy drugorzędowej [50].

Analiza geometryczna zbadanych struktur kryształów potwierdziła wysoki stopień plastyczności tego liganda, pokazując, że nawet subtelne różnice w warunkach krystalizacji mogą powodować zmiany w sferze koordynacyjnej metalu i w konformacji cząsteczki liganda (**Rys. 14**).



Rys. 14 (a) Struktura molekularna kompleksu Pd^{II}–Tb^{III}–Pd^{II} (2) [H6]. (b) Dopasowanie wybranych fragmentów molekularnych jednostek koordynacyjnych w kompleksach 1 (czerwony), 2 (czarny), 3 (szary) [H6] i wcześniej opublikowanym kompleksie z Cu^{II}–Nd^{III}–Cu^{II} (zielony) [H4] (po prawej). Dopasowywany fragment stanowiły pierścienie benzenowe widoczne po lewej stronie rysunku.

Elementem nowości w tej pracy było opublikowanie pierwszego raportu na temat syntezy i struktury kryształu heteronuklearnych związków koordynacyjnych jonów palladu(II) i lantanowców(III) z Pd koordynowanym przez iminowy atom N.

Ad. III Koordynacja, semi-koordynacja i polimer supramolekularny

Ostatnia część cyklu publikacji dotyczy znalezienia kryteriów dla wyznaczenia granic geometrycznych wydłużonego wiązania semi-koordynacyjnego. Problem ten zbadano na przykładzie dwóch serii związków Cu^{II}–Ln^{III} przedstawionych w pracach H7 i H8. W H7 zostały przedstawione następujące związki [Cu₄Sm₂(H₂L)₄(NO₃)₄(H₂O)₃](NO₃)₂·9H₂O (1) i [Cu₄Eu₂(H₂L)₄(NO₃)₄(H₂O)₃](NO₃)₂·3H₂O·CH₃COOH·CH₃OH (2) (gdzie H₂L to podwójnie zdeprotonowany *N*,*N*'-bis(2,3-dihydroksybenzyliden))-1,3-diamino-propan (**Rys. 15a**).

Struktury te można uznać za zespół dwóch jednostek [Cu^{II}–Ln^{III}–Cu^{II}] połączonych mostkiem za pomocą anionów azotanowych(V) przez wiązania koordynacyjne lub semikoordynacyjne Cu–O (2,470–2,570 Å) z utworzeniem jednostek sześciordzeniowych (dane przedstawione w materiałach uzupełniających do publikacji [H7]). Koordynacji kationów Cu^{II} przez anion NO₃⁻ towarzyszyły dwa charakterystycznie rozmieszczone wiązania wodorowe O–H···O–(NO)–O···H–O, które zdawały się stabilizować jednostkę sześciordzeniową (**Rys. 15b** i **15c**). Ten powtarzający się motyw był wcześniej obserwowany również w sześciordzeniowym klasterze Cu^{II}₄–Gd^{III}₂ z N,N-bis(2,3-dihydroksybenzylideno)-1,3-diaminopropanem [51].



Rys. 15 (a) Schemat cząsteczki liganda, (b, c) powtarzający się motyw będący połączeniem koordynacji i wiązania wodorowego z udziałem anionu azotanu(V) (przerywane czerwone linie oznaczają wiązania wodorowe) (dane przedstawione w materiałach uzupełniających do publikacji [H7]).



Rys. 16 Schemat budowy heteronuklearnych sześciordzeniowych jednostek koordynacyjnych w 1 i 2 (dane przedstawione w materiałach uzupełniających do publikacji [H7]).

Znaleziony powtarzający się motyw będący połączeniem koordynacji i wiązania wodorowego był inspiracją dla ostatniego artykułu H8. W 2018 roku otrzymałam zaproszenie od prof. Keiji Hirose z Wydziału Inżynierii Materiałowej, Graduate School of Engineering Science na Uniwersytecie Osaka w Japonii, do opublikowania swojej pracy w 2019 roku w specjalnym wydaniu czasopisma Symmetry poświęconemu zagadnieniom symetrii i asymetrii w układach gość gospodarz i chemii supramolekularnej (tytuł oryginalny: "Symmetry and Asymmetry in Host-Guest Chemistry and Supramolecular Chemistry"). Pozwoliło mi to na opublikowanie wyników naszych najnowszych badań nad architekturą koordynacyjną kompleksów z dwukomorowymi ligandami azometinowymi $N_2O_2-O_2O_2'$.

W szeregu związków koordynacyjnych Cu^{II}–4f z Tm^{III}, Ho^{III}, Er^{III} i ligandem 3-[[3-[(2,3-dihydroksyfenylo)metylidenoamino]-2,2-dimetylopropylo]iminometylo]benzeno-1,2diolu został odnaleziony ten sam motyw (**Rys. 17**), który był wcześniej obserwowany w pokrewnych związkach [H7].



Rys. 17 (a) Struktura liganda H₄tehy i (b) motyw znaleziony w kompleksach 1–3; zielone linie przerywane – poza-płaszczyznowe wiązania semi-koordynacyjne Cu–O w pozycjach wierzchołkowych; niebieskie linie przerywane – wiązania wodorowe [H7].

