

AUTOREFERAT

Dr Małgorzata Teresa Kaczmarek

Właściwości templatowe jonów metali w syntezie nowych kompleksów typu salenu

Załącznik nr 2a

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań 2018

1. Imię i nazwisko:

Małgorzata Teresa Kaczmarek

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

- 1996 **magister chemii**, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
Kierunek: Chemia
Promotor : Prof. dr hab. Wanda Radecka-Paryzek
Tytuł pracy magisterskiej: Kompleksy jonu glinu z ligandami N- i N,O-donorowymi
- 2001 **doktor nauk chemicznych w zakresie chemii**, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
Promotor : Prof. dr hab. Wanda Radecka-Paryzek
Tytuł pracy doktorskiej: Supramolekularne jednordzeniowe oraz homo- i heterodwurdzeniowe kompleksy jonów metali typu zasad Schiffa

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 2002- obecnie **Adiunkt**
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
- 2001-2001 **Asystent**
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
- 2009-2010 **Naukowy staż zagraniczny**, Université Louis Pasteur, Institut Charles Sadron, Strasbourg, Francja (18 miesięcy)
- 2018 **Naukowy staż zagraniczny** Centre Tecnologic de la Quimica de Catalunya, Tarragona, Hiszpania (1 tydzień)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Właściwości templatowe jonów metali w syntezie nowych kompleksów typu salenu

b) Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiącej osiągnięcie naukowe:

Osiągnięcie stanowi monotematyczny cykl obejmujący 7 publikacji (H1-H7) w czasopismach z listy JCR (Journal Citation Reports) oraz 1 rozdział w książce (H8).

- [H1] **M.T. Kaczmarek**, M. Kubicki*,
The trimorphic structure of *N,N'*-bis(5-methyl-salicylidene)-4-methyl-1,3-phenylenediamine,
Acta Cryst. B, **2014**, B70, 792-800,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 2,184 (4,174),
Ilość punktów MNiSW: 30

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zdobyciu funduszy na prowadzenie badań, syntezie opisanych związków oraz wykonaniu większości eksperymentów i interpretacji wyników.
Szacowany udział własny: 50%*

- [H2] **M.T. Kaczmarek***, R. Jastrzab, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski,
Supramolecular polymer of Schiff base gadolinium complex: Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties,
Inorg. Chim. Acta, **2015**, 430, 108-113,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 1,918 (1,889),
Ilość punktów MNiSW: 25

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zdobyciu funduszy na prowadzone badania, syntezie opisanych związków oraz wykonaniu większości eksperymentów, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.
Szacowany udział własny: 80%*

- [H3] **M.T. Kaczmarek***, M. Kubicki, Z. Hnatejko,
Two types of Lanthanide Schiff base complexes: synthesis, structure and spectroscopic studies,
Polyhedron, **2015**, 102, 224-232,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 2,108 (1,870),
Ilość punktów MNiSW: 30

*Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zdobyciu funduszy na przeprowadzone badania i syntezie opisanych związków także wykonaniu większości eksperymentów, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami
Szacowany udział własny: 90%*

- [H4] R. Jastrzab*, **M.T. Kaczmarek**, M. Nowak, A. Trojanowska, M. Zabiszak,
Complexes of polyamines and their derivatives as living system active compounds, Coord. Chem. Rev., **2017**, 35, 32-44,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 14,499 (13,215),
Ilość punktów MNiSW: 50.

*Mój udział polegał na opracowaniu danych dotyczących pochodnych poliamin - związku typu zasady Schiffa, dyskusji nad koncepcją pracy i opracowaniu graficznym pracy.
Szacowany udział własny: 35%*

- [H5] **M.T. Kaczmarek**, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab*
Complexes formation of lanthanide ions with *N,N'*-bis(5-methylsalicylidene)-4-methyl-1,3-phenylenediamine – potentiometric and spectroscopic studies
J. Iran. Chem. Soc., **2018**, 15, 407-414,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 1,593 (1,331),
Ilość punktów MNiSW: 25.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zdobyciu funduszy na przeprowadzenie badań, syntezie opisanych związków, wykonaniu większości eksperymentów, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny: 85%

- [H6] **M.T. Kaczmarek***, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrząb,
Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity,
Coord. Chem. Rev., **2018**, 370, 42–54,
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 14,499 (13,215),
Ilość punktów MNiSW: 50.

Mój udział polegał na ogólnej koncepcji pracy, przeglądzie literatury, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami

Szacowany udział własny: 60%

- [H7] **M.T. Kaczmarek***, M. Skrobanska, M. Zabiszak, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki, R. Jastrzab
Coordination properties of *N,N'*-bis(5-methylsalicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine with d- and f-electron ions: crystal structure, stability in the solution, spectroscopic and spectroelectrochemical studies
RSC Advances., **2018**, 8, 30994–31007
Impact Factor (5-letni Impact Factor): 2,936 (3,096),
Ilość punktów MNiSW: 35.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zdobyciu funduszy na przeprowadzone badania i syntezie opisanych związków oraz wykonaniu większości eksperymentów, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami

Szacowany udział własny: 75%

- [H8] **M.T. Kaczmarek***
Synthetic aspects, crystal structures and biological activities of d- and f-metal salen-type complexes,
New-generation bioinorganic complexes, ISBN 978-3-11-034880-4, **2016**, 4, 107-120

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny: 100%

* - autor korespondencyjny

Łączna liczba publikacji: 36

Liczba publikacji z listy JCR (Journal Citation Reports): 25

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 220

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: 9

Sumaryczny Impact Factor publikacji wchodzących w skład cyklu według bazy Web of Science: 39,737

Sumaryczny 5-letni Impact Factor publikacji wchodzących w skład cyklu według bazy Web of Science: 38,790

Średni Impact Factor (5-letni Impact Factor) dla publikacji wchodzących w skład cyklu: 4,967 (4,849)

Sumaryczna wartość punktów MNiSW dla publikacji wchodzących w skład cyklu: 245

Średnia ilość punktów MNiSW: 30,625

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

Wstęp

Projektowanie i synteza związków wykazujących właściwości kompleksujące jony metali jest intensywnie rozwijaną tematyką badawczą w ostatnich latach. Jest ona między innymi związana z otrzymaniem kompleksów jedno-, dwu- i wielordzeniowych, które mogą pełnić rolę np. prostych modeli układów biologicznych. W tym aspekcie na szczególną uwagę zasługują ligandy typu zasady Schiffa, które otrzymano po raz pierwszy przez niemieckiego chemika Hugo Schiffa w 1864 roku. Zasady te są to związki zawierające ugrupowanie iminowe (C=N) powstające w wyniku reakcji kondensacji cząsteczki związku karbonylowego (aldehydu lub ketonu) z cząsteczką aminy pierwszorzędowej (RNH₂). Związki te posiadają zabarwienie żółte, czerwone lub pomarańczowe, a grupa iminowa spełnia rolę chromoforu. Zasady Schiffa wykorzystywane są do spektrofotometrycznej identyfikacji amin głównie aromatycznych oraz jonów wielu metali, z którymi tworzą charakterystycznie zabarwione związki kompleksowe [1].

Salenowe zasady Schiffa to szczególna grupa związków iminowych powstających w wyniku reakcji kondensacji aldehydu salicylowego lub jego pochodnych oraz diamin. Nazwa zwyczajowa *salen* pochodzi od pierwszego związku tego typu *N,N'*-bis(salicylideno)-etylenodiamina, otrzymanego przez Paula Pfeiffera w 1933 roku w wyniku reakcji kondensacji aldehydu salicylowego oraz etylenodiaminy [1]. Intensywny rozwój badań związków koordynacyjnych salenu oraz typu salenu rozpoczął się w roku 1938 roku, kiedy odkryto, że kompleks salenu z jonem kobaltu(II) może odwracalnie wiązać tlen cząsteczkowy.

Salenowe zasady Schiffa są ważnymi, wielofunkcyjnymi, acyklicznymi ligandami wykazującymi właściwości magnetyczne, fotofizyczne i katalityczne w kompleksach z jonami metali. Projektowanie i synteza ligandów typu-salenu stanowi nadal ważną dziedzinę chemii [2-6]. Na uwagę zasługuje fakt, że ligandy te poprzez utworzenie połączeń koordynacyjnych stabilizują jony metali na różnych, w tym niestabilnych, stopniach utlenienia, a także dają możliwość kontrolowania aktywności jonów metali w procesach katalizy homo- i heterogenicznej [7-9]. Związki koordynacyjne typu-salenu są jako pestycydy, czy herbicydy [10] ale także jako elektrody jonoselektywne do oznaczania anionów w próbkach analitycznych czy też wykorzystywane są jako bloki budujące materiały ciekłokrystaliczne [11-15]. Kolejny intensywny wzrost zainteresowania tymi związkami zanotowano wraz z odkryciem ich działania przeciwnowotworowego, przeciwbakteryjnego, antywirusowego oraz przeciwgrzybicznego, które można znacznie zwiększyć poprzez koordynację z jonami metali [16,17]. Kompleksy typu-salenu z jonami metali d-elektronowymi pełnią rolę modeli enzymów takich jak dysmutaza ponadtlenkowa, oksydaza galaktozowa, witamina B₁₂, a także mogą wiązać lub ciąć biocząsteczki takie jak DNA lub białka. [1, 18]. Ponadto kompleksy jonów lantanowców(III) stosowane są w medycynie jako środki kontrastowe do obrazowania metodą Rezonansu Magnetycznego MRI (ang. *Magnetic Resonance Imaging*) ze względu na swoje właściwości paramagnetyczne [19]. Stwierdzono także, że kompleksy

typu-salenu z jonami metali d-elektronowych także mogą być wykorzystywane jako czynniki kontrastujące tej technice obrazowania [20].

Ligandy typu-salenu opisywane są w literaturze jako klasa czterokoordynacyjnych związków z charakterystycznym układem atomów donorowych typu $[N_2O_2]$ i płaską konformacją, o kształcie miski lub parasola (ang. *bowl or umbrella*), w których terminalne grupy hydroksylowe jednostek aldehydowych znajdują się wobec siebie w pozycji *cis*, rysunek 1a. Należy podkreślić, że wiele przykładów literaturowych kompleksów z tego typu ligandami wskazuje na konformację, w której grupy hydroksylowe jednostek aldehydowych znajdują się wobec siebie w pozycji *trans*, rysunek 1b [7].



Rys. 1. Konformacje ligandów w kompleksach salenowych

Połączenie właściwości koordynacyjnych ligandów typu-salenu z jonami metali doprowadziły do otrzymania nowych jedno- [24, 25] oraz wielordzeniowych związków koordynacyjnych [23-28], w których ligandy pełnią rolę „anteny” dla właściwości luminescencyjnych lantanowców [29, 30].

Głównym czynnikiem determinującym strukturę związków koordynacyjnych ligandów typu-salenu z jonami metali d- jak i również f-elektronowych jest proces samoorganizacji. Proces ten obejmuje organizację prostych cząsteczek w bardziej skomplikowane struktury, wynikające z tworzenia oddziaływań elektrostatycznych, π - π , Van der Waalsa, i wiązań wodorowych [31]. Spośród powstających słabych oddziaływań wiązanie wodorowe uważa się za najskuteczniejsze, które porządkuje proste cząsteczki w bardziej skomplikowane struktury supramolekularne. Liczba potencjalnych wiązań wodorowych, rozmieszczenie grup donorowych i akceptorowych wpływa na złożoność i trwałość tworzonych struktur [32]. Nie mniej jednak istnieją przykłady sieci polimerowych opartych na pojedynczym wiązaniu wodorowym [33].

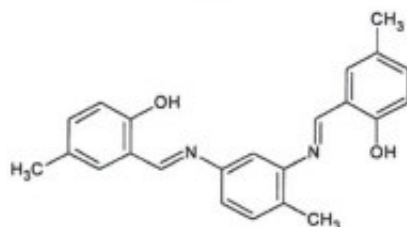
Preferencje i wymagania jonów metali w tworzeniu związków koordynacyjnych także determinują ich strukturę. Jony lantanowców(III) preferują wysoką liczbę koordynacyjną w związkach kompleksowych, a co najważniejsze ich zmienne i elastyczne otoczenie koordynacyjne, mają ogromny potencjał w projektowaniu nowych kompleksów o skomplikowanej strukturze [34, 35]. Kolejnym czynnikiem decydującym o strukturze związków kompleksowych jonów lantanowców jest *kontrakcja lantanowców*. W wyniku tego zjawiska zaobserwowano zmniejszanie się liczby koordynacyjnej jonów metali wzdłuż szeregu lantanowców: w przypadku lekkich lantanowców, preferowana liczba koordynacyjna wynosi 10 lub 9, natomiast w przypadku ciężkich lantanowców wynosi 9 lub 8, a czasami nawet 7 [36-38].

Wyniki badań i dyskusja

Podstawowym celem pracy habilitacyjnej było zbadanie właściwości koordynacyjnych ligandów salenowych z jonami miedzi(II) i jonami lantanowców(III), opracowanie optymalnych warunków syntezy badanych związków oraz ich pełna spektralna i analityczna charakterystyka. Określone na podstawie badań potencjometrycznych trwałości otrzymanych związków kompleksowych, co z punktu widzenia potencjalnych zastosowań związków kompleksowych jest niezwykle istotne.

Wykorzystaną w pracy metodą otrzymania związków kompleksowych była synteza templatowa, która początkowo stosowana była tylko do otrzymywania związków makrocyklicznych [39], a z czasem z powodzeniem znalazła zastosowanie do otrzymywania innych typów związków. W metodzie templatowej cyklizacja substratów zachodzi w obecności jonu metalu, który pełni rolę wzorca, szablonu. Jon metalu odgrywa istotną rolę w sterycznym kierowaniu przebiegiem reakcji, umożliwiając poprzez koordynację takie usytuowanie cząsteczek organicznych reagentów, w wyniku którego następuje zamknięcie pierścienia lub utworzenie kompleksów acyklicznych. [40, 41].

Pierwszym etapem moich badań była synteza liganda *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenediamina (H_2L , Rys.2), który otrzymano w wyniku reakcji kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylenodiaminy.

