



## **AUTOREFERAT**

**„Zastosowanie metod eksperymentalnych  
i modelowania molekularnego do wyjaśnienia efektów  
strukturalnych i oddziaływań magnetycznych w mono-  
i wielordzeniowych związkach koordynacyjnych metali  
d-elektronowych”**

**Dariusz BIENKO**

**w związku z wnioskiem o przeprowadzenie przewodu  
habilitacyjnego**



## SPIS TREŚCI

I. Dane osobowe, dane kontaktowe.....	4
II. Opis badań naukowych w ramach wniosku habilitacyjnego .....	5
II.1. Lista publikacji stanowiących podstawę do wniosku wraz .....	5
z określeniem osobistego wkładu autora .....	5
II.2. Wstęp .....	8
II.3. Najważniejsze osiągnięcia w ramach prac stanowiących.....	9
podstawę do wniosku.....	9
II.3.1 Jednojądrowe, makocykliczne kompleksy metali d – .....	9
elektronowych.[H.1, H.2] .....	9
II.3.2. Polijądrowe kompleksy metali d-elektronowych. ....	13
II.3.3.Supramolekularne sieci koordynacyjne oparte na orotanowych i bursztynianowych	
związkach kompleksowych metali d-elektronowych. [H.3, H.5, H.7, H.8] .....	15
II.3.4. Tioocyjanianowe kompleksy Cu(II) z pochodnymi ligandów pirazolowych oraz dwujądrowe	
układy koordynacyjne z mostkami hydroksylowymi i thiodipropionowymi. ....	29
II.4. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych .....	41
III. Osiągnięcia dydaktyczne, popularyzujące naukę i organizacyjne. ....	43
III.1. Działalność dydaktyczna:.....	43
III.1.1.Prowadzenie zajęć:.....	43
III.1.2. Opieka nad studentami: .....	43
III.1.3. Wyróżnienie dydaktyczne: .....	43
III.2. Działalność popularno-naukowa: .....	43

## I. DANE OSOBOWE, DANE KONTAKTOWE

### DANE OSOBOWE

Imię i nazwisko: Dariusz Bienko  
Data urodzenia: 31.07.1968  
Miejsce urodzenia: Ozimek

### DANE KONTAKTOWE

Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej  
Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
e-mail: [dariusz.bienko@pwr.edu.pl](mailto:dariusz.bienko@pwr.edu.pl)  
Tel.: 71 320 24 40

### WYKSZTAŁCENIE

**1999** doktor nauk chemicznych, obrona pracy doktorskiej pt: „Teoretyczne badania struktur i widm w podczerwieni cyklicznych imidów metodami *ab initio* i funkcyjonałów gęstości (DFT)”, Wydział Chemii Politechniki Wroclawskiej (promotor naukowy prof. dr hab. inż. Danuta Michalska-Fąk)

**1993** magister chemii, obrona pracy magisterskiej pt: „Kierunkowość wiązania wodorowego”, Wydział Chemii Uniwersytetu Wroclawskiego (promotor naukowy prof. dr hab. Zdzisław Latajka)

### PRZEBIEG KARIERY ZAWODOWEJ

**2000 – obecnie** adiunkt, Wydział Chemii *Politechnika Wroclawska*, Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

**1999 – 2000** asystent, Wydział Chemii *Politechnika Wroclawska*

**1993 – 1999** studium doktoranckie (kier. prof. dr hab. inż. Danuta Michalska-Fąk)

### STAŻE NAUKOWE:

**1995** 1 tyg – Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, prof. dr hab. Maciej Nowak

**2019** 2 tyg - Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University in Brno, prof. dr hab Pavel Kopel

## II. OPIS BADAŃ NAUKOWYCH W RAMACH WNIOSKU HABILITACYJNEGO

### II.1. LISTA PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO WNIOSKU WRAZ Z OKREŚLENIEM OSOBISTEGO WKŁADU AUTORA

#### Analiza scjentrometryczna (na podstawie **Web of Science**)

Liczba artykułów naukowych: **34**

Współautorstwo książki: 1

Sumaryczny Impact Factor: **83.909** (wg. bazy danych JCR)

Liczba cytowań **816**, (Sum of Times Cited – Web of Science)

Liczba cytowani (824 – bez cytowań habilitanta)

Liczba cytowani **676** - Wykluczono te prace cytujące, w których pojawia się chociaż jeden z autorów pracy cytowanej.

**Indeks h = 16** (scopus), **15** (Web of Science)

**LC** oznacza liczbę cytowań niezależnych według bazy Web of Science (stan bazy na dzień 20.05.2021) **bez autocytowań-wykluczono te prace cytujące, w których pojawia się chociaż jeden z autorów pracy cytowanej** „Impact factor” (IF) dotyczy roku wydania pracy.

## ARTYKUŁY

### H.1. A new molecular building blocks: synthesis, crystal structure, magnetic and spectroscopic properties of Cu(II) and Ni(II) macrocyclic complexes

Katarzyna Suracka, Alina Bieńko, Jerzy Mroziński, Rafał Kruszyński, **Dariusz C. Bieńko**,  
Agnieszka Wojciechowska.

*Polyhedron*, **30**, (15), 2011, 2550-2557

IF =**2.057** LC (1)

WKŁAD OSOBISTY: 80%; pomysł, obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $g$ ,  $D$ ,  $zJ$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, przygotowanie artykułu do druku.

## **H.2. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new molecular, macrocyclic building blocks of Ni(II) and Cu(II)**

Alina Bieńko, Katarzyna Suracka, J. Mroziński, Rafał Kruszyński, **Dariusz C. Bieńko**

*J. Mol. Struct.*, **1019**, 2012, 135-142

IF = 1.404, LC (3)

WKŁAD OSOBISTY: 80%; pomysł, obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $g$ ,  $D$ ,  $zJ'$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, przygotowanie artykułu do druku.

## **H.3. Magneto-structural analysis of metal-oroato coordination complexes based on N-H...O and O-H...O supramolecular synthon**

Kafeel A. Siddiqui, Prem Lam, Alina Bieńko, **Dariusz C. Bieńko**

*Polyhedron*, **111**, 2016, 53-63

IF = 1.926, LC (3)

WKŁAD OSOBISTY: 80%; obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ,  $D$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, obliczenia i analiza NBO, przygotowanie artykułu do druku.

## **H.4. Thiocyanate copper complexes with pyrazole-derived ligands - synthesis, crystal structures, DFT calculations and magnetic properties**

Anna Świtlicka, K. Czerwińska, Barbara Machura, Mirosław Penkala, Alina Bieńko,

**Dariusz C. Bieńko**, Wiktor Zierkiewicz

*CrystEngComm.*, **18**, 47, 2016, 9042-9055

IF = 3.474, LC (13)

WKŁAD OSOBISTY: 75% ; obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań, (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, obliczenia i analiza NBO, przygotowanie artykułu do druku.

## **H.5. H-bonded supramolecular synthon induced magnetic superexchange phenomenon results weak ferromagnetic and strong antiferromagnetic interactions in two new copper-oroato coordination network**

Archana Yadav, Prem Lama, Alina Bieńko, **Dariusz C. Bieńko**, Kafeel A. Siddiqui

*Polyhedron*, **141**, 2018, 247-261

IF = 2.284, LC (2)

WKŁAD OSOBISTY: 75% ; obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, obliczenia i analiza NBO przygotowanie artykułu do druku.

### **H.6. Synthesis and structural characterization of antimicrobial binuclear copper(II) coordination compounds bridged by hydroxy- and/or thiodipropionic acid**

Hana Buchtelova, Zuzana Skubalova, Vladislav Strmiska, Petr Michalek, Silvia Kociova, Kristyna Smerkova, Rafał Kruszyński, Alina Bieńko, Michalina Kaj, Agnieszka S. Lewińska, **Dariusz C. Bieńko**, Magdalena Malik-Gajewska, Vedran Milosavljevic, Pavel Kopel, Zbynek Heger, Vojtech Adam

*Journal of Inorganic Biochemistry*, **191**, 2019,820

IF = 3.12, LC (1)

WKŁAD OSOBISTY: 35% ; obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, obliczenia i analiza NBO, interpretacja widm w podczerwieni oraz przygotowanie artykułu do druku.

### **H.7. IR and Raman spectroscopic analysis, DFT modeling, and magnetic properties of a nickel(II) complex, [Ni(succ)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>**

**Dariusz C. Bieńko**<sup>\*</sup>, Magdalena Malik-Gajewska, Paulina Walencik, Michalina Kaj, Wiktor Zierkiewicz, Ghulam Murtaza, Tobias Rüffer, Saeed Ahmad

*Journal of Coordination Chemistry*, **72**, 2019, 2215-2232

IF = 1.410, LC (2)

WKŁAD OSOBISTY: 80%; pomysł, projektowanie syntezy, obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ,  $D$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, obliczenia i analiza NBO, interpretacja widm w podczerwieni, autor korespondencyjny, przygotowanie artykułu do druku.

### **H.8. Synthesis and magneto-structural analysis of H-bonded Cu/Ni-ototato coordination polymers**

Ashok Kumar. Bharati, Prem X. Lama, **Dariusz C. Bieńko**<sup>\*</sup>, Kafeel A. Siddiqui

*J. Mol. Struct.*, **1223**, 2021, 128964, 1-12

IF = 2.463 LC (0)

WKŁAD OSOBISTY: 80% ; pomysł, obliczenia i interpretacja danych analitycznych, pomiarów magnetycznych, teoretyczne obliczenia magnetycznych oddziaływań (wyznaczenie parametrów  $J$ ,  $zJ'$ ,  $g$ ,  $D$ ), korelacja danych strukturalnych i magnetycznych, obliczenia teoretyczne DFT, interpretacja widm w podczerwieni, autor korespondencyjny przygotowanie artykułu do druku.

## II.2. WSTĘP

Badania magnetyczne zawsze będą towarzyszyć poszukiwaniom materiałów magnetycznych (magnesów molekularnych, szkieł spinowych), ponieważ są podstawą ich identyfikacji. Rozpoznanie właściwości magnetycznych jedno- i wielordzeniowych związków nieorganicznych, metaloorganicznych oraz kompleksowych stało się również rutynowym badaniem niezbędnym do oceny konfiguracji elektronowej jonów metali oraz charakteru oddziaływań wymiennych między jonami metali paramagnetycznych. Doświadczenie uczy nas, że spośród ogromnej ilości syntezowanych związków wielordzeniowych, na podstawie badań magnetycznych można wyłonić tylko niektóre z nich jako spełniające cechy materiałów molekularnych. Pozostałe związki stanowią przedmiot klasycznych i podstawowych badań w zakresie magnetyzmu molekularnego i dla nich nieodmiennie rozpoznajemy mechanizmy wymiany magnetycznej kierując się strukturą krystaliczną i molekularną. Korelacja natomiast wyników badań magnetycznych ze strukturą krystaliczną i molekularną jest podstawą sterowania syntezy i właściwości otrzymywanych materiałów magnetycznych prowadzącą do otrzymania układów magnetycznych nowej generacji, które oprócz magnetyzmu wykazywałyby właściwości dynamiczne: wysokie temperatury uporządkowania  $T_c$ , duży czas relaksacji w połączeniu z możliwą anizotropią, a więc typu SMM (Single Molecular Magnets), SCM (Single Chain Magnets) i szkieł spinowych. Z tego też względu szczegółowa analiza teoretyczna ścieżek oddziaływań magnetycznych pozwalająca na wyjaśnienie przyczyn i natury sprzężenia wymiennego między niesparowanymi elektronami jonów metali wydaje się być ważnym zadaniem.

Zasadniczym celem badań prowadzonych w ramach prac włączonych do rozprawy habilitacyjnej była analiza struktury i magnetyzmu jedno- i wielordzeniowych, homometalicznych kompleksów metali, które były połączone mostkami. Zaproponowane



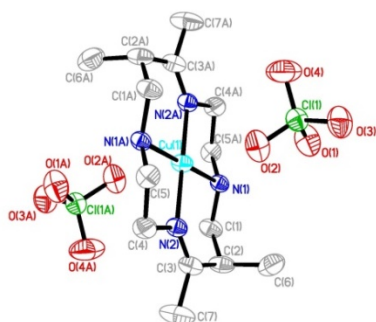
mechanizmy oddziaływań wymiennych spin-spin weryfikowane były uzyskaniem najlepszego dopasowania teoretycznego do danych eksperymentalnych. Dane eksperymentalne były uzyskane na podstawie pomiarów DC magnetometrem SQUID, szczególnie na podstawie zależności temperaturowej podatności magnetycznych oraz zależności namagnesowania od pola magnetycznego. Prawidłowy algorytm dopasowania był oparty na dobraniu odpowiedniego hamiltonianu spinowego oddziaływań wymiennych dla danych struktur i uzyskaniu właściwego modelu obsadzenia stanów spinowych w zależności od temperatury oraz wyznaczenia parametrów charakteryzujących właściwości magnetyczne: całki wymiany izotropowej, parametrów D i g. Mechanizmy w jakich następują magnetyczne oddziaływania wymienne zostały w dużej mierze wyjaśnione i potwierdzone za pomocą badań teoretycznych (metodami DFT) umożliwiającymi ocenę charakteru orbitali magnetycznych jonów metali i mostków uczestniczących w oddziaływaniach magnetycznych jak również udział w nich wiązań wodorowych.

### **II.3. NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA W RAMACH PRAC STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO WNIOSKU.**

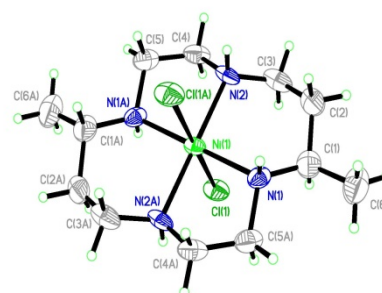
#### **II.3.1 JEDNOJĄDROWE, MAKOCYKLICZNE KOMPLEKSY METALI D – ELEKTRONOWYCH.[H.1, H.2]**

Swoje naukowe poszukiwania rozpocząłem od analizy właściwości magnetycznych jednojądrowych, homometalicznych kompleksów metali d – elektronowych z ligandami tetraaza-makrocyclicznymi, które różniły się rodzajem i ilością podstawników w pierścieniu makrocyclicznym, wykazywały geometryczną izomerię oraz zmienne położenie atomów wodoru przy donorowym atomie azotu pierścienia makrocyclicznego [Rysunek 1].

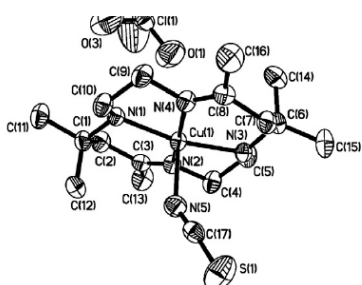
Rysunek 1.



