

Autoreferat

1. Maciej Hodorowicz

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

		Tytuł	Promotor
2001	magister nauk chemicznych	<i>Badania struktury kryształów wybranych czwartorzędowych soli amoniowych o specyficznych własnościach sorpcyjnych</i> Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie	prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka
2005	doktor nauk chemicznych	<i>Badania strukturalne wybranych krystalicznych soli amoniowych w aspekcie ich potencjalnych zastosowań w dziedzinie biomateriałów</i> Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie	prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka
2005	studia podyplomowe	<i>Biomateriały – materiały dla medycyny</i> Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie	

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

a) Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

1 października 2017 – do chwili obecnej	specjalista naukowo- techniczny	Zakład Chemii Nieorganicznej
1 października 2014 – 30 września 2017	adiunkt	Zakład Chemii Nieorganicznej
1 października 2008 – 30 września 2014	adiunkt	Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki
1 października 2005 – 30 września 2008	asystent	Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki

b) Podhalańska Państwowa Uczelnia Zawodowa w Nowym Targu (PPUZ)

ul. Kokoszków 71, 34-400 Nowy Targ

15 marca 2008 – 30 września 2008	wykładowca	Instytut Nauk o Zdrowiu
1 października 2008 – 17 stycznia 2022	starszy wykładowca	Instytut Nauk o Zdrowiu
1 września 2012 – 31 sierpnia 2016	prorektor PPUZ ds. Nauki	
1 września 2016 – 19 stycznia 2017	prorektor PPUZ ds. Nauki i Rozwoju	
8 czerwca 2020 – 30 września 2020	pełnomocnik Rektora ds. Kontaktów z Otoczeniem Akademickim i Społecznym	
1 grudnia 2020 – 17 stycznia 2022	pełnomocnik Rektora ds. Kontaktów z Otoczeniem Akademickim i Społecznym	

- 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.**

4.1. Publikacje stanowiące cykl tematyczny (H) związany z prezentowanym osiągnięciem naukowym

		IF	MEiN	CI
H1	Jurowska, A. *, Hodorowicz, M. , Kruczała, K., Szklarzewicz, J. <i>Anion-cation interactions in a series of salts with substituted Hphen, Hbpy and H₂bpy cations and [W(CN)₆]⁴⁻ anion: polymer with a "super-short" N-H...N hydrogen bridges containing exclusively anions and H⁺</i> Dalton Transactions, 2021, 5, 17981	4.569	140	2
	Mój udział polegał na wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych dla opisywanych próbek i interpretacji wyników, a także na przygotowaniu rysunków.			
H2	Szklarzewicz*, J., Hodorowicz, M. , Jurowska, A. <i>The complex approach to the synthesis of [W(CN)₆(bpy)]^{2-/} ion complexes. The X-ray crystal structures of reaction products</i> Inorganica Chimica Acta, 2023, 546, 121320	3.118	70	0

Mój udział polegał na współpracowaniu koncepcji pracy, na wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych dla opisywanych próbek i interpretacji wyników, a także na przygotowaniu rysunków.

H3 **Hodorowicz***, M., Szklarzewicz, J., Jurowska, A. **3.756** **100** **10**
The versatility of lithium cation coordination modes in salts with $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ anions
CrystEngComm, 2020, 22(23), 3991-3998

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych i interpretacji ich wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H4 **Hodorowicz***, M., Jurowska, A., Szklarzewicz, J. **3.756** **100** **7**
X-ray crystal structures of K^+ and Rb^+ salts of $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ ion. The unusual cation-anion interactions and structure changes going from Li^+ to Cs^+ salts
CrystEngComm, 2021, 23(5), 1207-1217

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych i interpretacji ich wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H5 **Hodorowicz***, M., Jurowska, A., Szklarzewicz, J. **3.756** **100** **4**
Unusual structural changes going from Li^+ to Cs^+ in $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ ion salts: The Na^+ case
CrystEngComm, 2021, 23 (24), pp. 4301-4311

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych i interpretacji ich wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H6 **Hodorowicz***, M., Szklarzewicz, J., Jurowska, A. **4.010** **100** **1**
Why mixed alkali metal cation salts are formed? The $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ case. Structural study
Crystal Growth and Design, 2022, 22 (8), 5036-5044

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych i interpretacji ich wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H7 **Hodorowicz***, M., Szklarzewicz, J., Jurowska, A. **3.748** **140** **1**
The Role of Prussian Blue-Thallium and Potassium Similarities and Differences in Crystal Structures of Selected Cyanido Complexes of W, Fe and Mo
Materials, 2022, 15 (13), 4586-4601

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H8 **Hodorowicz***, M., Szklarzewicz, J., Jurowska, A., Mikuriya, M., Mitsuhashi, R., Yoshioka, D. **1.004** **40** **4**
Anion-cation versus weak intermolecular interactions in the structures of Et_4N^+ , Pr_4N^+ , and Bu_4N^+ cation salts with the $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ anion
Journal of Structural Chemistry, 2021, 62(6), 905-917

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

H9 Jurowska*, A., Szklarzewicz, J., **Hodorowicz, M.** **3.841** **70** **1**
Ion pair charge-transfer salts based on protonated bipyridines and [W(CN)₆(bpy)]²⁻ anion-structure and properties
Journal of Molecular Structure, 2022, 1261, 132931

Mój udział polegał na wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych i na interpretacji ich wyników, przygotowaniu rysunków.

H10 **Hodorowicz***, M., Jurowska, A., Szklarzewicz, J. **2.975** **100** **4**
Structures of alkali metal salts with [W(CN)₆(bpy)]⁻ ion. Comparative studies to W(IV) analogues
Polyhedron, 2021, 207, art. no. 115369

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H11 **Hodorowicz***, M., Sternal, M., Jurowska, A., Szklarzewicz, J., **3.841** **70** **0**
Structures of Ca and Sr salts with [W(CN)₆(bpy)]⁻ ion. Comparative studies to alkali metal salts analogues
Journal of Molecular Structure, 2023, 1248, 135374

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

H12 Szklarzewicz*, J., **Hodorowicz, M.**, Jurowska, A., Baran, St. **4.927** **100** **1**
The High-Temperature Soft Ferromagnetic Molecular Materials Based on [W(CN)₆(bpy)]^{2-/} System
Molecules, 2022, 27 (14) 4525

Mój udział polegał na współopracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych na monokryształach i proszkach, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji.

H13 **Hodorowicz***, M., Szklarzewicz, J., Radoń, M., Jurowska, A. **4.010** **100** **0**
Heptacoordinated W(IV) Cyanido Supramolecular Complex Trapped by Photolysis of a [W(CN)₆(bpy)]²⁻/Zn²⁺ System
Crystal Growth and Design, 2020, 20 (12), 7742-7749

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu eksperymentów dyfrakcyjnych, interpretacji wyników, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

∑ IF: **47.311** (\overline{IF} : **3.639**)

∑ MEiN: **1230** (\overline{MEiN} : **94.6**)

∑ CI: **35**

4.2. Zarys osiągnięcia naukowego

STUDIUM O METODACH OTRZYMYWANIA I BUDOWIE NOWYCH CYJANOWYCH KOMPLEKSÓW HETEROLEPTYCZNYCH W(IV) I W(V) Z WYBRANYMI KATIONAMI

A. WSTĘP

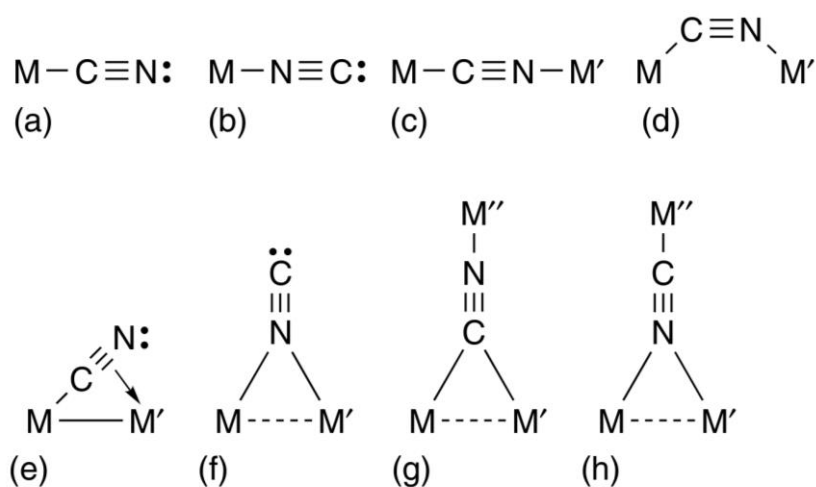
Chemia cyjanoków metali przejściowych ma długą, ponad 300 lat trwającą historię. Została ona zainicjowana przez szwajcarskiego producenta farb Johanna Jacoba Diesbacha, który w 1704 roku przypadkowo odkrył błękit pruski. Dobra dostępność kompleksów cyjanowych metali przejściowych, oraz bogactwo ich własności wiążących, strukturalnych i aplikacyjnych sprawiają, że ta grupa związków jest ciągle przedmiotem rozlicznych badań i zastosowań. Należy podkreślić, że wiele istotnych koncepcji i zagadnień współczesnej chemii koordynacyjnej ma swoje korzenie w chemii kompleksów cyjanowych. W okresie ostatnich 60 lat opublikowano sporo prac na temat cyjanoków metali, w których opisane są ich unikatowe właściwości fizykochemiczne, spektroskopowe, strukturalne i reaktywne. Co więcej, tematyka ta wciąż jest płodna i przykuwa uwagę badaczy. Fakt, że ligand cyjanowy obdarzony jest ładunkiem powoduje, że jego nietotne sole rozpuszczają się tylko w cieczach polarnych. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami w chemii cyjanoków są woda i amoniak, choć inne, jak metanol, etanol, tetrahydrofuran i N,N-dimetyloformamid, również wymienia się, jako właściwe. Istotnym problemem dociekań badawczych jest działanie cyjanoków metali alkalicznych na halogenki metali lub inne sole metali. Nadmiar jonu cyjanowego zazwyczaj prowadzi do całkowitego zastąpienia wszystkich innych ligandów. W przypadku hydrolytycznie niestabilnych kompleksów metali, można, jako rozpuszczalnik, stosować metanol lub amoniak. Ciekły amoniak stanowi dobry zamiennik, wody ze względu na jego stabilność w obecności silnych reduktorów. Do takich należą metale alkaliczne, które są wykorzystywane do uzyskiwania dostępu do niższych stopni utlenienia metali. Okazuje się bowiem, że bardzo często lepiej i łatwiej jest rozpocząć syntezę od wyższych stopni utlenienia, a następnie przeprowadzić redukcję kompleksów cyjanowych metodami chemicznymi lub elektrolitycznymi. Tak jest chociażby w przypadku substratów związków o konfiguracji d^0 (jony $[\text{VO}_4]^{3-}$ i $[\text{MoO}_4]^{2-}$ czy NbCl_5), poddawanych redukcji potasem w ciekłym NH_3 .

Kompleksy cyjanowe metali przejściowych są bardzo stabilne, chociaż zaobserwowano również, że jony CN^- mogą być wypierane w stosunkowo łagodnych warunkach przez CO i NO^+ , 2,2'-bipirydynę i 1,10-fenantrolinę [1,2]. Wiele reakcji podstawiania ligandów cyjanowych przebiega przez mechanizm addycji utleniającej. Typowym przykładem jest reakcja $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ z nadmiarem halogenu. Jej produktem jest jon $[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{X}_2]^{2-}$.

Ligand cyjanowy cechują wyjątkowe własności wynikające z jego zdolności do funkcjonowania zarówno w roli donora σ , jak i akceptora π , co w połączeniu z jego ujemnym ładunkiem i charakterem ambichelatowym, pozwala mu łączyć się z atomem centralnym na dwa różne sposoby. Promień jonowy CN^- wynosi 1,92 Å w nieuporządkowanych rotacyjnie metalach alkalicznych. Jest to wartość pośrednia pomiędzy wartościami promieni chlorków i bromków. Strukturę elektronową stanu podstawowego liganda cyjanowego oddaje zapis: $(\sigma_{1s}^n)^2(\sigma_{1s}^n)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$. Odpowiada to potrójnemu wiązaniu pomiędzy atomami C i N. Obliczenia potwierdzają natomiast fakt, że ładunek ujemny jest zasadniczo równomiernie rozmieszczony na atomach węgla i azotu, aczkolwiek ogólnie przyjmuje się, że jednokleszczowe ligandy cyjanowe są wiązane przez

atom węgla [3]. Ta preferencja wiązania przez atom węgla wynika z faktu, że ma on niższy potencjał jonizacji (11,26 eV) od atomu azotu (14,3 eV). To też w tworzenie wiązań M-L jest najczęściej zaangażowana wolna para elektronowa zlokalizowana na węglu [4]. Bardzo niewielka różnica w zdolności rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez atomy C i N sprawia, że ustalenie dokładnego sposobu wiązania CN⁻ metodą monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej jest bardzo trudne. Przekonujących dowodów na istnienie struktur, w których terminalne cyjanki są związane wyłącznie z atomami węgla, dostarczyły badania neutronowe oraz IR [4,5]. Ligand cyjanowy związany przez atom węgla znajduje się w skrajnym położeniu w szeregu spektrochemicznym, obok izoelektronowego liganda karbonylowego CO. Jako taki tworzy on wyłącznie kompleksy niskospinowe. Czasami jest określany pseudohalogenkiem, a to ze względu na zdolność do tworzenia silnych wiązań σM-L. Świadczą o tym duże efekty nefeloauksetyczne (osłabienie odpychania między elektronowego w kompleksach) obserwowane w jego związkach. Jedną z konsekwencji silnego wiązania σM-L jest zdolność liganda cyjanowego do stabilizowania metali na wyższych stopniach utlenienia, ale co także ma miejsce w przypadku stopni utlenienia niższych. Przykładowo, stopnie utlenienia metali 0 i 1⁺ obserwuje się w kompleksach tetraedrycznych [M(CN)₆]ⁿ⁻ (M = Ni, Pd lub Pt) i oktaedrycznych [M(CN)₆]ⁿ⁻ (n = 5, M = Mo lub Re; n = 6, M = Cr lub Mn).