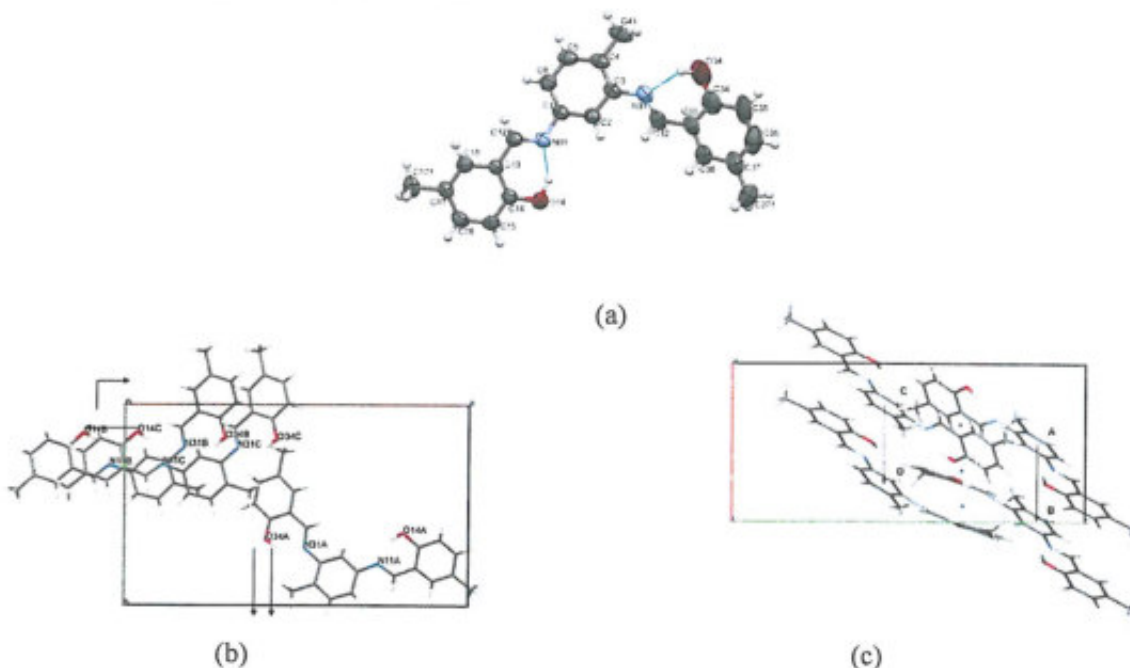


Rys. 2. Wzór liganda *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenediamina (H_2L)

Następnie przeprowadzono nieudaną próbę syntezy związków kompleksowych z jonami lantanowców (La(III), Nd(III), Sm(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III)), której rezultatem było otrzymanie nieskompleksowanego liganda *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenediaminy. Stwierdzono, że obecność w środowisku reakcji jonu metalu, pomimo braku reakcji kompleksowania powoduje, że otrzymany związek krystalizuje w trzech różnych formach polimorficznych z różną liczbą (Z') symetrycznie niezależnych cząsteczek w asymetrycznej komórce:

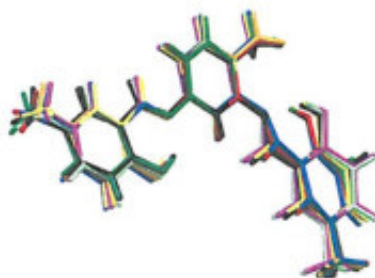
- (i) $Z'=1$ – ligand otrzymany w reakcji kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylenodiaminy oraz w reakcjach templatowych w obecności jonów: samaru(III), terbu(III), holmu(III) oraz iterbu(III) krystalizuje w formie jednej cząsteczki w komórce (Rys. 3a);
- (ii) $Z'=3$ – ligand otrzymany w reakcji templatowej aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylenodiaminy w obecności jonu lantanu(III) krystalizuje w formie trzech cząsteczek w komórce (Rys. 3b);

(iii) $Z'=4$ – ligand otrzymany w reakcji templatowej aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylendiaminy w obecności jonu holmu(III) krystalizuje w formie czterech cząsteczek w asymetrycznej komórce (Rys. 3c) [42].



Rys. 3. Przestrzenne ułożenie cząsteczek liganda H₂L. a) reakcja bez udziału jonów metali oraz w obecności czynników templatowych jonów Sm(III), Tb(III), Ho(III) i Yb(III); b) reakcja w obecności jonu La(III); c) reakcja w obecności jonu Nd(III)

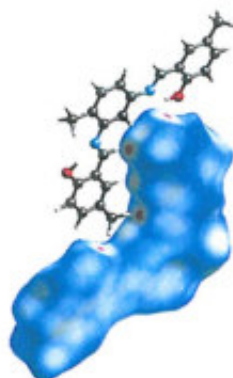
Jak można zauważyć na konformację cząsteczki bezpośrednio wpływa wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (O-H...N), natomiast na sposób przestrzennego upakowania w komórce krystalicznej mają wpływ tylko słabe oddziaływania międzycząsteczkowe. Konformacja cząsteczki liganda wskazuje na to, że grupy hydroksylowe w terminalnych pierścieniach aromatycznych znajdują się w pozycji *trans*. Badania krystalograficzne pokazały także, że cząsteczka liganda jest płaska dla formy $Z'=1$, natomiast w pozostałych dwóch formach obserwuje się skrócenie cząsteczki ($Z'=3$ i $Z'=4$). Skrócenie cząsteczek związku spowodowane jest wymaganiami sterycznymi upakowania trzech ($Z'=3$) lub czterech ($Z'=4$) cząsteczek liganda H₂L w komórce krystalicznej. Porównanie konformacji wszystkich form ligandów przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Porównanie konformacji ośmiu symetrycznie niezależnych cząsteczek liganda H₂L w otrzymanych strukturach

W celu dokładniejszego scharakteryzowania różnic pomiędzy cząsteczkami w różnych formach polimorficznych związku wykonano analizę powierzchni Hirshfelda połączonego z komputerową

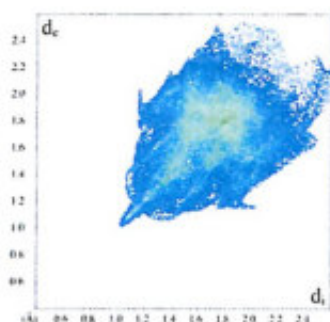
analizą danych (program *CrystalExplorer*). Metoda ta pozwala określić nawet nieznaczne różnice w charakterze oddziaływań występujących w trzech opisywanych formach związku H_2L .



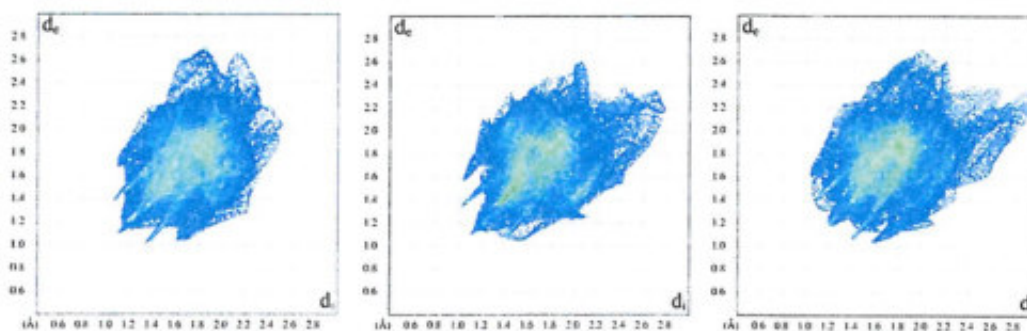
Rys. 5 Powierzchnia Hirshfelda dla formy $Z'=1$ z jedną sąsiadującą cząsteczką

Rysunek 5 przedstawia przykład powierzchni Hirshfelda dla formy $Z'=1$ oddziałujące z sąsiadującą cząsteczką, który pokazuje idealne dopasowanie kształtu i oddziaływań w cząsteczkach, czerwone kropki oznaczają bliskie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe. Rysunek 6 prezentuje diagramy "odcisku palca" (ang. *fingerprint*) dla otrzymanych form polimorficznych liganda.

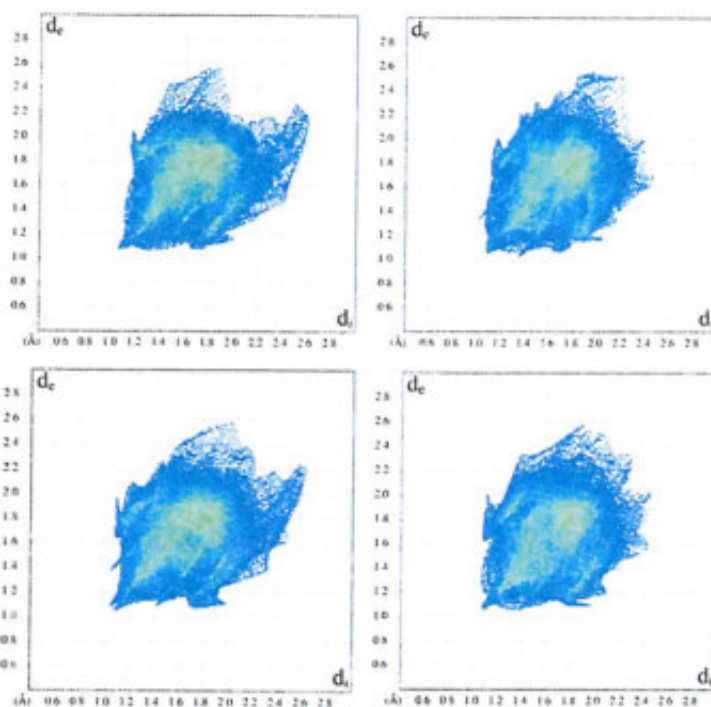
a)



b)



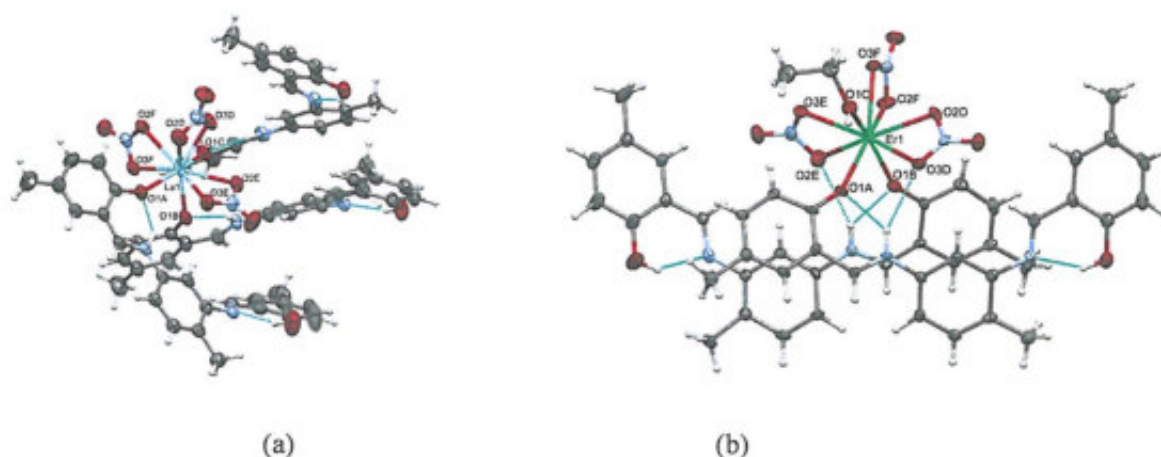
c)



Rys. 6. "Odciski palców" polimorficznych form liganda H_2L dla: a) $Z'=1$; b) $Z'=3$; c) $Z'=4$

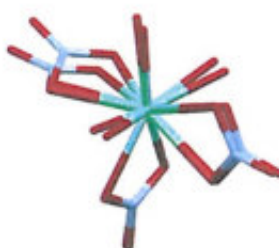
Każdy przedstawiony na rysunku 6 diagram odpowiada jednej cząsteczce liganda pochodzącej z trzech różnych polimorficznych form związku. Zmiana kształtu „odcisku palca” każdej z cząsteczek pozwoliła na określenie występujących w cząsteczkach oddziaływań. Na podstawie wykonanych diagramów stwierdzono występowanie różnych oddziaływań. Kształt w centralnej części diagramu przypominający "duży kołec" odpowiada oddziaływaniom $H\cdots H$. Natomiast pojawienie się kształtu "kolca" poniżej i powyżej przekątnej jest rezultatem oddziaływań $H\cdots O$. Uwidocznienie się pionowego szpiczastego kształtu powyżej poprzedniego spowodowane jest występowaniem oddziaływań $H\cdots C$, a asymetryczne "zamglenie", które jest obserwowane w tym samym obszarze diagramu, co oddziaływania $H\cdots O$ wywołane przez oddziaływanie $H\cdots H$. Stwierdzono, że zjawisko występowania większej liczby cząsteczek w niezależnej symetrycznej części komórki elementarnej nie jest spowodowane występowaniem oddziaływań międzycząsteczkowych, lecz wynika z tendencji do krystalizacji w takiej formie [42].

W kolejnym etapie pracy otrzymano związki kompleksowe w reakcji kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylenodiaminy w obecności jonów lantanowców ($La(III)$, $Eu(III)$, $Gd(III)$, $Tb(III)$, $Er(III)$, $Tm(III)$). W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano dwa typy związków o wzorach ogólnych $[Ln(H_2L)_3(NO_3)_3]$ dla $Ln(III) = La(III)$, $Eu(III)$ i $Tb(III)$ (typ I, rys. 7a) i $[Ln(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH](MeOH)$ dla $Ln(III) = Gd(III)$, $Er(III)$ i $Tm(III)$ (typ II, rys. 7b).