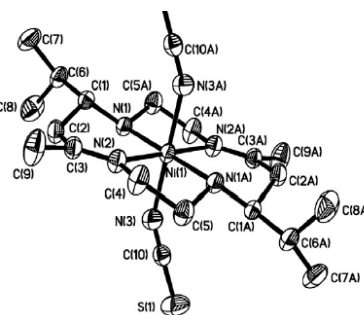
**[CuL<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (L<sub>2</sub> = N-d-2,3,9,10-tetrametylo-1,5,8,12-tetraazacyclotetradeka-1,8 dien) **1** [H.2]**



**[NiL<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>] (L<sub>1</sub>=N-dl-5,12-dimetylo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11dien) **2** [H.2]**



**[CuLSCN]•ClO<sub>4</sub> (L=N-dl-5,7,7,12,14,14-hexametylo-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-dien) **3** [H.1]**

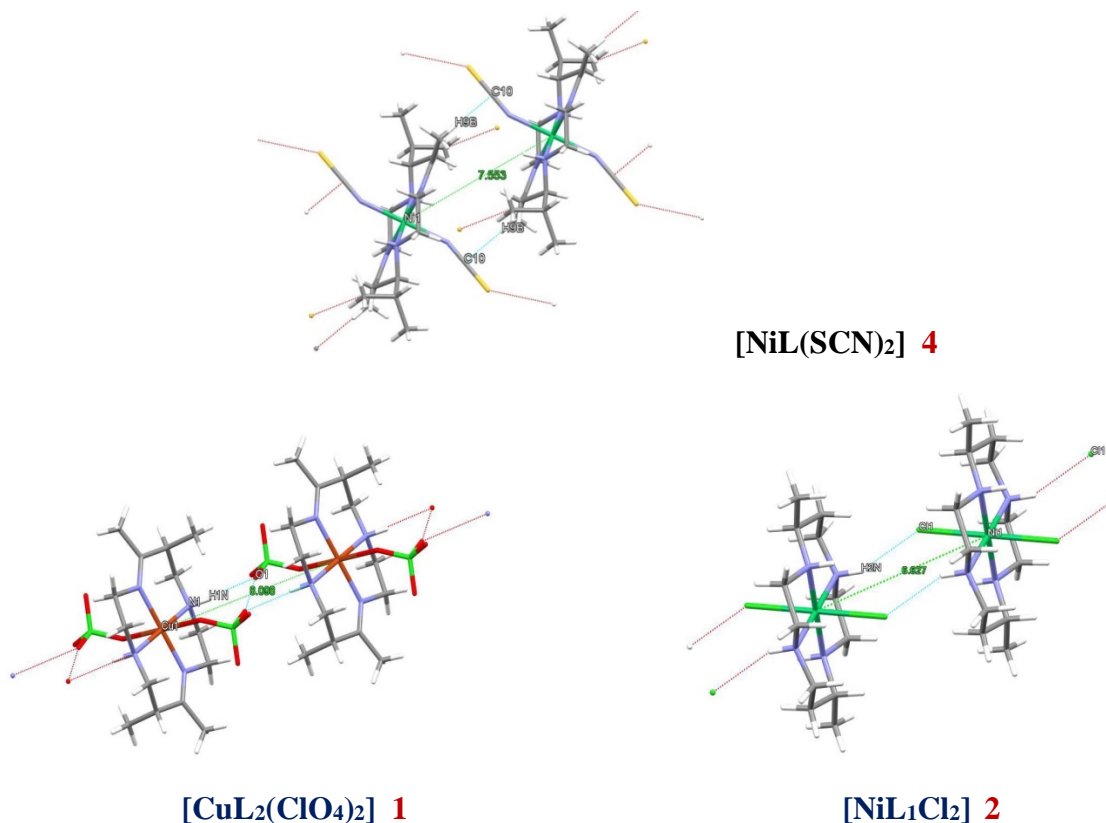


**[NiL(SCN)<sub>2</sub>] (L=N-dl-5,12-dimetylo-7,14-diisopropyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-dien) **4** [H.1]**

Przeprowadzone badania magnetyczne dla omawianych makrocyklicznych układów, z typowym przebiegiem krzywej  $\chi_{MT}(T)$  (gwałtowne obniżenie wartości  $\chi_{MT}$  w niskim zakresie temperatur), wykazały obecność słabych oddziaływań wymiennych pomiędzy najbliższymi, paramagnetycznymi jonami metali w sieci krystalicznej. Aby wybrać algorytm najlepszego dopasowania i zinterpretować dane magnetyczne, należy najpierw odnaleźć wszystkie możliwe ścieżki wymiany magnetycznej. Szczegółowa analiza struktury krystalicznej, a w szczególności upakowania przestrzennego makrocyklicznych kompleksów Cu(II) i Ni(II) pozwoliła na ustalenie, że w obserwowanych oddziaływaniach typu antyferromagnetycznego, mogą pośredniczyć obecne w sieci wiązania wodorowe N-H  $\cdots$  O (**1**), N-H  $\cdots$  Cl (**2**), N-H  $\cdots$  O oraz C-H  $\cdots$  O (**3**) lub N-H  $\cdots$  S (**4**), które dodatkowo rozszerzają układ do jednowymiarowych pseudołańcuchów. Niewielka siła tych oddziaływań jest wynikiem dość dużej odległości pomiędzy sąsiednimi, paramagnetycznymi centrami niklu(II): Ni - Ni (6,6269 Å - **2**), 7,5535

Å - **4**) lub miedzi(II): Cu - Cu (7,3677 Å - **1**, 8,2714 Å - **3**) w komórce elementarnej [Rysunek 2].

Rysunek 2.



Do ilościowego opisu magnetycznych oddziaływań w makrocyclicznych kompleksach miedzi(II) zastosowałem więc jednoparametrowe wyrażenie opisujące podatność molową układu ze stanem podstawowym  $S = \frac{1}{2}$  (Równanie 1a) w polu molekularnym (Równanie 1b).

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Rów. 1a} \quad \chi_M' = \frac{\chi_M}{1 - \left(\frac{2zJ'}{N\beta^2 g^2}\right) \chi_M} \quad \text{Rów. 1b}$$

$zJ'$  – parametr określający siłę międzycząsteczkowych oddziaływań,  $N$  liczba Avogadro,  $g$  – współczynnik rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym,  $\beta$  – magneton Bohra,  $k$  – stała Boltzmanna.

Ponieważ w przypadku związków Ni(II) (**2**, **4**) obniżenie wartości  $\chi_M T$  w najniższym zakresie temperatur może być również wynikiem rozszczepienia poziomów energetycznych w zerowym polu magnetycznym (ZFS) to do teoretycznej analizy zastosowałem wyrażenie uwzględniające efekt ZFS z dodatkową poprawką pola molekularnego (Równanie 1b).

$$\chi_M = 2Ng^2\mu_B^2 / 3kT \left[ 2x^{-1} - 2\exp^{-x} x^{-1} + \exp^{-x} \right] / (1 + 2\exp^{-x}) \quad \text{Rów. 2}$$

$$x = D/kT, S = 1$$

Rezultaty najlepszych dopasowań teoretycznych przedstawionych w Tabeli 1 potwierdzają obecność słabych oddziaływań antyferromagnetycznych we wszystkich analizowanych układach oraz wyraźnie wskazują na dominujący udział sprzężenia spinowo – orbitalnego w kompleksach **2** i **4**.

Tabela 1.

Związek	$zJ'$	$g$	$D$	Odległość $M \cdots M$ [Å]
[CuL <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>1</b>	-0.16	2.11	-	7.3677
[NiL <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub> ] <b>2</b>	-0.54	2.28	3.16	6.6269
[CuLSCN] • ClO <sub>4</sub> <b>3</b>	-0.38	2.10	-	8.2714
[NiL(SCN) <sub>2</sub> ] <b>4</b>	-0.32	2.28	3.21	7.5535

Ważnym etapem pracy było potwierdzenie sugerowanej drogi nadwymiany magnetycznej z udziałem wiązań niekowalencyjnych w kompleksach **1** - **4** teoretycznymi obliczeniami DFT. Obliczenia rozkładu gęstości spinowej wykonałem za pomocą programów: Gaussian oraz Orca, zarówno dla izolowanej jednostki związku kompleksowego jak i dwóch oddziałujących cząsteczek (zakładanego dimeru). Nagromadzenie znaczących gęstości spinowych na jonach metali (60% (**1**), 80% (**2**), X (**3**), y (**4**)) oraz atomach biorących udział w tworzeniu wiązań wodorowych, tj. N(1) (0.1114), H(1N) (0.0033), O(1) (0.0002) (**1**), Cl(1) (0.0846), N(2) (0.0743), N(1) 349 (0.0721), H(2N) (0.0029), H(1N) (0.0029) (**2**), H(1N) (-0.0043), H(3N) (-0.0039), O(1) (-0.0002), O(3) (0.0002) (**3**) oraz N(0,0191) , H,(-0,0017) promuje antyferromagnetyczne oddziaływania. Efektem tych oddziaływań jest zmniejszenie gęstości spinowej na atomach pośredniczących w nadwymianie magnetycznej obserwowane dla układu dwóch oddziałujących ze sobą jednostek (dimeru), np. N(2)(0,0743->0,0191) czy N(2A)(0,0743->0,0279. Należy zauważyć, że tak przeprowadzone obliczenia teoretyczne metodami DFT nie pozwalają na oszacowanie siły magnetycznych oddziaływań, jednakże wskazują wymienione kontakty poprzez system wiązań wodorowych jako potencjalne ścieżki oddziaływań magnetycznych.

Zastosowanie teorii orbitali molekularnych pozwoliło mi na wyjaśnienie mechanizmu obserwowanych w badanych układach uporządkowań. Zgodnie z założeniami tej teorii silne oddziaływania antyferromagnetyczne są oczekiwane w przypadku gdy orbitale magnetyczne, na których zlokalizowane są niesparowane elektrony mogą nakładać się z obu stronach pseudo-mostków. W makrocyklicznym pierścieniu Cu(II) występują jednak cztery krótkie ekwatorialne wiązania Cu – N lub Ni – N. Tetraedryczna deformacja otoczenia miedzi lub

niklu jest przyczyną delokalizacji niesparowanego elektronu na magnetycznym orbitalu  $d_z^2$  (**1**, **3**) lub  $d_z^2, d_{xy}$  (**2**, **4**) w ekwatorialnej płaszczyźnie makrocyklu i zniesienia ortogonalności pomiędzy sąsiednimi orbitalami centrów metalicznych oddziaływujących poprzez ligandy tiosiarczanowe (**3**, **4**), chloranowe(VII) (**1,3**) czy chlorkowe (**2**). Duże odległości pomiędzy najbliższymi jonami metali powodują możliwość tylko częściowego nakładania się magnetycznych orbitali, wynikiem czego jest obecność słabego antyferromagnetycznego sprzężenia.

### Wnioski:

Zbadałem i przeanalizowałem właściwości magnetyczne i prawdopodobne ścieżki nadwymiany magnetycznej w jednordzeniowych, makrocyklicznych kompleksach Cu(II) i Ni(II) z dodatkowym ligandem mostkującym w sferze koordynacyjnej. Wszystkie związki mogą być postrzegane jako słabo oddziałujące materiały magnetycznie.

Wielkość i rodzaj obserwowanych oddziaływań magnetycznych w tych układach zależą od:

- ❖ rodzaju centrum paramagnetycznego;
- ❖ geometrii koordynacyjnej układu, która bezpośrednio zależy od rodzaju i ilości podstawników w makrocyklicznym pierścieniu oraz od położenia ekwatorialnych atomów azotu NH-C i N=C w makrocyklicznym ligandzie;
- ❖ wymiarowości uzyskiwanych połączeń regulowanej przez występowanie i charakter oddziaływań niekowalencyjnych takich jak wiązanie wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, efekty rozpuszczalnikowe i inne.

Analiza i pełna charakterystyka magneto – strukturalna wraz z teoretycznymi obliczeniami gęstości spinowej nowych, makrocyklicznych związków kompleksowych z dodatkowymi ligandami tiocyjnianowymi, chlorkowymi lub chloranowymi(VII) potwierdzają możliwość zastosowania tych prekursorów do syntez wysokospinowych układów heterometalicznych o potencjalnych cechach magnesów molekularnych.

### **II.3.2. POLIJĄDROWE KOMPLEKSY METALI D-ELEKTRONOWYCH.**

W kolejnym etapie teoretyczne badania ścieżek magnetycznej nadwymiany rozszerzyłem o układy znacznie bardziej rozbudowane wykazujące oddziaływania momentów magnetycznych zarówno poprzez mostki molekularne w obrębie cząsteczki jak również poprzez system wiązań wodorowych czy oddziaływań  $\pi$ -stackingowych w sieciach supramolekularnych. Te słabe oddziaływania niekowalencyjne, odgrywają istotną rolę

w procesie spontanicznego samoskładania odpowiednio dobranych elementów budulcowych i tworzenia nieskończonych jednowymiarowych łańcuchów, dwuwymiarowych sieci lub trójwymiarowych struktur warunkujących rodzaj i siłę magnetycznych sprzężeń.

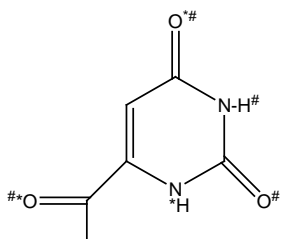
Supramolekularne związki koordynacyjne są ponadto przedmiotem szeroko zakrojonych prac badawczych wielu laboratoriów krajowych i zagranicznych, a stale rosnące zainteresowanie tą grupą związków wynika w głównej mierze z ich właściwości fizykochemicznych, dzięki którym znajdują coraz to szersze zastosowanie jako magnetyki molekularne, materiały optyczne nieliniowe, katalizatory, modele miejsc aktywnych metaloenzymów, a także przy konstrukcji urządzeń w skali molekularnej.

Wykorzystując metodę rozpoznania molekularnego można „zmusić” molekuly do samorzutnego tworzenia dużych agregatów cząsteczkowych o określonej strukturze za pomocą specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Proces taki nazywa się samoorganizacją. W procesie tym najważniejsze jest odpowiednie dopasowanie pod względem geometrycznym i elektronowym łącznika do jonu metalu wykazującego określone preferencje do danej geometrii strukturalnej, tak aby otrzymany produkt odznaczał się dużą trwałością termodynamiczną i kinetyczną. Preferencje jonu metalu do określonych geometrii strukturalnych w dużej mierze uwarunkowane są przez obecne w sferze koordynacji cząsteczki organiczne. Zastosowanie więc w badanych przeze mnie układach szerokiej gamy ligandów organicznych z N donorowymi atomami pozwoliło na otrzymanie kilkunastu nowych, różnorodnych związków koordynacyjnych cechujących się bogactwem form i kształtów modelujących w konsekwencji siłę i charakter magnetycznych oddziaływań. Scharakteryzowane materiały podzieliłem na kilka grup w zależności od rodzaju mostkującego liganda organicznego: supramolekularne sieci koordynacyjne oparte na oratanowych i bursztynianowych związkach kompleksowych Cu(II), Ni(II) i Mn(II), tiocyjanianowe kompleksy Cu(II) z pochodnymi ligandów pirazolowych oraz dijadrowe układy koordynacyjne z mostkami hydroksylowymi i thiodipropionowymi.