Jednak w tym przypadku przeprowadziłam analizę ściśle topologiczną z rozszerzonymi ograniczeniami na odległości kontaktów pomiędzy atomami Cu…O do 3,60 Å, aby wyszukać dodatkowe kontakty. Ta wydłużona granica kontaktu była podyktowana raportem Nelyubina i in. [1]. Udowodnili oni, że nawet bardzo długie i słabe kontakty międzyatomowe Cu…O rzędu 3,60 Å (0,5 kcal/mol) mogą pośredniczyć w magnetycznych ścieżkach oddziaływań superwymiennych w związkach koordynacyjnych [1]. Przeprowadziłam analizę topologiczną w poszukiwaniu podobnych wzorów w związkach opisanych w H8. Ten sam motyw odnalazłam we wszystkich analizowanych strukturach, ale z semi-koordynacyjnymi wiązaniami Cu–O (1 i 2) lub nawet z dłuższymi kontaktami Cu…O (3) w towarzystwie analogicznego charakterystycznego wzoru wiązań wodorowych utworzonych przez niezdeprotonowane fenolowe grupy OH i aniony azotanowe(V) (**Rys. 18–23**).



Rys. 18 Widok na pojedynczą jednostkę asymetryczną w 1 (po lewej) i widok na jednostkę sześciordzeniową powtórzoną działaniem osi dwukrotnej (po prawej) połączoną wiązaniem semi-koordynacyjnym Cu2–O10 i wiązaniami wodorowymi (zaznaczone liniami przerywanymi) [H8].



Rys. 19 Schemat jednostki koordynacyjnej w kompleksie 1 z odległościami Cu–O i O···O w Å, zaznaczone zostało położenie pozycja osi dwukrotnej, dwie części jednostki koordynacyjnej są powtórzone działaniem osi dwukrotnej, zielone linie przerywane – wiązania semi-koordynacyjne Cu–O w pozycjach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane – kontakty dłuższe niż granica wiązania semi-koordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie przerywane – wiązania wodorowe, * anion azotanowy(V) w trzech położeniach – nieporządek strukturalny (współczynnik obsadzenia w komórce elementarnej sof = 0,33), ** nieporządek cząsteczek wody i anionu azotanowego(V) (sof = 0,5) [H8].



Rys. 20 Wielościany koordynacyjne i wybrane wiązania wodorowe (linie przerywane) w 2 [H8].



Rys. 21 Schemat koordynacji w kompleksie 2 z odległościami Cu–O i O···O w Å, zielone pogrubione linie wiązania koordynacyjne Cu–O w pozycjach wierzchołkowych, zielone linie przerywane – wiązania semikoordynacyjne Cu–O w położeniach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane – kontakty powyżej granicy długości wiązania semi-koordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie przerywane – wiązania wodorowe, * anion azotanowy(V) nieuporządkowany w dwóch pozycjach (sof = 0,5); ** cząsteczka wody nieuporządkowana w dwóch pozycjach (sof 0.6: 0.4) [H8].



Rys. 22 Sześciordzeniowe jednostki koordynacyjne złożone z trójrdzeniowych podjednostek A i B w 3 (u góry) i sugerowany supramolekularny łańcuch polimerowy AA–BB–AA–BB w 3 (na dole); kody symetrii:' –x,1–y,z "1–x,1–y,z [H8].



Rys. 23 Schemat koordynacji w kompleksie 3 z odległościami Cu–O i O…O w Å, zaznaczono położenie osi dwukrotnej, zielone pogrubione linie – wiązania koordynacyjne Cu–O w pozycjach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane – kontakty powyżej granicy długości wiązania semi-koordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie przerywane – wiązania wodorowe [H8].

Kompleks 3 jest przykładem struktury, w której obecny był powtarzający się ten sam motyw, ale z dłuższymi odległościami Cu···O ponad granicę 3,07 Å. W sensie topologicznym kompleks 3 można uznać za 1D jednowymiarowy polimer supramolekularny AA–BB–AA–BB biegnący jako zgięty łańcuch wzdłuż osi *a* z sześciojądrowymi jednostkami AA i BB połączonymi wydłużonym wiązaniem semi-koordynacyjnym (D(Cu4–O20) = 3,01(1) Å) i przez długi kontakt o tej samej topologii, ale prawdopodobnie o innym charakterze oddziaływania (D(Cu2–O18) = 3,19(1) Å) (**Rys. 22–23**).

W zależności od tego, który atom tlenu był zaangażowany w to oddziaływanie, wiązanie wodorowe mogło mieć różny wpływ na koordynację, tj. mogło stabilizować wiązanie koordynacyjne lub też je zakłócić (**Rys. 24**). Efekt stabilizujący wiązania koordynacyjnego lub semi-koordynacyjnego wystąpił, gdy towarzyszące wiązanie wodorowe było ukierunkowane na

nieskoordynowany atomu tlenu jonu azotanowego(V). Efekt destabilizujący obserwowano, gdy koordynacja i wiązania wodorowe konkurowały o ten sam atom O (**Rys. 24**).



COORDINATION vs HYDROGEN BOND

Rys. 24 Stabilizujące i destabilizujące współistnienie koordynacji i wiązania wodorowego w badanym powtarzającym się motywie [H8].

Opierając się na otrzymanych wynikach, granica odległości dla wiązania semikoordynacyjnego mogłaby być prawdopodobnie wydłużona powyżej 3,07 Å, zwłaszcza, kiedy występuje koordynacja "wspomagana wiązaniem wodorowym". Jednak na podstawie danych strukturalnych z CSD konieczne jest uwzględnienie dodatkowego czynnika ograniczającego zależności kątowe w geometrii takiego układu. Z krystalograficznego punktu widzenia wykres rozkładu Cu…O odległości znalezionych dla kontaktów zdefiniowanych jako Cu…O–NO₂ o wartościach do 4,00 Å nie wskazywał ostrej granicy między wiązaniem koordynacyjnym i semikoordynacyjnym ani ostrej granicy dla drugiego z nich (**Rys. 25**).