Rys. 7. Struktury krystaliczne kompleksów jonów lantanowców(III) z ligandem H₂L: a) typ I; b) typ II

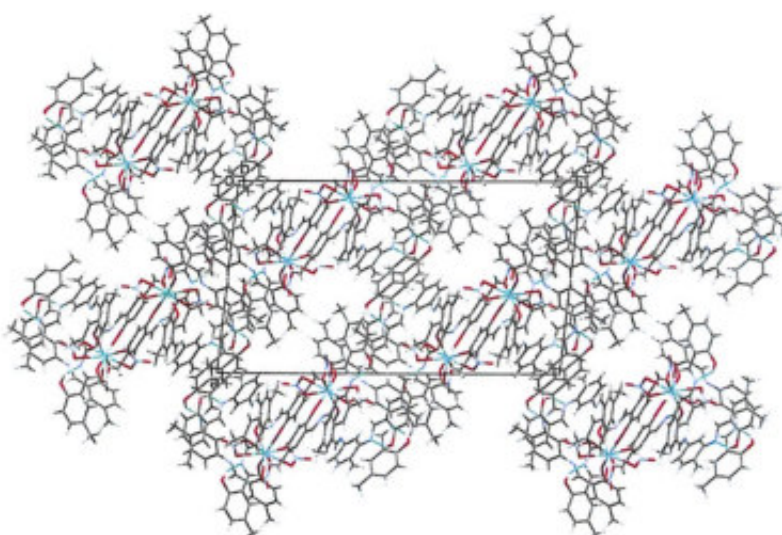
Kompleksy typu I otrzymano z jonami La(III), Eu(III) i Tm(III), natomiast typu II z jonami Gd(III), Er(III) i Tb(III). W obydwu typach związków jony lantanowców(III) są 9-cio koordynacyjne, a w wewnętrznej strefie koordynacyjnej znajdują się tylko atomy donorowe tlenu pochodzące ze skoordynowanych ligandów oraz dwufunkcyjnie skoordynowanych przeciwjonów azotanowych(V). Każdy z ligandów zarówno w I jak i w II typie jest jednofunkcyjny, a do koordynacji z jonami metali zaangażowany został tylko jeden donorowy atom tlenu liganda grupy wodorotlenowej, natomiast iminowe atomy azotu nie biorą udziału w koordynacji. Taki sposób koordynacji występuje niezwykle rzadko w kompleksach z ligandami typu salenu, które preferują koordynację [N₂O₂]. Geometria koordynacyjna jonów lantanowców(III) w obu tych typach związków to trzykrotnie centrowany pryzmat trygonalny, Rys. 8.



Rys. 8. Porównanie sfer koordynacyjnych jonów lantanowców(III) w kompleksach typu I i II

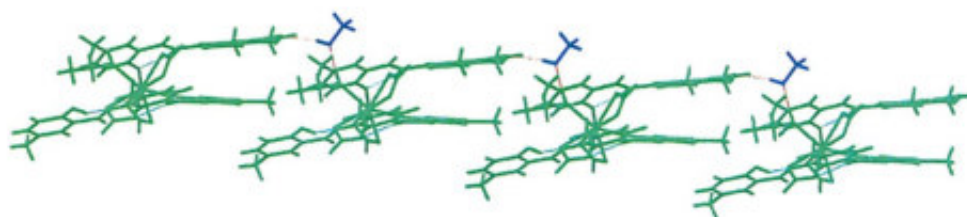
W kompleksach I typu skoordynowane zostały trzy ligandy oraz trzy dwufunkcyjnie skoordynowane przeciwjony azotanowe(V). W kompleksach typu II jedna cząsteczka liganda jest zastąpiona cząsteczką skoordynowanego rozpuszczalnika (etanolu), czyli w wewnętrznej sferze koordynacyjnej pozostają dwie cząsteczki liganda oraz trzy skoordynowane dwufunkcyjnie przeciwjony azotanowe(V). Konformacja cząsteczek liganda jest bardziej niejednolita w przypadku struktur I typu, co prawdopodobnie związane jest z koniecznością upakowania trzech cząsteczek liganda wokół jonu metalu, podczas gdy w przypadku II typu wokół jonu centralnego sterycznie nie ma miejsca dla trzech cząsteczek ligandów i w tym typie kompleksów występują tylko dwie cząsteczki liganda o znacznie „rozluźnionej” konformacji. Położenie

atomów wodoru w cząsteczkach ligandów w otrzymanych kompleksach określono na podstawie różnicowych map Fouriera. Stwierdzono, że we wszystkich ligandach wchodzących w skład obydwu typów kompleksów w części skoordynowanej z jonem metalu grupa iminowa ulega protonacji wykorzystując proton grupy wodorotlenowej, tworząc grupę NH. Natomiast w części nieskoordynowanej liganda proton grupy wodorotlenowej pozostaje przy atomie tlenu. We wszystkich ligandach grupy -NH i -OH tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe odpowiednio z atomami tlenu i azotu jako akceptorami. Upakowanie przestrzenne w obu typach kompleksów ze względu na występowanie szeregu słabych oddziaływań jest diametralnie różne. Dla I typu cząsteczki kompleksów tworzą sieć przestrzenną za pomocą oddziaływań elektrostatycznych, słabych oddziaływań Wan der Waalsa oraz wiązań wodorowych C-H...O, Rys. 9.

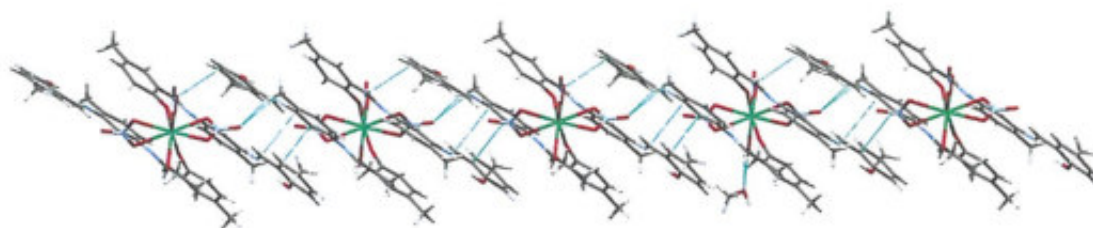


Rys. 9. Fragment sieci przestrzennej kompleksu $[La(H_2L)_3(NO_3)_3]$; Line przerywane pokazują oddziaływania stakingowe i wiązania wodorowe

W II typie związków dodatkowa, nieskoordynowana cząsteczka metanolu przez utworzenie wiązania wodorowego z cząsteczkami kompleksu, pełni ważną rolę w łączeniu cząsteczek kompleksu w długie, nieskończone łańcuchy tworząc jednowymiarowe polimery supramolekularne, (Rys. 10). Stwierdzono także obecność oddziaływań $\pi-\pi$, które wspólnie z wiązaniami wodorowymi tworzą sieć przestrzenną przedstawioną na rysunku 11.



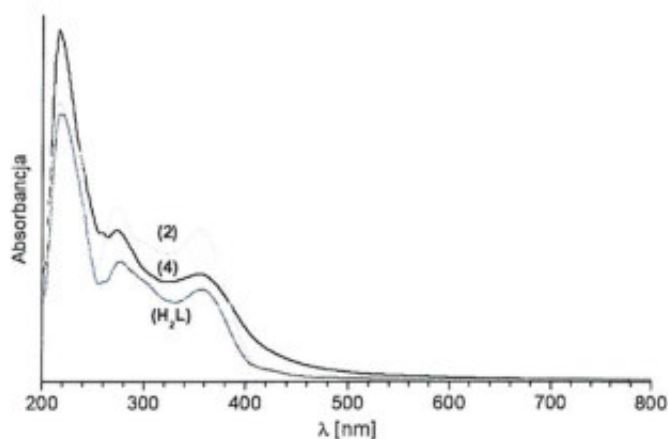
Rys. 10. Fragment utworzonego przez wiązania wodorowe polimeru supramolekularnego $[Gd(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH](MeOH)$ (cząsteczki kompleksu zaznaczono na zielono; cząsteczki metanolu – granatowy)



Rys. 11. Fragment upakowania przestrzennego kompleksu $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}](\text{MeOH})$ utworzonego przez wiązania wodorowe

Stwierdzona zmiana struktur otrzymanych kompleksów z typu I na II spowodowana jest zmniejszającym się rozmiarem promienia jonowego lantanowców. Interesujący jest fakt że, dla kompleksu jonu terbu(III), który znajduje się w środku szeregu lantanowców, na podstawie danych krystalograficznych określono typ struktury jako II nie mniej jednak kryształ miał bardzo słabą jakość, co wytłumaczyć można tym, że struktura kompleksu Tb(III) jest stanem przejściowym pomiędzy typem I, a II. Z drugiej strony na uwagę zasługuje fakt, że jon gadolinu(III) znajdujący się przed jonem terbu(III) tworzy trwały kompleks o strukturze typu II. To nietypowe zjawisko dla kompleksu jonu gadolinu(III) można wytłumaczyć zjawiskiem tzw. *gadolinium break* [43, 44]. Systematyczna zmiana właściwości chemicznych jonów lantanowców(III) wraz ze wzrostem liczby atomowej dotyczy również innych właściwości fizykochemicznych takich jak pojemność cieplna, molowa entropia, czy lepkość. Zmiany właściwości fizykochemicznych obserwowane dla jonów samaru(III), europu(III) i gadolinu(III) tłumaczy się wypełnioną do połowy powłoką 4f [45]

Ligand H_2L oraz kompleksy $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ i $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}](\text{MeOH})$, gdzie $\text{Ln} = \text{Eu}(\text{III}), \text{Tb}(\text{III}), \text{Er}(\text{III}), \text{Tm}(\text{III})$ scharakteryzowano spektroskopowo analizując widma UV-Vis i emisji. Zaobserwowano w przebiegu widm UV-Vis wszystkich związków trzy główne pasma absorpcji odpowiadające przejściom $\pi-\pi^*$ oraz $n-\pi^*$, Rys. 12. W Tabeli 1 podano długości fal dla maksimum absorpcji oraz molowe współczynniki absorpcji.



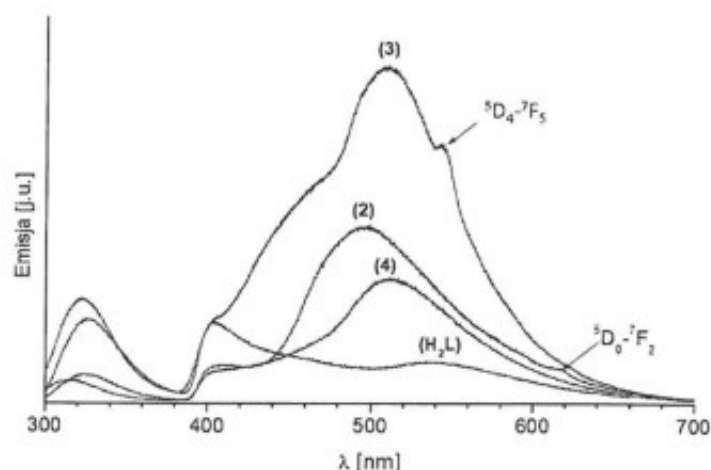
Rys. 12. Widma UV-Vis liganda (H_2L) i kompleksów $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ (2) i $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}](\text{MeOH})$ (4)

Tabela 1. Długości fal dla maksimum absorpcji oraz molowe współczynniki absorpcji badanych związków

Związek	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$])		
H ₂ L	216.0 (11.4)	276.0 (5.2)	357.5 (4.0)
[Eu(H ₂ L) ₃ (NO ₃) ₃]	217.0 (12.1)	273.5 (7.7)	354.5 (6.6)
[Tb(H ₂ L) ₃ (NO ₃) ₃]	216.5 (12.0)	278.0 (8.1)	355.0 (6.8)
[Er(H ₂ L) ₂ (NO ₃) ₃ EtOH]MeOH	215.5 (13.5)	273.5 (6.6)	352.5 (4.6)
[Tm(H ₂ L) ₂ (NO ₃) ₃ EtOH]MeOH	213.5 (11.8)	274.0 (5.6)	353.0 (4.1)

Analizując widma otrzymanych kompleksów, można stwierdzić bardzo małe przesunięcia pasm absorpcji w porównaniu do pasm obserwowanych w widmie wolnego liganda, co jednoznacznie wskazuje na to, że koordynacja jonów lantanowców(III) nie ma znaczącego wpływu na energię stanu singletowego liganda. Nie zaobserwowano także pasm absorpcji pochodzących od przejść f-f, co wskazuje, że energia przejść jest bardzo słaba wartości [47].

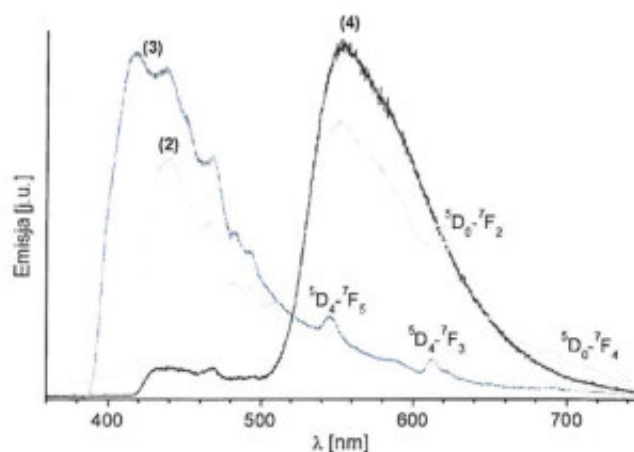
Badania fotoluminescencyjne otrzymanych związków przeprowadzono w roztworze alkoholu etylowego oraz w ciele stałym. W roztworze etanolu na widmie luminescencyjnym liganda H₂L w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali $\lambda=278$ nm obserwowano trzy pasma przy λ_{\max} 322, 403 i 533 nm. W wyniku wzbudzenia otrzymanych związków kompleksowych, zaobserwowano intensywne pasmo emisji położone przy 510 nm oraz dwa pasma o mniejszej intensywności przy 315 nm i 405 nm, które odpowiadają przejściom $\pi-\pi^*$ liganda. Na uwagę zasługuje fakt, że jony europu(III) i terbu(III) znajdujące się w kompleksach wzmacniają luminescencję liganda. W roztworach kompleksów [Eu(H₂L)₃(NO₃)₃] i [Tb(H₂L)₃(NO₃)₃] obserwuje się słabe pasma emisji położone przy 618 nm i 544 nm, które przypisano przejściom $^5D_0-^7F_2$ i $^5D_4-^7F_5$, odpowiednio jonów europu(III) i terbu(III), Rys 13.