W chemii cyjanów kluczową rolę odgrywają badania metodami rentgenowskiej krytalografii strukturalnej. Pierwsze wstępne opisy struktur są notowane już w latach trzydziestych XX wieku. Dotyczyły one związków: K₄[Fe(CN)₆], K₄[Mo(CN)₈] i K[Ag(CN)₂]. Od tamtych czasów sposób wiązania ligandów cyjanowych i ich strukturotwórcza rola, są ciągle przedmiotem żywego zainteresowania. Dane strukturalne cyjanów, uzyskane metodami spektroskopowymi i rentgenowskimi są szeroko ujęte w monografiach: „*Chemistry of Pseudohalides*” [6] oraz „*Cyanide Complexes of the Transition Metals*” [7]. W opracowaniach tych wypunktowano różne, zaobserwowane sposoby wiązania się liganda cyjanowego (Rys.1). Najczęściej w połączeniach występuje wiązanie poprzez terminalny atom węgla z liniowym układem mostkowym (Rys.1, przypadek c). Inne możliwości są znacznie rzadsze i mogą je też cechować odchylenia od liniowości układu mostkowego (Rys.1, przypadki d-h).



Rysunek 1. Sposoby wiązania metal-ligand występujące w kompleksach cyjanowych [7].

Dużą grupę cyjanów stanowią tetrakoordynacyjne homoleptyczne kompleksy cyjanowe metali przejściowych. W bazie CCDC podane są 1397 przypadki. Wśród nich są izoelektronowe tetraedryczne (d^{10}) aniony $[M(CN)_4]^{3-}$ ($M = Cu$ lub Ag) i $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Zn, Cd$ lub Hg) oraz płaskokwadratowe aniony (d^8) $[Au(CN)_4]^-$ i $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd$ lub Pt).

Nieliczna jest natomiast grupa pentakoordynacyjnych jonów policyjanowych (16 rekordów w bazie CCDC). Wykazują one geometrię zniekształconych bipiramid trygonalnych i piramid kwadratowych, aczkolwiek niektóre z nich cechuje zmienność strukturalna. Przykładowo, kationy $[Ni(CN)_5]^{3-}$ oraz $[Cr(CN)_5]^{3-}$ występują w strukturach krystalicznych zarówno w geometrii piramidy kwadratowej, jak i bipiramidy trygonalnej [8-10]. Stwierdzono, że różnica energetyczna między tymi dwoma izomerami jest niewielka. Dlatego też może dochodzić do interkonwersji tych dwóch geometrii, prawdopodobnie w wyniku pseudorotacji Berry'go [11]. W strukturach kryształów odwodnionych lub poddanych działaniu ciśnienia, wszystkie jony wykazują geometrię piramidy kwadratowej.

Liczna jest rodzina połączeń heksacyjanowych (1674 danych w CCDC). W przypadkach, gdy liczba elektronów n w konfiguracji d^n jest mniejsza lub równa sześciu, heksacyjanowe aniony $[M(CN)_6]^{4-}$, $[M(CN)_6]^{3-}$ oraz $[M(CN)_6]^{2-}$ wykazują idealne lub lekko zniekształcone geometrie oktaedryczne. Występują one w kompleksach Mn, Fe, Co i Pt z kationami Na^+, K^+ i NH_4^+ . W rodzinie związków heksacyjanowych sporo struktur cechują też oddziaływania mostkowe, podobne do występującego w błękitie pruskim.

Kolejną grupę stanowią połączenia heptycyjanowe. W bazie CCDC podane są 73 przypadki takich związków z metalami d-elektronowymi. Ich budowę zasadniczo cechuje geometria bipiramidy pentagonalnej odkryta po raz pierwszy w $[V(CN)_7]^{4-}$ [12,13] i potwierdzona następnie dla $Mo(II), W(II)$ i $Re(III)$, odpowiednio w $[Mo(CN)_7]^{5-}$ [14], $[W(CN)_7]^{5-}$ [15] i $[Re(CN)_7]^{4-}$ [16]. Stosunkowo niedawno, bo w roku 2009, nadto stwierdzono, że w $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ ($Mo(III)$) występuje geometria jednodaszkowego graniastosłupa trygonalnego [17].

Sporą grupę połączeń stanowią oktacyjanowe homoleptyczne kompleksy metali o konfiguracjach d^1 i d^2 . Obejmuje ona 867 rekordów w bazie CCDC. Ich struktury najczęściej przyjmują geometrię dwunastościanu lub antypryzmatu kwadratowego. Na strukturę mają silny wpływ czynniki i siły wynikające z upakowania cząsteczek kompleksów w kryształach. Świadczy o tym fakt, że $[Mo(CN)_8]^{4-}$ przyjmuje w soli potasowej geometrię dwunastościenną, a w soli kadmowej geometrię antypryzmatu kwadratowego [18]. W pokrewnym układzie $Mo(V)$ {kation. $[Mo(CN)_8]^{3-}$ }, w zależności od otoczenia realizowane są trzy różne aranżacje molekularne: dwunastościanu w $(Bu_4N)_3[Mo(CN)_8]$ [19], antypryzmatu w $Na_3[Mo(CN)_8]$ [20] i dwudaszkowego graniastosłupa trygonalnego w $Cs_3[Mo(CN)_8]$ [21]. W przypadku pokrewnych oktacyjanowych związków wolframu również zaobserwowano identyczną stereoizomerię konfiguracyjną, natomiast w przypadku anionów niobu $[Nb(CN)_8]^{4-}$ i $[Nb(CN)_8]^{5-}$ realizowana jest wyłącznie geometria dwunastościanu.

Od wielu lat kompleksy wielocyjanowe badane są pod kątem wykazywanego przez nie zjawiska magnetyzmu molekularnego. Plonem tych studiów jest, między innymi, odkrycie magnesów jednocząsteczkowych (single-molecule magnets-SMMs) [22-24] oraz magnesów jednołańcuchowych (single-chain magnets-SCMs) [25-28]. Próby uzyskania tego typu magnetycznych układów molekularnych koncentrowały się na metalach przejściowych 3d, co poniekąd ma swoje podłoże w niezbyt trudnej syntezie poszczególnych połączeń, dostępności strukturalnych syntonów i stosunkowo dobrze poznanej naturze charakterystycznego dla nich magnetyzmu. W

porównaniu do układów magnetycznych opartych o metale 3d, kongenery cięższych metali 4d i 5d wykazują inne ciekawe cechy charakterystyczne dla nich magnetyzmu molekularnego. Są one związane zarówno z rozproszoną (rozmytą) naturą odpowiadających im orbitali magnetycznych, zdolnych do pośredniczenia w silniejszym sprzężeniu wymiany, jak również ze znaczącym sprzężeniem spinowo-orbitalnym, które sprzyja anizotropii magnetycznej. To też w ostatnich latach odnotowano istotny przyrost liczby uzyskanych połączeń z tej grupy.

W syntezie nowych związków wykazujących magnetyzm molekularny, bardzo często stosuje się koordynacyjne ligandy cyjanowe. Spełniają one rolę mostków, łączących metaliczne centra paramagnetyczne. Kluczowym czynnikiem dla zjawiska magnetyzmu jest niewielka odległość metal-metal [29-32], czemu sprzyjają niewielkie rozmiary ligandów cyjanowych. Co więcej, obecność niskoenergetycznych antywiążących orbitali typu π sprawia, że bardzo dobrze pośredniczą one w zjawisku nadwymiany magnetycznej. Niestety, podczas syntezy nowych związków zawierających cyjany jako ligandy, nie istnieje prosta metoda pozwalająca decydować, które z nich będą tworzyć oddziaływania mostkowe. Dodatkową trudność w projekcji syntezy określonych układów stanowią możliwości wystąpienia znacznych kątowych odkształceń geometrii mostków (dochodzą nawet do 50°) [33,34]. Pomimo tych niedogodności, ligandy cyjanowe są powszechnie stosowane. Błękit pruski $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i jego analogi są najlepiej poznanymi przykładami tego typu połączeń. Powstają one w wyniku reakcji bloku budulcowego $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ z jonami metali przejściowych skoordynowanymi oktaedrycznie [35,36].

Jedną z najmniej licznych populacji układów wielocyjanowych metali przejściowych stanowią heteroleptyczne ośmiokoordynacyjne układy heksacyjanowe, w szczególności bipirydylo-cyjanowe. Niewielka liczebność tego typu połączeń wynika z faktu, że podmiana silnie wiążącego liganda cyjanowego jest niezwykle trudna i wymaga stosowania niekonwencjonalnych metod, np. termicznego rozkładu. Wprowadzenie składników zaburzających symetrię otoczenia koordynacyjnego centrum paramagnetycznego, np. aromatycznego wielkokleszczowego liganda bipirydylowego (bpy), nie tylko blokuje sąsiednie miejsca koordynacyjne i wymusza tworzenie jedno- i dwuwymiarowych hybrydowych układów polimerowych, ale nadto wspiera stabilizację struktury poprzez obecność aromatycznych oddziaływań typu $\pi \cdots \pi$. Te dwa zjawiska uzasadniają stosowanie tej procedury podczas otrzymywania niskowymiarowych cyjanowych układów mostkowych metali wszystkich bloków. Zgodnie z tym, w niniejszych badaniach wykorzystałem aniony sześćo- cyjanowe $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{L})]^{2-/-}$ z pomocniczym ligandem dwukleszczowym ($\text{L} = 2,2'$ -bipirydyna). Podjęte studia oparłem o wyniki badań uzyskane przez J. Szklarzewicza i A. Samotus [2]. W pracy tej wyodrębniono nieopisany wcześniej ośmiokoordynacyjny kompleks wolframu(IV) o mieszanych ligandach bipirydylo-cyjanowych, stosując termiczny rozkład $(\text{bpyH})_3(\text{H}_3\text{O})[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Osiągnięcie to ukazało zupełnie nową klasę połączeń wolframu. Poważną przeszkodą jednak w jej rozbudowaniu stanowi szczególnie trudna synteza. Jest tak ponieważ:

- a) wymaga przeprowadzenia syntezy niedostępnego w handlu kompleksu $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$;
- b) podczas zachodzących reakcji wydzielają się w formie gazowej toksyczne produkty uboczne (HCN i bipirydyl);
- c) ma charakter wieloetapowy;
- d) cechuje ją niska wydajność. Niewielka zmiana warunków prowadzenia reakcji powoduje spadek wydajności do zera;

e) wysoki jest jej koszt.

W rezultacie w okresie około 35 ostatnich lat, tylko niewielu badaczy na świecie podejmowało próby podobnych syntez. W bazie CCDC znajduje się 49 zdeponowanych struktur związków tej klasy, z czego otrzymano: 27 w Zespole Chemii Koordynacyjnej Wydziału Chemii UJ (22 M. Hodorowicz), 4 w Zespole Nieorganicznych Materiałów Molekularnych Wydziału Chemii UJ, 13 w Zespole Badań Układów Nano-Bio Koreańskiego Instytutu Nauk Podstawowych i 5 w Laboratorium Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu w Bukareszcie.

W nawiązaniu do przedstawionych powyżej informacji, głównym celem moich studiów było:

1. Uzyskanie nowych związków przynależnych do tej klasy połączeń.
2. Dopracowanie metodologii ich syntezy poprzez ściśle skorelowane z nią badania strukturalne.
3. Rozszyfrowanie struktury poszczególnych połączeń, będących nowymi indywidualami chemicznymi.
4. Ustalenie czynników mających bezpośredni wpływ na przestrzenną aranżację struktury krystalicznej związków zawierających koordynacyjne aniony $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$.

Wybór anionów $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ nawiązuje po części do powszechnie rozwijanych badań układów mostkowych uzyskiwanych na bazie $[W(CN)_8]^{4-/-3-}$. Charakteryzują się one szeroką gamą form strukturalnych, od dużych klastrów do trójwymiarowych sieci. Rodzaj powstającej formy zależy od wielu czynników. W szczególności decydują o tym cechy koordynacyjnych wielościanów $[W(CN)_8]^{4-}$ oraz kationowych bloków budulcowych. W przypadku wysoce symetrycznych homoleptycznych jednostek $[W(CN)_8]^{4-}$, zdominowanych przez geometrię antypryzmatu kwadratowego lub dwunastościanu, trudne jest zarówno projektowanie, jak również następcza synteza geometrycznie i magnetycznie anizotropowych układów wielordzeniowych. Wynika to przede wszystkim z braku możliwości wpływu na liczbę tworzących się oddziaływań mostkujących. To też celowe było zbadanie możliwości zróżnicowania symetrii otoczenia koordynacyjnego atomu wolframu za pomocą prekursora molekularnego, np. liganda wielokleszczowego związanego z $[W(CN)_8]^{4-}$. Z drugiej strony oczywistym celem było także otrzymanie nowego geometrycznie anizotropowego kompleksu $[W^{IV/V}(CN)_6(L)]^{2-/-}$ (L = 2,2'-bipirydył). Aby zminimalizować oddziaływania na struktury innych ubocznych czynników, podjąłem badania związków anionu $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ z prostymi pod względem konfiguracji elektronowej kationami, poczynając od bloku s. Należy zauważyć, że koordynacyjne związki metali grupy 1 są ciągle mało poznane w porównaniu z połączeniami koordynacyjnymi tworzonymi przez metale przejściowe. Generalnie jony metali I grupy układu okresowego uważa się jako proste i niezbyt interesujące. Ich obecność w strukturze związku jest często marginalizowana i jakoby nie mająca znaczącego wpływu na strukturę kryształu z powodu braku oddziaływań międzycząsteczkowych. W tym kontekście istotne jest prześledzenie zmian właściwości danego związku w zależności od rodzaju kationu. Sprowadza się to do szukania korelacji pomiędzy podstawowymi właściwościami charakteryzującymi poszczególne kationy (ładunek, wielkość, elektronegatywność, czy twardość/miękkość Pearsona), a budowanymi z ich udziałem strukturami. Należy wyraźnie podkreślić, że chemię jonów metali alkalicznych trudno ograniczać tylko do klasycznego opisu ich zachowania w środowisku wodnym. Tworzące się bowiem wiązania mogą wykazywać bardziej kowalencyjny charakter, zbliżony do związków metali przejściowych. Tak jest zwłaszcza w przypadku, gdy w pobliżu danego jonu obecne są ligandy cyjanowe.

Niesłabnącym przedmiotem zainteresowaniem są kompleksy polimeryczne. Ich struktura oparta jest głównie na cyjanowych ligandach łącznikowych, koordynujących się z jonami metali lub większymi układami molekularnymi.

Obecnie znane są różne polimerowe układy propagujące sieci o wymiarach od 1 do 3, w zależności od liczby atomów donora, ich orientacji w linkerze oraz liczby koordynacyjnej węzła. Liczne są systematyczne badania struktury połączeń metali przejściowych z różnymi ligandami. Poniekąd wynika to z faktu, że liczby koordynacyjne tych metali są dobrze zdefiniowane. Odmienna sytuacja jest w przypadku pierwiastków I grupy układu okresowego, gdyż ich jony cechuje szeroki zakres możliwych liczb koordynacyjnych.