Zasadniczym celem moich prac, było zbadanie jak struktura molekularna i supramolekularna wpływa na wymiarowość magnetyczną badanych mono- i polirdzeniowych układów. Ważnym zadaniem było również określenie roli międzycząsteczkowych oddziaływań w teoretycznym modelowaniu ścieżek magnetycznych oddziaływaniach nadwymiarowych .

### II.3.3. SUPRAMOLEKULARNE SIECI KOORDYNACYJNE OPARTE NA OROTANOWYCH I BURSZTYNIANOWYCH ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH METALI D-ELEKTRONOWYCH. [H.3, H.5, H.7, H.8]

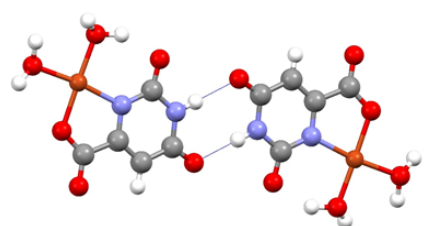
Kluczowym elementem przy konstruowaniu sieci koordynacyjnych o zdefiniowanych właściwościach magnetycznych jest dobór odpowiedniego łącznika. Ciekawym organicznym ligandem mostkującym okazał się być multidentny kwas orotowy [Schemat 1]. Ligand orotanowy tworzący pięcioczłonowy pierścień chelatowy występuje w postaci dianionu z wbudowanymi grupami zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych, często koordynujący poprzez atom donorowe atomy azotu i grupę karboksylanową. Obecne, liczne niekowalencyjne miejsca rozpoznawania, są odpowiedzialne za dalsze łączenie się utworzonych syntonów w wielowymiarowe, wielofunkcyjne struktury supramolekularne za pomocą wiązań wodorowych, oddziaływań  $\pi \cdots \pi$  czy też sił Van der Waalsa. W zależności od zastosowanych punktów węzłowych (jonów metali d-elektronowych) a także warunków doświadczalnych, takich jak temperatura, ciśnienie, pH, rozpuszczalnik otrzymano sześć nowych układów koordynacyjnych [związki **5** – **10** – Rysunek 3] różniących się topologią i upakowaniem przestrzennym. Większość obiektów przyjmuje postać dimerów (**5**, **8**) lub 1D wymiarowych polimerycznych łańcuchów (**6**, **9**, **10**) rozwijanych w sieci krystalicznej do struktur wyższego rzędu: 2 i 3D wymiarowych układów supramolekularnych.



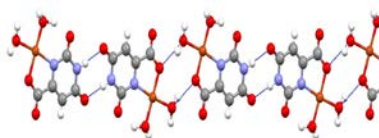
**Schemat 1-** Kwas orotowy z zaznaczonymi miejscami wiązania metali (\*) i tworzenia wiązań wodorowych (#).



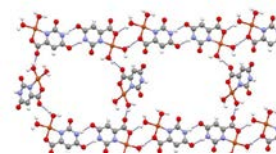
**Rysunek 3.**



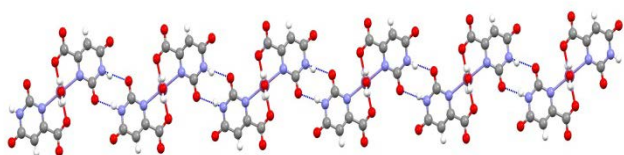
$[\text{Cu}(\text{Orotate}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2 - 5$  [H.3]



1D polimer koordynacyjny 5

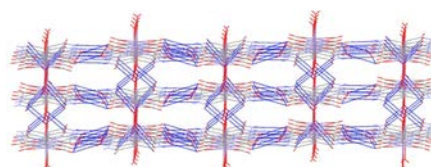


Upakowanie przestrzenne 5

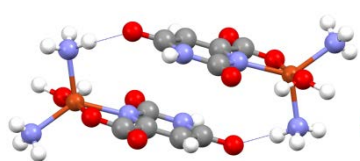


1D wymiarowy, wstążkowy łańcuch

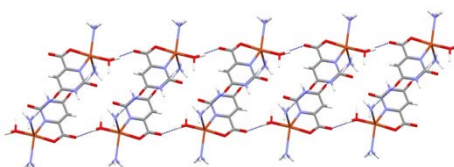
$[\text{Mn}(\text{Orotate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 6$  [H.3]



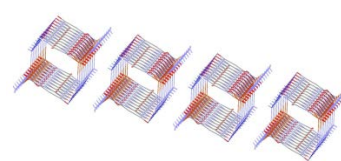
3D wymiarowa sieć - 6



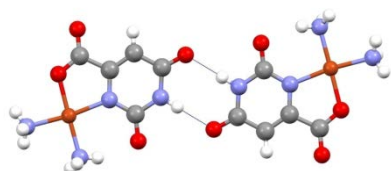
$[\text{Cu}(\text{Orotate}) \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} - 7$  [H.5]



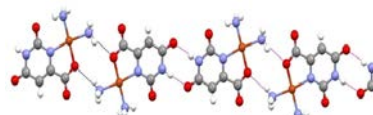
1D polimer koordynacyjny 7



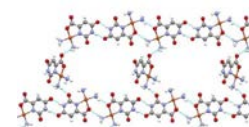
Upakowanie przestrzenne 7



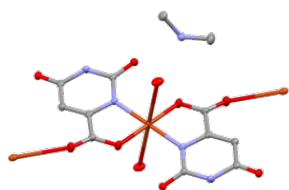
$[\text{Cu}(\text{Orotate}) \cdot 2\text{NH}_3]_2 - 8$  [H.5]



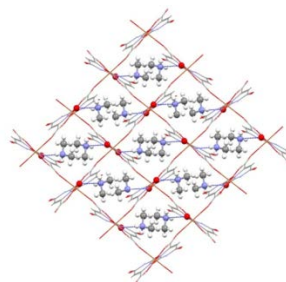
1D polimer koordynacyjny 8



Upakowanie przestrzenne 8

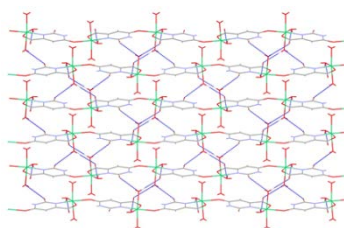
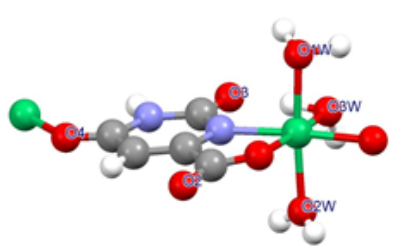


$[\text{Cu}(\text{Or})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2^+ - 9$  [H.8]



Upakowanie przestrzenne 9 - 2D polimer koordynacyjny





$[\text{Ni}(\text{Hor})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  **10** [H.8]

Upakowanie przestrzenne **10** - 2D polimer koordynacyjny

Przeprowadzona przeze mnie charakterystyka i analiza badań magnetycznych dla otrzymanych orotanowych, homometalicznych kompleksów  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  oraz  $\text{Mn}^{\text{II}}$  wykazały antyferromagnetyczny charakter tych połączeń (**5**, **6**, **8**, **10**) oraz słaby, ferromagnetyczny dla kompleksów **7**, **9** z typowym przebiegiem krzywej  $\chi_{\text{M}}T(T)$  (wzrost wartości wraz z obniżeniem temperatury) (Tabela 2). Ze względu na supramolekularną strukturę badanych związków oraz udział niekwalencyjnych oddziaływań w ścieżkach nadwymiany magnetycznej, ilościowy opis magnetycznych zachowań wymagał wieloetapowego podejścia z zastosowaniem kilku modeli. Takie podejście uzależniające model teoretyczny powiązany z wymiarowością magnetyczną od upakowania przestrzennego pozwoliło na znalezienie i potwierdzenie najbardziej prawdopodobnych dróg wymiany magnetycznej.

Tabela 2.

Związek	Model	J/cm <sup>-1</sup>	zJ'/cm <sup>-1</sup>	g	M•••M
<b>[Cu(Orotate)•2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> – 5</b> [H.3]	Heisenberga-Diraca-Van Vlecka / Bleaney-Bowers z MFC	-0.53	-0.86	2.26	5.757
	Heisenberga-Isinga dla naprzemiennego łańcucha	-0.55 -0.79	-	2.24	
	DFT	-0.64	-		
<b>[Mn(Orotate)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O]•2H<sub>2</sub>O – 6</b> [H.3]	Jednoparametrowe wyrażenie z MFC	-	-0.32	2.00	7.707
	Łańcucha dla S = 5/2 z MFC	-0.24	-0.11	2.00	
	Model Hillera z zfs	-0.23	-0.13 D=0.12 cm <sup>-1</sup>	2.00	
	DFT	-0.3		2.00	
<b>[Cu(Orotate)•2NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O]•H<sub>2</sub>O – 7</b> [H.5]	Heisenberga-Diraca-Van Vlecka / Bleaney-Bowers z MFC	-0.053	0.96	2.12	5.542
	Drabinkowy Heisenberga	-0.062 0.48	-	2.13	
	DFT	-0.03	0.28 (H <sub>2</sub> O)		
<b>[Cu(Orotate)•2NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> – 8</b> [H.5]	Heisenberga-Diraca-Van Vlecka / Bleaney-Bowers z MFC	-4.93	-0.35	2.11	4.244
	Heisenberga-Isinga dla naprzemiennego łańcucha	-5.85	-0.37	2.11	
	DFT	-3.50	-		
<b>[Cu(Or)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>•(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•NH<sub>2</sub><sup>+</sup>]<sub>n</sub> -9</b> [H.8]	Heisenberga/Bonner-Fisher Z MFC	0.29	0.28	2.16	6.635
	Drabinkowy Heisenberga	0.34 0.33	-0.03	2.14	
	Heisenberg-Dirac-VanVleck- program PHI	0.31	0.15	2.17	
	DFT	0.98	-		
<b>[Ni(Hor)•3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> -10</b> [H.8]	Heisenberga/ Smith-Friedberg z zfs	-0.52	-0.31 D=4.34 cm <sup>-1</sup>	2.17	7.700
	DFT	-0.51	-		

W pierwszym kroku zastosowałem modele teoretyczne, które odnosiły się bezpośrednio do podstawowej struktury związku. W dimerycznych kompleksach Cu<sup>II</sup> (**5**, **8**), oddziaływanie wymienne pomiędzy dwoma jonami miedzi(II) ( $S_A = S_B = 1/2$ ) zachodzące za pośrednictwem podwójnych mostków organicznych tworzonych przez syntony N – H ... O (azot pirymidylowy i tlen grupy karbonylowej w **5**, **8**) oraz pojedynczych mostków tworzonych przez tlen grupy karbonylowej i azot pochodzący od skoordynowanej cząsteczki amoniaku (**8**) zostało opisane za pomocą zmodyfikowanego wyrażenia Bleaney'a – Bowersa (Równanie 3b) [H.3].

Obliczenia oparłem na hamiltonianie spinowym HDVV (Heisenberga-Diraca-Van Vlecka) w polu zerowym (Równanie 3a) opisującym izotropowe, oddziaływania wymiany magnetycznej, antyferromagnetyczne dla  $J < 0$  i ferromagnetyczne dla  $J > 0$  oraz międzycząsteczkowe oddziaływanie wymienne  $zJ'$  (gdzie  $z$  jest liczbą sąsiednich centrów paramagnetycznych wokół danej jednostki dwujądrowej), zgodnie z przybliżeniem pola molekularnego (MFC) (Równanie 1b).

$$H = -JS_A S_B - zJ' \langle S_z \rangle S_z \quad \text{Rów. 3a}$$

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{Rów. 3b}$$

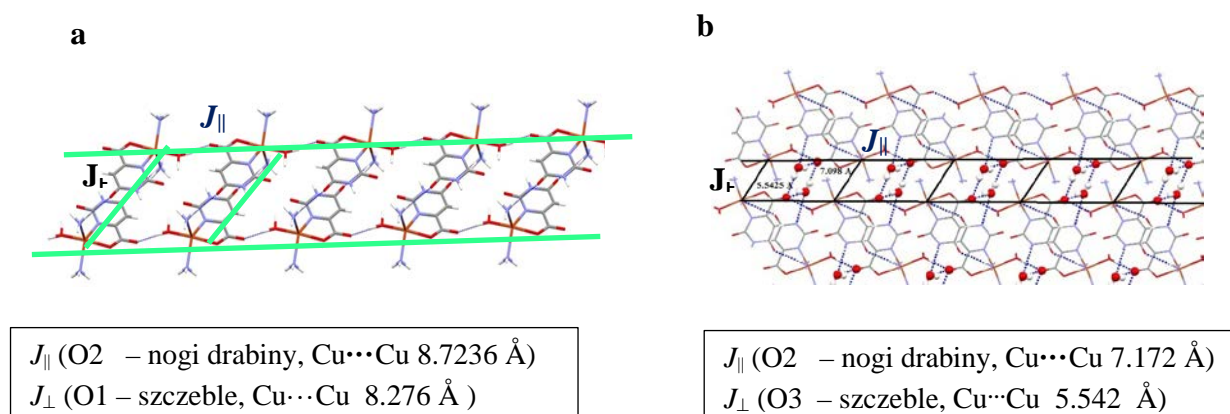
Zastosowanie poprawki pola molekularnego wynika z obecności w strukturze związków wiązań wodorowych  $\{\cdots O - Cu - O_w - H\}$  łączących dimeryczne rdzenie w 1D wymiarowy skończony, alternatywny łańcuch. Model ten zastosowano również w przypadku kompleksu **7** pomimo, że wzór elementarny związku wykazuje jej monojądrowy charakter. Z punktu widzenia jednak magnetyzmu związek ten może być postrzegany jako 1D wymiarowy układ (za pośrednictwem niekowalencyjnych oddziaływań  $\cdots O - Cu - O_w - H$ ) dimerycznych jednostek, w których centra magnetyczne  $Cu^{II}$  połączone są wiązaniami wodorowymi tworzonymi pomiędzy tlenem karbonylowym i azotem pochodzącym od skoordynowanej cząsteczki amoniaku. Wyniki najlepszych dopasowań do krzywych eksperymentalnych (Tabela 2) wyraźnie wskazują na istotny (**8,9**), a nawet dominujący w przypadku kompleksów **5,7** udział międzycząsteczkowych oddziaływań będących w tym opisie sumą wszystkich kontaktów (oddziaływania niekowalencyjne, wiązania wodorowe, oddziaływania  $\pi \cdots \pi$  stackingowe) pomiędzy najbliższymi, paramagnetycznymi centrami  $Cu^{II}$  w sieci krystalicznej. Dlatego też w drugim podejściu do szczegółowego opisu i identyfikacji ścieżek magnetycznej nadwymiany w kompleksach **5, 8** zastosowałem model Heisenberga-Isinga opisujący oddziaływania wymienne dla 1D wymiarowego naprzemiennego łańcucha powstającego poprzez połączenie dimerycznych jednostek stosunkowo silnymi wiązaniami wodorowymi tworzonymi przez cząsteczki wody: skoordynowane (**5**) oraz nieskoordynowane (**8**) zgodnie z Hamiltonianem:

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} [-2J_1 S_{2n-1}^z S_{2n}^z - 2J_2 S_{2n}^z S_{2n+1}^z - g\beta H (S_{2n-1}^z - S_{2n}^z)] \quad \text{Rów. 4}$$

Wyniki najlepszych dopasowań do krzywych eksperymentalnych przedstawiono w Tabeli 2.