Rys. 13. Widma emisji liganda H₂L i kompleksów [Eu(H₂L)₃(NO₃)₃](2), [Tb(H₂L)₃(NO₃)₃](3) i [Er(H₂L)₂(NO₃)₃EtOH]MeOH(4)

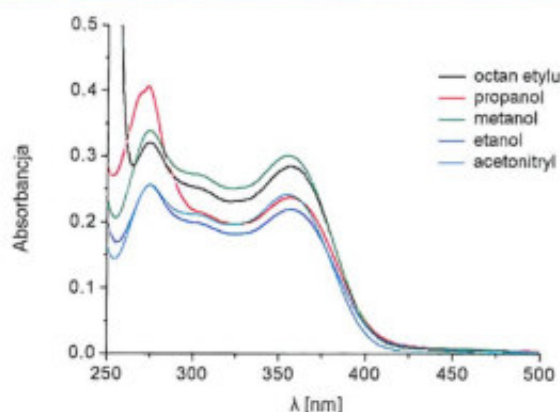
Zbadano również właściwości luminescencyjne związków [Eu(H₂L)₃(NO₃)₃], [Tb(H₂L)₃(NO₃)₃] i [Er(H₂L)₂(NO₃)₃EtOH]MeOH w ciele stałym, wzbudzając kompleksy promieniowaniem o długości fali $\lambda=278$ nm. Zarejestrowane widma wykazały batochromowe przesunięcie maksimów emisji

w porównaniu do maksimów zarejestrowanych dla związków w roztworach alkoholu etylowego. Efekt ten spowodowany jest oddziaływaniami wewnątrzcząsteczkowymi wynikającymi z bliskiego sąsiedztwa cząsteczek w ciele stałym [48]. W przypadku kompleksu $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ zarejestrowano dwa pasma położone przy 440 i 550 nm, które przypisano luminescencji liganda oraz dwa słabsze pasma 615 i 714 nm odpowiadające przejściom ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ oraz ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_4$ jonu Eu(III). W przypadku kompleksu $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ badania właściwości luminescencyjnych wykazały dwa pasma przy 545 i 612 nm odpowiadające przejściom ${}^5\text{D}_4\text{--}{}^7\text{F}_5$ oraz ${}^5\text{D}_4\text{--}{}^7\text{F}_3$ jonu Tb(III). Na widmie zarejestrowanym dla kompleksu $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}]\text{MeOH}$ nie stwierdzono charakterystycznych pasm dla centralnego jonu metalu, Rys. 14. W oparciu o uzyskane rezultaty badań luminescencyjnych stwierdzono również niską efektywność procesu wewnątrzcząsteczkowego transferu energii w przypadku kompleksów jonów europu(III) i terbu(III) oraz brak efektywności tego procesu w przypadku kompleksu jonu erbu(III). Przyczyną braku efektywności procesu wewnątrzcząsteczkowego transferu energii jest duża luka energetyczna pomiędzy najniższym poziomem energetycznym stanu trypletowego liganda, a najniższym poziomem energetycznym jonu Er(III) [49]. Słabe właściwości luminescencyjne kompleksów w roztworze wynikają z obecności oscylatorów OH znanych wygaszaczy emisji jonów lantanowców(III) [44].



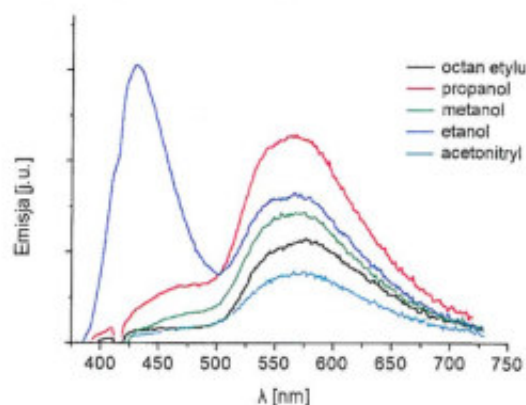
Rys. 14. Widma emisji stałych kompleksów $\text{Eu}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3$ (2), $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L})_3(\text{NO}_3)_3]$ (3) i $[\text{Er}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}]\text{MeOH}$ (4)

Zbadano wpływ rozpuszczalników takich jak: octan etylu, 1-propanol, metanol, etanol i acetonitryl na właściwości spektroskopowe kompleksu $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}]\text{MeOH}$. W widma absorpcji (Rys. 15) kompleksu stwierdzono obecność dwóch pasm przy $\lambda_1=355$ i $\lambda_2=274$ nm (Tabela 2), których położenie zmienia się w zależności od polarności zastosowanego rozpuszczalnika. Pasma przypisano przejściom elektronowym $\pi\text{--}\pi^*$ oraz $n\text{--}\pi^*$ elektronów usytuowanych w pierścieniach aromatycznych liganda oraz wolnych par elektronowych atomu azotu w grupie iminowej ($\text{C}=\text{N}$) [46].

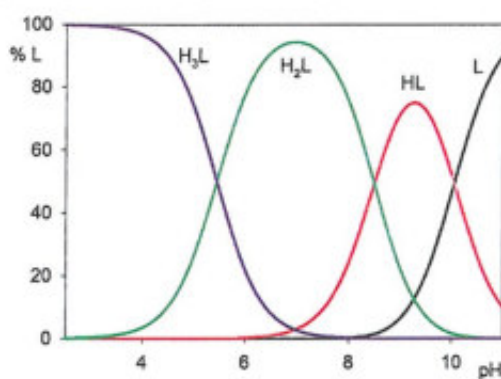
Rys. 15. Widma absorpcji $[Gd(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH]MeOH$ w badanych rozpuszczalnikachTabela 2. Dane absorpcji i emisji oraz wydajność kwantowa w różnych rozpuszczalnikach kompleksu $[Gd(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH]MeOH$

Rozpuszczalnik	λ_{abs}		λ_{em}		Φ_F
	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	
Octan etylu	274	357	~ 482	576	0.0005
l-propanol	274	357	~ 478	568	0.0014
metanol	274	355	~ 481	574	0.0009
etanol	274	356	430	571	0.0011
acetonitryl	275	355	~ 483	576	0.0005

Widma emisji kompleksu $[Gd(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH]MeOH$ zarejestrowane w różnych rozpuszczalnikach charakteryzuje się występowaniem dwóch pasm, Rys 16. Pierwsze pasmo emisji o małej intensywności, z wyjątkiem widma wykonanego w etanolu, położone jest w zakresie długości fal od 430 nm (dla etanolu) do 483 nm (dla acetonitrylu), drugie pojawia się w zakresie od 568 (dla l-propanolu) do 576 nm (dla acetonitrylu i octanu etylu) i charakteryzuje się większą intensywnością. W przypadku tego kompleksu stwierdzono, że polarność rozpuszczalników wpływa nieznacznie na położenie obu pasm. Położenia pasm emisji λ_2 w roztworach alkoholowych wskazują, że bardziej polarny rozpuszczalnik powoduje batochromowe przesunięcie pasm. Ponadto stwierdzono, że wydajność kwantowa kompleksu bezpośrednio zależy od zastosowanego rozpuszczalnika [50].

Rys. 16. Widma emisji kompleksu $[Gd(H_2L)_2(NO_3)_3EtOH]MeOH$ w badanych rozpuszczalnikach

Ponadto reakcje tworzenia kompleksów w roztworze badano za pomocą miareczkowania potencjometrycznego połączonego z komputerową analizą danych. Dla wszystkich zbadanych układów określono zestaw form powstających w roztworze, określono stałe trwałości oraz stałe równowagi reakcji tworzenia. Badania przeprowadzono dla układów Ln(III)/H₂L w stosunku molowym 1:2 i 1:3, gdzie H₂L to *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenediamina, Ln = La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III). Ze względu na niską rozpuszczalność badanych związków w wodzie, opracowano procedurę pomiarów w mieszaninie DMSO/H₂O (30 : 70). W pierwszym etapie wyznaczono stałe protonacji liganda H₂L, które wyniosły logK₁ = 10,05, logK₂ = 8,49 oraz logK₃ = 5,45. Wartości dwóch stałych protonacji logK₁ = 10,05 i logK₂ = 8,49 odpowiadają protonacji grup fenolowych, natomiast trzecia wartość logK₃ = 5,45 odpowiada protonacji iminowego atomu azotu. Na rysunku 17 przedstawiono dystrybucję poszczególnych sprotonowanych form liganda.



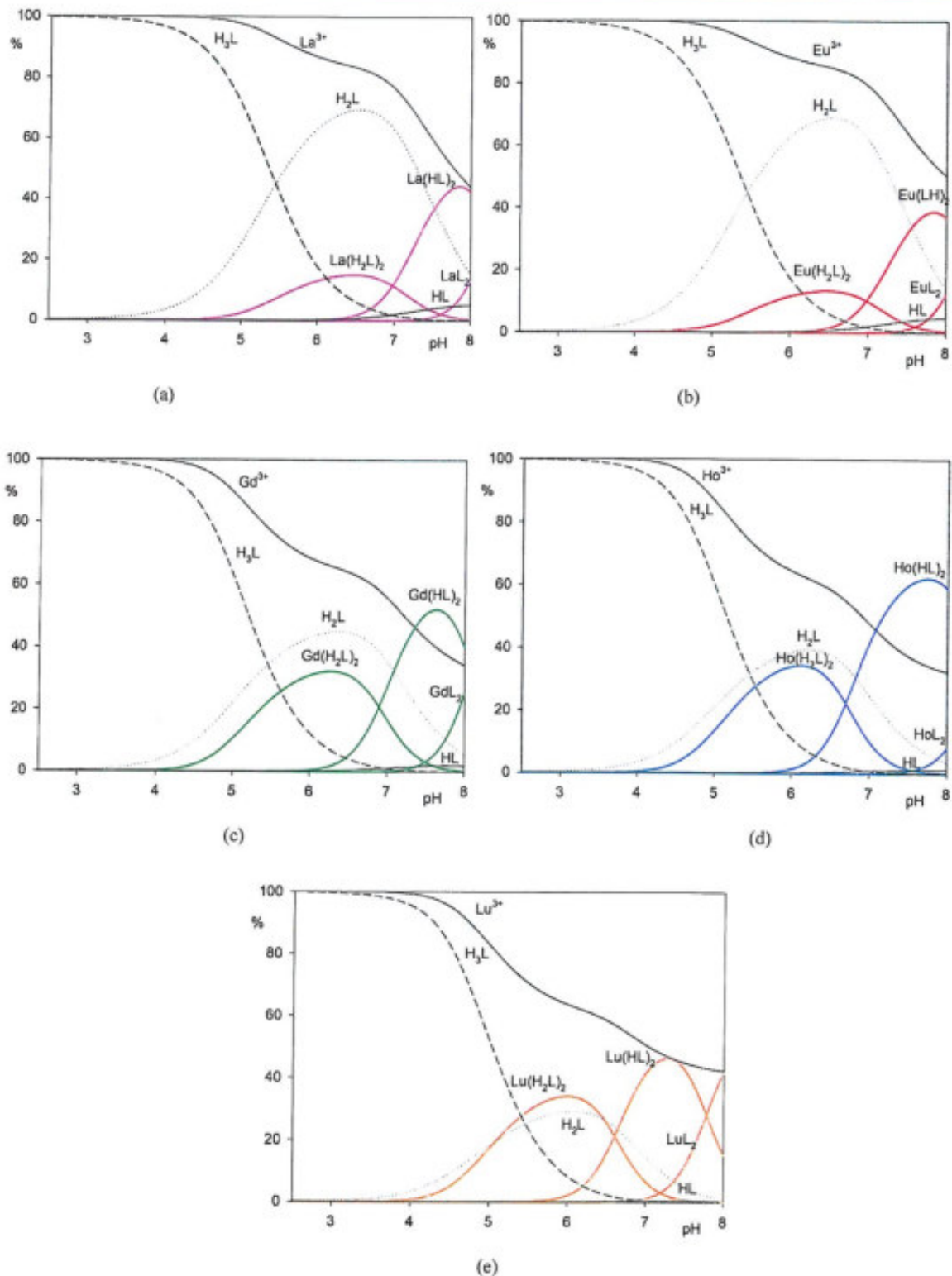
Rys. 17. Wykres dystrybucji form liganda H₂L

Stwierdzono, że ligand H₂L występuje w roztworze w trzech formach: całkowicie deprotonowanej L²⁻, częściowo deprotonowanej HL⁻ oraz obojętnej H₂L. Na podstawie wykresu dystrybucji form określono, że w zakresie pH 5–8 dominuje forma H₂L, a w zakresie pH 9–11 występują wszystkie trzy formy: L²⁻, HL⁻ i H₂L. Stałe trwałości (log β) i stałe równowagi reakcji tworzenia (log K_e) kompleksów utworzonych w układach Ln(III)/H₂L zostały przedstawione w Tabeli 3.

Tabela 3. Stałe trwałości (log β) i stałe równowagi (log K_e) kompleksów utworzonych w układach Ln(III)/H₂L (standardowe odchylenia stałych trwałości podano w nawiasach)

	La(III)/H ₂ L		Eu(III)/H ₂ L		Gd(III)/H ₂ L		Ho(III)/H ₂ L		Lu(III)/H ₂ L	
	log β	log K _e	log β	log K _e	log β	log K _e	log β	log K _e	log β	log K _e
M(H ₂ L) ₂	42.78(8)	5.70	42.74(8)	5.66	43.51(5)	6.43	43.67(7)	6.59	43.89(5)	6.81
M(HL) ₂	28.79(7)	8.69	28.77(4)	8.67	29.71(4)	9.61	30.28(8)	10.18	30.68(4)	10.58
ML ₂	12.28(6)	12.28	12.29(6)	12.29	13.51(6)	13.51	13.42(8)	13.42	15.12(5)	15.12

Stwierdzono, tworzenie się w roztworze kompleksów typu LnL₂, Ln(HL)₂ i Ln(H₂L)₂. Wszystkie formy kompleksów występują w roztworze do pH 8, a powyżej tej wartości w badanych roztworach pojawił się osad, Rys. 18.

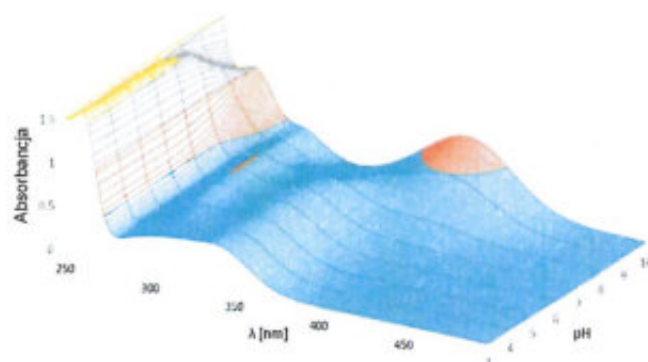


Rys. 18. Wykresy dystrybucji form badanych układów: (a) La(III)/H₂L, (b) Eu(III)/H₂L, (c) Gd(III)/H₂L, (d) Ho(III)/H₂L, (e) Lu(III)/H₂L ($C_{Ln} = 0,001M$; $CH_2L = 0,002M$)

Jak można zauważyć analizując krzywe dystrybucji form tworzenie kompleksów w roztworze rozpoczyna się przy $pH = 4,5$ dla układów jonów lantanu(III) i europu(III) oraz przy $pH = 4,0$ dla układów z jonami gadolinu(III), holmu(III) i lutetu(III) powstaniem kompleksu z obojętnym ligandem.