Charakterystyka kątowa (wykres rozkładu wartości Cu···O–NO₂) wykazała wyraźną preferencję kierunkową w orientacji jonów azotanowych(V) w kierunku centrów metalicznych Cu

(kąt Cu···O–N(O₂) w przedziale około 100–140°) (**Rys. 26**). Efekt ten był jeszcze wyraźniejszy na wykresie rozproszenia wartości kąta Cu···O–N(O₂) względem wartości odległości Cu···O (**Rys. 27**). Kierunkowość utrzymywała się do ok. 3,65 Å i dopiero powyżej tej odległości rozkład wartości kątów walencyjnych Cu···O–N(O₂) zaczynał być bardziej losowy.







Rys. 27 Wykres zależności wartości kąta walencyjnego Cu···O–N(O₂) (ANG1 w °) względem odległości Cu···O do 4,00 Å (CUO w Å) z zaznaczonymi sześcioma obszarami opisanymi w tekście [H8].

Wyróżniłam sześć grup danych: 1) grupa klasycznego wiązania koordynacyjnego do ligandów położonych w tetragonalnej płaszczyźnie z krótką odległością Cu…O (do ok. 2,20 Å) i katem walencyjnym Cu···O-N(O₂) w zakresie 90-130°; 2) i 3) wyraźnie wyróżniające się grupy o niskich kątach walencyjnych 5-10° i 60-90° oraz zakresach odległości Cu…O odpowiednio powyżej 3,65 Å i 2,30-3,70 Å. Odpowiadały one kontaktom niewiążącym z sąsiadującymi atomami tlenu w obrębie tej samej skoordynowanej cząsteczki NO₃⁻; 4) wydłużone semi-koordynacyjne wiązanie z ligandami poza płaszczyzną (wiązanie Cu-O ok. 2,30-3,00 Å, wartości kątów Cu···O-N(O₂) z przedziału ok. 110–140°); 5) obszar rozszerzony dla bardzo długich oddziaływań o różnym charakterze, ale nadal o wysokim stopniu kierunkowości (odległość Cu…O około 3,00–3,65 A, kạt $Cu \cdots O - N(O_2)$ około 100–150°), obszar odpowiada prawdopodobnie wiazaniom semi-koordynacyjnym wspomaganym wiazaniem wodorowym (hydrogen bond assisted). Dodatkowo, w tej grupie kryształów, jeśli nie uwzględnimy wspomnianego dalekiego kontaktu Cu···O-N(O2) jako wiązania semikoordynacyjnego, to okazuje się, że prawie wszystkie centra miedzi(II) będa jedynie tetralub penta-skoordynowane, a anion azotanowy(V) znajdował się będzie w pobliżu "wolnej" nieskoordynowanej strony jonu centralnego zamykając przynajmniej w sensie topologicznym sferę koordynacyjną miedzi(II); 6) Grupa kontaktów powyżej 3,65 Å bez wyraźnych preferencji kierunkowych. Podobny rozkład odległości Cu-O i wartości kątów $Cu-O-X(O_2)$, gdzie X = C zaobserwowano w grupie kompleksów z węglanami.

Przeprowadzone badania pokazują, że wiązania wodorowe mogą znacząco wpływać na koordynację i mogą znacznie osłabić koordynację i spowodować wydłużenie osiowych wiązań poza płaszczyzną tetragonalną w strukturach kompleksów metali z wyraźnym efektem Jahna-Tellera. Dodatkowo, przyjęte graniczne długości wiązania koordynacyjnego i semi-koordynacyjnego nie powinny być jedynym wskaźnikiem istnienia oddziaływania. Ponadto zawsze należy przeprowadzać analizę topologiczną struktur krystalicznych, ponieważ nawet drobne cechy strukturalne mogą pomóc w wyjaśnieniu obserwowanych właściwości fizykochemicznych ciała stałego.

35

Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych w pracach objętych cyklem habilitacyjnym

Tezy z cyklu habilitacyjnego pokazują pewien przekrój możliwości badawczych w strukturalnej analizie rentgenowskiej. Wśród osiągnięć opisanych w ośmiu pracach cyklu habilitacyjnego należy wymienić następujące, wpisujące się w nurt badań z dziedziny chemii supramolekularnej:

- Została wykonana pogłębiona analiza strukturalna nowo otrzymanych związków koordynacyjnych z kleszczowymi dwukomorowymi N₂O₂–O₂O₂' azometinowymi ligandami oraz z metalami 3d/4d–4f elektronowymi cynku(II), palladu(II) i lantanowców(III). Zostały one scharakteryzowane za pomocą badań strukturalnych z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach, analizy termicznej i pomiarów luminescencji lub magnetycznych.
- 2. Rozpoznano i scharakteryzowano dwa typy interesujących struktur lamelarnych opartych na wiązaniach halogenowych, wykazując, że wiązanie halogenowe może być odpowiedzialne za stabilizację struktur krystalicznych podobnie jak wiązania wodorowe poprzez tworzenie oddziaływań hierarchicznych – syntonów, takich jak znalezione dimery lub trimery, oraz modułów dalekiego zasięgu (LSAM) w postaci warstw stabilizowanych oddziaływaniami halogenowymi.
- 3. Osiągnięciem przedstawionego cyklu publikacji była pierwsza synteza i charakterystyka strukturalna heterordzeniowych związków palladu(II) i lantanowców(III) z ligandem azometinowym.
- 4. Przedstawione wyniki pokazują, że wiązanie wodorowe ma znaczący wpływ na wiązania koordynacyjne odpowiedzialne za osłabienie i wydłużenie wiązań osiowych poza płaszczyzną tetragonalnej podstawy wielościanu koordynacyjnego w strukturach zaburzonych przez zjawisko Jahna-Tellera.
- 5. Dowiedziono, że wiązania wodorowe mogą mieć zarówno stabilizujący, jak i destabilizujący wpływ na wiązanie semi-koordynacyjne w zależności od topologii oddziaływania. Wzajemne oddziaływanie między wiązaniami wodorowymi a koordynacyjnymi mogą być kooperatywne lub konkurencyjne.
- 6. Zaproponowane zostały geometryczne kryteria granic wydłużonego wiązania semikoordynacyjnego stabilizowanego wiązaniem wodorowym.
- 7. Symetria układów molekularnych jest użyteczną wskazówką do rozpoznawania syntonów supramolekularnych.