B. OPIS BADAŃ I ICH WYNIKÓW WCYODZĄCYCH W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

W kontekście podanych ogólnych informacji, jako osiągnięcie habilitacyjne przedstawiam cykl 13 oryginalnych publikacji. Ich zwarte omówienie zebrałem w pięciu wyodrębnionych częściach. Wszystkie prace są spójne tematycznie i warsztatowo. Ujmują one istotne z naukowego punktu widzenia wyniki badań ścieżek syntezy związków $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ ($L = 2,2'$ -bipirydył), a także wpływu geometrii otoczenia koordynacyjnego atomów $W(IV)/W(V)$ oraz rodzaju kationu na strukturę finalnych produktów zawierających aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$.

Część 1. Związki anionów $[W(CN)_8]^{4-}$ i kationów polipirydylowych, jako prekursorzy w syntezach kompleksów heksacyjanowych.

Związki zawierające pary jonowe z oddziaływaniami typu charge-transfer budzą powszechne zainteresowanie, jako potencjalne materiały podlegające funkcjonalizowaniu [37-44]. Wśród tych donorowo-akceptorowych układów szczególnie interesującą podklasę stanowią kompleksy o ogólnym wzorze $(H_n bpy)_m(K)_o[M(CN)_8]$. Poszczególne symbole oznaczają: bpy – n-sprotonowaną ($n = 1$ lub 2) polipirydyną (2,2'-bipirydyna, 4,4'-bipirydyna lub 1,10-fenantrolina), $m = 2$ lub 3 , K - kation jedno dodatni (np. H_3O^+ lub K^+), $o = 1$ lub 2 . Właściwości redoks tych związków zależą od metalu M i natury kationu akceptorowego. W toku badań prowadzonych od kilku dekad w Zespole Chemii Koordynacyjnej UJ, opisano serię oktacyjanowych soli molibdenu i wolframu o wzorach: $(Hbpy)_3(H_3O)[M(CN)_8] \cdot H_2O$, $(H_2bpy)_2[W(CN)_8] \cdot 3H_2O$ oraz $(H_2bpy)K_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ [45-49]. Połączenia te wykazują zjawisko przeniesienia ładunku typu anion-kation, co manifestuje się niskoenergetycznymi pasmami w widzialnej części widm elektronowych. Związki te wykorzystałem do syntezy mieszanych kompleksów cyjanowo-polipirydylowych. Wcześniej w syntezie anionu kompleksowego $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ stosowano kompleks $(Hbpy)_3(H_3O)[M(CN)_8]$ o nieznannej strukturze. Obecny w jego składzie kation wodorowy powoduje protonację liganda cyjanowego. Prowadzi to do osłabienia wiązania W-CN i ułatwia usunięcie liganda ze sfery koordynacyjnej atomu wolframu podczas termicznego rozkładu stosownych soli $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$. Biorąc pod uwagę ten czynnik, było jak najbardziej celowe zastosowanie połączeń z kationami polipirydyłowymi, które zawierają dwa kationy H^+ .

W publikacji **H1** opisano dziesięć wyodrębnionych soli anionu $[W(CN)_8]^{4-}$ z podstawionymi 2,2'-bipirydynami i 1,10-fenantrolinami. Obecne w nich kationy polipirydyłowe są mono-protonowane, z wyjątkiem di-protonowanej 6,6'-dimetylo-2,2'-bipirydyny. W strukturze jednego z tych związków pojedynczy ligand cyjanowy jest w protonowanej formie CN-H. W oktacyjanach wolframu zostało to zauważone wcześniej tylko w jednym

przypadku opisanym w 2020 roku w pracy [50]. Przedstawione w **H1** kompleksy są w stanie stałym paramagnetyczne, natomiast w roztworze ulegają dysocjacji i charakterystyczne dla nich pasma charge-transfer zanikają. Obecność centrów paramagnetycznych manifestująca się pasmami obserwowanymi w widmach odbiciowych znacznie powyżej 1500 nm, została w pracy **H1** udokumentowana po raz pierwszy. Stwierdzono także, że anionowo-kationowy termiczny transfer elektronów jest strukturalnie ułatwiony przez bliską wzajemną obecność warstw kationowych i anionowych. Nie zaobserwowano natomiast korelacji między odległością anion-kation a ilością centrów paramagnetycznych. Nadto kompleksy te w fazie stałej są fotochromowe po napromieniowaniu w paśmie CT. Po zatrzymaniu napromieniania w ciągu kilku sekund powracają one do swojego pierwotnego koloru.

Część 2. Synteza i analiza strukturalna związków zawierających aniony $[W^V(CN)_6(L)]^-$ i $[W^{IV}(CN)_6(L)]^{2-}$.

Związki typu $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/}$ są jednymi z najmniej poznanych kompleksów cyjanowych. Przyczyną tego stanu jest trudna synteza. Przede wszystkim ma ona niską wydajność. W typowym cyklu syntetycznym można maksymalnie otrzymać około 0,15 g $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$. Co więcej, jest to synteza wieloetapowa. Obejmuje ona preparatykę $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, konwersję do $(Hbpy)_3(H_3O)[W(CN)_8] \cdot H_2O$ i wreszcie jego rozkład w temperaturze ok. 160 stopni, któremu towarzyszy wydzielanie się silnie trujące oparów HCN i bpy [45]. Rozkład termiczny można przeprowadzić w stanie stałym lub w roztworze bezwodnego glicerolu. Wydajność i czystość produktu jest w dużej mierze kwestią przypadku. Przykładowo, prowadząc rozkład stałej soli, maksymalną wydajność uzyskuje się po kilku sekundach ogrzewania. Wystarczy jednak przedłużyć czas ogrzewania o 5–10 sekund, by wydajność spadła do zera i doszło do utworzenia się wolframianów. Spadek wydajności może wystąpić również w kolejnych etapach, w tym alkalizacji i separacji. Końcowy produkt jest ostatecznie izolowany w postaci soli tetrafenylofosfoniowych. Zastosowanie tego kationu zapobiega wytrącaniu się nieprzereagowanego substratu (oktacyjanku) i niżej cyjanowych kompleksów wolframu. W procedurze osadzania są używane także sole kadmu (azotany, chlorki i siarczany) oraz azotan srebra. W tej procedurze kation kadmu usuwany jest wodorotlenkiem sodu stosowanym w dalszych etapach syntezy. Ostatecznie otrzymuje się roztwór soli sodowej produktu końcowego. Produkt ten należy ponownie wytrącić za pomocą PPh_4^+ , co pozwala usunąć wolframiany i inne związki uboczne (np. cyjanki sodu). Poważnym problemem syntetycznym jest utlenianie jonu W^{IV} do W^V , czyli $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ do $[W(CN)_6(bpy)]^-$. W zależności bowiem od metody utleniania powstaje wiele produktów ubocznych. Ogólnie można stwierdzić, że synteza soli zawierających aniony $[W(CN)_6(bpy)]^{2-/}$, a w szczególności $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 4H_2O$ i $(PPh_4)[W(CN)_6(bpy)] \cdot H_2O$, jest trudna. W publikacji **H2** zawarłem całość rozproszonej wiedzy dotyczącej skomplikowanej preparatyki układów zawierających aniony $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/}$. Natomiast w ramach wykonanych badań własnych uzyskałem 5 nieznanymi wcześniej soli o wzorach o następujących wzorach: $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot bpy \cdot 10H_2O$, $(PPh_4)_3[W(CN)_7(O_2)] \cdot 0.2bpy$, $(H_3O)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3MeOH$, $\{(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]\}_2 \cdot [Ag(bpy)(OH)] \cdot 3H_2O$ oraz $(Hnh-bpy)[W(CN)_6(h-bpy)]$ ($Hnh-bpy$ $[W(CN)_6(h-bpy)]$) ($h-bpy$: 5-hydroxy-2,2'-bipiridyna; $nh-bpy$: 5-hydroxy-6-nitro-2,2'-bipiridyna).

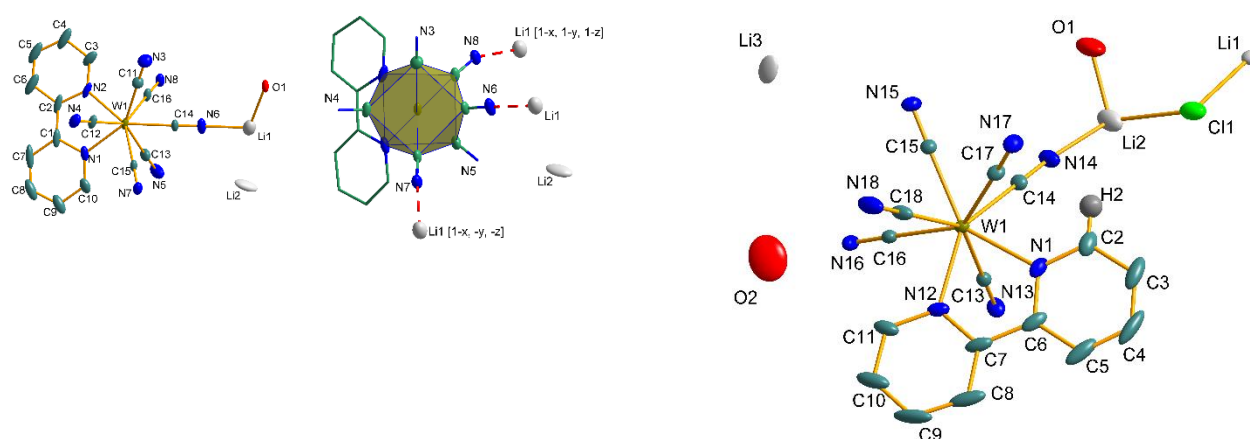
Wszystkie te połączenia scharakteryzowałem jako nowe indywidua chemiczne i rozszyfrowałem ich strukturę krystaliczną. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że najbardziej wydajną i powtarzalną metodą syntezy $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 4H_2O$ jest zastosowanie rozkładu termicznego $(Hbpy)_3(H_3O)[W(CN)_8] \cdot H_2O$ rozpuszczonego

w glicerolu. Istotna jest także obserwacja, że nadmiar wolnego bipyridylu w roztworach prowadzi do wytrącania się kryształów $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot bpy \cdot 10H_2O$, które zanieczyszczają pożądany produkt docelowy, czyli $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 4H_2O$. Kompleks $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot bpy \cdot 10H_2O$ zawiera w strukturze krystalicznej „wolny” ligand bpy, którego nie można usunąć przez proste przemywanie kryształów. W rezultacie zanieczyszcza on produkty powstające podczas wymiany kationów PPh_4^+ . Izolując wolny kwas o wzorze $(H_3O)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3MeOH$ ustaliłem, że jego fazy denne są także domieszkowane. Domieszkę stanowią kryształy kompleksu $(bpyH)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3H_2O \cdot 0.2HClO_4$. Podobne domieszkowanie zaobserwowałem również podczas syntezy soli potasowej. W tym przypadku produkt wytrącano azotanem srebra. Kationy Ag^+ usuwano stosując niedomiar wodnego roztworu KCl. Ostatecznie zamiast spodziewanej soli potasowej krystalizował związek o wzorze $\{(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]\}_2 \cdot [Ag(bpy)(OH)] \cdot 3H_2O$. Było to również spowodowane zanieczyszczeniem substratu solą $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot bpy \cdot 10H_2O$, nota bene trudną do identyfikacji metodami spektroskopowymi. W roztworze dochodziło do reakcji utworzenia względnie dobrze rozpuszczalnego kompleksu srebra z bpy. Kompleks ten reagował następnie z solą $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$, a jej produkt przechodził do filtratu w którym ostatecznie krystalizował w postaci okazałych kryształów. Ustaliłem także, że wymiana kationów w soli $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$ na kolumnie jonowymiennej nie jest możliwa w pojedynczym cyklu procedowania, i to nawet przy dużym nadmiarze molowym jonitu (1:50). W tej sytuacji procedurę wymiany jonów należy zwielokrotnić. Powodem mało efektywnej pracy jonitu może być obecność niezbędnych rozpuszczalników organicznych (metanolu czy acetonitrylu), używanych do rozpuszczenia soli tetrafenylfosfoniowych.

Synteza związków zawierających anion $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ jest procesem wymagającym bardzo subtelnego procedowania. W Zespole Chemii Koordynacyjnej syntezę tę prowadzono dwoma sposobami. Pierwszy z nich polegał na utlenianiu $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z użyciem $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym (roztwór HNO_3). Badania struktury kryształów wyosobnionych tym sposobem pokazały, że mają one skład dany wzorem: $\{[Cd(bpy)(H_2O)]\{Mn(bpy)(H_2O)\}\{W(CN)_2(bpy)\}_2(\mu-CN)_8\} \cdot 4H_2O$. Drugą metodą utleniania było wykorzystanie mieszaniny H_2O_2 i HNO_3 . Kontrola procesu podczas tej procedury jest trudniejsza, natomiast jej zaletą jest stosunkowo dobra wydajność. Na podstawie analizy strukturalnej uzyskiwanych produktów ustalono, że wykorzystanie mieszaniny H_2O_2 i HNO_3 do utleniania kationu wolframu(IV) musi przebiegać w niezbyt agresywnym środowisku. Obecność kwasu HNO_3 w dużym stężeniu powoduje bowiem utlenianie i nitrowanie cząsteczki bipyridylu. Otrzymane połączenia mają wzór: $(Hnh-bpy)[W(CN)_6(h-bpy)]$, gdzie h-bpy: 5-hydroxy-2,2'-bipyrydyna; nh-bpy: 5-hydroxy-6-nitro-2,2'-bipyrydyna. Strukturalna charakterystyka soli $(Hnh-bpy)[W(CN)_6(h-bpy)]$ unaocniła, że istnieje nieznana wcześniej możliwość syntezy nowych układów heksacyjanowych z niesymetrycznie podstawionym ligandem bipyridyny.

Część 3. Czynniki krystalochemiczne wpływając na przestrzenną aranżację struktury krystalicznej związków zawierających aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$.