Obecność natomiast w upakowaniu przestrzennym kompleksu **7** nieskoordynowanych cząsteczek wody pełniących rolę łącznika pomiędzy warstwami łańcuchów skutkuje powstawaniem 2D wymiarowej sieci supramolekularnej i możliwością dodatkowej ścieżki nadwymiany magnetycznej: oddziaływania poprzez wiązania wodorowe tworzone za pośrednictwem liganda organicznego [O1] wewnątrz dimerycznych jednostek, oddziaływania wodorowe pomiędzy dimerami powstające z udziałem skoordynowanych cząsteczek wody [O2] oraz kontakty poprzez wiązania wodorowe pomiędzy nieskoordynowanymi cząsteczkami wody w 2D wymiarowej sieci krystalicznej [O3]. W związku z tym do teoretycznego opisu magnetycznych oddziaływań zastosowałem zmodyfikowany przeze mnie model podwójnej drabinki spinowej Heisenberga (Rysunek 4a,b) z dwoma parametrami wymiany opisującymi dowolną kombinację oddziaływań AF/F w dwóch kierunkach krystalograficznych:

**Rysunek 4. [H.5]**



Dodatkowe międzycząsteczkowe oddziaływanie pomiędzy 1D wymiarowymi warstwami zostało opisane za pomocą parametru  $zJ'$  (poprawka pola molekularnego). Korelacja parametrów strukturalnych, a w szczególności odległości pomiędzy sąsiednimi jonami  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , z potencjalnymi ścieżkami nadwymiany magnetycznej, pozwoliła mi na wskazanie, że dominującym oddziaływaniem o charakterze ferromagnetycznym jest to zachodzące za pośrednictwem nieskoordynowanych cząsteczek wody (O3) w 2D wymiarowej sieci supramolekularnej podczas gdy droga nadwymiany poprzez wiązania wodorowe zachodząca wzdłuż nóg drabiny jest zaniedbywalna ( $|zJ'| \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Fakt ten wraz z bardzo małą wartością parametru wymiany  $J_{\parallel}$  wskazuje na niską efektywność liganda orotanowego w przenoszeniu oddziaływań magnetycznych za pomocą tworzonych wiązań wodorowych.

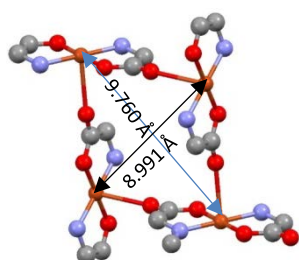
Wprowadzenie w sferę koordynacyjną miedzi(II) kationu N, N'-dimetyloamoniowego (N,N'-DMAm) zamiast cząsteczek wody czy amoniaku skutkuje powstawaniem 3D wymiarowej struktury związku  $[\text{Cu}(\text{Or})_2]^{-} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2^{+}]_n$  – **9** [H.8]. Struktura krystaliczna tego

kompleksu wskazuje na jego łańcuchową, 1D wymiarową postać, w której paramagnetyczne centra mostkowane są za pomocą wiązań wodorowych tworzonych z udziałem karboksylanowych atomów tlenu pierścieni pirymidynowych liganda orotanowego. Dodatkowo związek wykazuje dwuwymiarową sieć supramolekularną utworzoną przez samoorganizację metaloorganicznych jednostek  $[\text{Cu}(\text{Or})_2]^-$  prowadzącą do powstawania międzyłańcuchowych oddziaływań opisanych parametrem  $zJ'$ . Biorąc pod uwagę powyższe, oddziaływanie wymienne między dwoma jonami miedzi (II) ( $S_A = S_B = 1/2$ ) w strukturze kompleksu **9**, w pierwszej kolejności opisałem za pomocą liniowo-łańcuchowego modelu Heisenberga wyrażonego Hamiltonianem:

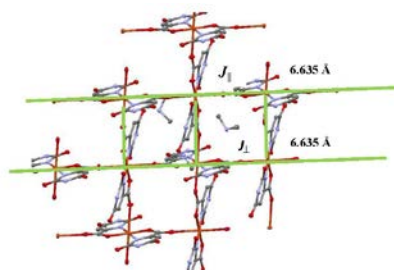
$$H = -J \sum_{i=1}^{n-1} S_{A_i} \times S_{A_{i+1}} \quad \text{Rów. 5}$$

Procedurę dopasowania danych magnetycznych przeprowadziłem dodatkowo w oparciu o hamiltonian spinowy HDVV przy użyciu programu PHI.

Szczegółowa analiza upakowania przestrzennego kompleksu **9** pokazała, że obecne w strukturze oddziaływania międzycząsteczkowe powstające za pośrednictwem mostkującego atomu tlenu grupy karboksylowej liganda oratanowego tworzą architekturę kwadratowej sieci z nanoporowatymi wnękami (Rysunek 5a), a tym samym możliwość dodatkowych ścieżek nadwymiany magnetycznej. Oddziaływania magnetyczne w takim supramolekularnym układzie (zachodzące wzdłuż osi krystalograficznej „a” i „b”) zinterpretowałem więc w oparciu o model podwójnej drabinki spinowej Heisenberga (Rysunek 5b) z dwoma parametrami ferromagnetycznej wymiany:  $J_{\parallel}$  (nogi drabiny) i  $J_{\perp}$  (szczeble) zmodyfikowanym przeze mnie poprzez zastosowanie poprawki pola molekularnego uwzględniającego dodatkowe 3D wymiarowe międzycząsteczkowe oddziaływanie pomiędzy warstwami przenoszone za pośrednictwem kationu N, N'-dimetyloamoniowego.



Rysunek. 5a. Wnęka [I.1.8]



Rysunek 5b. Schemat modelu drabiny Heisenberga dla **9** z dwoma parametrami wymiany:  $J_{\parallel}$  i  $J_{\perp}$ .

Warto podkreślić, że parametry  $J$  otrzymane za pomocą wszystkich modeli są zbliżone i wyraźnie pokazują, że siła magnetycznych, międzyłańcuchowych oddziaływań pomiędzy najbliższymi jonami miedzi(II) zachodzących za pośrednictwem atomów tlenu grupy karboksylanowej liganda orotanowego w obu kierunkach krystalograficznych „a” i „b” jest jednakowa co może wynikać z identycznej odległości Cu...Cu (6.635 Å). Uzyskana natomiast niewielka wartość  $zJ' = -0.03 \text{ cm}^{-1}$  wyklucza możliwość magnetycznej nadwymiany pomiędzy warstwami sieci (duża odległość Cu...Cu – 8.99 lub 9.71 Å).

W celu porównania i zbadania wpływu rodzaju paramagnetycznego centrum metalicznego na sposób koordynacji prekursora orotanowego i tworzenie supramolekularnych architektur oraz związanych z tym dróg oddziaływań magnetycznych przeprowadziłem teoretyczną charakterystykę właściwości magnetycznych orotanowych kompleksów Mn<sup>II</sup> (**6**) i Ni<sup>II</sup> (**10**). Pomimo, że związki te prezentują odmienną strukturę krystaliczną (forma monomeryczna w przypadku kompleksu manganu oraz polimeryczna dla niklu) to wykazują podobny charakter oddziaływań magnetycznych. Ze względu na specyfikę obserwowanych supramolekularnych oddziaływań, ich teoretyczny opis wymagał zastosowania kilku modeli. W omawianych bowiem przypadkach, obniżenie wartości  $\chi_{\text{M}}T$  w niskim zakresie temperatur może być spowodowane albo występowaniem słabych, wewnątrz i międzycząsteczkowych antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy sąsiednimi jonami Mn(II)...Mn(II) (**6**) lub Ni(II)...Ni(II) (**10**) w tworzonych strukturach supramolekularnych, albo/lub efektem rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym, zfs (parametr D). Zastosowanie przeze mnie:

- 1) modelu Hilera opisującego skończony łańcuch Mn(II) [**H.3**] lub Smitha-Friedberga dla łańcucha Ni(II) [**H.8**] z uwzględnieniem efektu rozczepienia w zerowym polu, charakterystycznym dla jonów Ni(II), Mn(II)

oraz

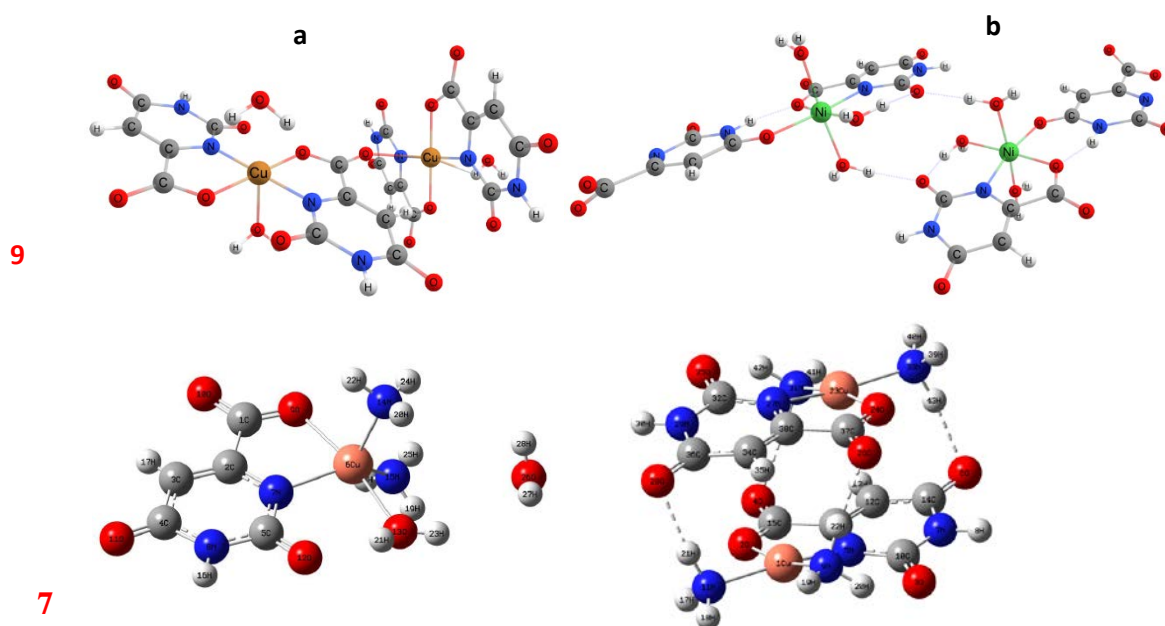
- 2) wyrażen opisujących magnetyzm izolowanych centrów z uwzględnieniem poprawki pola molekularnego opisującej międzyłańcuchowe oddziaływania w sieci krystalicznej przenoszone za pośrednictwem wiązań wodorowych czy oddziaływań  $\pi$  – stackingowych

pozwoliło mi na jednoznaczne określenie drogi magnetycznych oddziaływań.

W monomerycznym układzie [Mn(Orotate)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O].2H<sub>2</sub>O – **6** dominującym efektem są bardzo słabe antyferromagnetyczne oddziaływania pomiędzy najbliższymi jonami Mn(II) sąsiednich łańcuchów, podczas, gdy w polimerycznym kompleksie [Ni(Hor).3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> -**10** efekt rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym powoduje obniżenie wartości  $\chi_{\text{M}}T$  w niskim zakresie temperatur.



Dobrą płaszczyzną, dającą głębszy wgląd do teoretycznych rozważań oddziaływań magnetycznych w omawianych związkach kompleksowych są obliczenia na poziomie DFT z zastosowaniem metody „złamanej symetrii” (BS, ang. Broken Symmetry). Analizę rozpocząłem od optymalizacji struktury każdego z omawianych układów przyjmując zarówno model monomeryczny jak i potencjalny dimer. Uzyskane wyniki zarówno co do geometrii, długości wiązań jak i wartości kątów pozostają w dobrej zgodności z danymi krystalograficznymi wyznaczonymi z pomiarów X-ray. Modele zoptymalizowanych struktur dla przykładowych związków **9** i **7** przedstawiono na Rysunku 6.



**Rysunek 6.** Zoptymalizowana struktura związków **7** i **9**: a – model monomeru;  
b - dimeru

Podjęcie BS uwzględnia ocenę siły magnetycznych oddziaływań ( $J$ ) bezpośrednio z obliczeń DFT oraz formalizmu Hartree-Focka (HF) (ze względu na zbyt duże wartości energii). Parametryzację oparłem na izotropowym modelu liniowo-łańcuchowym Heisenberga z Hamiltonianem  $H = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$  ( $\hat{S}$  – lokalne operatory spinowe dla każdego centrum paramagnetycznego,  $J$  - stała sprzężenia wymiennego pomiędzy dwoma centrami paramagnetycznymi). Do obliczeń zastosowałem połączone funkcjonały gęstości B3LYP i B3LYP – D3, pozwalające na określenie wartości  $J$  na podstawie różnicy obliczonych energii stanu tripletowego (HS,  $S = 1$ ) i stanów złamanej symetrii – (BS,  $S = 0$ ) prowadzące w konsekwencji do otrzymania wielkości odległości singlet-triplet ( $J$ ), zgodnych z wartościami eksperymentalnymi. Stan BS odpowiada konfiguracjom, w których dwa spiny niesparowanych elektronów ułożonych równolegle (spin „w górę”), są zlokalizowane w jednym miejscu, a dwa

niesparowane spiny niesparowanych elektronów ułożonych antyrównolegle (spin „w dół”) znajdują się w drugim miejscu. Wartości  $J$  (zgodnie z powyższym Hamiltonianem) zostały oszacowane za pomocą wyrażeń wyznaczonych dla trzech granicznych przypadków w dwóch możliwych modelach: (projekcji spinowej - wyrażenie 2,3 i niespinowej - wyrażenie 1) (Równanie 6)

$$J = -\frac{(E_{HS}-E_{BS})}{(S_1+S_2)^2} \quad (6a) \text{ [dla słabego sprzężenia]}$$

$$J = -\frac{(E_{HS}-E_{BS})}{(S_1+S_2)(S_1+S_2+1)} \quad (6b) \text{ [dla silnego sprzężenia]}$$

$$J = -\frac{(E_{HS}-E_{BS})}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (6c) \text{ [dla całkowitego sprzężenia]}$$

Wyniki obliczeń dla omawianych kompleksów **5 - 10** podano w Tabeli 3. Z danych tych jasno wynika, że najlepszy wynik dopasowania dla kompleksów **6, 9,10** wykazuje mechanizm projekcji spinowej, podczas gdy w przypadku związków **5, 7, 8** zdecydowanie lepsze rezultaty dedykowane są wyrażeniu 1 i 3. Jednakże należy podkreślić, że ze względu na silną delokalizację funkcji falowej na centrach metalicznych obydwie modele dają wyniki zgodne co do wielkości i znaku z danymi eksperymentalnymi.