8. Niezależnie od granicznej długości wiązania semi-koordynacyjnego zawsze należy przeprowadzać analizę topologiczną struktur krystalicznych, ponieważ nawet drobne cechy strukturalne mogą pomóc w lepszym zrozumieniu właściwości fizykochemicznych związków koordynacyjnych.

Wnioski z przedstawionych badań mogą być użyteczne przy projektowania materiałów samoorganizujących się lub w metodach dokowania białko-ligand.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Odwołania do publikacji w formacie [H1,H2 itd.] odnoszą się do numeracji publikacji z cyklu habilitacyjnego; [A1,A2,B1,B2 itd.] odnoszą się do numeracji publikacji poza cyklem habilitacyjnym podanym w załączniku nr 4.

Ukończyłam z wyróżnieniem studia dzienne magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Dzięki bardzo dobrym wynikom w nauce umożliwiono mi od III roku podjęcie nauki w toku indywidualnym z rozszerzonym programem matematyki i termodynamiki statystycznej pod kierunkiem Prof. dr hab. Władysława Rudzińskiego. W trakcie studiów odbyłam szereg praktyk pedagogicznych i metodycznych z dydaktyki chemii. Pracę magisterską realizowałam w Zakładzie Chemii Teoretycznego pod opieką Prof. dr hab. Jolanty Narkiewicz-Michałek pod tytułem: "*Teoretyczny opis agregacji surfaktantów zwitterjowych na granicy faz roztwór wodny-żel krzemionkowy"*.

Doktorat realizowałam początkowo na studiach doktoranckich, a od 2006 roku już jako asystent w Zakładzie Krystalografii Wydziału Chemii UMCS. Tematyka mojej pracy doktorskiej obejmowała badania strukturalne wybranych związków organicznych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Badania wykonywałam pod kierunkiem dr hab. prof. UMCS Anny E. Kozioł. Prowadziłam prace badawcze z wykorzystaniem m.in. rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów, analizy termomikroskopowej i spektroskopii IR. Moje zainteresowania naukowe koncentrowały się na wyznaczaniu struktury związków o potencjalnej aktywności biologicznej syntetyzowanych przez pracowników Uniwersytetu Medycznego w Warszawie [B6–B7]. W 2008 roku uzyskałam stopień doktora nauk chemicznych. Rozprawa pod tytułem "*Rola kierunkowych*

37

oddziaływań międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej imidów cyklicznych." dotyczyła badań strukturalnych kryształów związków organicznych. Praca została wyróżniona dyplomem przez Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie [A25,A30,A37].

Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora rozwijałam badania strukturalne nad związkami o potencjalnym zastosowaniu farmakologicznym we współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Warszawie [A13,A16,A20,A23,A25,A30,A31,A32,A35,A37–A42], a także Uniwersytetem Medycznym w Lublinie [A9]. Za cykl publikacji dotyczących syntezy i aktywności biologicznej pochodnych związków heterocyklicznych zawierających atom azotu, siarki lub tlenu nasza grupa badawcza została nagrodzona Nagrodą Zespołową Naukową II stopnia przez Rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego w 2010 r. Dodatkowo prowadziłam badania nad otrzymywania solwatów i związków kompleksowych z wyżej wspomnianymi związkami, w tym również metodami syntezy bezpośredniej [B4,B5].

Dzięki obszernym konsultacjom naukowym udzielonym przez dr Piotra Borowskiego, poprzedzającym przygotowanie publikacji w 2010 r., poszerzyłam swoją wiedzę dotyczącą prowadzenia obliczeń kwantowo-chemicznych. W pracy przedstawiono obliczone energie oddziaływań dla znalezionych syntonów supramolekularnych okso pochodnych imidów cyklicznych oparte o wiązania wodorowe oraz oddziaływania typu dipol…dipol pomiędzy grupami karbonylowymi [A37].

W 2011 roku nawiązałam ścisłą współpracę z dr Beatą Cristóvão dotyczącą badań strukturalnych nad heterordzeniowymi kompleksami zasad Schiffa o potencjalnych własnościach magnetycznych. Badania te zaowocowały cyklem 12 publikacji, który posłużył dr Beacie Cristóvão do uzyskania stopnia doktora habilitowanego w 2015 roku [A14,A15,A17,A18,A21,A22,A24,A28,A29,A33,A34,A36].

W kolejnym okresie rozwoju naszych badań kontynuowałam badania koncentrując się bardziej na interesujących mnie aspektach architektury koordynacyjnej badanych układów supramolekularnych. Do naszego zespołu badawczego dołączył dr hab. prof. UAM Zbigniew Hnatejko, dzięki którego olbrzymiemu doświadczeniu naukowemu udało się rozszerzyć nasze prace o cenne badania nad luminescencją. W rezultacie w 2017 roku uzyskałam grant Miniatura 1, który umożliwił mi uzyskanie większej niezależności naukowej i pozwolił na sfinansowanie cyklu badań na nową serią związków koordynacyjnych z metalami 3d/4d–4f elektronowymi, które także stały się znaczącą częścią mojego dorobku przedstawionego do uzyskania stopnia doktora habilitowanego [H2, H3, H6]. W ramach tych badań powstało łącznie sześć prac włączonych do niniejszej habilitacji [H2–H4,H6,H7].