Cykl publikacji **H3-H10** poświęcony jest studiom sposobów wiązania się anionów $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ z jedno-dodatnimi kationami. Przedstawione prace inicjują badania mające na celu ustalić wpływ oddziaływań kation-anion na strukturę anionu oraz na oddziaływania kationów z azotem ligandów cyjanowych. Praca **H3** traktuje o solach litowych anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$. Kation litu, jako jeden z najmniejszych (po H^+ i Be^{2+}), ma niską liczbę koordynacji. Zwykle jest ona równa 4 i odpowiada jej konfiguracja tetraedryczna. W ujęciu pearsonowskim jest on twardym kwasem. Z kolei anion $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ cechuje wysoki potencjał redoks i ładunek, a zatem może być traktowany jako twarda zasada. Tak więc oddziaływanie pomiędzy tymi jonami powinno być szczególnie interesujące, jako najsilniejsze w szeregu kationów metali superalkalicznych. Wybór kationu i anionu podyktowany był jeszcze innymi czynnikami. Wcześniej podkreślono, że cyjano-mostkowe układy stanowią najważniejszy element w budowaniu struktur 1-3D molekularnych materiałów magnetycznych. Z kolei oddziaływanie superalkalicznych metali z kompleksami d-metali dobrze odślania naturę oddziaływań anion-kation i tym samym uwidacznia reguły powstawania bardziej skomplikowanych połączeń. Do obserwacji tworzenia sieci polimerowych konieczne jest wreszcie użycie co najmniej dwuujemnych anionów, a ten warunek anion $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ spełnia. Jego „doposażenie” ligandami bpy prowadzi do niesymetrycznego układu, który nie tylko pozwala obserwować strukturotwórczą rolę słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, ale również zmniejsza wymiarowość powstających polimerów. W ramach dokonanych syntez wyizolowałem dwie sole: $\{[Li][Li(H_2O)(\mu-CN)_3]\}[W(CN)_3(bpy)]$ oraz $\{Li\}[[Li(\mu-CN)_2[Li(\mu-CN)_3]\mu-Cl][W(CN)(bpy)] \cdot 2H_2O$ (Rys. 2). W strukturze soli drugiej występuje formalnie obojętna cząsteczka LiCl.



Rysunek 2. Asymetryczne części komórek elementarnych związków $\{[Li][Li(H_2O)(\mu-CN)_3]\}[W(CN)_3(bpy)]$ oraz $\{Li\}[[Li(\mu-CN)_2[Li(\mu-CN)_3]\mu-Cl][W(CN)(bpy)] \cdot 2H_2O$ z przyjętym schematem numeracji. Rysunki pokazują środowisko lokalnej koordynacji jonów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i Li^+ .

Sól $\{Li\}[[Li(\mu-CN)_2[Li(\mu-CN)_3]\mu-Cl][W(CN)(bpy)] \cdot 2H_2O$, posiadająca "dodatkowy" LiCl, jest bardziej stabilna i tworzy silniejsze oddziaływania molekularne niż czysty układ $\{[Li][Li(H_2O)(\mu-CN)_3]\}[W(CN)_3(bpy)]$. Uzyskane dane strukturalne układów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z jonami Li^+ pozwalają odnieść się do innych znanych struktur z metalami

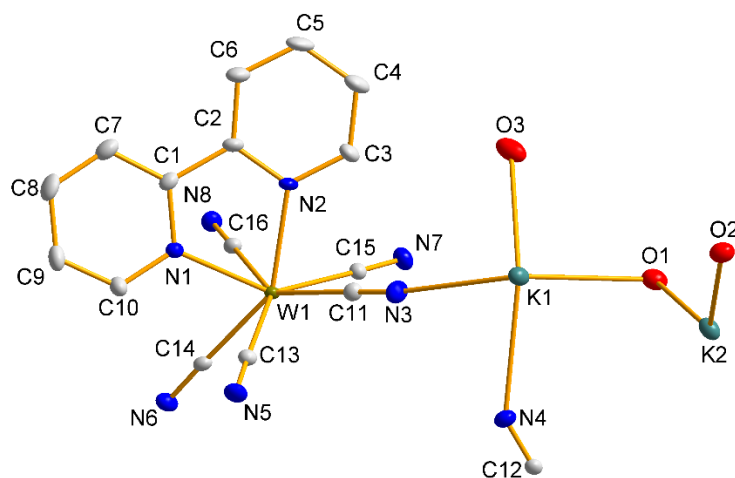
alkalicznymi. Okazało się, że jedynym opisanym do tego czasu analogiem jest związek z jonem Cs^+ [51]. Cechuje go warstwowa struktura polimerowa 2D, identyczna do litowej. Spodziewałem się, że przyłączenie kationu „twardego” i jednego z najmniejszych, będzie powodować gwałtowną zmianę w odległości W-W. Tymczasem ustalona grubość warstwy kationowo-anionowej w strukturach z Li^+ oraz Cs^+ jest prawie taka sama. Co więcej, odległość W-W w warstwie zwiększyła się o 0,7 Å w soli litu $\{[\text{Li}][\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CN})_3][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}$. Nieoczekiwany jest także fakt, że objętość komórki dla soli cezu jest o 10% mniejsza niż dla soli litu. Obecność dodatkowego anionu Cl^- i kationów Li^+ w $\{[\text{Li}][\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CN})_3][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}$ spowodowała zmniejszenie zarówno grubości warstwy kationowo-anionowej, jak i międzymetalicznej odległości W-W. Jest to istotne odkrycie. Wskazuje ono, że cząsteczki "gościa" (w tym przypadku "wolnego" LiCl) mogą stabilizować tworzone struktury również w bardziej skomplikowanych układach. Należy podkreślić, że warstwy wyróżnione w strukturach obu soli litowych i cesowej są połączone jedynie bardzo słabymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ i znacząco przypominają strukturę grafitu. Tłumaczy to silną anizotropię twardości uzyskanych kryształów. W strukturach można wydzielić płaskie warstwy. Każda z nich posiada hydrofobowe powierzchnie (ułożone w stos cząsteczki bpy) i hydrofilowe wnętrza. Brak oddziaływań między warstwowymi powoduje, że kryształy łatwo ulegają rozwarstwieniu, co rodziło poważne trudności podczas wykonywanych badań rentgenostrukturalnych. W solach $\{[\text{Li}][\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CN})_3][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}$ i $\{[\text{Li}][\text{Li}(\mu\text{-CN})_2[\text{Li}(\mu\text{-CN})_3]\mu\text{-Cl}][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obecne aniony tworzą sieci koordynacyjne połączone mostkami -CN- z jonami litu. Oddziaływania ligandów cyjanowych z "twardymi" jonami litu zachodzą na sposób „end-on”, tworząc prawie liniowe mostki W-CN-Li. Z przeprowadzonych badań wynika również, że oddziaływania $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ z kationami metali o różnej wielkości i ładunku mogą generować całą gamę nowych połączeń. Odsłania to nowy kierunek rozwoju dla przedmiotowej inżynierii krystalicznej. Skłonność cyjanoków do tworzenia wiązań typu "end-on" z kationami metali twardych jest dobrze udokumentowana. Z tego punktu widzenia można stwierdzić, że struktura soli litowej jest swoistym modelowym układem strukturalnym dla związków zawierających kationy Na^+ oraz K^+ o konfiguracji tetraedrycznej [52-55].

Wspominano już, że metalo-cyjanowe układy mają kluczowe znaczenie w badaniach magnesów molekularnych i optyki nieliniowej. W wielu jednak przypadkach badania strukturalne monokryształów są niemożliwe do wykonania i pozostaje się do poszukiwania danych spektroskopowych. Przykładem tego może być wykorzystanie zmiany położenia pasma M-L w widmach IR dla kationów metali alkalicznych zachodząca w kolejności: $\text{Na} > \text{Li} > \text{K} \approx \text{Rb} > \text{Cs}$ [56]. Nawiązując do tego stwierdziłem, że w moim przypadku pozycje pasm metal-ligand lub nawet liganda silnie zależą od rodzaju kationu, ale nie dają jednoznacznych informacji dotyczących występujących oddziaływań. Wypada wreszcie zauważyć, że blok $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-/-}$ był dotychczas rzadko wykorzystywany do budowy układów bimetalicznych [57-69].

W publikacji **H4** opisałem dwa nowe połączenia. Są to sole metali alkalicznych K^+ i Rb^+ oraz anionu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Związki te rozszerzają listę znanych struktur o kolejne metale pierwszej grupy układu okresowego. W pracy zamieściłem również dyskusję dotyczącą wpływu jedno dodatnich metali (Li , K , Rb i Cs) na strukturę molekularną i supramolekularną kompleksów wolframu typu $\text{Me}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]$.

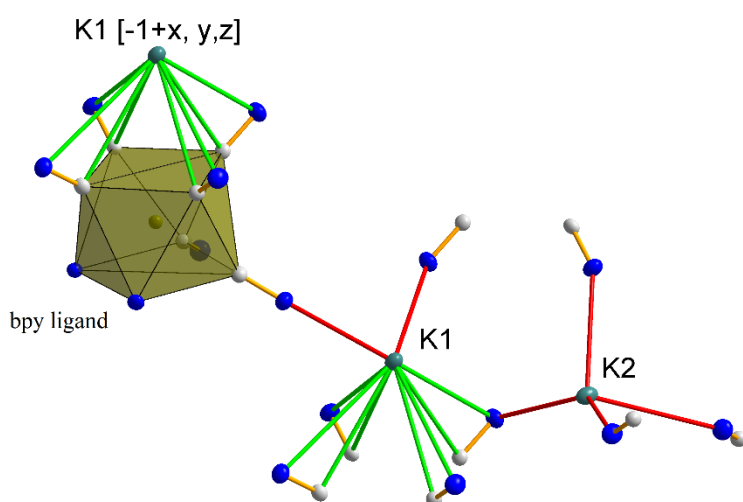
Asymetryczna jednostka komórki elementarnej $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ składa się z dwóch części: anionowej zawierającej aniony $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ i część kationowej z dwoma atomami potasu. Nadto w strukturze znajdują się trzy cząsteczki wody krystalizacyjnej (Rys. 3). Każdy anion $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ oddziałuje poprzez mostki cyjanowe

W-CN-K (typu „end-on” i „side-on”) z pięcioma kationami K^+ (K1, K2 oraz ich symetryczne odpowiedniki K1' [$x-1, y, z$], K2' [$-x, 1-y, 1-z$], K2'' [$1-x, -y, 1-z$] i K2''' [$1-x, 1-y, 1-z$]).



Rysunek 3. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $K_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3H_2O$.

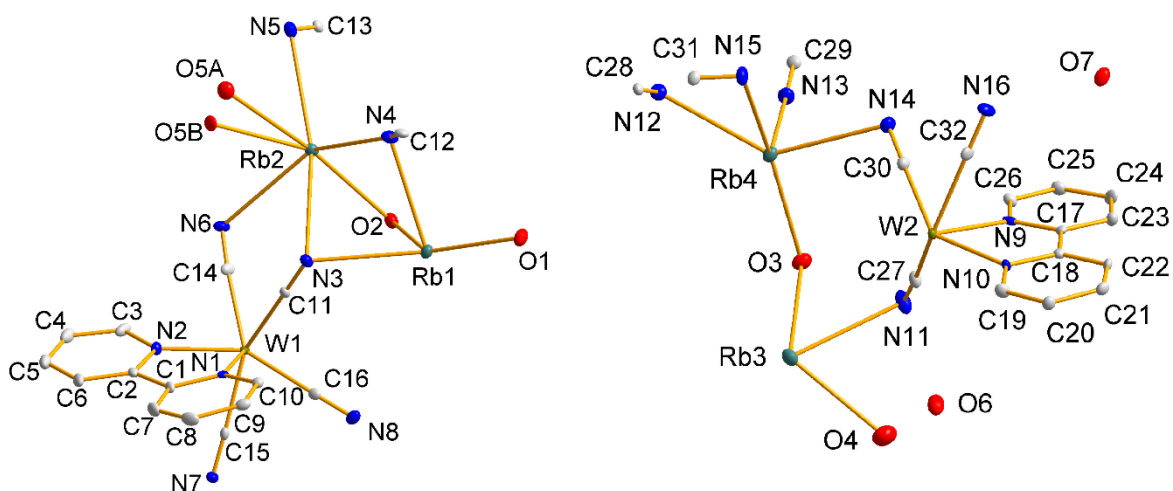
W strukturze można zauważyć duże odchylenia od liniowości oddziaływań mostkowych typu „end-on” z atomami potasu (z wyjątkiem $C11-N3-K1' = 167,73^\circ$). Najprawdopodobniej wynika z faktu, że kationy K^+ oddziałują z mostkującymi ligandami cyjanowymi. Odchylenie to, zwłaszcza w $K1-N4-K2$, pozwala na utrzymanie oddziaływań anion-kation pomimo zbyt małej odległości między mostkowymi atomami potasu i silnego odpychania elektrostatycznego (odległość $K1-K2$ wynosi $4,286 \text{ \AA}$). Dwa atomy potasu obecne w strukturze mają zupełnie inne otoczenie koordynacyjne. Jest interesujące, że kation potasu K1 jest koordynowany bocznie przez cztery ligandy cyjanowe anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$. Odległości K-N i K-C oraz kąt C-N-K wynoszą średnio: $3,405$ i $3,251 \text{ \AA}$ oraz $72,56^\circ$ (Rys. 4). Ponadto jon K1 jest koordynowany przez trzy cząsteczki wody (O1, O2 i O3) oraz dwa atomy azotu (N4 i N3), które zazwyczaj oddziałują z kationem tworząc interakcję „end-on”. Drugi kation potasu K2 jest



Rysunek 4. Ligandy cyjanowe i ich różne sposoby mostkowania. Oddziaływania mostkowe typu „side-on” są zaznaczone na zielono, a typu „end-on” na czerwono. Podobne oddziaływania między cyjankami i metalami alkalicznymi były już obserwowane w pracach [72-76].

koordynowany przez cztery ligandy cyjanowe (N4, N5, N6, N7) w sposób „end-on” oraz przez dwie cząsteczki wody (O1 i O2). Średnia odległość atomów azotu wokół tego kationu wynosi 2,97 Å, podczas gdy cząsteczki wody znajdują się odpowiednio w odległości 2,777 i 2,779 Å. Warto zaznaczyć, że ligand cyjanowy C12-N4 koordynuje K1 (bocznie „side-on”) i zarazem wiąże się z K1' i K2. Powoduje to, że ligand ten jest wspólny aż dla czterech kationów metali. W wyniku koordynacji ligandów cyjanowych i ich efektu mostkującego, a także mostkującej roli cząsteczek wody O1 i O2 wiążących ze sobą kationy K1 i K2, powstaje warstwowa, dwuwymiarowa sieć (001), która rozciąga się wzdłuż osi krystalograficznych [100] i [010]. Ligandy bpy sąsiadnych anionów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ częściowo zachodzą na siebie tak, że każdy ligand bpy jest ułożony w stosy z sąsiadami (stacking), z odległością 3,863 Å między równoległymi i zachodzącymi na siebie ugrupowaniami pierścieniowymi. Rozbudowane oddziaływania słabe $\pi \cdots \pi$ odpowiadają za scalanie poszczególnych warstw w spójną strukturę 3D.