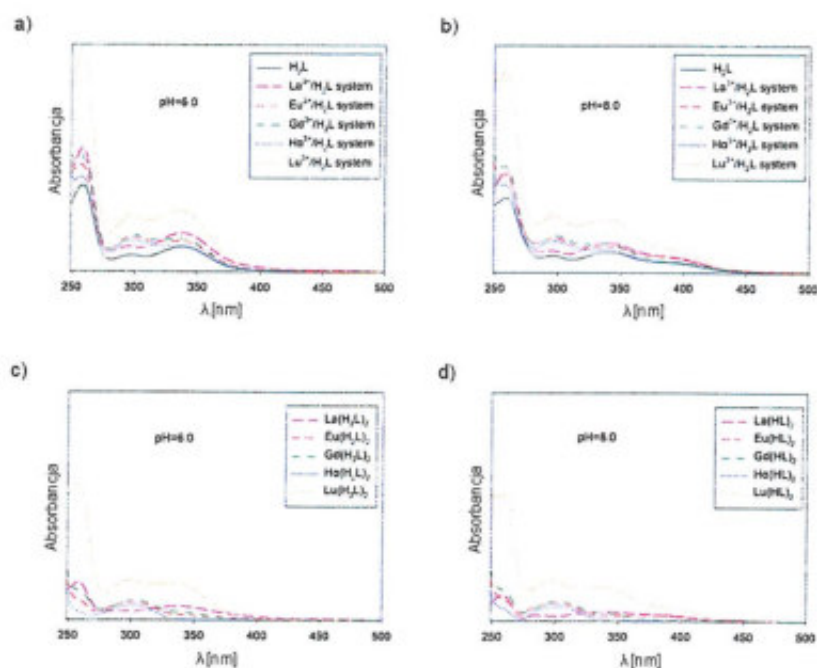
Stałe równowagi tworzenia kompleksów $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$ obliczono na podstawie równia reakcji tworzenia $2\text{H}_2\text{L} + \text{Ln}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$ i wzoru $\log K_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2} = \log \beta_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2} - 2\log \beta_{\text{H}_2\text{L}}$, które wynoszą odpowiednio: 5,70; 5,66; 6,43; 6,59 i 6,81 dla jonów La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III), tabela 3. Wyznaczone stałe trwałości kompleksów $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$ wyniosły odpowiednio 42,78; 42,74; 43,51; 43,67 i 43,89 dla jonów La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III). Kompleksy typu $\text{Ln}(\text{HL})_2$ z dwoma monoprotowanymi ligandami utworzyły się przy pH, w którym ligand H_2L jest częściowo deprotonowany, a jony lantanowców(III) łączyły się właśnie z tą formą liganda. Stałe równowagi tworzenia dla kompleksów typu $\text{Ln}(\text{HL})_2$ obliczono na podstawie równań reakcji $\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL} + \text{H}$ i $2\text{HL} + \text{Ln} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{HL})_2$. Tworzenie tych kompleksów zaobserwowano przy pH = 6,0 dla jonów La(III) i Eu(III) natomiast dla jonów Gd(III), Ho(III) i Lu(III) przy pH 5,5. Stałe równowagi tworzenia $\text{Ln}(\text{HL})_2$ wyznaczono korzystając ze wzoru $\log K_{\text{Ln}(\text{HL})_2} = \log \beta_{\text{Ln}(\text{HL})_2} - 2\log \beta_{\text{HL}}$ i wyniosły one odpowiednio 8,69; 8,67; 9,61; 10,18 i 10,58 dla jonów La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III). Wyznaczone stałe trwałości dla $\text{Ln}(\text{HL})_2$ wyniosły 28,79; 28,77; 29,71; 30,28 i 30,68 odpowiednio dla La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III). Kompleksy powstające w wysokich wartościach pH są rezultatem tworzenia połączenia pomiędzy jonami metalu i całkowicie zdeprotonowanym ligandem L^{2-} . Proces tworzenia kompleksów zachodzi według równań reakcji: $\text{HL} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}$ i $2\text{L} + \text{Ln} \rightleftharpoons \text{LnL}_2$. Stwierdzono, że proces tworzenia kompleksów rozpoczyna się przy pH = 7,5 dla jonów La(III), Eu(III) i Ho(III) oraz przy pH = 7,0 dla jonów Gd(III) i Lu(III). Stałe trwałości formy LnL_2 wynoszą odpowiednio 12,28; 12,29; 13,51; 13,42 i 15,12 dla jonów La(III), Eu(III), Gd(III), Ho(III) i Lu(III). Doskonała zgodność pomiędzy krzywymi doświadczalnymi i wygenerowanymi teoretycznie z uwzględnieniem tworzących się kompleksów, wskazuje na tworzenie w roztworze tylko kompleksów o stosunku molowym metalu do liganda 1:2. Stałe trwałości powstałych kompleksów $\text{Ln}(\text{H}_2\text{L})_2$, $\text{Ln}(\text{HL})_2$ i LnL_2 układają się w szeregu: $\text{La} \approx \text{Eu} < \text{Gd} < \text{Ho} < \text{Lu}$, co bezpośrednio zależy od zmieniającego się promienia jonowego jonów lantanowców. Zjawisko to można przypisać zjawisku kontrakcji lantanowców.

Właściwości kompleksotwórcze liganda *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenodiaminy (H_2L) względem jonów lantanowców(III) zbadano także metodą miareczkowania spektrofotometrycznego UV-Vis. Rysunek 19 przedstawia zmiany widm absorpcyjnych układu Gd(III)/ H_2L w zależności od wartości pH roztworów.



Rys. 19. Widmo absorpcji UV-Vis wybranego układu Gd(III)/H₂L w funkcji pH

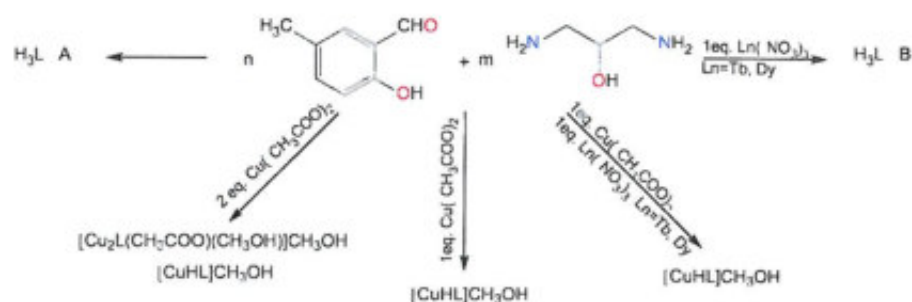
Na podstawie analizy krzywych dystrybucji form, Rys 18 stwierdzono, że kompleksy we wszystkich badanych układach dominują przy pH 6 i 8, stąd dla tych wartości przeprowadzono badania spektralne, Rys 20.



Rys. 20. Widma UV-Vis (a) układów Ln(III)/H₂L w pH = 6; (b) układów Ln(III)/H₂L w pH = 8; (c) kompleksów Ln(H₂L)₂ w pH = 6; (d) kompleksów Ln(H₂L)₂ w pH = 8

W układach, w których otrzymano związki kompleksowe w roztworze w wyniku zmiany pH zaobserwowano przy pH 8 wybudowanie się nowego pasma absorpcji zarówno dla liganda jak i dla badanych układów, które powstaje w wyniku deprotonowania grup fenolowych liganda H₂L, Rys 20a i 20b. Analizując widma kompleksów otrzymanych w formie stałej nie stwierdzono tak charakterystycznych zmian, Rys. 20c i 20d [52].

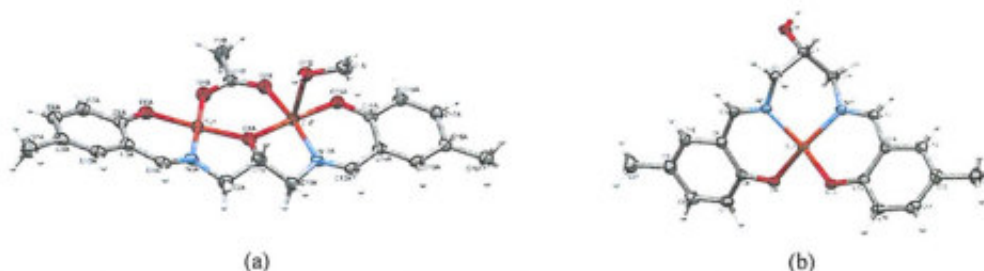
Kolejny etap badań obejmował syntezę i charakterystykę kompleksów homoi heterordzeniowych zawierających jony metali d- i f-elektronowych. Przeprowadzono reakcje templatowe aldehydu 5-metylosalicyliwego oraz 2-hydroksy-1,3-propanodiaminy w obecności jonów miedzi(II) oraz jonów lantanowców(III), Rys. 21.



Rys. 21. Schemat przeprowadzonych reakcji aldehydu 5-metylosalicyliwego oraz 2-hydroksy-1,3-propanodiaminy w obecności jonów metali

Zastosowane w reakcji homologi amin biogennych to związki występujące w niskich stężeniach w organizmach żywych jednak odgrywające w nich znaczącą rolę. Poliaminy są ligandami posiadającymi w swej budowie potencjalne atomy donorowe, które mogą tworzyć wiązania koordynacyjne z jonami metali jak również słabe oddziaływania, czy też wiązania wodorowe z innymi cząsteczkami. Poliaminy są również doskonałymi substratami w reakcjach kondensacji z ketonami lub aldehydami tworząc grupy iminowe [40]. W badaniach wykorzystana została pochodna 1,3-propanodiaminy: 2-hydroksy-1,3-propanodiamina. Wybór takiego łącznika dwóch jednostek aldehydowych pozwolił na modyfikację tradycyjnego układu atomów donorowych w ligandzie salenowym z $[N_2O_2]$ na $[N_2O_3]$.

Reakcje kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego oraz 2-hydroksy-1,3-propanodiaminy prowadzone w obecności octanu miedzi(II) doprowadziły do otrzymania kompleksów z ligandem *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-2-hydroksy-1,3-propanodiamina (H_3L) o wzorach $[Cu_2L(CH_3COO)(CH_3OH)](CH_3OH)$ i $[CuHL](CH_3OH)$, a struktury otrzymanych związków przedstawiono na rysunku 22. Jednordzeniowy kompleks $[CuHL](CH_3OH)$ otrzymano także w reakcji, która miała doprowadzić do otrzymania kompleksów heterodwurdzeniowego zawierających jony miedzi(II) i jony lantanowca(III).

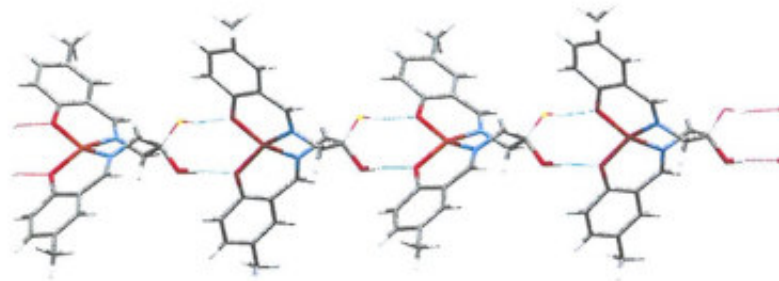


Rys. 22. Struktury krystaliczne kompleksów a) $[Cu_2L(CH_3COO)(CH_3OH)](CH_3OH)$; b) $[CuHL](CH_3OH)$

Kompleks $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH})$ zawiera dwa jony miedzi(II) połączone z jednym ligandem i jednym przeciwjonem octanowym. W kompleksach tych centralny atom tlenu koordynuje do dwóch centrów metalicznych ale geometrie koordynacyjne jonów metali są różne. Jon Cu_1 jest czterokoordynacyjny, koordynuje z trzema atomami donorowymi tlenu liganda i jednym atomem tlenu grupy octanowej tworząc geometrię prawie idealnego płaskiego kwadratu. Drugi jon Cu_2 jest pięciokoordynacyjny, koordynuje z trzema atomami donorowymi tlenu z liganda oraz jednym atomem donorowym tlenu grupy octanowej, a sferę koordynacyjną uzupełnia skoordynowany rozpuszczalnik (metanol), tworząc geometrię zniekształconej piramidy kwadratowej. Ponadto w strukturze kompleksu znajduje się nieskoordynowana cząsteczka metanolu, która odpowiedzialna jest za tworzenie trójwymiarowej sieci tego związku.

Jednordzeniowy kompleks $[\text{CuHL}](\text{CH}_3\text{OH})$ zawiera jon $\text{Cu}(\text{II})$, który jest czterokoordynacyjny, łączy się z dwoma atomami azotu i dwoma atomami tlenu liganda uzyskując geometrię spłaszczonego tetraedru. Cząsteczki kompleksu $[\text{CuHL}](\text{CH}_3\text{OH})$ łączą się ze sobą w nieskończone łańcuchy dzięki utworzeniu wiązania wodorowego $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Interesującym jest fakt, że grupy wodorotlenowe liganda znajdujące się w łańcuchu alifatycznym diaminy występują w dwóch położeniach, które powoduje utworzenie wiązań wodorowych z dwoma różnymi atomami tlenu sąsiadujących cząsteczek kompleksu,

Rys. 23.



Rys. 23. Nieskończone łańcuchy kompleksu $[\text{CuHL}](\text{CH}_3\text{OH})$ utworzone przez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

W celu zbadania mikrostruktury i pomiaru składu uzyskanych kompleksów jonów $\text{Cu}(\text{II})$ wykonano obrazowanie za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM), Rys. 24.