Tabela 3

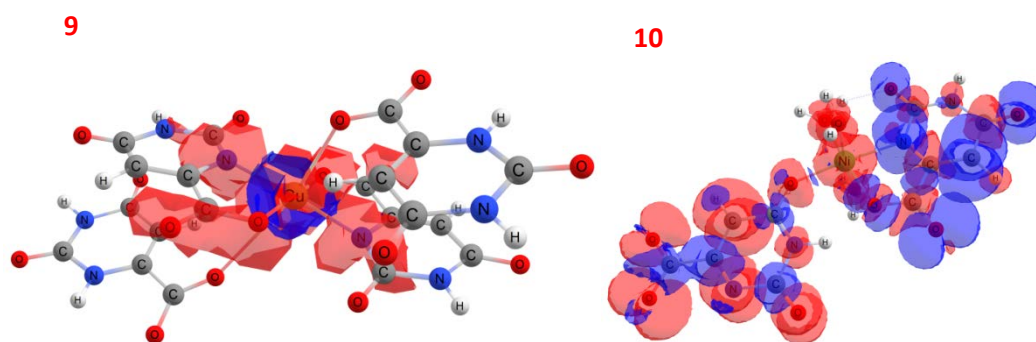
Związek	Stan spinowy	$E_{tot}$ (hartree)	$J$ (Eq.6a)	$J$ (Eq.6b)	$J$ (Eq.6c)	$J$ (exp.) /zJ'
<b>5</b>	Singlet	-1902,3615	-1.89	-0.64	-1.77	-0.55
	Triplet	-1902,4309				
<b>6</b>	Singlet	-2921.9636380	-0.3	-0.16	-0.3	-0.24
	No-singlet	-2921.1115069				
<b>7</b>	Cu...Cu (mostek H <sub>2</sub> O) 4.8445 Å					
	Singlet	-2051.46261	0.28	0.09	0.28	0.48/0.96
	Triplet	-2051.51899				
	Cu...Cu (mostek organiczny) 5.5425 Å					
	Singlet	-2051.49796	-0.03	-0.010	-0.03	-0.053/-0.062
	Triplet	-2051.56023				
<b>8</b>	Singlet	-4712.6456919	-3.50	-0.75	-3.50	-4.93/-0.35
	Triplet	-4712.6456842				



<b>9</b>	Singlet		1.22	0.98	1.23	0.84 / -0.03
	Triplet					
<b>10</b>	Singlet		-0.51	-0.25	-0.51	-0.52 / -0.31
	Triplet					

Wielkość i znak oddziaływań wymiennych jest określana także przez nakładanie się orbitali metali dwóch jonów zawierających niesparowane elektrony. Wzrost wartości całki nakładania skutkuje większym wkładem antyferromagnetycznym w izotropowe oddziaływania wymienne. W przypadku na przykład kompleksów  $\text{Cu}^{2+}$  (**7**, **8**) występuje jeden orbital zawierający niesparowany elektron. Wartość całki nakładania orbitali  $d_x^2 - y^2$  i  $d_z^2$  wynosi  $S_1 = 0.0079$  (**7**) wskazując na słaby charakter oddziaływań wymiennych. Niezerowe nakładanie się tej pary orbitali wynika z niewielkiego udziału orbitalu p atomu tlenu i azotu liganda orotanowego sąsiadującego z jonami  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . W przypadku kompleksu **8** antyferromagnetyczne sprzężenie wymienne ma silniejszy charakter ze względu na fakt, że mostek łączący centra magnetyczne występując w płaszczyźnie ekwatorialnej angażuje w procesie wymiany dwa orbitale  $d_x^2 - y^2$ .

Zaproponowane ścieżki oddziaływań zostały również przez mnie potwierdzone poprzez obliczenia zmiany elektronowej gęstości spinowej w modelowych układach dimerycznych w stosunku do struktur monomerycznych. Rozkłady elektronowych gęstości spinowych dla wybranych układów zaprezentowano na Rysunku 7.

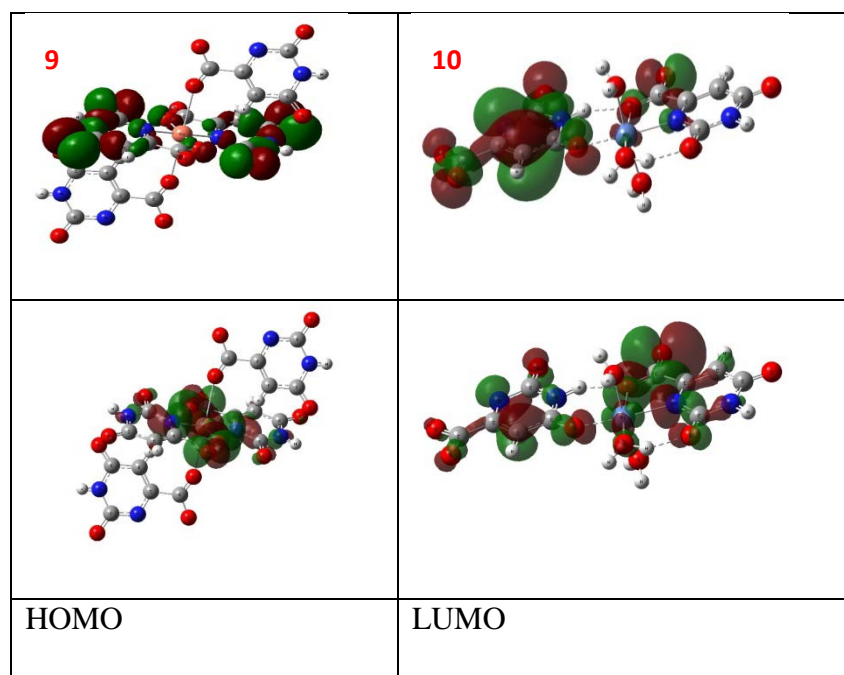


**Rysunek 7.** Rozkład elektronowych gęstości spinowych dla kompleksów **9** i **10** [H.8]

Dane te wyraźnie wskazują na fakt, że największa elektronowa gęstość spinowa zlokalizowana jest na paramagnetycznych centrach metali oraz na atomach zaangażowanych w proces nadwymiany, np. atomy azotu czy tlenu liganda orotanowego. Największe zmiany tej wartości spowodowane obecnością oddziaływań w tworzonych układach dimerycznych (różnice

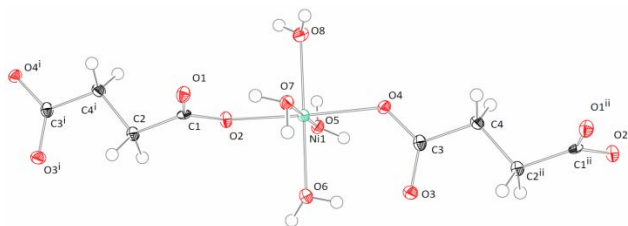
między wartościami  $\Delta$  rozważanego dimeru a odpowiadającymi im wartościami monomerów) wyznaczone dla wskazanych atomów mostkujących potwierdzają hipotezę o możliwości powstania drogi wymiany magnetycznej w analizowanych związkach. Zbieżne rezultaty otrzymałem także z analizy populacji Mullikena.

W interpretacji oddziaływań międzycząsteczkowych kluczową rolę odgrywają także orbitale HOMO i LUMO. HOMO jest orbitalem, który może oddawać elektrony, a jego energia odpowiada potencjałowi jonizacji, natomiast LUMO ma zdolność przyjmowania elektronów, a jego energia odpowiada powinowactwu elektronowemu. W przypadku np. kompleksu Cu (**9**) orbital HOMO wykazuje wyraźny udział w oddziaływaniach po obu stronach paramagnetycznego centrum kompleksu z zaangażowaniem atomu tlenu i azotu. Orbital LUMO natomiast wykazuje większy wkład orotanowego pierścieniu z jednej strony kompleksu (Rysunek 8). W przypadku związku Ni (**10**) udział jonów metalu i tlenu w orbitalach HOMO jest większy niż ugrupowania orotanowego, podczas gdy w orbitalach LUMO można zaobserwować znaczący wkład liganda organicznego.



**Rysunek 8.** Graniczne orbitale molekularne kompleksów **9** i **10**. [H.8]

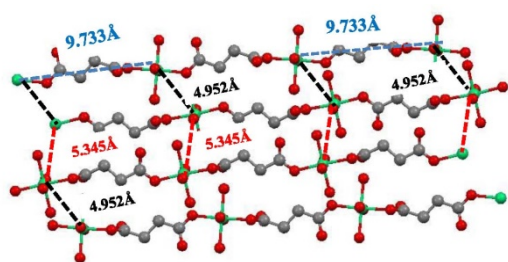
Decydującą rolę w przenoszeniu oddziaływań magnetycznych odgrywają również wiązania wodorowe w supramolekularnej strukturze związku  $[\text{Ni}(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  [succ - kwas 1,4-butanodiowy (bursztynianowy)] **11**. Kompleks ten występuje w postaci 1D wymiarowego polimeru koordynacyjnego, w którym anion bursztynianowy pełni rolę monodentnego liganda mostkującego paramagnetyczne centra jonów  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (Rysunek 9).



**Rysunek 9.** Jednowymiarowa struktura koordynacyjna kompleksu  $[\text{Ni}(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (**11**).

Eksperymentalne badania magnetyczne wskazują na antyferromagnetyczny charakter omawianego układu. Zgodnie więc ze strukturą krystaliczną teoretyczną analizę oddziaływań magnetycznych oparłem na modelu Hiller'a opisującego skończony łańcuch  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [H.7]

Szczegółowa analiza upakowania przestrzennego związku, a w szczególności odległości pomiędzy najbliższymi jonami  $\text{Ni}^{\text{II}}$  wskazywała na zasadność zastosowania do obliczeń poprawki pola molekularnego (Równanie 1b) (Rysunek 10).



**Rysunek 10.** Supramolekularna struktura  $[\text{Ni}(\text{succ})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (**11**) [H. 7]

Dodatkowo, ponieważ obniżenie wartości  $\chi_{\text{MT}}$  w zakresie niskich temperatur można również przypisać efektowi dodatkowego rozszczepienia poziomów energetycznych  $\text{Ni}^{\text{II}}$  w zerowym polu (ZFS) zastosowałem wyrażenie zawierające parametr D (parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym) - opisujący to zachowanie .

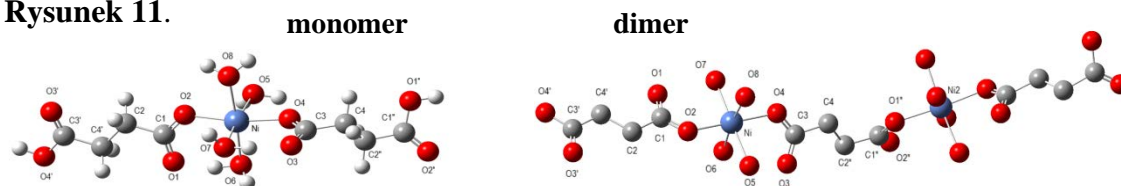
$$\chi_{\parallel} = \frac{2Ng_{\parallel}^2\beta^2}{kT} \frac{\exp(-\frac{D}{kT})}{1+2\exp(-\frac{D}{kT})} \quad \chi_{\perp} = \frac{2Ng_{\perp}^2\beta^2}{kD} \frac{\exp(-\frac{D}{kT})}{1+2\exp(-\frac{D}{kT})} \quad \text{Rów. 7}$$

Wyniki najlepszych dopasowań:  $J = -1,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ,  $zJ' = -0,37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|D| = 3,49 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $g_{\text{Ni}} = 2,13$  wskazują na słaby, antyferromagnetyczny charakter oddziaływań wymiennych pomiędzy jonami  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sąsiednich łańcuchów w sieci krystalicznej, zachodzących poprzez system wiązań wodorowych jak również wyraźny wpływ efektu anizotropii jonu niklu.

Oddziaływania natomiast w 1D wymiarowym łańcuchu należy uznać za zanedbywalne ze względu na znacznie dłuższą odległość  $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ .

Udział wiązań wodorowych w ścieżkach magnetycznej nadwymiany został przeze mnie potwierdzony także teoretycznymi obliczeniami (DFT, bazy LanL2DZ, Def2TZVP, B3LYP )

wykonanymi dla różnych, możliwych form tego kompleksu: monomeru oraz dimeru zarówno w fazie gazowej jak i w rozpuszczalniku wodnym. Najlepszą jednak zgodność z danymi analizy rentgenowskiej uzyskałem przy użyciu funkcjonału B3LYP, który stanowił bazę kolejnych obliczeń. Wyznaczone parametry RMSD - standardowych odchyłeń średniej kwadratowej wykazują lepszą zgodność teoretycznych i eksperymentalnych długości wiązań i wartości kątów dla obliczeń wykonanych dla badanych form w rozpuszczalniku. Zoptymalizowane struktury formy dimerycznej i monomerycznej (w roztworze wodnym) przedstawiono na Rysunku 11.

**Rysunek 11.**

Rozkłady elektronowej gęstości spinowej (NBO) wyraźnie wskazują natomiast na nagromadzenie ładunku na paramagnetycznym centrum nikielu jak również mostkujących atomach tlenu liganda bursztynianowego oraz cząsteczki wody znajdujących się w pozycjach aksjalnych i ekwatorialnych. Obserwowane największe zmiany gęstości (różnice między wartościami rozważanego dimeru a odpowiadającymi im wartościami monomerów) stwierdzono jednak dla atomów tlenu O pochodzących z aksjalnie skoordynowanych cząsteczek wody, potwierdzając tym samym prawdopodobną ścieżkę nadwymiany magnetycznej zachodząca poprzez układ wiązań wodorowych O-H...O w supramolekularnej sieci. Fakt ten pozostaje w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, które pokazują najkrótszą odległość Ni...Ni w proponowanym schemacie oddziaływań magnetycznych.