Asymetryczna część komórki elementarnej związku $Rb_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3.5H_2O$ zawiera dwa aniony heksacyjanowe $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ (W1 i W2) oraz 4 kationy rubidu. Ponadto komórka zawiera 7 cząsteczek wody (Rys. 5). Wszystkie kationy rubidu mają ośmio-koordynacyjne otoczenie, przy czym

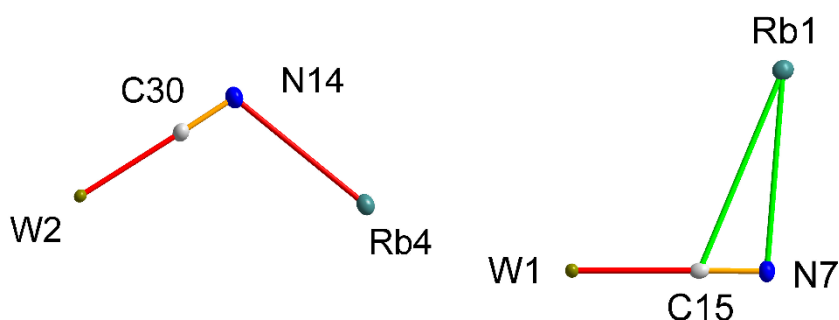


Rysunek 5. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $Rb_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3.5H_2O$. Ze względu na jej duże wypełnienie rysunek dla przejrzystości podzielono na dwie części. Lewa część pokazuje najbliższe otoczenie W1 oraz Rb1 i Rb2, natomiast prawa część rysunku ilustruje otoczenie W2, Rb3 i Rb4.

kationy Rb1 i Rb4 są koordynowane przez 4 cząsteczki wody i 4 ligandy cyjanowe. W pobliżu kationu Rb2 znajdują się 2 cząsteczki wody i 6 ligandów cyjanowych, natomiast w przypadku Rb3 jest on otoczony trzema cząsteczkami wody i 5 ligandami cyjanowymi. Struktura zawiera aż 7 cząsteczek wody przypadających na dwa centra wolframowe, z czego tylko O7 przynależy do wody krystalizacyjnej. Pozostałe sześć cząsteczek wody, to cząsteczki wody koordynacyjnej. Pełnią one dodatkowe funkcje mostkowe między dwoma kationami rubidu. W grupie cząsteczek wody występują dwa rodzaje wiązań tlenowych. Pierwsze łączą atomy rubidu tego samego typu (Rb1 i Rb1' [x, y-2, -z]), zaś drugie łączą różne atomy rubidu, na przykład Rb1 i Rb2 lub Rb3 i Rb4. Pierwsza grupa obejmuje tylko cząsteczkę wody O1, podczas gdy pozostałe (O2 - O5, O5A i O5B oraz O6) stanowią drugą grupę. Podobnie, jak w przypadku struktury potasowej, ligandy bipyridylowe sąsiadnych anionów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$

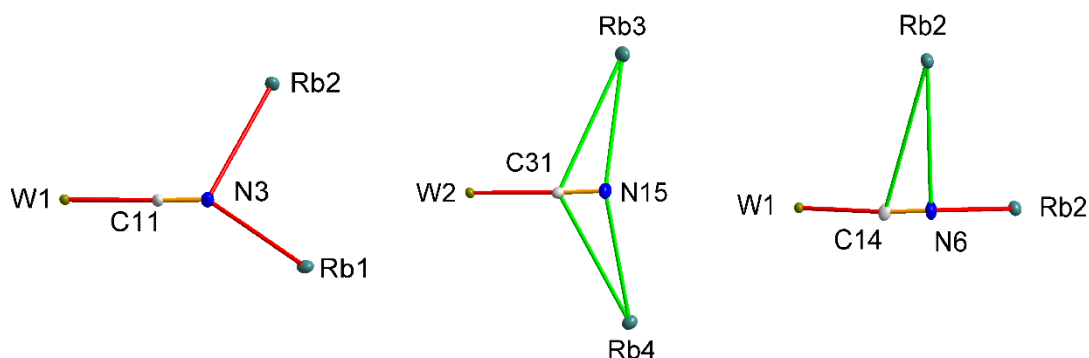
częściowo zachodzą na siebie tworząc oddziaływania $\pi \cdots \pi$ pomiędzy równoległymi, nakładającymi się fragmentami pierścienia. W strukturze występują również oddziaływania typu C-H $\cdots\pi$. Wszystkie te stosunkowo słabe oddziaływania, choć znacznie liczniejsze w $\text{Rb}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ niż w $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ współdecydują o spójności struktury.

Przedstawiony opis odsłania strukturalną rolę ligandów cyjanowych. W przypadku dużych kationów metali alkalicznych dominują oddziaływania mostkowe „side-on”. Rzadziej występują oddziaływania mostkowe typu „end-on” wykazujące duże odchylenia od liniowej geometrii. Ta tendencja jest prawie całkowicie nieobecna w związkach litu (praca **H3**). Dodatkowo należy zauważyć, że jeśli ligandy cyjanowe biorą udział w bocznych oddziaływaniach mostkowych z dużymi kationami alkalicznymi, to najczęściej są to oddziaływania wielokrotne, występujące jednocześnie do trzech kationów alkalicznych. Biorąc pod uwagę funkcje mostkujące ligandów cyjanowych i wynikające z nich oddziaływania, można wyróżnić trzy główne sposoby wiązania i siedem stosownych podgrup. Pierwszy sposób wiązania, μ_2 , obejmuje dwie podgrupy. W pierwszej podgrupie mostki cyjanowe łączą klasycznie dwa atomy metalu zgodnie ze schematem: „end-on/end-on”. Druga podgrupa składa się z ligandów łączących dwa atomy metali, z których jeden jest skoordynowany „side-on”, zaś drugi „end-on”. (Rys. 6).



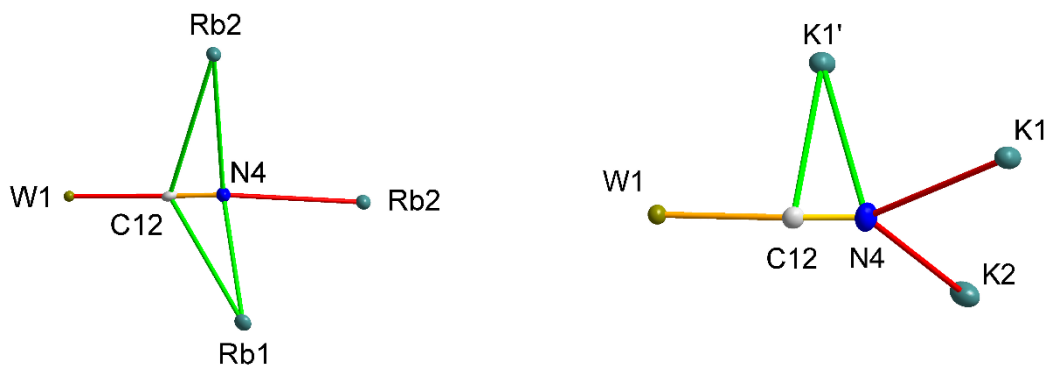
Rysunek 6. Dwie podgrupy mostkujących ligandów μ_2 obecnych w strukturach $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Rb}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, pokazane dla soli rubidu.

Drugi sposób wiązania, μ_3 , obejmuje trzy kolejne podgrupy, w których ligand cyjanowy łączy jednocześnie trzy jony metali (Rys.7). Tego typu oddziaływania nie były nigdy wcześniej obserwowane dla układów zawierających atom wolframu, natomiast analogiczne typy oddziaływań zaobserwowano dla kompleksów molibdenu [70-72].



Rysunek 7. Trzy podgrupy mostkujących ligandów typu μ_3 obecnych w strukturach $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Rb}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, pokazane dla soli rubidu.

Ostatni sposób oddziaływania mostków cyjanowych, μ_4 , zawiera ligandy cyjanowe mostkujące trzy atomy metalu, ale wszystkie w sposób "end-on" (Rys. 8). Występują tu dwie podgrupy: szósta i siódma. W obu podgrupach ligandy cyjanowe mostkują aż cztery atomy metalu. Podgrupa szósta zawiera trzy cyjanki oddziałujące "side-on" z atomami metalu i jeden "end-on", natomiast w podgrupie siódmej są cyjanki oddziałujące "end-on" z trzema atomami metalu i tylko jeden oddziałuje "side-on".



Rysunek 8. Podgrupa mostkujących ligandów typu μ_4 obecnych w strukturach $K_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3H_2O$ i $Rb_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3.5H_2O$, pokazana dla soli rubidu.

W opisanych strukturach są obecne również ligandy niemostrkujące, np. C16N8, które stanowią odrębną kategorię ligandów cyjanowych. Tworzenie słabych elektrostatycznie bocznych oddziaływań można po części tłumaczyć w oparciu o koncepcję kwasowo-zasadową Pearsona (HSAB) [77-80]. Zgodnie z nią pierwiastki grupy 1 układu okresowego zaliczane są do twardych kwasów. Biorąc jednak pod uwagę twardość kwasów wewnątrz tej grupy (tzn. poszczególne metale alkaliczne), to można zauważyć, że Cs i Rb są bardziej miękkie niż Li. Wiąże się to ze znacznie większymi promieniami jonowymi (atomowymi) oraz liczbą elektronów wpływających na polaryzację gęstości elektronowej. Elektrony oddalone od dużego jądra metalu łatwo ulegają wpływom nawet słabych bodźców, pochodzących np. od elektronów π wiązania potrójnego cyjanku. W konsekwencji sprawia to, że otrzymanie soli Cs i Rb zachodzi o wiele łatwiej niż soli Li.

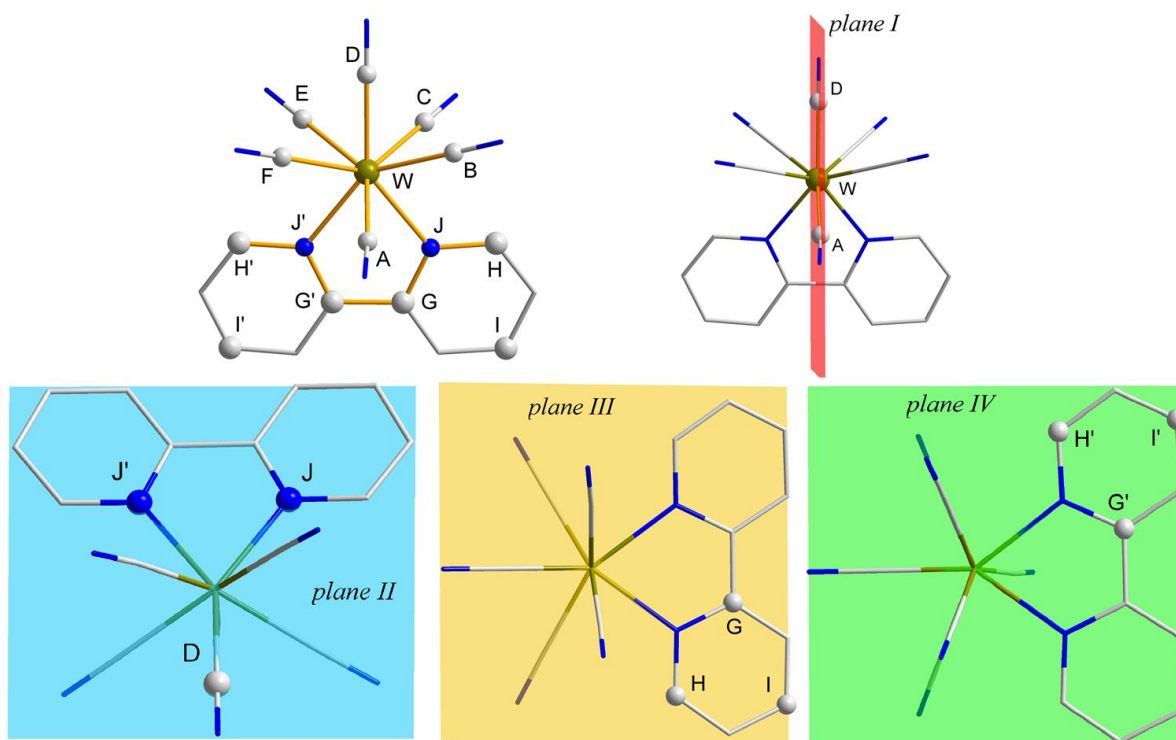
Konkludując, niezależnie od kationu, grupy przestrzennej, rodzaju pary anion-kation oraz międzycząsteczkowych oddziaływań, zbadane sole mają struktury warstwowe, składające się z części "nieorganicznej" i "organicznej". Warstwa nieorganiczna przypomina podwójny kondensator z ładunkiem ujemnym na obu jej powierzchniach i ładunkiem dodatnim wewnątrz warstwy. Można było spodziewać się, że kationy i aniony powinny być w warstwie wymieszane w równym stopniu, co równoważyłoby przeciwne ładunki. Fakt, że są one rozdzielone jest zapewne przyczyną wystąpienia dużej siły ściskającej warstwę "nieorganiczną". Ligandy bpy w warstwie organicznej oddziałują ze sobą słabymi oddziaływaniami. Częściowo przypomina to sytuację w strukturze grafitu i podobnie jak w graficie, manifestuje się wyraźną anizotropią tężliwości kryształów. Ponieważ warstwy "nieorganiczne" są ujemnie naładowane na powierzchni, to za powstawanie struktur krystalicznych są odpowiedzialne przede wszystkim oddziaływania w warstwach organicznych. Kryształy wydają się być mało stabilne, co prawdopodobnie decyduje o ich bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie. Interesujący jest fakt, że motyw struktury warstwowej występuje we wszystkich tych solach niezależnie od rosnących promieni kationów (od Li^+ do Cs^+), malejącej siły oddziaływania kation-anion, bardzo różnych oddziaływań anion-ligand cyjanowy i wreszcie różnych liczb koordynacyjnych kationów (wzrastających od 4 dla soli Li^+ do 11 dla soli Cs^+).

Począwszy od struktury zawierającej kation potasu obserwuje się wyraźne wnikanie kationu pomiędzy ligandy cyjanowe z równoczesną koordynacją zarówno węgla, jak i azotu. To „wciąganie” kationów w głąb drugiej sfery koordynacyjnej wolframu jest bardzo wrażliwe na promienie kationów. Dla kationu potasu odległość K-C jest krótsza niż odległość K-N (o około 0,1 Å). W rezultacie odległość W-K jest krótsza niż suma promieni W-C-N-K. Jest to obserwacja zupełnie nieoczekiwana. Dla większych atomów Rb i Cs, odległość kation-N jest krótsza od odległości kation-C o ok. 0,4 Å. Oddziaływanie typu bocznych ligandów cyjanowych z kationem jest również odpowiedzialne za nietypowe zmiany grubości warstw i odległości W-W. Natomiast nie zauważono prostych korelacji pomiędzy tymi wartościami, a promieniami kationów.