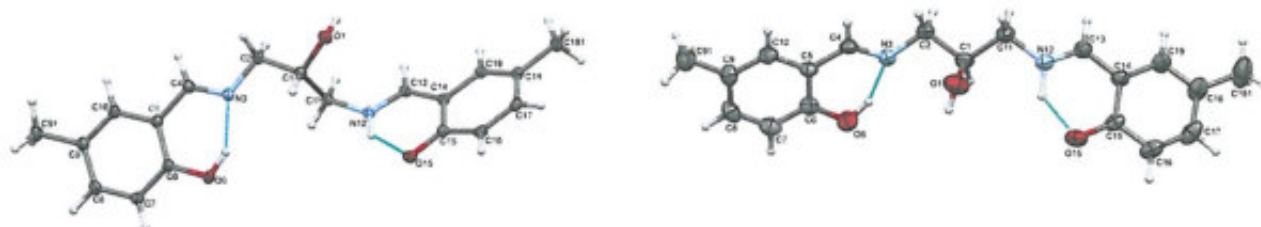


Rys. 24. Mikrografy SEM kompleksu $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH}_3)$ w różnych powiększeniach

Wykazano, że kryształy mają podłużny kształt, a ich rozmiary wynoszą od około 5 do 15 μm . Analiza SEM potwierdziła także, że kryształy kompleksu dwurdzeniowego

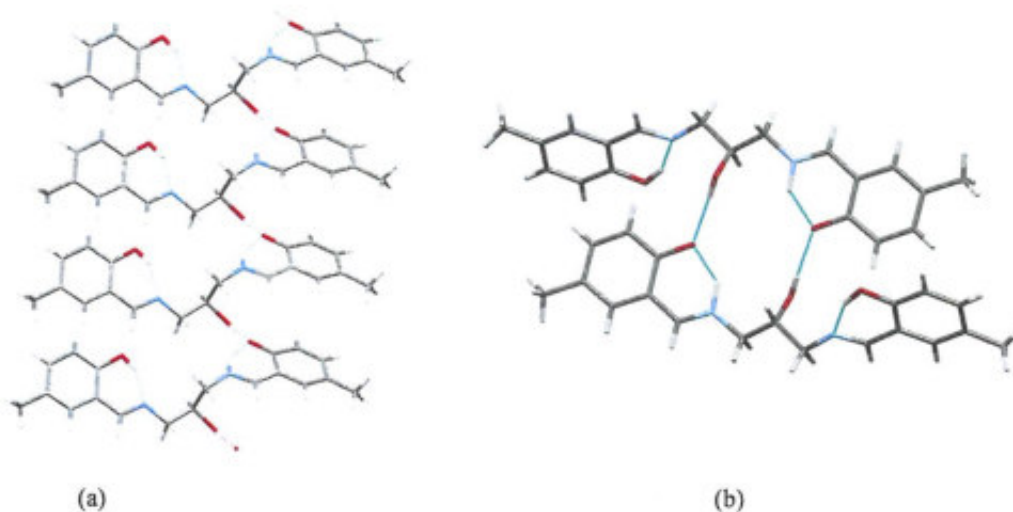
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CH}_3\text{OH}_3)]$ mają kształt sześcianu, a pojawiające się na powierzchni kryształy wyglądające jak igły to kompleks jednordzeniowy $[\text{CuHL}](\text{CH}_3\text{OH})$.

Stwierdzono, że reakcja kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego oraz 2-hydroksy-1,3-propanodiaminy pozwoliła otrzymać ligand *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-2-hydroksy-1,3-propanodiamina (H_3L A), natomiast reakcje kondensacji prowadzone w obecności jonów lantanowców(III) (dysprozu(III) oraz terbu(III)) doprowadziły do otrzymania liganda H_3L B. Otrzymane struktury liganda A i B występują w dwóch różnych polimorficznych formach krystalicznych, Rys. 23.



Rys. 23. Polimorficzne formy krystaliczne ligandów H_3L A (lewa struktura) i H_3L B (prawa struktura)

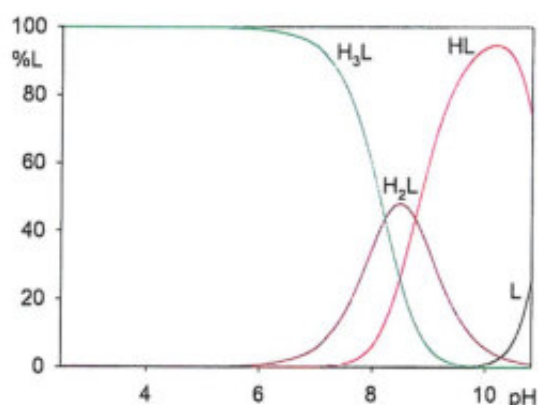
Konformacje dwóch form liganda A i B różnią się od siebie, co wpływa na to że utworzone przez ligandy motywy supramolekularne są zasadniczo odmienne. W obu przypadkach sieci supramolekularne tworzą się w wyniku powstawania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu $\text{O1}\cdots\text{O15}$. W niecentrosymetrycznej cząsteczce jaką jest forma A liganda utworzone wiązania wodorowe łączą cząsteczki w nieskończone łańcuchy (Rys. 24a), natomiast w centrosymetrycznej jaką jest cząsteczka liganda w formie B w wyniku powstania wiązania wodorowego tworzą się dimery (Rys. 24b)



Rys. 24. Sieci supramolekularne tworzące się między cząsteczkami ligandów w wyniku powstania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (a) łańcuch H_3L A; (b) dimer H_3L B

W kolejnym etapie badań przeprowadzono reakcje kompleksowania jonów miedzi(II) i jonów lantanowców z *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-2-hydroksy-1,3-propanodiamina (H_3L) za pomocą miareczkowania potencjometrycznego połączonych z komputerową analizą danych korzystając

z programu HYPERQUAD i określono stałe trwałości otrzymanych kompleksów. W pierwszym etapie tych badań wyznaczono stałe protonacji liganda na podstawie badań potencjometrycznych, Rys. 23. Wyznaczone stałe protonacji wyniosły $\log K_1 = 22,07$, $\log K_2 = 8,77$, oraz $\log K_3 = 8,23$, rys 22. Wykres dystrybucji form dla liganda H_3L pokazuje, że w zakresie pH 2,5–8,0 ligand występuje w formie obojętnej (całkowicie sprotonowanej), natomiast od pH 8,5 w roztworze występują już trzy formy H_3L , H_2L^- i HL^{2-} . Powyżej pH 9,0 forma HL^{2-} jest formą dominującą. Wyznaczone stałe protonacji $\log K_1 = 22,07$ i $\log K_2 = 8,77$ odpowiadają protonacji grup fenolowych, trzecia stała $\log K_3 = 8,23$ odpowiada protonacji atomu azotu grupy iminowej.



Rys. 26. Wykres dystrybucji form liganda H_3L

Stwierdzono, że kompleksy z jonami miedzi(II) tworzą się zarówno w ciele stałym jak i w roztworze natomiast kompleksy jonów lantanowców(III) powstają tylko w roztworze. Badania przeprowadzono dla układów w stosunku molowym $Cu(II):H_2L$ lub $Ln(III):H_2L$ 1:1, 1:2 i 2:1, gdzie H_2L to N,N' -bis(5-metylosalicylideno)-2-hydrokso-1,3-propanodiamina, a $Ln(III) = Tb(III)$ lub $Dy(III)$. Na podstawie badań potencjometrycznych połączonych z komputerową analizą danych określono formy otrzymanych w roztworze związków, ich ogólne stałe trwałości ($\log \beta$) jak również stałe równowagi reakcji tworzenia ($\log K_e$), Tabele: 4, 5 i 6.

Tabela 4. Stałe protonacji liganda H_3L , stałe trwałości ($\log \beta$) i stałe równowagi reakcji ($\log K_e$) kompleksów tworzących się w układach $Cu(II)/H_3L$ (standardowe odchylenia stałych trwałości podano w nawiasach)

Formy	Ogólne stałe trwałości $\log \beta$	Reakcje	Stopinowe stałe protonacji $\log K_{1-3}$
HL	22.07(5)	$L + H^+ \rightleftharpoons HL$	22.07
H_2L	30.84(6)	$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L$	8.23
H_3L	39.07(6)	$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L$	8.77

Formy	Ogólne stałe trwałości ($\log \beta$)	Reakcje	Stale równowagi $\log K_e$
$CuHL$	24.71(3)	$Cu^{2+} + HL \rightleftharpoons CuHL$	2.79
CuL	18.55(1)	$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons CuL$	18.55
$CuL(OH)$	10.15(6)	$CuL + H_2O \rightleftharpoons CuL(OH) + H^+$	5.86
Cu_2L	22.76(2)	$CuL + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu_2L$	4.21

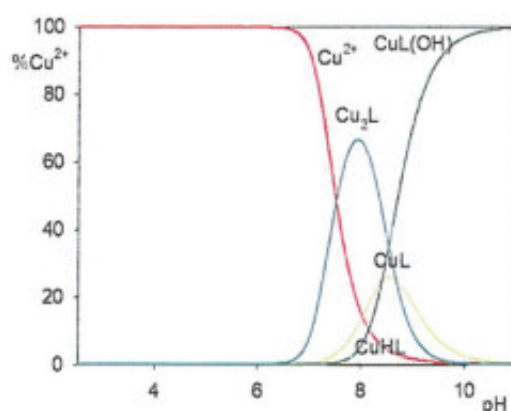
Tabela 5. Stałe trwałości ($\log \beta$) kompleksów tworzonych w układach Tb(III)/H₃L i Dy(III)/H₃L (standardowe odchylenia stałych trwałości podano w nawiasach)

Formy	Ogólne stałe trwałości ($\log \beta$)			
	Tb(III):H ₃ L 1:1	Tb(III):H ₃ L 1:2	Dy(III):H ₃ L 1:1	Dy(III):H ₃ L 1:2
LnHL	18.80(4)		18.51(9)	
LnL	10.41(3)		10.85(2)	
LnL(OH)	0.32(4)		1.39(4)	
Ln(H ₂ L) ₂		54.30(7)		54.77(8)
Ln(HL) ₂		37.48(6)		37.94(6)
Ln(HL)L		28.49(6)		29.36(7)

Tabela 6. Stałe równowagi reakcji ($\log K_e$) kompleksów tworzących się w układach Tb(III)/H₃L i Dy(III)/H₃L (standardowe odchylenia stałych trwałości podano w nawiasach)

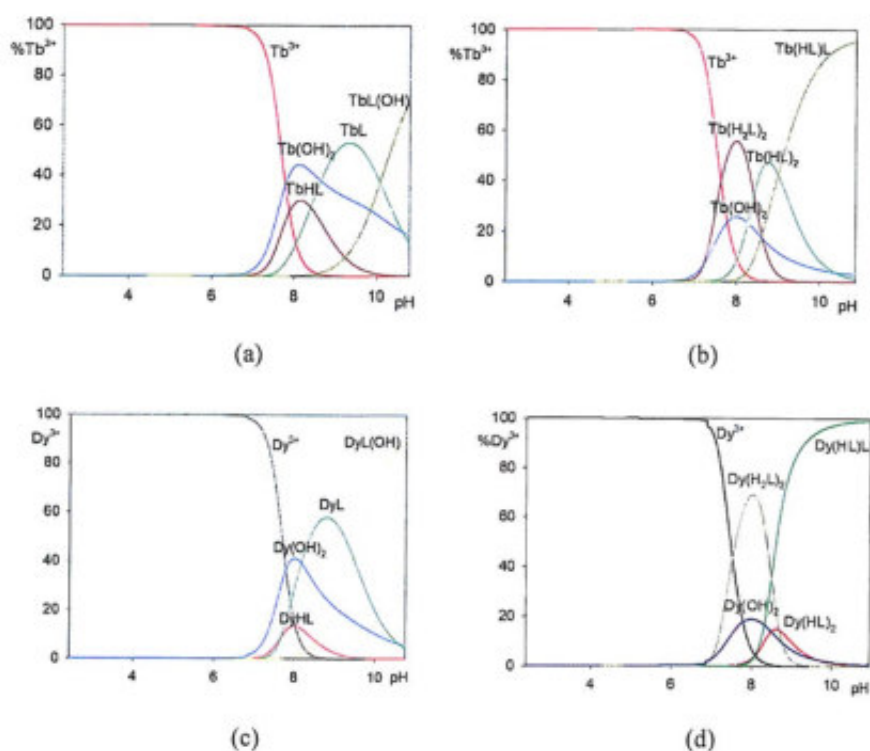
Formy	Reakcje	Tb(III)/H ₃ L	Dy(III)/H ₃ L
		Stałe równowagi $\log K_e$	Stałe równowagi $\log K_e$
LnHL	$\text{Ln}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{LnHL}$	3.26	3.55
LnL	$\text{Ln}^{3+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{LnL}$	10.46	10.85
LnL(OH)	$\text{LnL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LnL(OH)} + \text{H}^+$	3.68	4.30
Ln(H ₂ L) ₂	$\text{Ln}^{3+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ln(H}_2\text{L)}_2$	10.46	10.63
Ln(HL) ₂	$\text{Ln}^{3+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ln(HL)}_2$	6.64	7.10
Ln(HL)L	$\text{Ln}^{3+} + \text{L} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{LnL(HL)}$	6.42	7.29

Komputerowa analiza danych miareczkowania potencjometrycznego dla układu Cu(II)/H₃L potwierdziła tworzenie się następujących kompleksów: CuHL, CuL, CuL(OH) oraz Cu₂L. Należy podkreślić, że tworzenie kompleksu Cu₂L stwierdzono tylko w układzie o stechiometrii Cu(II):H₃L 2:1. Kompleks ten tworzy się w roztworze przy pH około 6,5 i dominuje przy pH 8,0 wiążąc około 65% jonów miedzi(II) znajdujących się w roztworze. W układzie tym od pH = 8 powstaje hydroksokompleks CuL(OH), który dominuje w pH 9,5, Rys. 26.