W ramach współpracy z dr hab. Olegiem Demchukiem pracującym wcześniej na UMCS, a obecnie w Instytucie Farmaceutycznym w Warszawie i dr hab. inż. prof. nadzw. PK Radomirem Jasińskim z Politechniki Krakowskiej powstał szereg prac dotyczących związków organicznych syntezowanych w reakcjach katalizy asymetrycznej, cykloaddycji i innych [A3,A8,A10,A26,H5].

Prowadziłam badania we współpracy w zakresie badań strukturalnych z Instytutem Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie [A7] oraz z dr hab. inż. Zbigniewem Karczmarzykiem i dr Waldemarem Wysockim z Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach [A4,A12].

Od 2015 roku prowadzę współpracę z Dr Ghodratem Mahmoudi z University of Maragheh w Iranie dotyczącą badań nad układami supramolekularnymi związków koordynacyjnych z ligandami N,O,S–donorowymi [A2,A5,A19].

Od 2018 roku współpracuję z Panem Prof. Antonio Frontera z Universitat de les Illes Balears w Hiszpanii w zakresie badań nad układami supramolekularnymi tworzonymi przez związki koordynacyjne metali przejściowych z ligandami N,O-donorowymi [A2,A5].

W 2019 roku dzięki zaproszeniu przez Pana Prof. Keiji Hirose z Osaka University w Japonii do udziału w specjalnym wydaniu periodyku Symmetry o tematyce dotyczącej symetrii i asymetrii w układach supramolekularnych pod tytułem "Symmetry and Asymmetry in Host-Guest Chemistry and Supramolecular Chemistry" ukazała się moja najnowsza publikacja zamieszczona również w cyklu habilitacyjnym [H8].

W ramach współpracy z przedsiębiorstwami polskimi opracowywałam metody badawcze i wdrożenia znajdujące zastosowanie w systemach kontroli jakości metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) stosowanych w zakładach produkcji materiałów galwanizowanych. Wśród tych firm można wymienić duże zakłady przemysłowe takie jak ArcelorMittal Poland S.A. Zakład w Świętochłowicach i ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Krakowie oraz GAL-MAL. Niestety efekty tych prac nie mogły zostać opublikowane ze względu na tajemnicę przedsiębiorstw.

39

Podczas pracy na stanowisku asystenta a następnie adiunkta współpracowałam z licznymi ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą. Wśród nich znajdują się:, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Instytut Farmaceutyczny w Warszawie, Instytut Fizyki PAN w Warszawie, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Uniwersytet Medyczny w Warszawie, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanstyczny w Siedlcach, University of Tabriz w Iranie, Universitat de les Illes Balears w Hiszpanii.

Literatura

- Nelyubina, Y. V.; Korlyukov, A.A.; Fedyanin, I. V.; Lyssenko, K.A. Extremely long Cu…O contact as a possible pathway for magnetic interactions in Na2Cu(CO3)2. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 14355–14363.
- Schmidt, G.M.J. Photodimerization in the solid state. *Pure Appl. Chem.* 1971, 27, 647–678.
- Desiraju, G.R.; Nangia, A. Use of the Term "Crystal Engineering" in the Regulatory and Patent Literature of Pharmaceutical Solid Forms. Some Comments. *Cryst. Growth Des.* 2016, *16*, 5585–5587.
- 4. Ganguly, P.; Desiraju, G.R. Long-range synthon Aufbau modules (LSAM) in crystal structures: systematic changes in C $_6$ H $_{6-n}$ F $_n$ ($0 \le n \le 6$) fluorobenzenes. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 817–833.
- 5. Sundberg, M.R. Effect of hydrogen bonding on coordinate bond. Semi-coordination in Werner-type copper(II) complexes revisited. *Rev. Inorg. Chem.* **2000**, *20*, 195–218.
- Grabowski, S.; Grabowski; J., S. Analysis of Hydrogen Bonds in Crystals. Crystals 2016, 6, 59.
- Videnova-Adrabińska, V. The hydrogen bond as a design element in crystal engineering. Two- and three-dimensional building blocks of crystal architecture. J. Mol. Struct. 1996, 374, 199–222.
- Aakeröy, C.B.; Seddon, K.R. The hydrogen bond and crystal engineering. *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397–407.
- 9. Desiraju, G.R. Reflections on the Hydrogen Bond in Crystal Engineering. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 896–898.
- 10. Etter, M.C.; MacDonald, J.C.; Bernstein, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1990**, *46*, 256–262.