Dla kationu sodowego, o promieniu jonowym większym od litowego, występuje koordynacja 4 i 6, z przewagą układów oktaedrycznych. Interesujące było zbadanie, czy ten wzrost liczby koordynacyjnej dla kationu Na⁺ nie będzie związany z przejściem od struktury warstwowej do struktury 3D. Dwuwymiarowość strukturalną związków warstwowych można bowiem stopniowo osłabiać lub wymuszać przez interkalację atomów metalu lub związków organicznych. Wiadomo, że typowa struktura warstwowa składa się z neutralnych „kanapek” utrzymywanych razem wyłącznie przez główne rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. siły van der Waalsa, wiązania wodorowe lub oddziaływania jon-jon. Wymusza to, w niektórych rzadkich przypadkach, by górna i dolna warstwa składały się wyłącznie z anionów lub kationów. W badanych układach soli litowych warstwy składają się i z kationów, i anionów, czyli formalnie są obojętne. Wnętrza warstw są wypełnione anionami i kationami (hydrofilowe), natomiast ligandy bpy są skierowane na zewnątrz warstw, a więc ich powierzchnie formalnie są hydrofobowe.

W publikacji **H5** przedstawiłem syntezę i analizę strukturalną dwóch nowych soli, a mianowicie Na₂[W(CN)₆(bpy)]·6H₂O i Na₂[W(CN)₆(bpy)]·5H₂O·CH₃CN. Układy te kompletują całą grupę litowców. Dodatkowo w ramach publikacji **H5** przeprowadziłem zbiorczą dyskusję wyników dotyczących wpływu metali alkalicznych na strukturę molekularną i supramolekularną kompleksów wolframu typu Me₂[W(CN)₆(bpy)], gdzie Me = Li, Na, K, Rb i Cs. Tym samym zamyka to cykl systematycznych badań soli [W(CN)₆(bpy)]²⁻ ze wszystkimi znanymi jonami metali alkalicznych (poza Fr). W dyskusji uwypukliłem zmiany strukturalne zachodzące przy przejściu od najmniejszych i najbardziej kowalencyjnych kationów, do największych, cechujących się największą polaryzowalnością i najbardziej jonowym charakterem.

Struktura anionu [W(CN)₆(bpy)]²⁻ we wszystkich opisanych w literaturze solach metali alkalicznych, w tym w solach litu (**H3**), potasu i rubidu (**H4**) oraz cezu [51], wykazuje symetrię grupy punktowej m (C_s = C_{1h} w notacji Schönfliesa) z atomami A, W i D w płaszczyźnie σ_h (Rys. 9). W Tabeli 1 zestawiono kąty charakteryzujące anion [W(CN)₆(bpy)]²⁻ w zależności od rodzaju kationu. Ze względu na różną numerację atomów w strukturach anionów [W(CN)₆(bpy)]²⁻ poszczególnych soli oraz w celu ułatwienia porównania zawartych w Tabeli 1 parametrów geometrycznych, przyjąłem oznaczenia atomów zgodne z przedstawionym na Rys. 9.



Rysunek 9. Ogólna charakterystyka atomów w anionie $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz atomy wykorzystywane do generowania płaszczyzn I-IV.

Atomy węgla E i F oraz C i B ligandów cyjanowych leżą po obu stronach płaszczyzny m (σ_h), a odchylenie geometrii cząsteczki anionu od idealnej grupy punktowej m (C_s) jest stosunkowo niewielkie. Kąt pomiędzy płaszczyznami I-II jest równy prawie 90° . Jego maksymalne odchylenie wynosi $-1,52^\circ$ dla **2** (Na^+). Wydaje się, że jest ono raczej przypadkowe i nie można zauważyć szczególnej korelacji z rodzajem kationu. Ligand dwukleszczowy bipirydylu obecny w anionie nie jest idealnie płaski. W niektórych strukturach jest on lekko skręcony lub wygięty, chociaż kąt między płaszczyznami pierścieni pirydyny (III-IV) jest mały. Największe odchylenie od płaskości obserwuje się dla soli sodowych **1** (Na^+) i **2** (Na^+) oraz potasowych (**H4**). Na podstawie danych zebranych w Tabeli 1 mogę ogólnie stwierdzić, że brak jest istotnych korelacji między wielkością kationów, a obserwowanymi kątami w anionie $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$. We wszystkich strukturach badanych związków deformacja anionu heksacyjanowego jest niewielka i nie zależy ani od rozmiaru kationów (ich promieni), ani rodzaju oddziaływań ligand cyjanowy-kation. Cząsteczki liganda bpy tworzą interakcje przypominające zamek błyskawiczny, a zatem odkształcenie bpy zależy od odległości bpy-bpy.

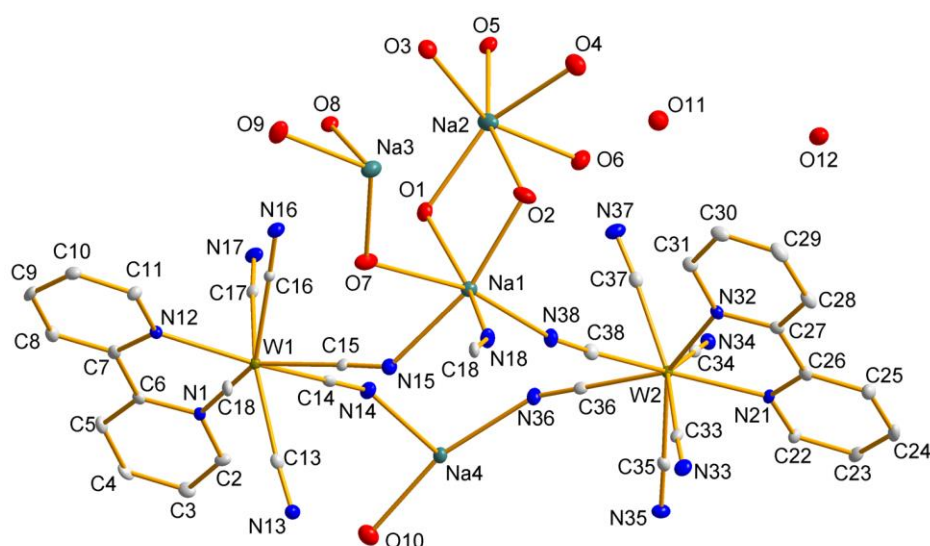
Tabela 1. Wybrane kąty wiązania i płaszczyzny dla kompleksów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z metalami alkalicznymi.

Kompleksy	Kąt między płaszczyznami [°]				Kąt między atomami [°]						
	I-II	II-III	II-IV	III-IV	A-W-C	E-W-C	F-W-B	D-W-E	D-W-C	D-W-F	D-W-B
Li ^a	88.91	~0	~0	3.53	115.60	71.16	108.15	75.76	75.12	70.09	71.45
Li ^b	89.37	~0	~0	3.53	117.53	70.51	106.77	75.38	75.75	70.80	70.90
1 (Na ⁺)	88.50	8.62	10.73	7.87	110.05	69.47	114.09	79.90	75.66	68.10	71.17
2 (Na ⁺)	88.48	6.09	5.87	7.34	111.36	70.68	112.66	74.61	78.60	71.14	69.19
K ^c	89.84	11.54	9.23	7.79	109.69	69.58	112.49	78.28	78.69	70.49	69.03
Rb ^c	88.71	5.51	3.05	8.11	114.93	71.10	109.20	76.90	74.88	71.50	69.74
Cs ^d	89.51	2.67	2.67	5.31	116.08	70.87	107.67	76,78	75.50	70.55	70.20

Gdzie: ^a oznacza sól litu 1 z H3, ^b oznacza sól litu 2 z H3, ^c dane dla struktur opisanych w H4, ^d dane dla struktur opisanych w [51].

W strukturze $Na_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 6H_2O$ zawierającej kationy sodu o znacznie mniejszym promieniu od kationów metali w strukturach soli opisanych w pracach H4 i [51], występują liczne oddziaływania typu wodorowego. Wyraźnie zaznacza się też większy udział ligandów cyjanowych w tworzeniu tego typu oddziaływań.

W pracy H5, oprócz geometrycznej charakterystyki budowy anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$, przedstawiłem opis struktur dwu wymienionych połączeń, a mianowicie: $Na_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 6H_2O$ i $Na_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 5H_2O \cdot CH_3CN$. W asymetrycznej części komórki elementarnej kompleksu pierwszego znajdują się dwa aniony $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$, 4 kationy sodu i aż 12 cząsteczek wody, z czego tylko dwie pełnią rolę wody krystalizacyjnej, natomiast pozostałe 10 koordynują do kationów sodu (Rys. 10).



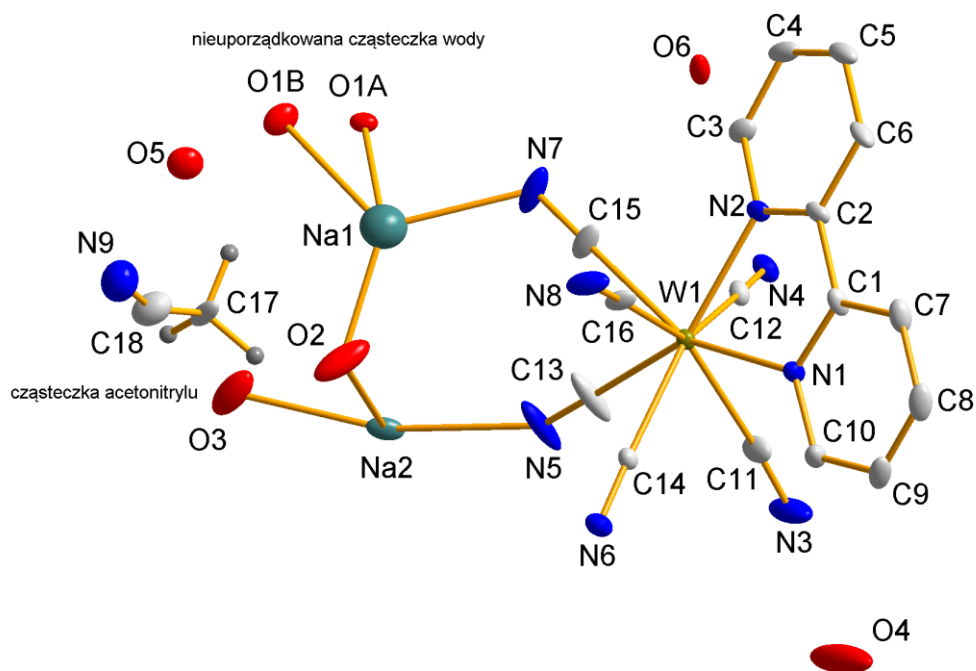
Rysunek 10. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $Na_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 6H_2O$ z przyjętym schematem numeracji.

Dwa aniony 6-cyjanowe łączą się ze sobą za pośrednictwem czterech mostkujących cyjanów oraz dwóch jonów sodu. Powstały układ dimeryczny wiąże kolejne dimery poprzez mostkującą cząsteczkę wody O7 (łączy Na1 i Na3). Odpowiednie wiązania koordynacyjne biegną w kierunku [100] (Rys. 10). W strukturze można wyróżnić cztery jony sodu, które ze względu na funkcje strukturalne można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią jony Na1, Na3 i Na4. Jest to grupa kationów o takim samym układzie koordynacyjnym obejmującym 3 ligandy cyjanowe i 3 cząsteczki wody. W przypadku Na1 i Na3 wszystkie koordynujące cząsteczki wody pełnią rolę mostków do kolejnego kationu sodu. Sód Na4 jest koordynowany przez trzy ligandy cyjanowe (C14N14, C34N34, C36N36) i trzy cząsteczki wody (O10, O9, O8), z których dwie ostatnie łączą się mostkiem z Na3. Zupełnie inną funkcję strukturalną ma jon Na2, który w ogóle nie jest koordynowany przez ligandy cyjanowe, a jedynie przez 6 cząsteczek wody (O3, O4, O5, O6, O1 i O2), z których dwie (O1 i O2) tworzą mostki z kationem Na1. Trzeba podkreślić, że kation Na2, bez oddziaływań mostkowych cyjanowych, nie bierze udziału w tworzeniu głównego szkieletu podwarstwy nieorganicznej typu: (W1/W2-[Na1-Na3-Na4]-W1/W2). Tak więc jego rola sprowadza się do kompensacji ładunku anionu oraz jej wzmocnienia poprzez swoje środowisko wodne. Analiza upakowania prowadzi do wniosku, że wszystkie wymienione cząsteczki wody biorą udział w tworzeniu gęstej sieci wiązań wodorowych stabilizujących strukturę.

Ciekawa jest rola strukturalna ligandów cyjanowych. Jej opis ograniczyłem tylko do jednego przypadku, gdyż układy koordynacyjne w anionach $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ obu związków są identyczne. Ligand cyjanowy (C17N17 dla W1), położony prostopadłe do płaszczyzny liganda bpy, nie pełni w strukturze ani funkcji mostkujących, ani nie uczestniczy w innych oddziaływaniach. Może to wynikać z jego przestrzennego położenia, gdyż znajduje się w swoistej „wnęce” utworzonej przez ligandy bpy sąsiednich anionów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$. Ligand cyjanowy (C16-N16 dla W1), będący ligandem trans do bpy, także nie spełnia funkcji mostkujących, natomiast jego bezpośrednie otoczenie stanowią cztery cząsteczki wody (O1, O7, O8, O10 dla W1) w średniej odległości 3,186 Å. Wskazuje to na jego zaangażowanie w oddziaływania wodorowe. Ligand cyjanowy (C18-N18 dla W1), będący trans do C17-N17 i jednocześnie po drugiej stronie płaszczyzny liganda bpy, jest typowym ligandem mostkującym. Wiaże W1 z Na1 [1-x, -y, 2-z]. Odległość N18-Na1 i kąt C18-N18-Na1 wynoszą odpowiednio 2,398(5) Å i 152,6(4)°. Cyjanowy ligand C13-N13, będący w podobnym układzie jak C18-N18, jest także ligandem mostkującym. Łączy atom wolframu z jonem sodu Na3 [1-x, -y, 2-z]. Długość wiązania N18-Na3 wynosi 2,481(5) Å, a kąt C13-N13-Na3 ma wartość 130,9(4)°. Międzymetalicznym ligandem mostkowym W-CN-Na jest również ligand cyjanowy C15-N15. Odległość N-Na i kąt CN-Na mają wartości odpowiednio 3,184(4) Å i 136,3(4)°. Co ciekawe, w pobliżu N15 znajdują się również cztery cząsteczki wody O1, O7, O7 [1-x, -y, 2-z] i O11 [1-x, 1-y, 1-z] w średniej odległości 3,361 Å. Ligand C14-N14, który tworzy mostek z Na4 [2,437(4) Å i kąt CN-Na: 155,3(4)°], pełni analogiczne funkcje jak C15-N15. N14 ma również w pobliżu 4 cząsteczki wody (O4 [1-x,-y,1-z], O5 [1-x, -y, 1-z], O9 [1+x, y, z] i O10, o średniej odległości 3,437 Å od atomu azotu, a zatem nieco większej niż w przypadku N15.