**Rys. 26.** Wykresy dystrybucji form dla układu Cu(II)/H₃L

Badania układów Ln/H₃L (Ln = Tb(III) lub Dy(III)) przeprowadzono w stosunku molowym metal:ligand 1:1 i 1:2. Na podstawie komputerowej analizy danych stwierdzono tworzenie się kompleksów typu LnHL, LnL, LnL(OH), Ln(H₂L)₂, Ln(HL)L. Kompleksy LnHL i LnL tworzą się

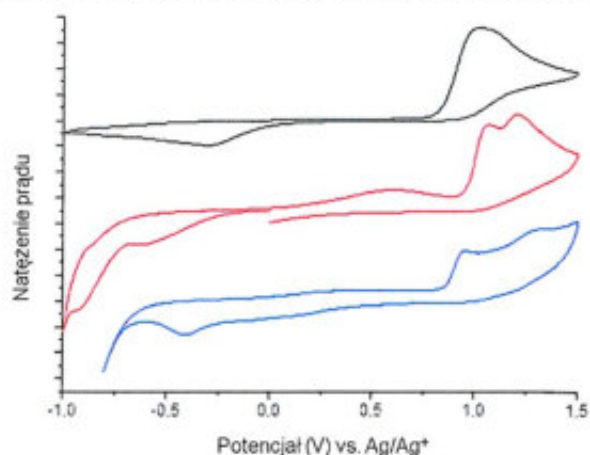
w roztworze przy pH = 7,0 dominując w zakresie pH 8,0–9,0. Przy tej samej wartości pH = 7,0 zaczyna tworzyć się hydroksokompleks LnL(OH), jednak największe jego relatywne stężenie zaobserwowano w przedziale pH 9,0–11,0. Kompleksy Ln(H₂L)₂ i Ln(HL)L otrzymano tylko w układzie Ln(III):H₃L 1:2, a kompleksy w układzie tym zaczynają powstawać przy pH = 6,0. Stwierdzono dominację formy Ln(H₂L)₂ przy pH = 8,0 dla jonów Dy(III) i przy pH = 9,0 dla jonów Tb(III). Ponadto drugi kompleks Ln(HL)L dominuje w zakresie pH 7,0–11,0. Stwierdzono, że kompleksy z jonami Dy(III) i Tb(III) powstają tylko w roztworze, a skład powstałych form zależy od stosunku stechiometrycznego substratów, Rys. 27. Na uwagę zasługuje fakt, że stałe trwałości kompleksów jonów miedzi(II) są znacznie wyższe w porównaniu do stałych trwałości kompleksów jonów lantanowców(III) dla tych samych form. Wyższe trwałości kompleksów Cu(II) tłumaczy otrzymanie w układach podwójnych zawierających zarówno jony miedzi(II) jak i lantanowców(II) tylko kompleksów zawierających jony miedzi(II).



Rys. 27. Wykresy dystrybucji form badanych układów: (a) Tb(III)/H₃L (1:1), (b) Tb(III)/H₃L (1:2), (c) Dy(III)/H₃L (1:1), (d) Dy(III)/H₃L (1:2)

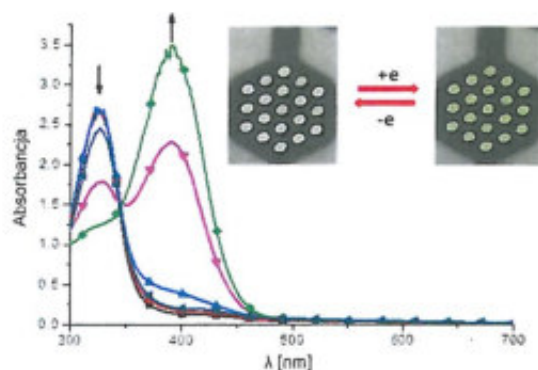
Dla kompleksów [Cu₂L(CH₃COO)(CH₃OH)](CH₃OH) i [CuHL](CH₃OH) przeprowadzono badania spektroelektrochemiczne, na podstawie których określone zostały ich właściwości elektrochromowe. Badania przeprowadzono w roztworze bezwodnego acetonitrylu w obecności 0,1M heksafluorofosforanu tetrabutylamoniowego (TBAPF₆) jako elektrolitu podstawowego, stosując elektrodę platynową jako elektrodę pracującą. Związki zbadano w celu określenia wpływu ilości centrów metalicznych oraz geometrii koordynacyjnej jonów miedzi(II) na wartość potencjału redukcji i utleniania

Cu(II/I) a także w celu określenia ich właściwości elektrochromowych. Rys. 28 pokazuje cykliczne voltamperogramy dla liganda H₃L oraz dla otrzymanych kompleksów miedzi(II).



Rys. 28. Cykliczne voltamperogramy dla liganda H₃L (czarny) oraz dla [Cu₂L(CH₃COO)(CH₃OH)](CH₃OH) (czerwony) i [CuHL](CH₃OH) (niebieski) zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym acetonitrylu z 0.1M TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału elektrody Pt, $v = 100$ mV/s

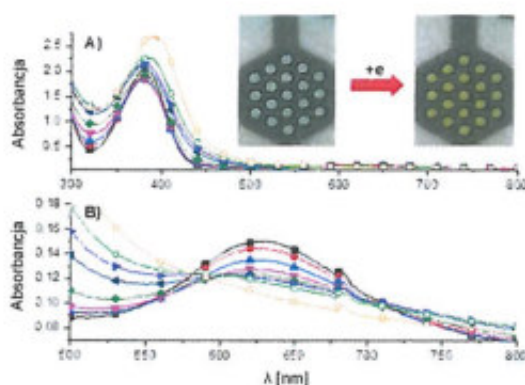
Stwierdzono, że ligand ulegał nieodwracalnemu procesowi redukcji przy potencjale -300 mV i procesowi nieodwracalnego utlenienia przy potencjale +1030 mV. Spektroelektrochemiczne właściwości liganda przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Właściwości spektroelektrochemiczne liganda H₃L po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), -100 (●), -200 (▲), -300 (▼), -400 (◆) i +700 (◀) mV. Fotografia przedstawia ligand H₃L w roztworze w stanie początkowym (obojętnym) (po lewej) oraz elektrochemicznie zredukowanym (po prawej)

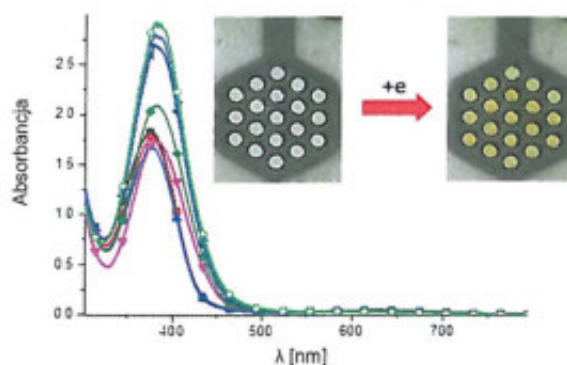
Na widmie UV badanego liganda można obserwować pasmo położone przy 315 nm odpowiadające przejściom $\pi-\pi^*$. W trakcie przykładania ujemnego potencjału pasmo to zanika z jednoczesnym tworzeniem się nowego pasma położonego przy 390 nm. Stwierdzony punkt izobestyczny położony przy 345 nm potwierdza występowanie liganda w roztworze, w dwóch formach obojętnej i zredukowanej. W wyniku przyłożenia potencjału o wartości +700 mV następuje utlenienie wcześniej zredukowanych cząsteczek liganda i odtworzenie widma początkowo obserwowanego dla stanu neutralnego. W trakcie redukcji stwierdzono widoczną zmianę koloru roztworu z bezbarwnego na żółty. W dwurdzeniowym kompleksie [Cu₂L(CH₃COO)(CH₃OH)](CH₃OH) stwierdzono, że kompleks ulega dwóm nieodwracalnym procesom elektrodukcji przy $E_{pc} = -600$ mV i -910 mV oraz trzem

nieodwracalnym procesom utleniania przy $E_{pc} = +610$ mV, +1060 mV oraz +1210 mV. Pierwszy potencjał odpowiada redukcji: $Cu(II)/Cu(II) \rightarrow Cu(II)/Cu(I)$, podczas gdy drugi potencjał przypisano kolejnemu procesowi redukcji $Cu(II)/Cu(I) \rightarrow Cu(I)/Cu(I)$, który towarzyszy procesowi redukcji liganda $H_3L \rightarrow H_2L^-$, Rys. 30.



Rys. 30. Właściwości spektroelektrochemiczne kompleksu $[Cu_2L(CH_3COO)(CH_3OH)](CH_3OH)$ po przyłożeniu następujących napięć 0 (■), -300 (●), -400 (▲), -500 (▼), -600 (◆), -700 (◀), -800 (▶), -900 (○), and -1000 mV (◻) mV. Fotografia przedstawia kompleks w roztworze w stanie początkowym (obojętnym) (po lewej) oraz elektrochemicznie zredukowanym (po prawej)

Widmo kompleksu $[Cu_2L(CH_3COO)(CH_3OH)](CH_3OH)$ w stanie obojętnym (początkowym) charakteryzuje się dwoma pasmami absorpcji położonymi odpowiednio przy 378 nm i 630 nm, które odpowiadają odpowiednio przejściom $\pi-\pi^*$ w cząsteczce liganda oraz przejściu d-d w jonie centralnym. Po przyłożeniu potencjału ujemnego o wartości od -100 mV do -600 mV intensywność pasma charakterystycznego dla przejść d-d zanika, natomiast pasmo absorpcji liganda nie ulega zmianie. Dalsze obniżanie potencjału powoduje zanik pasma charakterystycznego dla przejść d-d i przesunięcie pasma absorpcji liganda do 555 nm. Podczas prowadzenie tego procesu kolor roztworu zmienił się z zielonego na żółty. W wyniku utleniania kompleksu $[Cu_2L(CH_3COO)(CH_3OH)](CH_3OH)$ zaobserwowano trzy nieodwracalne procesy. Pierwszy proces przy potencjale +610 mV odpowiada utlenianiu $Cu(I)/Cu(I) \rightarrow Cu(II)/Cu(I)$, drugi przy +1060 mV przypisano procesowi $Cu(I)/Cu(I) \rightarrow Cu(II)/Cu(II)$. Trzeci pik, utleniania liganda obserwowany przy napięciu +1210 mV jest przesunięty o 180 mV w kierunku wyższych wartości w porównaniu do wolnego liganda, co jest konsekwencją stabilizacji cząsteczki liganda w utworzonym kompleksie. Cykliczny voltamperogram dla kompleksu $[CuHL](CH_3OH)$ wykazuje jeden pik przy napięciu -410 mV, przypisany nieodwracalnemu procesowi redukcji $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$, któremu towarzyszy proces redukcji cząsteczki liganda. Stwierdzono, że zaobserwowane zmiany spektralne dla jednordzeniowego kompleksu były analogiczne jak te zaobserwowane dla kompleksu dwurdzeniowego w drugim etapie redukcji, Rys. 31.



Rys. 31. Właściwości spektroelektrochemiczne kompleksu $[\text{CuHL}](\text{CH}_3\text{OH})$ po przyłożeniu następujących napięć 0 (■), -100 (●), -200 (▲), -300 (▼), -400 (◆), -500 (◀), -600 (▶), and -700 mV (○) mV. Fotografia przedstawia kompleks w roztworze w stanie początkowym (obojętnym) (po lewej) oraz elektrochemicznie zredukowanym (po prawej)

Badania elektrochemiczne potwierdziły otrzymanie jednordzeniowych kompleksów zawierających tylko jony miedzi(II), mimo że prowadzono reakcje w obecności zarówno jonów miedzi(II) jak i jonów lantanowców(III). Stwierdzono, że kompleksy jonów miedzi(II) wykazują właściwości spektroelektrochemiczne, jednak materiały elektrochromowe powinny charakteryzować się odwracalnymi elektrochemicznymi procesami utleniania i redukcji połączonymi ze zmianami koloru. Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymany ligand może być wykorzystany do uzyskania tego typu materiałów i kontynuowanie tych badań wydaje się w pełni uzasadnione [52].

Główne osiągnięcia habilitacji:

- Otrzymano i scharakteryzowano spektralnie oraz krystalograficznie nowe kompleksy jonów miedzi(II) i lantanowców(III) z ligandami typu salenu
- Stwierdzono, że jony lantanowców(III) pomimo braku reakcji kompleksowania z ligandem *N,N'*-bis(5-metylosalicylideno)-4-metylo-1,3-fenylenediaminą, powodują że otrzymany związek krystalizuje w trzech różnych formach polimorficznych z różną liczbą symetrycznie niezależnych cząsteczek w asymetrycznej komórce krystalicznej
- Opracowano optymalne warunki reakcji kondensacji aldehydu 5-metylosalicylowego i 4-metylo-1,2-fenylenodiaminy w obecności jonów lantanowców La(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Tm(III) otrzymując nowe kompleksy tych jonów
- Otrzymano polimery supramolekularne zawierające jony gadolinu(III), erbu(III) oraz tulu(III), które formują się poprzez utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy nieskoordynowanymi cząsteczkami metanolu, a cząsteczkami kompleksu, dodatkowo struktura stabilizowana jest przez oddziaływania $\pi \cdots \pi$
- Stwierdzono wpływ kontrakcji lantanowców na budowę otrzymanych związków kompleksowych oraz określono jej wpływ na wartości stałych trwałości kompleksów

- Opracowano procedury oznaczenia stałych trwałości związków kompleksowych nierozpuszczalnych w wodzie, stosując mieszaninę rozpuszczalników dimetylosulfotlenek:woda (30:70)
- Stwierdzono odmienny sposób kompleksowania w ciele stałym oraz w roztworze dla tych samych układów
- Spektroelektrochemiczne zbadano kompleksy miedzi(II) oraz ligand i stwierdzono, że związki te wykazują właściwości elektrochemiczne

Literatura

- [1] H-Y. Yin, J. Tang, J-L. Zhang, Introducing metallosalens into biological studies: The renaissance of traditional coordination complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 5085–5093.
- [2] A.K. Asatkar, S. Panda, S.S. Zade, Thiophene-based salen-type new ligands, their structural aspects and dimeric Cu(II) complex, *Polyhedron*, 2015, 96, 25–32.
- [3] I.G. Fomina, Z.V. Dobrokhotova, V.O. Kazak, G.G. Aleksandrov, K.A. Lysenko, L.N. Puntus, V.I. Gerasimova, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3595–3610.
- [4] N. Kumar, A.K. Asatkar, S. Panda, S.S. Zade, Synthesis, characterization and supramolecular building motifs of substituted salphen- and thiasalphen-metal complexes, *Polyhedron*, 2016, 117, 718–728.
- [5] L. Rigamonti, A. Forni, M. Sironi, A. Ponti, A.M. Ferretti, C. Baschieri, A. Pasini, Experimental and theoretical investigations on magneto-structural correlation in trinuclear copper(II) hydroxido propellers, *Polyhedron*, 2018, 145, 22–34.
- [6] [H8] M.T. Kaczmarek, Synthetic aspects, crystal structures and biological activities of d- and f-metal salen-type complexes, *New-generation bioinorganic complexes*, ISBN 978-3-11-034880-4, 2016, 4, 107–120.
- [7] P.G. Cozzi, Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 410–421.
- [8] F. Rajabi, A heterogeneous cobalt(II) Salen complex as an efficient and reusable catalyst for acetylation of alcohols and phenols, *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 395–397.
- [9] A.W. Kleij, Nonsymmetrical Salen Ligands and Their Complexes: Synthesis and Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 193–205.
- [10] H. Wang, P. Zhao, D. Shao, J. Zhang, Y. Zhu, Synthesis, characterization and spectra studies on Zn(II) and Cu(II) complexes with thiocarbamide ligand containing Schiff base group, *Struct. Chem.*, 2009, 20, 995–1003.
- [11] H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarneshad, Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine, *Dyes Pigm.*, 2007, 73, 251–253.