- Miroslaw, B.; Koziol, A.E.; Bielenica, A.; Dziuba, K.; Struga, M. Substituent effect on supramolecular motifs in series of succinimide polycyclic keto derivatives – Spectroscopic, theoretical and crystallographic studies. J. Mol. Struct. 2014, 1074, 695–702.
- 12. Ding, X.; Tuikka, M.; Haukk, M. Halogen Bonding in Crystal Engineering. In *Recent Advances in Crystallography*; Benedict, J.B., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2012.
- Miroslaw, B.; Plech, T.; Wujec, M. Halogen bonding in the antibacterial 1,2,4-triazole-3-thione derivative - Spectroscopic properties, crystal structure and conformational analysis. *J. Mol. Struct.* 2015, *1083*, 187–193.
- Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G.R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different. Acc. Chem. Res. 2014, 47, 2514–2524.
- Struga, M.; Miroslaw, B.; Pakosinska-Parys, M.; Drzewiecka, A.; Borowski, P.; Kossakowski, J.; Koziol, A.E. Synthesis, characterization and supramolecular synthons in crystals of new derivatives of 10-oxa-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-ene-3,5-dione. *J. Mol. Struct.* 2010, 965.
- Madura, I.D.; Czerwińska, K.; Jakubczyk, M.; Pawełko, A.; Adamczyk-Woźniak, A.; Sporzyński, A. Weak C–H···O and Dipole–Dipole Interactions as Driving Forces in Crystals of Fluorosubstituted Phenylboronic Catechol Esters. *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 5344–5352.
- Desiraju, G.R.; Sarma, J.A.R.P.; Krishna, T.S.R. Dipole-dipole interactions and the inversion motif in the crystal structures of planar chloro aromatics: The unusual packings of 1,2,3-trichlorobenzene and 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxin. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 124–128.
- Newman, W.D.; Cortes, C.L.; Afshar, A.; Cadien, K.; Meldrum, A.; Fedosejevs, R.; Jacob, Z. Observation of long-range dipole-dipole interactions in hyperbolic metamaterials. *Sci. Adv.* 2018, *4*, eaar5278.
- Mahmoudi, G.; Bauzá, A.; Gurbanov, A. V.; Zubkov, F.I.; Maniukiewicz, W.; Rodríguez-Diéguez, A.; López-Torres, E.; Frontera, A. The role of unconventional stacking interactions in the supramolecular assemblies of Hg(ii) coordination compounds. *CrystEngComm* 2016, 18, 9056–9066.
- Mahmoudi, G.; Zaręba, J.K.; Bauzá, A.; Kubicki, M.; Bartyzel, A.; Keramidas, A.D.; Butusov, L.; Mirosław, B.; Frontera, A. Recurrent supramolecular motifs in discrete complexes and coordination polymers based on mercury halides: prevalence of chelate ring stacking and substituent effects. *CrystEngComm* 2018, 20, 1065–1076.

- James, S. Pi-Pi-Stacking as a Crystal Engineering Tool. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; Atwood, J.L., Steed, J.W., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York USA, 2004; pp. 1093–1099.
- Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Control of π–π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Cryst. Growth Des.* 2018, *18*, 7–15.
- Okuniewski, A.; Rosiak, D.; Chojnacki, J.; Becker, B. Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1benzoylthioureas. *Polyhedron* 2015, 90, 47–57.
- Blagojević Filipović, J.P.; Hall, M.B.; Zarić, S.D. Stacking interaction potential energy surfaces of square-planar metal complexes containing chelate rings. *Adv. Inorg. Chem.* 2019, 73, 159–186.
- Yamada, S. Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes. Coord. Chem. Rev. 1999, 190–192, 537–555.
- 26. Zhang, J.; Xu, L.; Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 180–198.
- Gao, Z.; Feng, H.; Wang, S.; Huang, Y.; Ren, X.; Pang, L.; Hu, S. Fluorescence turnon of salicylaldimine ligands by co-ordination with magnesium and amines. *New J. Chem.* 2018, 42, 18513–18516.
- 28. Malik, M.A.; Dar, O.A.; Gull, P.; Wani, M.Y.; Hashmi, A.A. Heterocyclic Schiff base transition metal complexes in antimicrobial and anticancer chemotherapy. *Medchemcomm* **2018**, *9*, 409–436.
- Cacialli, F.; Samorì, P.; Silva, C. Supramolecular architectures. *Mater. Today* 2004, 7, 24–32.
- Leoni, L.; Dalla Cort, A.; Leoni, L.; Dalla Cort, A. The Supramolecular Attitude of Metal–Salophen and Metal–Salen Complexes. *Inorganics* 2018, 6, 42.
- 31. Radecka-Paryzek, W.; Patroniak, V.; Lisowski, J. Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2156–2175.
- Mahmoudi, G.; Khandar, A.A.; Afkhami, F.A.; Miroslaw, B.; Gurbanov, A.V.; Zubkov, F.I.; Kennedy, A.; Franconetti, A.; Frontera, A. Modulation of coordination in pincer-type isonicotinohydrazone Schiff base ligands by proton transfer. *CrystEngComm* 2019, 21, 108–117.
- Porzelle, A.; Fessner, W.-D. Reversible Substrate Anchoring: NC-SPOS as a Sustainable Approach to Solid-Supported Organic Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, 44, 4724–4728.