**Wnioski:**

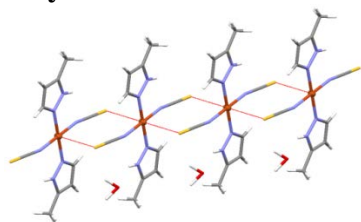
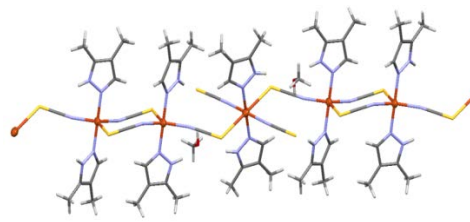
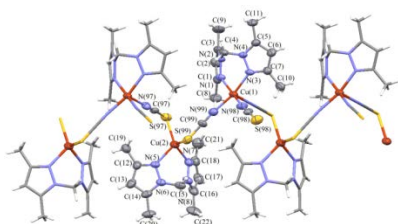
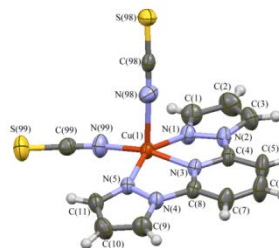
- Wiązania koordynacyjne metal-ligand prowadzą do rozbudowanych sieci koordynacyjnych o wymiarach i topologii zależnych od preferencji koordynacji liganda i jonu metalu;
- Słabe oddziaływania niekowalencyjne odgrywają kluczową rolę w utrzymywaniu i stabilizacji sieci koordynacyjnych lub łączeniu dyskretnych lub niskowymiarowych motywów koordynacyjnych w architektury wyższego wymiaru.
- Wymiarowość magnetyczną a w konsekwencji zastosowany model opisu ścieżek nadwymiany magnetycznej w badanych układach warunkują obecne w strukturze oddziaływania wodorowe.

- Typ i wielkość sprzężenia uzależniony jest od geometrii sieci krystalicznej będącej konsekwencją tworzenia się mostkujących wiązań koordynacyjnych (sprzężenie magnetyczne poprzez mostek molekularny) oraz niekonwencjonalnych oddziaływań międzycząsteczkowych (sprzężenie magnetyczne „poprzez przestrzeń”).

### II.3.4. TIOCYJANIANOWE KOMPLEKSY Cu(II) Z POCHODNYMI LIGANDÓW PIRAZOLOWYCH ORAZ DWUJĄDROWE UKŁADY KOORDYNACYJNE Z MOSTKAMI HYDROKSYLOWYMI I THIODIPROPIONOWYMI.

W procesie konstruowania związków koordynacyjnych wykazujących silniejsze oddziaływania magnetyczne dużą rolę odgrywają tzw. „łączniki” czyli anionowe ligandy pełniące rolę mostków, które łącząc centra paramagnetyczne pośredniczą w obserwowanych pomiędzy nimi sprzężeniach magnetycznych. Efektywnym ligandem łączącym jest anion tiocyjanianowy. Obecność w jego strukturze dwóch atomów donorowych powoduje, że może koordynować do jonu metalu zarówno przez atom azotu jaki i siarki, co w konsekwencji może prowadzić do powstawania układów dimerycznych, polimerycznych o różnej wymiarowości strukturalnej i magnetycznej. Ponadto właściwości magnetyczne tych materiałów będą w znacznym stopniu zależeć od rodzaju koordynacji jonu  $\text{SCN}^-$ . Ekwatorialno – aksjalny sposób mostkowania anionów tiocyjanianowych w kompleksach Cu(II) sprzyja słabym ferro- lub antyferromagnetycznym oddziaływaniom pomiędzy centrami metalicznymi podczas gdy ich odpowiednik ekwatorialno – ekwatorialny prowadzi do silnych sprzężeń antryferromagnetycznych. Dobrym przykładem jest tu scharakteryzowana przeze mnie seria związków kompleksowych miedzi(II) w otoczeniu ligandów będących pochodnymi pirazolu i anionów tiocyjanianowych jako łączników **[H.4]**:  $[\text{Cu}(\text{mpz})_2(\text{NCS})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**11**),  $\{[\text{Cu}_2(\text{dmpz})_4(\text{NCS})_4][\text{Cu}(\text{dmpz})-(\text{NCS})_2]\}_n \cdot 2n\text{MeOH}$  (**12**),  $[(\text{bdmpzm})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SCN})_2(\mu_{1,3}\text{-SCN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bdmpzm})]_n$  (**13**) and  $[\text{Cu}(\text{bpzpy})(\text{NCS})_2]$  (**14**) [3-metylopirazol (mpz), 3,4-dimetylopirazol (dmpz), bis(3,5-dimetylopirazol-1-yl)metan (bdmpzm), bis(pirazol-1-yl)pirydyna (bpzpy) – Rysunek 12.

## Rysunek 12

[Cu(mpz)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> · nH<sub>2</sub>O (11){[Cu<sub>2</sub>(dmpz)<sub>4</sub>(NCS)<sub>4</sub>][Cu(dmpz)-(NCS)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> · 2nMeOH (12)[(bdmpzm)Cu<sup>II</sup>(SCN)<sub>2</sub>(μ<sub>1,3</sub>-SCN)Cu<sup>I</sup>(bdmpzm)]<sub>n</sub> (13)[Cu(bpzpy)(NCS)<sub>2</sub>] (14)

Trzy pierwsze związki (11, 12, 13) wykazują 1D wymiarową strukturę koordynacyjną, podczas gdy związek 14 należy do układów 0 wymiarowych. Ponadto kompleks 13 należy do stosunkowo rzadkiej grupy polimerów koordynacyjnych zawierających jony metali Cu<sup>II</sup> / Cu<sup>I</sup> o mieszanej wartościowości. Badania magnetyczne przeprowadzone dla badanych układów wskazują na słaby, antyferromagnetyczny charakter związków 11, 12, 14 oraz ferromagnetyczny kompleksu 13. Pomimo podobnej, polimerycznej struktury większości analizowanych układów teoretyczny opis danych magnetycznych wymagał zupełnie innego podejścia ze względu na odmienną wymiarowość magnetyczną.

Kompleks 11 zgodnie ze strukturą krystaliczną można postrzegać jako homometaliczny, zygzakowaty łańcuch, w którym sąsiednie jony Cu(II) są połączone podwójnym mostkiem  $\mu - 1,3 - \text{SCN}^-$  z odległością Cu  $\cdots$  Cu 5.6220 (4) Å. Dodatkowo związek wykazuje dwuwymiarową sieć supramolekularną utworzoną przez samoorganizację jednostek kompleksu [Cu(mpz)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> · nH<sub>2</sub>O oraz sieciowych cząsteczek wody, stabilizowaną systemem wiązań wodorowych (np. N(2)–H(2A)  $\cdots$  N(99)) tworząc kolejną, międzyłańcuchową ścieżkę nadwymiany magnetycznej opisaną parametrem zJ'. Z tego względu do ilościowego opisu oddziaływań magnetycznych zastosowałem liniowy model łańcucha dla spinu S = 1/2 opisanego Hamiltonianem Heisenberga (Równanie 5) i wyprowadzonym z tego wyrażenia równaniem



podatności magnetycznej Bonnera i Fishera dla  $J < 0$  z poprawką pola molekularnego (zJ') (Równanie 1b) (Równanie 8).

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25+0.0749755x+0.075235x^2}{1.0+0.9931x+0.172135x^2+0.757825x^3}, \quad x = \frac{|J|}{kT} \quad \text{Rów. 8}$$

Analiza struktury krystalicznej oraz upakowania przestrzennego kompleksu **12** pokazuje natomiast, że możliwe ścieżki nadwymiany magnetycznej obejmują wewnątrz dimerowe sprzężenie (ferro- lub antyferromagnetyczne) zachodzące za pośrednictwem podwójnych quasi-liniowych mostków tiocyjanianowych oraz wewnątrzłańcuchowe oddziaływanie pomiędzy jednostkami dimerycznymi i cząsteczką  $[\text{Cu}(\text{dmpz})(\text{NCS})_2]$ , w którym pośredniczy pojedyncze ugrupowanie  $\mu_{1,3}$ -tiocyjanianowe. Biorąc pod uwagę powyższe w pierwszym kroku dane magnetyczne dopasowałem do wyrażenia podatności magnetycznej wyprowadzonej dla naprzemiennego łańcucha  $n$  lokalnych spinów  $S = \frac{1}{2}$  z Hamiltonianem w postaci:

$$H = -J \sum_{i=1}^n (S_{A_{2i}} S_{A_{2i-1}} + \alpha S_{A_{2i}} S_{A_{2i-1}}) \quad \text{Rów. 9}$$

zawierającym dwa parametry wewnątrzcząsteczkowych, magnetycznych oddziaływań ( $J$ ,  $\alpha J$ ). Rezultaty dopasowani nie były jednak zadawalające. Stosunkowo duża odległość pomiędzy jonem miedzi w dimerze i w jednostce monomerycznej (6.5191 Å) pozwala traktować układ  $[\text{Cu}(\text{dmpz})(\text{NCS})_2]$  jako izolowaną jednostkę, która nie oddziałuje z kolejnymi, sąsiednimi wewnątrz łańcucha. Zatem oddziaływania obserwowane w tym związku pojawiają się tylko pomiędzy paramagnetycznymi centrami Cu(II) w ugrupowaniu dimerycznym  $[\text{Cu}_2(\text{dmpz})_4(\text{NCS})_4]$ . Z tego względu aproksymację danych magnetycznych przeprowadziłem za pomocą opracowanego przeze mnie modelu, w którym podatność magnetyczną kompleksu **12** można opisać dwoma niezależnymi wkładami: podatnością dwóch oddziałujących jonów Cu(II) ( $S = \frac{1}{2}$ ) w dimerze (opisaną wyrażeniem Bleaney'a – Bowersa (Równanie 3b) **[H.3]**) oraz podatnością monomerycznej jednostki Cu(II) (opisanej jednoparametrowym równaniem 1a **[H.1]**) (Równanie 10):

$$\chi_{\text{sample}} = \chi_{\text{dimer}} + \chi_{\text{Cu}} \quad \text{Rów. 10}$$

Inną wymiarowość magnetyczną w stosunku do strukturalnej wykazuje również związek **13**. Dane krystalograficzne pozwalają na przypisanie temu kompleksowi struktury nieskończonego, jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego, który składa się z jednostek dimerycznych  $[(\text{bdmpzm})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SCN})_2(\mu_{-1,3}\text{-SCN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bdmpzm})]$  połączonych kolejno

pojedynczym mostkiem tiocyjanianowym (typ koordynacji *end-to-end*). Uzyskana wartość  $\chi_{MT}$  w temperaturze pokojowej, adekwatna dla spinu  $S = 1/2$  potwierdza, diamagnetyczny charakter jonów Cu(I). Z magnetycznego punktu widzenia związek ten będzie zatem postrzegany jako układ monomeryczny, a wzrost wartości  $\chi_{MT}$  może być wynikiem słabych, ferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy najbliższymi jonami Cu(II) w sieci krystalicznej (wewnątrzłańcuchowe odległości Cu ••• Cu wynoszą 6,1723 (5) Å i 5,722 (5) Å). W takim wypadku teoretyczną analizę danych magnetycznych oparłem na najprostszym, jednoparametrowym równaniu podatności magnetycznej dla centrum paramagnetycznego z  $S = 1/2$  (Równanie 1a). Analogiczną procedurę przeprowadziłem dla kompleksu **14**, którego wymiarowość strukturalna (kompleks monomeryczny) odpowiada wymiarowości magnetycznej opisanej Równaniem 1a dla pojedynczego centrum paramagnetycznego Cu(II), a obserwowane, słabe antyferromagnetyczne oddziaływania zachodzą pomiędzy najbliższymi jonami metalu w sieci krystalicznej poprzez system wiązań wodorowych obecnych w komórce elementarnej. Wyniki najlepszych dopasowań do krzywych eksperymentalnych przedstawiono w Tabeli 4.

**Tabela 4**

Kompleks	Geometria	Rodzaj mostkowania	Odległość Cu•••Cu [Å]	J [cm <sup>-1</sup> ]	zJ' [cm <sup>-1</sup> ]
[Cu(mpz) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> •nH <sub>2</sub> O ( <b>11</b> )	OC	EA	5.6220(4)	-0.37	-0.12
{[Cu <sub>2</sub> (dmpz) <sub>4</sub> (NCS) <sub>4</sub> ][Cu(dmpz)(NCS) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> •2nMeOH ( <b>12</b> )	SPY OC	EA	5.1447(5) 6.5191(5)	-1.01	-
[(bdmpzm)Cu <sup>II</sup> (SCN) <sub>2</sub> (μ <sub>1,3</sub> -SCN)Cu <sup>I</sup> (bdmpzm)] <sub>n</sub> ( <b>13</b> )	Th SPY	EA	6.1723 (5) 5.722 (5)	-	0.23
[Cu(bpzpy)(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )	SPY	-	6.1711 (5)	-	-0.15

Przeprowadzona przeze mnie teoretyczna analiza ścieżek nadwymiany magnetycznej w związkach **11-14** wykazała wpływ ligandów N-donorowych na tworzenie struktury kompleksów tiocyjanianowych Cu(II) oraz na siłę obserwowanych oddziaływań magnetycznych. W przypadku układów dimerycznych Cu(II) z mostkiem tiocyjanianowym, charakter i siła zachowań magnetycznych silnie zależą od sposobu koordynacji liganda mostkującego. W kompleksach **11-13** mostki tiocyjanianowe przyjmują sposób koordynacji „od końca do końca” (*end-to-end*) co w konsekwencji prowadzi do bardzo słabego sprzężenia antyferro- (kompleksy **11** i **12**) lub ferromagnetycznego (kompleks **13**) w 1D wymiarowych sieciach. Słaby charakter oddziaływań magnetycznych jest natomiast rezultatem wpływu wielu



czynników strukturalnych: geometrii koordynacyjnej, asymetrii lub symetrii mostka  $\mu$ -NCS, odległości Cu  $\cdots$  Cu [Tabela 4], charakteru pozostałych ośrodków obecnych w strukturze.

Geometria wydłużonego oktaedru w kompleksie **11** czy też piramidy kwadratowej w związkach **12** i **13** oraz ekwatorialno – aksjalny sposób mostkowania liganda tiocyjanianowego skutkuje tylko częściowym nakładaniem magnetycznych orbitali:  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  jonów Cu(II) co w konsekwencji prowadzi do słabych oddziaływań wymiennych (mały parametr sprzężenia wymiennego). Niewielka różnica między wartościami parametrów wymiany w kompleksach **11** i **12** przy małych różnicach odległości pomiędzy centrami metalicznymi oraz podobnych wartościach kątów mostkujących (grupa tiocyjanianowa jest prawie liniowa) wynika z odmiennych wartości kątów torsyjnych ( $89.6^\circ$  w **11** oraz  $84.23^\circ$  w **12**). Większa wartość  $\gamma$  w **11** prowadzi do niższej wartości  $J$  w porównaniu z **12**. Ponadto rozbudowana sieć wiązań wodorowych w kompleksach **11**, **13** i **14** jest również w stanie pośredniczyć w oddziaływaniach wymiennych kreując dodatkową ścieżkę nadwymiany magnetycznej. Mała amplituda tych antyferromagnetycznych oddziaływań jest wynikiem dość dużej odległości Cu  $\cdots$  Cu ( $5.6220(4)$  Å) w sąsiednich jednostkach.