- [12] S. Kumari, A.K. Singh, T.R. Rao, Mesogenic lanthanoid metal complexes of a non-mesogenic Schiff-base, N,N'-di-(4-hexadecyloxysalicylidene)1',8'-diamino-3',6'-dioxaoctane, *Mater. Sci. Eng., C*, 2009, 29, 2454–2458
- [13] G. Shanker, D.S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, C.V. Yelamaggad, Synthesis and characterization of supramolecular optically active bisamides derived from amino acids, *Tetrahedron*, 2012, 68, 6528–6534.
- [14] C.R. Bhattacharjee, G. Das, P. Mondal, N.V.S. Rao, Novel photoluminescent hemi-disc-like liquid crystalline Zn(II) complexes of [N₂O₂] donor 4-alkoxy substituted salicyldiamine Schiff base with aromatic spacer, *Polyhedron*, 2010, 29, 3089–3096.
- [15] C.R. Bhattacharjee, C. Datta, G. Das, R. Chakrabarty, P. Mondal, Induction of photoluminescence and columnar mesomorphism in hemi-disc salphen type Schiff bases via nickel(II) coordination, *Polyhedron*, 2012, 33, 417–424.
- [16] M.T. Kaczmarek, R. Jastrzab, E. Holderna-Kędzia, W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, 3127–3133.
- [17] M. Fleck, D. Karmakar, M. Ghosh, A. Ghosh, R. Saha, D. Bandyopadhyay, *Polyhedron*, 2012, 341, 57–162.
- [18] S.J. Wezenberg, A.W. Kleij, Material Applications for Salen Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 2354–2364.
- [19] **[H6]** M.T.Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab, Lanthanides: complexes of lanthanide(III) ions and their applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 370, 42–54.
- [20] A. Erxleben, Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, 472, 40–57.
- [21] H. Wu, Y. Bai, Y. Zhang, G. Pan, J. Kong, F. Shi, X. Wang, Two lanthanide(III) complexes based on the Schiff base N,N'-bis(salicylidene)-1,5-diamino-3-oxapentane: Synthesis, characterization, DNA-binding properties, and antioxidation, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640, 2062–2071.
- [22] Y. Sui, X-N. Fang, R-H. Hu, J. Li, D-S. Liu, A new type of multifunctional single ionic dysprosium complex based on chiral salen-type Schiff base ligand, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, 423, 540–544.
- [23] R-X. Chen, T. Gao, W-B. Sun, H-F. Li, H-F. Wu, M-M. Xu, X-Y. Zou, P-F. Yan, Salen homonuclear and heteronuclear lanthanide(III) complexes with near-infrared (NIR) luminescence, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, 56, 79–82.
- [24] L-J. Wu, H. Yang, S-Y. Zeng, D-C. Li, J-M. Dou, A family of hexanuclear lanthanide complexes with slow magnetic relaxation for Dy₆ cluster, *Polyhedron*, 2017, 129, 77–81.

- [25] X. Yang, D. Lam, C. Chan, J.M. Stanley, R.A. Jones, B.J. Holliday, W-K. Wohg, Construction of 1-D 4f and 3d-4f coordination polymers with flexible Schiff base ligands, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 9795–9801.
- [26] X. Yang, R.A. Jones, J.H. Rivers, W-K. Wohg, Cyclic and acyclic oligo (N₂O₂) ligands for cooperative multi-metal complexation, *Dalton Trans.* 2009, 10505–10510.
- [27] Y. Yue, P. Yan, J. Sun, G. Hou, G. Li, Structure and luminescent properties of 2D Salen-type lanthanide coordination polymers from the flexible *N,N'*-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine ligand *Polyhedron*, 2015, 94, 90–95.
- [28] G. Feng, L. Yu-Yang, L. Cai-Ming, L. Yi-Zhi, Z. Jing-Lin, A sandwich-type triple-decker lanthanide complex with mixed phthalocyanine and Schiff base ligands, *Dalton Trans.* 2013, 42, 11043–11046.
- [29] M. Leonzio, A. Melchior, G. Faura, M. Tolazzi, F. Zinna, L. Di Bari, F. Piccinelli, Strongly circularly polarized emission from water-soluble Eu(III) and Tb(III) complexes: a structural and spectroscopic study, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 4413–4421.
- [30] M. Zabiszak, M. Nowak, K. Taras-Goslińska, M. T. Kaczmarek, Z. Hnatejko, R. Jastrząb, Effectiveness of the carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions, *J. Inorg. Biochem.*, 2018, 182, 37–47.
- [31] J.C.Y. Lin, C.J. Huang, Y.T. Lee, K.M. Lee, I.J.B. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 8110–8121.
- [32] K. Chen, L.L. Liang, H.J. Liu, Z. Tao, S.F. Xue, Y.Q. Zhang, Q.J. Zhu, *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14, 8049–8056.
- [33] M.F. Zaltariov, M. Cazacu, S. Shova, A. Alad, I. Stoica, E. Hamciuc, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2012, 50, 3775–3787.
- [34] R. Łyszczek, L. Mazur, Polynuclear complexes constructed by lanthanides and pyridine-3,5-dicarboxylate ligand: Structures, thermal and luminescent properties, *Polyhedron*, 2012, 41, 7–19.
- [35] L. Wang, L. Ni, J. Yao, Lithium manganese oxide with excellent electrochemical performance prepared from chemical manganese dioxide for lithium ion batteries, *Solid State Sci.*, 2012, 14, 1361–1366.
- [36] W. Radecka-Paryzek, I. Pospieszna-Markiewicz, M. Kubicki, *Inorg. Chim. Acta.*, 2007, 360, 488–496.
- [37] R. Janicki, P. Starynowicz, A. Mondry, Lanthanide Carbonates, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 3601–3616.
- [38] H. Wang, R.M. Wen, T.L. Hu, Two Series of Lanthanide Metal-Organic Frameworks Constructed from Crown-Ether-Like Secondary Building Units, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1185–1191.
- [39] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, J. Lisowski, Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 2156–2175.

- [40] [H1] R. Jastrzab, M.T.Kaczmarek, A. Trojanowska, M. Zabiszak, Complexes of polyamines and their derivatives as living system active compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 35, 32–44.
- [41] A. Bhunia, M. Yadav, Y. Lan, A.K. Powell, F. Menges, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, P.P. Jana, R. Riedel, K. Harms, S. Dehnen, P.W. Roesky, Trinuclear nickel-lanthanide compounds, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 2445–2450
- [42] [H2] M.T. Kaczmarek, M. Kubicki, The trimorphic structure of N,N'-bis(5-methyl-salicylidene)-4-methyl-1,3-phenylenediamine, *Acta Crystallogr. B*, 2014, B70, 792–800.
- [43] B.C. Dash, P.K. Tripathy, B.K. Kanungo, Mixed chelates of some trivalent lanthanide ions containing (trans-1,2-cyklohexylenedinitrilo)tereaacetate and norleucinate, *Monatsh. Chem.*, 1991, 122, 341–348.
- [44] [H4] M.T. Kaczmarek, M. Kubicki, Z. Hnatejko, Two types of Lanthanide Schiff base complexes: synthesis, structure and spectroscopic studies, *Polyhedron*, 2015, 102, 224–232.
- [45] D. Müller, C. Knoll, A. Herrmann, G. Savasci, J. M. Welch, W. Artner, J. Ofner, B. Lendl, G. Giester, P. Weinberger, G. Steinhauser, Azobis[tetrazolide]-Carbonates of the Lanthanides – Breaking the Gadolinium Break, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 1969–1975.
- [46] A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, W. Al. Momani, A.K. Hijazi, M. Ebqa'ai, Synthesis, characterization, biological activities, and luminescent properties of lanthanide complexes with N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)-1,6-hexadiimine, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 388, 120–126.
- [47] L. Shen, M. Shi, F. Li, D. Zhang, X. Li, E. Shi, T. Yi, Y. Du, C. Huang, Polyaryl Ether Dendrimer with a 4-Phenylacetyl-5-pyrazolone-based Terbium(III) Complex as Core: Synthesis and Photophysical Properties, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 6188–6197.
- [48] S. Roy, B.N. Sarkar, K. Bhar, S. Satapathi, P. Mitra, B.K. Ghosh, Syntheses, structures and luminescence behaviors of zinc(II) complexes containing a tetradentate Schiff base: Variation in nuclearity and geometry with the change of halide/pseudohalide/carboxylate and counter anion, *J. Mol. Struct.*, 2013, 1037, 160–169.
- [49] Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, K. A. Al-Hassan, A. K. Hijazi, A. B. Faiq, Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes, *Spectrochim. Acta A*, 2011, 81, 317–323.
- [50] [H3] M.T. Kaczmarek, R. Jastrzab, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski, Supramolecular polymer of Schiff base gadolinium complex: Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, 430, 108–113.
- [51] [H5] M.T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab, Complexes formation of lanthanide ions with N,N'-bis(5-methylsalicylidene)-4-methyl-1,3-phenylenediamine – potentiometric and spectroscopic studies, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2018, 15, 407–414.

- [52] [H6] M.T. Kaczmarek, M. Skrobanska, M. Zabiszak, M. Walesa-Chorab, M. Kubicki, R. Jastrzab, Studies of coordination behaviour of *N,N'*-bis(5-methylsalicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine with *d*- and *f*-electron ions, *RSC Adv.*, 2018, 8, 30994–31007.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Pracę naukową na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu rozpoczęłam w 1996 roku na Studiach Doktoranckich pod kierunkiem prof. dr hab. Wandy Radeckiej-Paryzek. Po obronie pracy doktorskiej pracowałam początkowo jako asystent, a od 2002 roku zatrudniona jestem na etacie adiunkta. W 2008 roku byłam laureatką II edycji programu Ministerstwa Nauki

i Szkolnictwa Wyższego „Wsparcie międzynarodowej mobilności naukowców”, odbywając w latach 2009-2010 staż podoktorski na Uniwersytecie w Strasburgu w instytucie Charles'a Sadron'a. Byłam wykonawcą w czterech grantach Komitetu Badań Naukowych oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Ponadto w latach 2010–2013 byłam kierownikiem grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Inżynieria supramolekularna kompleksów jonów *d*- i *f*-elektronowych prowadząca do samoorganizujących się kryształów, wysokoprzewodzących polimerów i żeli - wyzwanie XXI wieku w kierunku „*inteligentnych*” materiałów”. Za swoją działalność naukową otrzymałam czterokrotnie nagrody Rektora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w latach 2005, 2011, 2018 oraz 2018. Jestem współautorką 36 publikacji z czego 25 znajduje się w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz dwóch rozdziałów w książkach: “Synthetic aspects, crystal structures and biological activities of *d*- and *f*-metal salen-type complexes” - New-generation bioinorganic complexes, ISBN 978-3-11-034880-4, 2016, 4, 107-120 oraz "Computer analysis of potentiometric data of complexes formation in the solution" – Chemical Synergies, From the Lab to In Silico Modeling, ISBN 978-3-11-048135-8, 2018, 177-193. Ponadto w swoim dorobku naukowym posiadam dwie prace przeglądowe w *Coordination Chemistry Reviews* w roku 2017 i 2018. Wygłosiłam 7 referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach, z czego cztery wykłady wygłaszane były na zaproszenie.

W ramach działalności organizacyjnej byłam członkiem komitetów organizacyjnych konferencji XLVIII Zjazdu PTChem i SITPChem w 2005 roku oraz w latach 2016 i 2017 III i IV Poznańskiego Sympozjum Młodych Naukowców organizowanych na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. W latach 2014-2018 pełniłam funkcję członka, sekretarza oraz przewodniczącego komisji rekrutacyjnej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu na studia I i II stopnia. W roku 2016 zostałam wybrana przez Radę Wydziału Chemii na kierownika Zespołu Dydaktycznego Chemii Nieorganicznej w kadencji 2016-2020. Ponadto od 2016 roku jestem członkiem Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Swoją działalność dydaktyczną realizuję nie tylko w ramach prowadzonych zajęć ale także uczestnicząc w opracowaniu materiałów dydaktycznych. Przygotowałam i prowadziłam zajęcia laboratoryjne w języku angielskim w ramach AMU PreMed Medical Study Course z przedmiotów

General Chemistry i Inorganic Chemistry. Brałam także udział w przygotowaniu grantu POWR.03.05.00-00-Z303/17, NCBR, UNIWERSYTET JUTRA-zintegrowany program rozwoju Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2018.03.01-2022.02.08). Ponadto jestem współautorką skryptu do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii bionieorganicznej "Chemia Bionieorganiczna ćwiczenia laboratoryjne" (2015, PZITS Poznań, ISBN 987-83-89696-29-0) oraz zbioru zadań "Poligon rachunkowy dla chemików - zbiór zadań z podstaw chemii" (2018, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, ISBN 978-83-01-19993-7).

W ramach popularyzacji nauki, organizowałam m.in.: warsztaty chemiczne dla uczniów Gimnazjum nr 67 w Poznaniu w 2015 oraz dla uczniów Liceum Ogólnokształcącego nr 1 w Suwałkach w 2018. W latach 2016-2017 współorganizowałam Noc Naukowców oraz Poznański Festiwal Nauki i Sztuki. Jako przedstawiciel Wydziału Chemii UAM w latach 2017 i 2018 sprawowałam patronat nad XV i XVI Regionalnymi Zawodami Chemicznymi w Krotoszynie oraz w latach 2016-2018 byłam członkiem Komisji Konkursowej do przeprowadzenia konkursów na stanowiska adiunkta na Wydziale Chemii UAM.

Małgorzata T. Kaczmarek