Asymetryczna część komórki elementarnej drugiego kompleksu $Na_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 5H_2O \cdot CH_3CN$, podobnie, jak w innych opisanych strukturach, zawiera dwie części: anionową tworzoną przez $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i kationową z dwoma jonami Na^+ . W komórce jest też sześć cząsteczek wody. Trzy z nich (O3, O2 i nieuporządkowana O1) powiązane są z jonami sodu, a kolejne trzy stanowią wodę krystalizacyjną. Dodatkowo należy zauważyć, że po udoładnieniu obsadzenia, wynosi ono dla O5 i O6 odpowiednio 58% i 29%. W asymetrycznej części komórki

znajduje się również cząsteczka acetonitrylu, choć jej obecność jest raczej efektem nieporządku statycznego, który definiuje się jako zaburzenie składu komórki elementarnej wynikające z uśrednienia jej zawartości w różnych komórkach elementarnych realnego kryształu (Rys. 11).

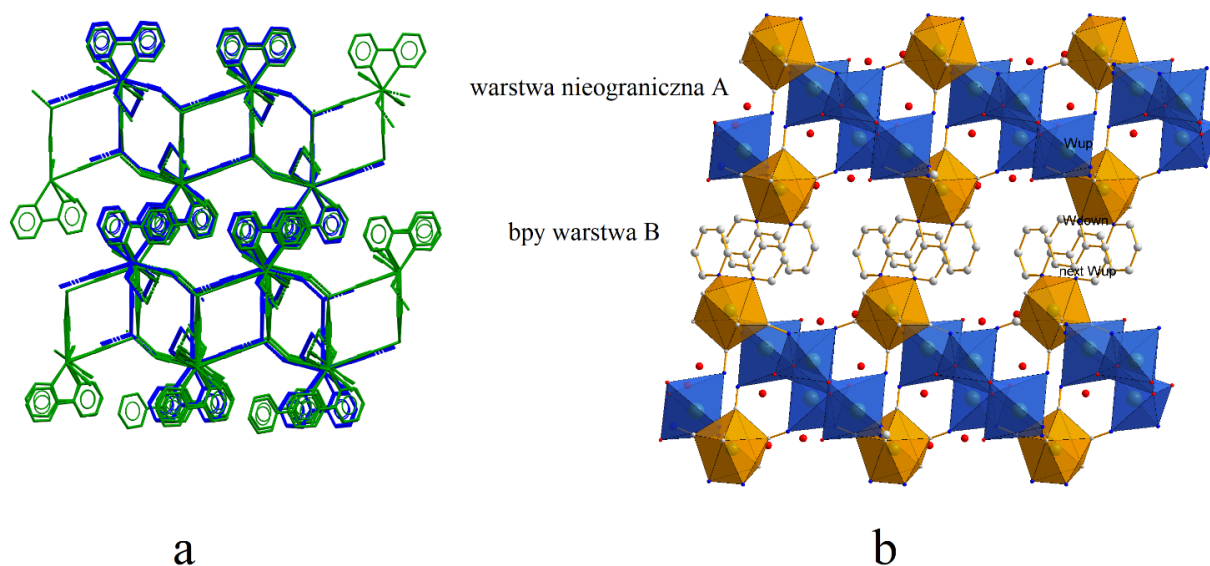


Rysunek 11. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Dwa atomy sodu obecne w asymetrycznej części komórki są zasadniczo przeciwionami dla $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Ich sytuacja koordynacyjna jest różna, a wzajemna odległość wynosi tylko 3,544(5) Å. Wspomniane kationy $\{\text{Na1}(\text{N}_{\text{cyjano}})_2(\text{O}_{\text{woda}})_3\}^+$ i $\{\text{Na2}(\text{N}_{\text{cyjano}})_3(\text{O}_{\text{woda}})_3\}^+$ są połączone mostkiem tlenowym O2. Kąt Na-O-Na równa się 102,0 (3)°, zaś odległości O-Na wynoszą 2,091(9) Å i 2,460(6) Å odpowiednio dla Na1 i Na2. W bezpośrednim sąsiedztwie kationu Na1 znajduje się siedem atomów z których dwa są azotami cyjanowymi (N3 i N7), zaś pięć atomów pozostałych to tleny cząsteczek wody, z których dwa wykazują nieuporządkowanie (O1A i O1B). Interesująca jest obecność cząsteczki acetonitrylu, której atom C17 (-CH3) znajduje się w odległości 2,938(9) Å od kationu Na1. Na podstawie kryterium kąтового można zauważyć, że atomy O2, O1B, N7, N3 i O1A [1-x, 1-y, 1-z] tworzą wokół Na1 środowisko o symetrii lekko zdeformowanej bipiramidy trygonalnej, w której pierwsze trzy wymienione atomy zajmują pozycje ekwatorialne, podczas gdy N3 i O1A zajmują pozycje osiowe wielościanu (kąt N3-Na1-O1 Å wynosi 168,9(4)°). Największy wpływ na deformację ma nieuporządkowana cząsteczka wody O1. Atomy azotu i tlenu (wody) są oddalone od Na2 odpowiednio o około 2,466 Å i 2,427 Å. Wiadomo, że o stereochemicznym rozmieszczeniu ligandów wokół atomu centralnego decydują wzajemne oddziaływania odpychające. Pozwala to przypuszczać, że w rozpatrywanej strukturze układ centralnego kationu i jego otoczenia koordynacyjnego, dążąc do uzyskania najniższej możliwej energii i tym samym osiągnięcia maksymalnie wysokiej symetrii, wymusza nieuporządkowanie niektórych ligandów. W strukturze $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ występuje to w przypadku cząsteczki wody O1. Z jednej strony cząsteczka ta (O1A) pełni funkcję mostkującą i wiąże trzy kationy sodu (Na1, Na1 [1-x, 1-y, 1-z] i Na2 [1-x, 1-y, 1-z]), zaś z drugiej strony jest jednym z wierzchołków bipiramidy trygonalnej kationu Na1 i oktaedru Na2. Ta podwójna rola powoduje, że cząsteczka

wody O1 "rozmywa" swoje położenie (w położenia O1A i O1B) w bezpośrednim położeniu kationów Na1 i Na2. Dynamiczny stan tej cząsteczki jest na tyle silny, że nie zmieniła ona swojego zachowania nawet w temperaturze 130 K w której wykonywano pomiary dyfrakcyjne. Nieco zdeformowane oktaedryczne otoczenie kationu Na2 składa się z trzech cząsteczek wody (O3, O2 i nieuporządkowanego O1) oraz trzech atomów azotu cyjanowego. Cyjanowy ligand C16N8, bezpośrednio koordynujący centralny atom wolframu nie jest mostkujący w strukturze badanego $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Tak więc nie pełni on żadnych dodatkowych funkcji konstrukcyjnych. Podobna sytuacja ma miejsce także w pozostałych pokrewnych strukturach. Z kolei ligandy cyjanowe C12N4 i C11N3, znajdujące się w układzie trans do C16N8 i jednocześnie wyznaczające geometrię antypryzmatu kwadratowego wraz z atomami azotu liganda bpy, łączą funkcje mostkowe z kationami Na2 [2-x, 1-y, 1-z] (2,449(5) Å) i Na1 [1+x, y, z] (2,335(9) Å). Należy zauważyć, że obecne w strukturze kationy sodu są wzajemnie mostkowane przez nieuporządkowaną cząsteczkę wody O1 [1-x, 1-y, 1-z]. Analogiczne funkcje mostkujące (2,481(8) Å) do kationu Na2 pełni ligand C13N5, który leży w pozycji trans w stosunku do liganda bpy. Mostkowanie ligandów cyjanowych, jak również mostkowanie jonów Na^+ przez cząsteczki wody, skutkuje tworzeniem jednowymiarowych wstęg polimerowych biegnących wzdłuż krystalograficznej osi *a*. Szczególne znaczenie strukturalne mają ligandy mostkowe C12N4, C13N5, C14N6. Wykazują one typowe oddziaływanie typu „end-on” z kationami Na2 poprzez swobodną parę elektronów. W konsekwencji wiążą nieorganiczną warstwę A i umożliwiają powstanie struktury warstwowej przypominającej układ kondensatora.

Na podstawie analizy rozkładu przestrzennego kationów i anionów można zauważyć, że struktury $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ cechuje budowa warstwowa oparta na naprzemiennych warstwach nieorganicznych i organicznych. Podobna sytuacja występuje w innych pokrewnych połączeniach opisanych w pracach **H3**, **H4** i [51]. Należy podkreślić, że obie struktury sodowe mają prawie identyczną topologię nieorganicznej sieci mostkowej, która opiera się na systemie W-CN-Na (Rys. 12a).



Rysunek 12 a) Efekt nakładania struktur $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zielony) i $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (niebieski). Istnieje wyraźne strukturalne podobieństwo o czym świadczy również tzw. RMSD = 0,0675 (Root-

Mean-Square Deviation), stosowany jako ilościowa miara podobieństwa między dwiema lub więcej strukturami);
b) Warstwowa aranżacja struktury pokazana na przykładzie $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ w kierunku [010]. Kolor pomarańczowy obrazuje wielościany koordynacyjne atomów wolframu, a kolor niebieski pokazuje wielościany koordynacyjne atomów sodu.

We wszystkich strukturach związków kationów metali alkalicznych z kompleksem anionowym $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ można wyróżnić warstwę nieorganiczną A, której budowa oparta jest na schemacie warstwowym $\text{W}_{\text{up}}/\text{Me}^+/\text{W}_{\text{down}}$, gdzie Me^+ oznacza kationy Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ lub Cs^+ (rysunek 12b). W_{up} i W_{down} oznaczają dwa atomy wolframu należące do górnej i dolnej powierzchni warstwy nieorganicznej. Wspomniana warstwa A występuje naprzemiennie z warstwą organiczną B. Jest ona utworzona przez „nakładające się” lub „zachodzące” ligandy bipyrydylowe, powiązane ze sobą poprzez oddziaływania $\pi\cdots\pi$. Należało się spodziewać, że wprowadzanie do struktury coraz to większych kationów będzie powodować wzrost grubości warstwy nieorganicznej A. W Tabeli 2 zestawiono grubości warstw A i B oraz podano ich sumę (A+B). Jak widać, oczekiwany trend nie występuje. Okazuje się, że faktyczna sytuacja jest w świetle subtelniejszej analizy strukturalnej bardziej skomplikowana.

Tabela 2. Grubości warstw A i bpy (B) w $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zielony) i $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ w porównaniu ze strukturami litu, potasu, rubidu i ceszu [Å].

Warstwa	Li ^a [H3]	Li ^b [H3]	1 (Na)	2 (Na)	K [H4]	Rb [H4]	Cs [51]	
Promień jonowy [Å] ^a	0.90		1.16		1.52	1.66		1.81
Gęstość (obliczona) [Mg/m ³]	1.507	1.669	1.875	1.931	1.976	2.221		2.533
warstwa nieorganiczna A (A') ^b	6.936	6.914	7.248	7.267	7.278	6.791	6.777	6.964
warstwa bpy (organiczna) B ^c	6.320	6.373	6.371	6.351	7.049	6.525		7.582
A+B [Å]	13.256	13.287	13.619	13.618	14.327	13.316 (13.302)		14.545

^a ref.[81]

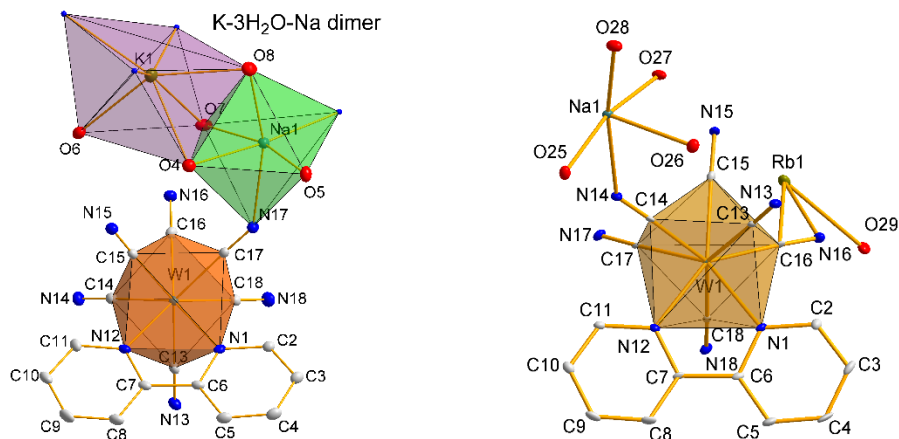
^b mierzona jako odległość od podwarstwy W_{up} warstwy A do podwarstwy W_{down} tej samej warstwy [A = W1-W1 związków $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2, A' = W2-W2 związku $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$].

^c mierzona jako odległość od podwarstwy W_{down} warstwy A do podwarstwy W_{up} następnej warstwy A (A').

Opis struktury soli sodowej zamyka cykl systematycznych badań własnych nad solami $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ ze wszystkimi jonami metali alkalicznych z wyjątkiem fransu. Uzyskane dane znacząco poszerzają dotychczasową wiedzę o układach cyjanowych. W **H5** stwierdziłem, że badane układy cechuje warstwowa budowa, niezależnie od typu kationu, symetrii czy rodzaju oddziaływań występujących w strukturach. Wyróżnić można warstwę nieorganiczną kationowo-anionową oraz organiczną, utworzoną przez ligandy bipyrydylowe dzięki oddziaływaniom $\pi\cdots\pi$. Struktura przestrzenna tej warstwy jest prawie lub całkowicie niewrażliwa na rodzaje oddziaływań kationowo-anionowych. Bardzo stabilne długości wiązań i kąty walencyjne pomiędzy kationami metali alkalicznych, a ligandami cyjanowymi sąsiednich anionów powodują, że budowane sieci są bardzo i niepodatne na wpływ rozpuszczalnika czy nawet dodatkowych jonów. Jest to ważna przesłanka z punktu widzenia inżynierii krystalicznej dla tego typu układów. Oddziaływania pomiędzy ligandami cyjanowymi, a kationem metalu

alkalicznego, ze względu na ich walory geometryczne, należy traktować jako typowe wiązanie koordynacyjne, analogiczne do polimerów koordynacyjnych opartych na metalach d-elektronowych.