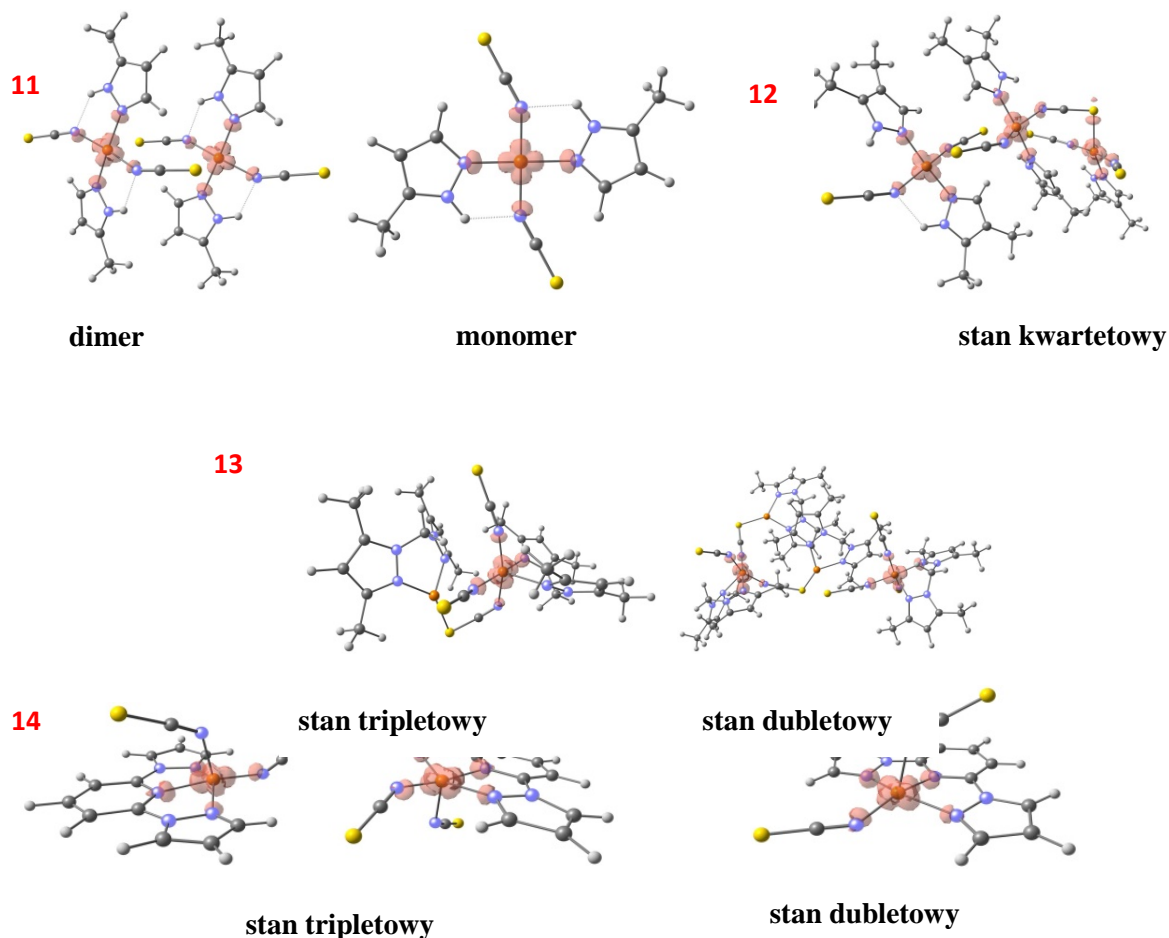
W dobrej korelacji z rezultatami otrzymanymi z aproksymacji danych magnetycznych za pomocą odpowiednich modeli pozostają obliczenia teoretyczne na poziomie DFT z zastosowaniem metody „złamanej symetrii” (BS, ang. Broken symmetry). Analizę rozpocząłem od optymalizacji struktury każdego z omawianych układów przyjmując zarówno stan podstawowy (dubletowy **11**, **13**, **14** lub kwartetowy **12**) danego układu jak i potencjalną formę zwielokrotnioną (stan tripletowy **11**, **13**, **14**). Uzyskane wyniki zarówno co do geometrii, długości wiązań jak i wartości kątów pozostają w dobrej zgodności z danymi krystalograficznymi wyznaczonymi z pomiarów X-ray. Procedurę obliczeniową oparłem o wspomniany w poprzednim rozdziale izotropowy model Heisenberga z Hamiltonianem  $H = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$  ( $\hat{S}$  – lokalne operatory spinowe dla każdego centrum paramagnetycznego,  $J$  – stała sprzężenia wymiennego pomiędzy dwoma centrami paramagnetycznymi). Do obliczeń zastosowałem połączone funkcjonały gęstości B3LYP i B3LYP – D3, pozwalające na określenie wartości  $J$  na podstawie różnicy energii obliczonych dla poszczególnych stanów oszacowane za pomocą wyrażeń wyznaczonych dla trzech granicznych przypadków (Równanie 6a, b, c). Wyniki obliczeń dla omawianych kompleksów **11** - **14** zamieszczone w Tabeli 5 pokazują, że najlepszy wynik dopasowania dla związku **11** wykazuje mechanizm projekcji spinowej, podczas gdy w przypadku układów **12** - **14** zdecydowanie lepsze rezultaty dedykowane są wyrażeniu 6a i 6b. Jednakże należy podkreślić, że ze względu na silną

delokalizację funkcji falowej na centrach metalicznych obydwu modele dają wyniki zgodne co do wielkości i znaku z danymi eksperymentalnymi.

Tabela. 5

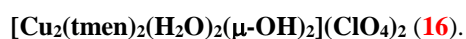
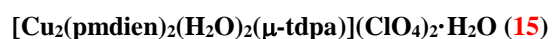
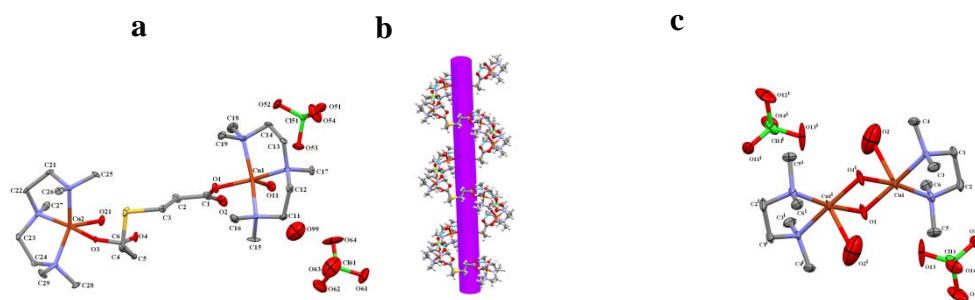
Kompleks	Stan spinowy	$E_{tot}$	$J(Eq.6a)$	$J(Eq.6b)$	$J(Eq.6c)$	$J(exp.)/zJ'$
<b>1</b>	Singlet	-6308.273981 Eh	-1.34	-0.67	-1.34	-0.37 / -0.12
	Triplet	-6308.273975 Eh				
<b>2</b>	doublet	-9813.350969 Eh	-0.51	-0.31	-0.57	-1.01
	quartet	-9813.350964 Eh				
<b>3</b>	Singlet	-12101.383127 Eh	0.17	0.08	0.17	- / 0.23
	Triplet	-12101.383127 Eh				
<b>4</b>	Singlet	-6642.806634 Eh	-0.09	-0.05	-0.09	- / -0.15
	Triplet	-6642.806633 Eh				

Zaproponowane ścieżki oddziaływań zostały również przez mnie potwierdzone poprzez obliczenia zmiany elektronicznej gęstości spinowej (NBO, program Gaussian 09, B3LYP-D3/LanL2dz) w modelowych układach ze stanem spinowym tripletowym (**11**, **13**, **14**) lub kwartetowym (**12**) w stosunku do struktur podstawowych ze stanem dubletowym (**11**, **13**, **14**) lub kwartetowym (**12**). Rozkłady elektronicznej gęstości spinowej dla wybranych układów zaprezentowano na Rysunku 13.

Rysunek 13. Rozkład elektronicznej gęstości spinowej dla kompleksów **11**, **12**, **13** i **14**.

Dane te wyraźnie wskazują na fakt, że największa elektronowa gęstość spinowa zlokalizowana jest na paramagnetycznych centrach miedzi(II) oraz na atomach zaangażowanych w proces nadwymiany, tj. atomach azotów z bezpośredniej sfery koordynacyjnej metalu czy też atomach siarki. Największe zmiany tej wartości spowodowane obecnością oddziaływań w tworzonych układach dimerycznych (różnice między wartościami  $\Delta$  rozważanego dimeru a odpowiadającymi im wartościami monomerów) wyznaczone dla wskazanych atomów mostkujących potwierdzają hipotezę o możliwości powstania drogi wymiany magnetycznej w analizowanych związkach. Zbieżne rezultaty otrzymałem także z analizy populacji Mullikena.

Dobrymi ligandami pełniącymi rolę łączników pośredniczących w oddziaływaniach magnetycznych okazały się być również kwas tiodipropionowy oraz grupa hydroksylowa w dwóch dimerycznych kompleksach miedzi(II) z ligandami aminowymi [N,N,N',N'',N''-pentametylodietylenotriamina (pmdien) oraz N,N,N',N'-tetrametyloetano-1,2-diamina (tmen)] (Rysunek 14).



**Rysunek 14.** Struktura molekularna: a)  $[\text{Cu}_2(\text{pmdien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-tdpa})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (15), c)  $[\text{Cu}_2(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2$  (16) oraz b) supramolekularny łańcuch helikoidalny związku 15.

Obydwa związki występują jako układy dimeryczne, w których pięciokoordynacyjne jony Cu(II) połączone zostały pojedynczym mostkiem tiodipropionowym (15) lub podwójnym mostkiem hydroksylowym (16). Obecność ugrupowań donorowych O-H w obydwóch związkach prowadzi do powstania klasycznych wiązań wodorowych, które w przypadku związku 15 rozszerzają strukturę dimeru do helikoidalnego łańcucha połączonego dodatkowo z kolejną helisą za pomocą słabych wiązań wodorowych typu C—H...O (poprzez aniony chloranowe(VII)) tworząc 3D wymiarową sieć supramolekularną (z najkrótszą odległością Cu ... Cu 8.1321(7) Å). Podobną 3D wymiarową strukturę wykazuje kompleks 16, w którym

oddziaływania  $O - H \cdots O$  oraz  $C - H \cdots O$  łączą jednostki kationowe i anionowe w sieć supramolekularną (z najkrótszą odległością  $Cu \cdots Cu$  2.9829(9) Å).

Różny sposób mostkowania centrów paramagnetycznych Cu(II) o tym samym typie geometrii skutkuje zmianą rodzaju i siły oddziaływań magnetycznych. Eksperymentalne badania magnetyczne wskazują na bardzo słaby, ferromagnetyczny charakter sprzężeń w kompleksie **15** oraz silny, antyferromagnetyczny w **16**.

Oddziaływanie wymienne między dwoma jonami Cu(II) ( $S_A = S_B = 1/2$ ) w obu związkach zostało opisane przeze mnie za pomocą wspomnianego w poprzednim rozdziale zmodyfikowanego modelu Bleaney'a – Bowersa (Równanie 3b) opartego na hamiltonianie spinowym HDVV (Heisenberga-Diraca-Van Vlecka) – Równanie 3a z uwzględnieniem poprawki pola molekularnego odpowiadającego oddziaływaniom w sieci supramolekularnej jak również składowej paramagnetyzmu niezależnego od temperatury (van Vlecka) wyrażonego parametrem TIP. Wyniki najlepszych dopasowań do krzywych eksperymentalnych (Tabela 6) wyraźnie wskazują na istotny (**16**), a nawet dominujący w przypadku związku **15** udział międzycząsteczkowych oddziaływań będących w tym opisie sumą wszystkich kontaktów (oddziaływania niekowalencyjne, wiązania wodorowe) pomiędzy najbliższymi, paramagnetycznymi centrami  $Cu^{II}$  w sieci krystalicznej. Dlatego też w drugim podejściu do szczegółowego opisu i identyfikacji ścieżek magnetycznej nadwymiany w helikoidalnym, łańcuchu kompleksu **15** zastosowałem model naprzemiennego łańcucha Isinga opartego na Hamiltonianie:

$$H = \sum_{n=1}^{N/2} [-2J_1 S_{2n-1}^z S_{2n}^z - 2J_2 S_{2n}^z S_{2n+1}^z - g\beta H (S_{2n-1}^z - S_{2n}^z)] \quad \text{Rów. 11}$$

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[ \frac{e^{K_1+K_2}}{\cosh(K_1-K_2)} \right] \quad \text{Rów. 12}$$

gdzie  $K_1 = \frac{J_1}{2kT}$ ,  $K_2 = \frac{J_2}{2kT}$ ,  $S_{2n}^z$  oznacza składnik z 2n spinów w liniowym łańcuchu,  $J_1$  - parametr wymiany poprzez mostki tiodipropionowe,  $J_2$  - parametr wymiany poprzez wiązania wodorowe  $O - H \cdots O$ .

Tabela 6.

Związek	Model	J/cm <sup>-1</sup>	zJ'/cm <sup>-1</sup>	g	M•••M / Å
[Cu <sub>2</sub> (pmdien) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-tdpa)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> )	Heisenberga-Diraca-Van Vlecka / Bleaney-Bowers z MFC	-1·10 <sup>-5</sup> TIP= 16·10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	0.52	2.13	10.514
	Heisenberga-Isinga dla naprzemiennego łańcucha	- 10 <sup>-5</sup> 0.41 TIP = 18·10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	-	2.24	
	DFT	0.35	-	2.00	
[Cu <sub>2</sub> (tmen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (μ-OH) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>16</b> )	Heisenberga-Diraca-Van Vlecka / Bleaney-Bowers z MFC	-186 *x = 0.0322 TIP=116·10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	- 2.01	2.06	2.983
	DFT	-221.9		2.00	

\*domieszka monomeryczna

Zastosowany przeze mnie model łańcucha dla kompleksu **15** pozwala na bardzo dobre dopasowanie danych eksperymentalnych (nieco lepsze niż przy użyciu wyrażenia Bleaney-Bowersa) co pozwala na przypisanie temu układowi 1D wymiarowej wymiarowości magnetycznej. Obydwa modele wskazują również, że możliwa droga wymiany poprzez mostek tiodipropionianowy jest nieefektywna ( $|J| \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) ze względu na bardzo dużą odległość centrów metalicznych Cu ... Cu (10,514 Å), natomiast obserwowane słabe oddziaływania ferromagnetyczne są wynikiem międzycząsteczkowych kontaktów (Cu ... Cu to 8.091 i 8.132 Å) propagowanych poprzez system wiązań wodorowych stabilizujących helikoidalną strukturę.