- Zoubi, W. Al Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *Int. J. Org. Chem.* 2013, 03, 73–95.
- Luszczki, J.J.; Plech, T.; Wujec, M. Effect of 4-(4-bromophenyl)-5-(3-chlorophenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione on the anticonvulsant action of different classical antiepileptic drugs in the mouse maximal electroshock-induced seizure model. *Eur. J. Pharmacol.* 2012, 690, 99–106.
- Plech, T.; Kaproń, B.; Łuszczki, J.; Wujec, M.; Paneth, A.; Siwek, A.; Kołaczkowski, M.; Żołnierek, M.; Nowak, G.; Plech, T.; et al. Studies on the Anticonvulsant Activity and Influence on GABA-ergic Neurotransmission of 1,2,4-Triazole-3-thione- Based Compounds. *Molecules* 2014, 19, 11279–11299.
- Plech, T.; Wujec, M.; Siwek, A.; Kosikowska, U.; Malm, A. Synthesis and antimicrobial activity of thiosemicarbazides, s-triazoles and their Mannich bases bearing 3-chlorophenyl moiety. *Eur. J. Med. Chem.* 2011, 46, 241–248.
- Brown, D.S.; Lee, J.D.; Melsom, B.G.A.; Hathaway, B.J.; Procter, I.M.; Tomlinson, A.A.G. The structure of Cu(en) 2 (BF 4) 2 and an infrared spectral criterion for "semi-co-ordinated" polyanions. *Chem. Commun. (London)* **1967**, *0*, 369–371.
- 39. Valach, F. A bond-valence approach to the semicoordination of copper-oxygen and copper-nitrogen complexes. *Polyhedron* **1999**, *18*, 699–706.
- Valach, F.; Rohlíček, J.; Lukeš, V.; Kožíšek, J.; Jorík, V. Manifestation of copper coordination sphere plasticity in [Cu2(2-bromopropionato)4]n and [Cu2(3-bromopropionato)4(H2O)2]. *Inorganica Chim. Acta* 2018, 479, 106–112.
- Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T. Chemical trend of Ln–M exchange couplings in heterometallic complexes with Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V. *Chem. Commun.* 2011, 47, 2110–2112.
- Pasatoiu, T.D.; Tiseanu, C.; Madalan, A.M.; Jurca, B.; Duhayon, C.; Sutter, J.P.; Andruh, M. Study of the Luminescent and Magnetic Properties of a Series of Heterodinuclear [Zn^{II} Ln^{III}] Complexes. *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 5879–5889.
- 43. Andruh, M.; Costes, J.-P.; Diaz, C.; Gao, S. 3d–4f Combined Chemistry: Synthetic Strategies and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3342–3359.
- Yang, X.-P.; Jones, R.A.; Wong, W.-K.; Lynch, V.; Oye, M.M.; Holmes, A.L. Design and synthesis of a near infra-red luminescent hexanuclear Zn–Nd prism. *Chem. Commun.* 2006, 0, 1836–1838.
- 45. Li, B.; Huang, R.-W.; Zang, S.-Q.; Mak, T.C.W. Assembly of silver(i)–organic frameworks from flexible supramolecular synthons with pendant ethynide arm attached

to biphenyl and phenoxybenzene skeletons. CrystEngComm 2013, 15, 4087.

- 46. Amirkhanov, O. V.; Moroz, O. V.; Znovjyak, K.O.; Sliva, T.Y.; Penkova, L. V.; Yushchenko, T.; Szyrwiel, L.; Konovalova, I.S.; Dyakonenko, V. V.; Shishkin, O. V.; et al. Heterobinuclear Zn-Ln and Ni-Ln Complexes with Schiff-Base and Carbacylamidophosphate Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Catalytic Activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3720–3730.
- Okazawa, A.; Nojiri, H.; Ishida, T.; Kojima, N. Single-molecule magnet behavior enhanced by magnetic coupling between 4f and 3d spins. *Polyhedron* 2011, *30*, 3140– 3144.
- 48. Lee, J.H.; Im, S.Y.; Lee, S.W. Pd–Ln and Pt–Ln complexes of a bi-compartmental ligand: [MLn(L)(NO3)3] (M=Pd, Pt; Ln=Eu, Tb; H2L=N,N'-bis(3-methoxysalicylidenimino-1,3-diaminopropane)). *Inorganica Chim. Acta* 2018, 474, 89–95.
- You, L.-X.; Cui, L.-X.; Zhao, B.-B.; Xiong, G.; Ding, F.; Ren, B.-Y.; Shi, Z.-L.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Sun, Y.-G. Tailoring the structure, pH sensitivity and catalytic performance in Suzuki–Miyaura cross-couplings of Ln/Pd MOFs based on the 1,1'-di(*p*-carboxybenzyl)-2,2'-diimidazole linker. *Dalt. Trans.* 2018, 47, 8755–8763.
- 50. Zhang, G. A heterotrimetallic Pd–Sm–Pd complex for asymmetric Friedel–Crafts alkylations of pyrroles with nitroalkenes. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2534.
- Cristóvão, B.; Pełka, R.; Miroslaw, B. A novel hexanuclear Cu^{II}₄-Gd^{III}₂ cluster obtained from heterotrinuclear building blocks. *Inorg. Chem. Commun.* 2015, *54*, 81–84.