Wprowadzenie podwójnego mostka μ-hydroksylowego w dimerycznym kompleksie **16** skutkuje wystąpieniem silnych ( $J = -186 \text{ cm}^{-1}$ ), antyferromagnetycznych oddziaływań będących efektem wpływu kilku parametrów strukturalnych: wartości kąta mostkującego Cu - O - Cu,  $\varphi = 102.48(3)^\circ$  (dla  $\varphi > 97,5^\circ$  przewiduje się oddziaływanie antyferromagnetyczne, S = 0 stan podstawowy), małej odległości Cu - Cu 2.983 (1) Å i odkształceniu kątowemu LCu (μ<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>CuL, którego miarą jest kąt dwuścienny ( $\delta = 177.6^\circ$ ) pomiędzy dwoma płaszczyznami Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dodatkowo, wartość zJ' wskazuje na obecność drugiej, możliwej drogi wymiany przenoszonej poprzez system wiązań wodorowych O-H ••• O w sieci krystalicznej.

Mechanizmy w jakich następują obserwowane magnetyczne oddziaływania wymienne w związkach **15** i **16** zostały potwierdzone za pomocą badań teoretycznych (metodami DFT) umożliwiających ocenę charakteru orbitali magnetycznych jonów metali i mostków uczestniczących w oddziaływaniach magnetycznych.

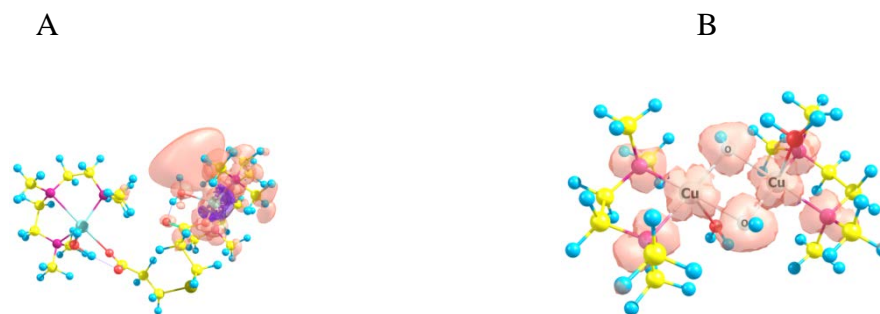
Analizę rozpocząłem od optymalizacji struktury obydwóch omawianych układów. Uzyskane wyniki zarówno co do geometrii, długości wiązań jak i wartości kątów pozostają w dobrej zgodności z danymi krystalograficznymi wyznaczonymi z pomiarów X-ray. Najlepsze rezultaty obliczeń przeprowadzonych z zastosowaniem metody „złamanej symetrii” (BS, ang. Broken-symmetry) i stanów o wysokim spinie (HS) z wykorzystaniem kombinacji funkcjonałów hybrydowych B3LYP i B3LYP-D3 przedstawiono w Tabeli 7. Dane te wyraźnie pokazują, że mechanizm polaryzacji spinowej daje największą zgodność z wynikami obliczeń wykonanych za pomocą modelu Bleaney-Bowersa. Jednak ze względu na silną lokalizację funkcji falowej na centrach metalicznych obydwa mechanizmy dają wyniki, które są zgodne zarówno co do znaku, jak i siły oddziaływań wymiennych.

**Tabela 7**

Stan spinowy	$E_{\text{tot}}(\text{Eh})$	$J(\text{eq.6a})$	$J(\text{eq.6b})$	$J(\text{eq.6c})$	$J(\text{exp.})$
<b>Kompleks 15</b>					
High-Spin	-2131.160704	<b>0.35</b>	<b>0.17</b>	0.35	0.52/0.41
Broken-Spin	-2131.160703				
<b>Kompleks 16</b>					
High-Spin	-5803.263808	<b>-221.9</b>	<b>-110.9</b>	-231.3	-186.0 -2.01 zJ'
Broken-Spin	-5803.265830				

Zaproponowane ścieżki oddziaływań zostały również przez mnie potwierdzone poprzez obliczenia zmiany elektronowej gęstości spinowej (NBO 6.0, program Gaussian 09; B3LYP-D3/LanL2dz) w modelowych układach ze stanem spinowym tripletowym (dimer) w stosunku do struktur monomerycznych ze stanem dubletowym. Modele struktur z rozkładem elektronowych gęstości spinowych dla wybranych układów zaprezentowano na Rysunku 15.





**Rysunek 15.** Rozkłady gęstości spinowej w stanie tripletowym: (A) dimeru **15**, (B) dimeru **16**. Kolor pomarańczowy odpowiada dodatnim wartościom gęstości spinowej, kolor fioletowy ujemnym wartością gęstości spinowej.

Dane te wyraźnie wskazują na fakt, że największa elektronowa gęstość spinowa zlokalizowana jest na paramagnetycznych centrach Cu(II) oraz na atomach zaangażowanych w proces nadwymiany, np. atomach tlenu pochodzących ze skoordynowanej cząsteczki wody w związku **15** czy też atomach tlenu z mostkującej grupy OH w dimerze **16**. Największe zmiany tej wartości spowodowane obecnością oddziaływań w tworzonych układach dimerycznych (różnice między wartościami  $\Delta$  rozważanego dimeru a odpowiadającymi im wartościami monomerów) wyznaczone dla wskazanych atomów mostkujących potwierdzają hipotezę o możliwości powstania drogi wymiany magnetycznej w analizowanych związkach. Zbieżne rezultaty otrzymałem także z analizy populacji Mullikena.

W interpretacji oddziaływań międzycząsteczkowych kluczową rolę odgrywają także orbitale HOMO i LUMO. Obliczona energia orbitalu HOMO -3,820 (dla **15**) i -12,688 eV (dla **16**) jak również energia orbitalu LUMO wynosząca -0,909 (dla **15**) i -12,444 eV (dla **16**) wskazuje na przerwę energetyczną między orbitalami granicznymi wynoszącą odpowiednio 2,911 i 0,244 eV.

## Wnioski

Zbadane przeze mnie wielordzeniowe układy ujawniają zasadniczą rolę ligandów łącznikowych w konstrukcji sieci koordynacyjnych. Wymiarowość magnetyczna uzyskiwanych połączeń była uzależniona od stechiometrii oraz charakteru oddziaływań niekowalencyjnych takich jak wiązanie wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, efekty rozpuszczalnikowe i inne.

Wielkość i rodzaj obserwowanych sprzężeń magnetycznych w zbadanych przeze mnie układach zależą od:

- rodzaju mostkującego liganda. Dla antyferromagnetycznych oddziaływań magnetycznych najbardziej efektywnym jest ligand, który posiada dostępne orbitale

molekularne mogące oddziaływać w czasie tworzenia wiązań chemicznych z orbitalami d jonów metali, podczas gdy ferromagnetyzm preferuje ortogonalność tych orbitali. Grupa hydroksylowa wydaje się być lepszym mediatorem magnetycznych oddziaływań niż ligand tiocyjanianowy, a zwłaszcza tiodipropionowy, który stanowi raczej zawadę przestrzenną uniemożliwiającą magnetyczną nadwymianę.

- konformacji mostka oraz wartości kąta-mostkującego, zwłaszcza w przypadku mostkującej grupy hydroksylowej;
- brakiem planarności (słabsze oddziaływania orbitali);
- symetrią chromoforu CuL, która powoduje słabą delokalizację gęstości elektronowej zgromadzonej na orbitalach metalicznego centrum w kierunku orbitali ligandów mostkujących;
- stosunkowo długimi odległościami Cu ···Cu wewnątrz supramolekularnej sieci.

#### **PODSUMOWANIE. NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA.**

1. Scharakteryzowanie roli zastosowanych ligandów wielodonorowych w konstrukcji sieci koordynacyjnych o różnej topologii: struktury monomeryczne, dimeryczne czy też trimeryczne oraz ich wpływu na obserwowane oddziaływania magnetyczne.
2. Wykazanie wpływu i charakteru oddziaływań niekowalencyjnych takich jak wiązanie wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, efekty rozpuszczalnikowe na wymiarowość strukturalną i magnetyczną uzyskiwanych połączeń.
3. Wyznaczenie prawdopodobnych ścieżek nadwymiany magnetycznej w analizowanych jedno- i wielordzeniowych związkach kompleksowych Cu(II) Mn(II) i Ni(II). Przeprowadzenie teoretycznej analizy obserwowanych w badanych układach oddziaływań wymiennych z użyciem algorytmów dopasowań opartych na odpowiednich hamiltonianach spinowych pozwalających na uzyskanie właściwego modelu obsadzenia stanów spinowych w zależności od temperatury oraz wyznaczenie parametrów charakteryzujących właściwości magnetyczne: całka wymiany izotropowej, parametrów D i g.
4. Wyjaśnienie zaproponowanych mechanizmów oddziaływań wymiennych za pomocą badań teoretycznych (DFT) umożliwiających ocenę udziału i charakteru orbitali magnetycznych jonów metali, mostków jak również wiązań wodorowych uczestniczących w oddziaływaniach magnetycznych.



5. Przeprowadzenie korelacji magneto-strukturalnej w zbadanych materiałach. Wykazanie zależności siły i rodzaju obserwowanych sprzężeń magnetycznych w szczególności od: rodzaju i symetrii paramagnetycznego centrum, rodzaju mostkującego liganda, konformacji mostka, wartości kąta-mostkującego, odległości oddziaływujących jonów metali oraz obecności wiązań niekowalencyjnych.

*Przedstawione problemy badawcze realizowane przeze mnie po uzyskaniu tytułu doktora są tematyką nową, odmienną od tej prezentowanej w ramach dysertacji doktorskiej.*

## **II.4. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH**

Po uzyskaniu w 1993 r. tytułu magistra chemii rozpocząłem studia doktoranckie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Danuty Michalskiej-Fąk. Zainteresowałem się tematyką zbadania przydatności funkcjonałów BP86, BLYP, B3PW91 i B3LYP do wiarygodnych obliczeń częstości drgań oraz integralnych intensywności pasm w widmach podczerwieni w niskotemperaturowych matrycach gazów szlachetnych. Moje badania teoretyczne dotyczyły głównie struktur i widm oscylacyjnych cyklicznych sześcioczłonowych imidów: 1-metylouracylu, dihydrouacylu i glutarimidu, których pochodne wykazują aktywność biologiczną, a wyniki badań zostały zawarte w sześciu pracach opublikowanych przed lub w krótkim czasie po doktoracie (1999 r.) (pkt III.1 [1-3], pkt III.2 [27, 28, 30]). Rezultaty tych prac pozwoliły mi na rozszerzenie moich badań w kolejnych latach o grupę związków będących pochodnymi fenolu (4 prace, pkt III.1 [7], pkt III.2 [32, 31, 29]), pirydyny (pkt. III.2 [25]), propanolu (pkt. III.2 [22]) czy enfluranu (pkt. III.2 [24]).

Po doktoracie zainteresowałem się również nową tematyką dotyczącą oddziaływań międzycząsteczkowych (pkt. III.2 [10, 14, 16, 26]), a w szczególności teoretyczną analizą oddziaływań magnetycznych paramagnetycznych kompleksów metali d-elektronowych z uwzględnieniem rozpoznania potencjalnych ścieżek wymiany magnetycznej bazujących na wyznaczonej wymiarowości magnetycznej. Wynikiem tej działalności jest osiem prac wybranych do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego. Interesujące wnioski na temat wpływu czynników strukturalnych, a zwłaszcza konformacji ligandów mostkujących, na siłę magnetycznych sprzężeń zawarłem również w pracy opublikowanej w Dalton Transactions, 2015 (pkt. III.2 [15]). Szczegółowa analiza teoretyczna ścieżek oddziaływań magnetycznych pozwalająca na wyjaśnienie przyczyn i natury sprzężenia wymiennego

między niesparowanymi elektronami jonów metali stanowi kolejny krok w kierunku projektowania i syntezy układów magnetycznych nowej generacji.

W tym kierunku zmierzają również prowadzone przeze mnie obliczenia mające na celu teoretyczne wyznaczenie wielkości i znaku parametru  $D$  - wielkości charakteryzującej anizotropię magnetyczną jako procesu warunkującego odwrócenie spinu w procesach relaksacji magnetycznej typowej dla układów SMM czy SIM (pkt. III.2 [3, 8]).

Kolejnym zadaniem, które chciałbym rozwijać w przyszłości są obliczenia dokowania molekularnego wykonywane dla układów wykazujących aktywność biologiczną pozwalające na wyznaczenie możliwych mechanizmów oddziaływań biomolekuł. Pilotażowe w tym aspekcie wyniki zostały zawarte w pracy (pkt. III.2 [4]).

### **III. OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE, POPULARYZUJĄCE NAUKĘ I ORGANIZACYJNE.**

#### **III.1. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA:**

##### **III.1.1. PROWADZENIE ZAJĘĆ:**

1. Podstawy Chemii Nieorganicznej – **laboratorium**
2. Podstawy Chemii Ogólnej – **ćwiczenia rachunkowe**
3. Fizykochemiczne Metody Badawcze – **laboratorium (zaprojektowanie, opracowanie tematyki zajęć i prowadzenie laboratorium)**
4. Informatyka I - **ćwiczenia**
5. Informatyka II - **ćwiczenia**
6. Spektroskopowe Metody Interpretacji Związków - **ćwiczenia**
7. Technologie Informacyjne - **ćwiczenia**

##### **III.1.2. OPIEKA NAD STUDENTAMI:**

- Prace Magisterskie - 7 prac
- Prace licencjackie - 10 prac
- Recenzje prac magisterskich (6) i licencjackich (8):

##### **III.1.3. WYRÓŻNIENIE DYDAKTYCZNE:**

- Zajęcie III miejsca w konkursie „Najlepszy prowadzący na Wydziale Chemicznym” w 2015 roku

#### **III.2. DZIAŁALNOŚĆ POPULARNO-NAUKOWA:**

1. Uczestnictwo w projekcie „*Młody chemik eksperymentuje*” na Politechnice Wrocławskiej, projekt wyrównywania szans dla uczniów szkół podstawowych, gimnazjalnych i średnich usytuowanych na wsiach i małych miejscowościach.
2. W latach 2010-15 recenzent prac studenckich w ramach projektu „Ko-oper Field”
3. Recenzent prac naukowych w czasopismach z Listy Filadelfijskiej: Journal of Molecular Structure, Journal of Coordination Chemistry,

#### **III.3. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA:**

**2000, 2002, 2004**

Członek Komitetu Organizacyjnego „International Winter School

**2006, 2008, 2010, 2012** on Coordination Chemistry”, Karpacz

**2014, 2016** Sekretarz „International Winter School on Coordination Chemistry”,  
Karpacz

**2016** Edytor Książki Abstraktów „International Winter School on Coordination  
Chemistry”, Karpacz

**1994-2017** – sporządzanie corocznych naukowych sprawozdań z działalności **Zakładu Chemii  
Nieorganicznej i Strukturalnej PWr**