Spis rysunków

Rys. 3 Położenie anionu NO_3^- i cząsteczki wody związanych wiązaniami wodorowymi w
kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w kompleksie Zn ^{II} –Nd ^{III} –Zn ^{II} (1)
[H3]
Rys. 4 Lokalizacja anionu NO ₃ ⁻ i cząsteczki metanolu związanych wiązaniami wodorowymi
w kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w kompleksie Zn ^{II} –Sm ^{III} –Zn ^{II}
(2) [H3]
Rys. 5 Położenie nieuporządkowanego anionu NO3 ⁻ i cząsteczki wody związanych
wiązaniami wodorowymi w kieszeniach utworzonych przez grupy 2-hydroksypropylowe w
kompleksie Zn^{II} – Eu^{III} – Zn^{II} (3) [H3]16
Rys. 6 Widmo fotoluminescencyjne kompleksu Zn^{II} – Sm^{III} – Zn^{II} (2) w roztworze metanolu;
wstawka ukazuje widmo wzbudzenia badanego związku [H2]17
Rys. 7 Widok z przodu i z boku na stabilizowane oddziaływaniami halogenowymi
supramolekularne motywy lamelarne w kryształach 1' (góra, warstwa równoległa do
płaszczyzny (10-1) zbudowana z dimerów) i 3' (dół, płaszczyzny utworzone przez wiązania
halogenowe biegnące równolegle do płaszczyzny (001) utworzone przez połączone trimery)
[H3]
Rys. 8 Wykres kołowy z procentowym udziałem kontaktów międzycząsteczkowych do
powierzchni Hirshfelda w strukturach 1' (po lewej) i 3' (po prawej) [H3]
Rys. 9 Schemat syntezy kompleksów raportowanych w pracy H4
Rys. 10 Stery koordynacyjne dla kompleksów $1-3$ z podanymi wartościami wybranych kątów
torsyjnych. 21
Rys. II Schemat i budowa cząsteczkowa związku koordynacyjnego [Pd(6q)Cl ₂] [H5] 22
Kys. 12 Schemat struktur molekularnych kompleksow Pd–Ln z ligandami zawierającymi
ugrupowanie iminowe, zdeponowanych w Cambridge Structural Database [45–47]
Rys. 15 Schemat syntezy kompleksow Pu –Ln –Pu (Ln = Eu (1), 10 (2), Er (5), 10 (4)) opisopuoh w H6
D ys 14 (a) Struktura molekularna komplekau \mathbf{Pd}^{II} Th ^{III} \mathbf{Pd}^{II} (b) Dopasowania
Rys. 14 (a) Sutuktura molekularnych jednostek koordynacyjnych w kompleksach 1
(czerwony) 2 $(czarny)$ 3 $(szary)$ [H6] i wcześniej onublikowanym kompleksie z Cu ^{II} –Nd ^{III} –
Cu^{II} (zielony) [H4] (no prawei) Donasowywany fragment stanowiły nierścienie benzenowe
widoczne po lewej stronie rysunku 26
Rvs. 15 (a) Schemat czasteczki liganda. (b. c) powtarzający się motyw bedący połaczeniem
koordynacii i wiazania wodorowego z udziałem anionu azotanu (V) (przerywane czerwone
linie oznaczaja wiazania wodorowe) (dane przedstawione w materiałach uzupełniajacych do
publikacji [H7]).
Rys. 16 Schemat budowy heteronuklearnych sześciordzeniowych jednostek koordynacyjnych
w 1 i 2 (dane przedstawione w materiałach uzupełniających do publikacji [H7])27
Rys. 17 (a) Struktura liganda H ₄ tehy i (b) motyw znaleziony w kompleksach 1–3; zielone
linie przerywane - poza-płaszczyznowe wiązania semi-koordynacyjne Cu-O w pozycjach
wierzchołkowych; niebieskie linie przerywane – wiązania wodorowe [H7]28
Rys. 18 Widok na pojedynczą jednostkę asymetryczną w 1 (po lewej) i widok na jednostkę
sześciordzeniową powtórzoną działaniem osi dwukrotnej (po prawej) połączoną wiązaniem
semi-koordynacyjnym Cu2-O10 i wiązaniami wodorowymi (zaznaczone liniami
przerywanymi) [H8]
Rys. 19 Schemat jednostki koordynacyjnej w kompleksie 1 z odległościami Cu–O i O…O w
Å, zaznaczone zostało położenie pozycja osi dwukrotnej, dwie części jednostki
koordynacyjnej są powtórzone działaniem osi dwukrotnej, zielone linie przerywane -

wiązania semi-koordynacyjne Cu-O w pozycjach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane - kontakty dłuższe niż granica wiązania semi-koordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie przerywane - wiązania wodorowe, * anion azotanowy(V) w trzech położeniach - nieporządek strukturalny (współczynnik obsadzenia w komórce elementarnej sof = 0,33), ** nieporządek cząsteczek wody i anionu azotanowego(V) (sof = Rys. 20 Wielościany koordynacyjne i wybrane wiązania wodorowe (linie przerywane) w 2 Rys. 21 Schemat koordynacji w kompleksie 2 z odległościami Cu–O i O…O w Å, zielone pogrubione linie - wiązania koordynacyjne Cu-O w pozycjach wierzchołkowych, zielone linie przerywane - wiązania semi-koordynacyjne Cu-O w położeniach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane - kontakty powyżej granicy długości wiązania semikoordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie przerywane - wiązania wodorowe, * anion azotanowy(V) nieuporządkowany w dwóch pozycjach (sof = 0,5); ** cząsteczka wody nieuporządkowana w dwóch pozycjach (sof 0.6: 0.4) [H8]...... 30 Rys. 22 Sześciordzeniowe jednostki koordynacyjne złożone z trójrdzeniowych podjednostek A i B w 3 (u góry) i sugerowany supramolekularny łańcuch polimerowy AA-BB-AA-BB w 3 (na dole); kody symetrii:' -x,1-y,z "1-x,1-y,z [H8]...... 31 Rys. 23 Schemat koordynacji w kompleksie 3 z odległościami Cu-O i O···O w Å, zaznaczono położenie osi dwukrotnej, zielone pogrubione linie - wiązania koordynacyjne Cu–O w pozycjach wierzchołkowych, czerwone linie przerywane – kontakty powyżej granicy długości wiązania semi-koordynacyjnego, ale ważne topologicznie, niebieskie linie **Rys. 24** Stabilizujące i destabilizujące współistnienie koordynacji i wiązania wodorowego w Rys. 25 Rozkład częstości występowania wartości odległości Cu-O do 4 Å w CSD w Rys. 26 Rozkład wartości katów walencyjnych Cu···O-N(O₂) (ANG1 w °) znalezionych w Rys. 27 Wykres zależności wartości kata walencyjnego Cu···O-N(O₂) (ANG1 w °) względem odległości Cu…O do 4,00 Å (CUO w Å) z zaznaczonymi sześcioma obszarami

Barbara chrosia