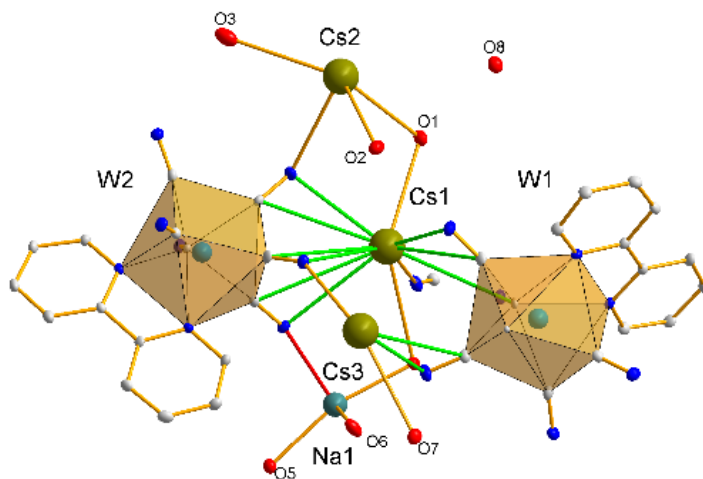
Obecność w strukturze dodatkowych obojętnych cząsteczek LiCl czy MeCN spowodowała zwiększenie ilości oddziaływań międzycząsteczkowych, a więc stabilizację struktur. W solach sodowych kationy wykazują różne liczby koordynacyjne (4 i 6). Dzieje się tak, ponieważ liniowy charakter wiązań CN-Me⁺ powoduje powstawanie w strukturach dodatkowych luk w których mogą lokować się kationy o liczbie koordynacyjnej innej, niż w solach monometalicznych. Zrodziło to przypuszczenie, że jest możliwa synteza soli o kationach mieszanych różniących się rozmiarami. Kationy te, lokując się w poszczególnych lukach, powinny wzbogacać sieć oddziaływań międzycząsteczkowych i generować dodatkowe możliwości ich powiązań z anionem. Realizując ten pomysł wyosobiłem trzy nowe połączenia będące solami mieszanych kationów metali alkalicznych z anionami [W^{IV}(CN)₆(bpy)]²⁻ i [W^V(CN)₆(bpy)]⁻ (**H6**). Mieszane kationowo sole są znane od dawna. Jedną z najlepiej poznanych jest winian sodowo-potasowy NaKC₄H₄O₆·4H₂O, znany jako sól Seignette'a lub Rochelle'a. W przypadku kompleksów cyjanowych opisane zostały sole o wzorze NaK₃[M(CN)₄O₂]-6H₂O, gdzie M = Mo lub W. Główny problem dotyczący tego typu mieszanych połączeń sprowadza się do ustalenia sposobu prowadzącego do uzyskania optymalnego stosunku ilościowego zawartych w nim kationów. W przypadku soli Seignette'a jest to stechiometryczna reakcja KHC₄H₄O₆ z NaHCO₃. W przypadku natomiast wspomnianych kompleksów tetracyjanowych Mo i W jest niewiele publikacji poruszających to zagadnienie. Niewykluczone, że wynika to z trudności uzyskania dobrej jakości kryształów. Tak jest chociażby w przypadku czystych soli NaK₃[M(CN)₄O₂]-6H₂O (M = Mo lub W). Czyste sole sodu tworzą oleiste zawiesiny lub kryształy o jakości nieodpowiedniej do pomiarów strukturalnych, zaś czyste sole potasu w ogóle nie krystalizują. W artykułach **H3**, **H4** i **H5** opisałem sole anionu [W^{IV}(CN)₆(bpy)]²⁻ z metalami alkalicznymi i stwierdziłem, że sól sodowa jest wśród nich najmniej rozpuszczalna. Okazało się, że jeżeli podczas jej syntezy do środowiska reakcji wprowadzimy kationy K⁺, Rb⁺ lub Cs⁺, to powstają związki o mieszanym składzie kationowym. Pierwszymi solami tego typu, które otrzymałem, są: NaK[W(CN)₆(bpy)]·5H₂O oraz NaRb[W(CN)₆(bpy)]·5H₂O. Związki te poddałem badaniom rentgenostrukturalnym. Ich struktury wykazują bardzo duże podobieństwo. Krystalizują w jednoskośnej grupie przestrzennej P2₁/n, a asymetryczne części ich komórek elementarnych (Rys. 13) zawierają złożony anion [W(CN)₆(bpy)]²⁻, dwa kationy, Na⁺ i K⁺ lub Na⁺ i Rb⁺ oraz pięć cząsteczek wody koordynujących kationy. Kationy alkaliczne tworzą układy dimeryczne. Natomiast trzy cząsteczki wody tworzą mostki między kationami. Otoczenie koordynacyjne wokół jonu sodu ma geometrię oktaedryczną, przy czym trzy naroża wielościanu stanowią atomy tlenu od mostkujących cząsteczek wody, podczas gdy pozostałe trzy miejsca koordynacyjne obsadzone są przez atomy azotu od dwóch symetrycznie zależnych ligandów cyjanowych i atom tlenu czwartej cząsteczki wody.



Rysunek 13. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $\text{NaK}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NaRb}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Każdy anionowy kompleks $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$, poprzez cztery ligandy cyjanowe uczestniczy w tworzeniu trzech mostków typu "side-on" tylko do kationów potasu i dwóch mostków typu "end-on" tylko do kationów sodu. Ligand C16N16 tworzy bifurkowany mostek typu μ_3 . Dwa ligandy cyjanowe, C13N13 i C15N15, nie biorą udziału w żadnych oddziaływaniach mostkowych. W obu strukturach środowisko koordynacyjne Na^+ wykazuje geometrię lekko zniekształconego ośmiościanu. W $\text{NaRb}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kation rubidu ma otoczenie siedmiokoordynacyjne wyznaczone przez silnie zniekształconą geometrię daszkowatego pryzmatu trygonalnego. W bezpośrednim sąsiedztwie tego kationu znajdują się cztery cząsteczki wody oraz trzy ligandy cyjanowe mostkujące w trybie „side-on”. W strukturze, podobnie, jak w strukturze $\text{NaK}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, można znaleźć dimery kationowe $\text{Rb}^+-2\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$. W tym jednak przypadku dimer jest tworzony na bazie dwóch mostkujących cząsteczek wody.

Nieco inaczej wygląda struktura mieszanej soli sodowo-cezowej. Jej skład stechiometryczny określa wzór: $\text{NaCs}_3\{[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tak więc, w tym przypadku stosunek Na:Cs wynosi 1:3. Asymetryczna część komórki elementarnej, oprócz dwóch anionów $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$, zawiera cztery kationy, w tym trzy Cs^+ i jeden Na^+ oraz siedem cząsteczek wody. Tylko jedna z nich stanowi wodę krystalizacyjną, pozostałych sześć koordynacyjnie oddziałuje z kationami (Rys. 14).



Rysunek 14. Asymetryczna część komórki elementarnej związku $\text{NaCs}_3\{[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ z uproszczonym schematem numeracji.

Kationy cezu, Cs2 i Cs3 cechuje obfitość oddziaływań mostkowych. Kation Cs2 ma trzy mostki cyjanowe typu „side-on” i jeden „end-on”, podczas, gdy cztery oddziaływania „side-on” i dwa „end-on” powstają z kationem Cs3. Tę wielość mostków uzupełnia obecność koordynacyjnych cząsteczek wody, co dodatkowo zwiększa bogatą liczbę oddziaływań w których zaangażowane są kationy cezu. Tego typu złożonej sieci wzajemnych oddziaływań nie zaobserwowano wcześniej w żadnej strukturze zawierającej anionowy kompleks $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Sam anion bierze udział w tworzeniu licznych międzymetalicznych mostków cyjanowych, z których tylko mostek W1...C32N16...Cs3 [2-x,-y,-z] jest typu „end-on”, reszta typu „side-on”, a dodatkowo C20N12 jest mostkiem rozwidlonym do Cs1 [1+x,y,z] i do Cs3. Złożony anion oparty na W2 bierze udział w podobnych interakcjach, ale w tym przypadku występują dwa niezwykle rzadkie mostki potrójne (trifurcated) W2...C14N6 do: Cs1 („side-on”), Na1 („end-on”) i Cs3 [-1+x,y,z] („side-on”).

Jon W(IV) posiada środowisko koordynacyjne o geometrii antypryzmatu kwadratowego, opisane w poprzednich strukturach i nie wykazuje znaczących różnic w stosunku do już opisanych układów. W $\text{NaCs}_3\{[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ obserwuje się trzy różne sposoby koordynacji cezu, o liczbach koordynacyjnych 11, 12 i 13 w jednym związku. Ostatnia liczba koordynacyjna jest bardzo rzadka. Do tej pory została opisana tylko jeden raz w literaturze [82]. W tym przypadku kation Cs^+ uwięziony jest we wnętrzu klastra Ti.

Analizując upakowanie badanych struktur można zauważyć, że podobnie, jak w solach niemieszanych kationowo, cechuje je układ dwuwarstwowy, z warstwą „organiczną” utworzoną z ligandów bpy oddziałujących poprzez oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ oraz warstwą „nieorganiczną” w której kationy litowców zajmują tylko jej wewnętrzną część, a kompleksy anionowe $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ znajdują się na powierzchni. Najbardziej uderzającą obserwacją jest brak wpływu wielkości promienia kationu na grubość warstwy A i w konsekwencji także B. Można by oczekiwać, że wprowadzenie do struktur kationów o rosnących promieniach ($\text{Cs}^+ = 1,67 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ = 1,52 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ = 1,35 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ = 1,02 \text{ \AA}$), powinno wiązać się z rozciągnięciem (wzrostem) grubości warstw A. To jednak w omawianych strukturach nie zachodzi. Co więcej, porównując grubości warstw A w strukturach $\text{NaK}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NaRb}[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NaCs}_3\{[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, obserwujemy efekt wręcz

odwrotny. I tak w $\text{NaCs}_3\{[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ warstwa nieorganiczna jest bardziej upakowana. Prawdopodobnie im większy kation, tym łatwiej jego gęstość elektronowa staje się spolaryzowana i w strukturze zaczynają dominować wzajemne oddziaływania mostkowe cyjanku. Na obserwowane zjawisko prawdopodobnie ma również wpływ obecność dużej liczby cząsteczek wody, które wnikają w warstwę bipyrydylową. Wytworzenie się stosunkowo silnych wiązań wodorowych może powodować zmniejszenie grubości warstwy nieorganicznej. Ogólnie można przeto powiedzieć (praca **H6**), że obecność w strukturze oprócz sodu, także dużych, łatwo polaryzowalnych kationów (K^+ , Rb^+ i Cs^+), zapewnia możliwość lepszej kompensacji przestrzennej ładunku anionu i prowadzi do bardziej zwartej jej upakowania. Kationy o różnych rozmiarach i właściwościach umożliwiają wytworzenie większej liczby oddziaływań międzycząsteczkowych. Makroskopowym wyrazem większej zwartości struktur mieszanych solach kationowych jest spadek ich rozpuszczalności. To też umożliwia praktyczne ich wyizolowanie i uzasadnia poszukiwania nowych połączeń podobnego typu w układach pokrewnych. Na tym tle zrodził się pomysł sprawdzenia w jakim stopniu podobne są zachowania kationu talu i potasu w związkach zawierających aniony $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$.

Wiadomo, że podczas zatrucia talem dochodzi w organizmach do wymiany potasu w wielu szlakach metabolicznych. Stwierdzono, że w mięśniach żab jony potasu i talu w podobny sposób przemieszczają się przez błony komórkowe. Wykazano również, że podczas transportu potasu w erytrocytach królika przenoszony jest również tal. Opisane są też zależności między stężeniem potasu a wydalaniem talu w organizmach szczurów, psów i owiec. Począwszy od 1971 r. pojawiają się prace donoszące o zastosowaniu błękitu pruskiego $(\text{Fe}^{\text{III}})_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, jako dość skutecznego środka w leczeniu zatrucia talem. Związek ten podawany doustnie adsorbuje jony talu i wymienia je na jony potasu. Niestety, błękit pruski jest bardzo mało rozpuszczalny w wodzie, trudno przenika przez błony komórkowe (w wodzie tworzy zawiesinę) i wolno wiąże się z jonami talu. Pomimo, że tal wykazuje swoiste cechy strukturotwórcze związane z możliwością powstawania wiązań TI-TI i TI-C, dużym promieniem jonowym i wysoką liczbę koordynacyjną, to jego własności chemiczno-koordynacyjne są ciągle słabo poznane. Dotyczy to także połączeń tworzonych z heksacyjanożelazianami (II, III). Stąd też do pory istota mechanizmu usuwania talu przez błękit pruski jest raczej w sferze przypuszczeń, niż pogłębionej wiedzy.

W opisanych już badaniach wykazałem, że w przeciwieństwie do heksacyjanożelazianów, struktura anionów $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ jest bardzo stabilna. Jej deformacje są niewielkie i nie zależą od rozmiarów kationów oraz rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych. Stabilność ta jest bardzo ważną i cenną cechą z punktu widzenia syntezy związków, których struktury bazują na kationach metali ciężkich i przejściowych. Wcześniej wykazałem również, że kationy potasu, rubidu i cezu, w przeciwieństwie do heksacyjanożelazianów(II, III) i oktacyjanożelazianowych kompleksów Mo(IV) i W(IV), wiążą się bardzo silnie z ligandami cyjanowymi anionu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Powstałe połączenia można traktować, jako kowalencyjne polimery koordynacyjne. Na tym tle wydaje się, że sole zawierające aniony $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ mogą stanowić alternatywę dla błękitu pruskiego stosowanego w celach leczniczych. Trzeba jeszcze zauważyć, że sole te są stabilne termodynamicznie i dobrze rozpuszczalne nie tylko w wodzie. Z tych powodów podjąłem badania ujęte w publikacji **H7**. Ich głównym celem było poszerzenie wiedzy na temat wiązania talu z anionami $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ oraz porównanie trybów koordynacji talu z innymi układami cyjanowymi, a w szczególności z $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{4-}$. W pracy tej opisałem syntezę i strukturalną charakterystykę pięciu nowych cyjanowych kompleksów talu. Stanowi

to, jak do tej pory, prawie 20% wszystkich znanych tego typu struktur z wiązaniem TI-NC. Są to związki o wzorach: $Tl_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot H_2O$, $Tl[W(CN)_6(bpy)]$, $Tl_{57}[\{Fe(CN)_6\}_{12}\{NO_3\}_9] \cdot 9H_2O$, $Tl_4[W(CN)_8]$, $Tl_4[Mo(CN)_8]$. Po rozszyfrowaniu ich struktur krystalicznych stwierdziłem, że tal wykazuje rzadko spotykaną koordynację daną liczbami koordynacyjnymi od 8 do 13. Przeprowadziłem także analizę podobieństwa strukturalnego tych kompleksów z ich analogami potasowymi. Ustaliłem, że omówione w pracach **H3**, **H4**, **H5** związki pierwiastków 1 grupy układu okresowego z anionem $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$, są modelowe dla innych metali. Rzadkie wiązanie „side-on” talu zostało udokumentowane po raz pierwszy. Dotyczy to także układu cyjanku żelaza. Znacznie silniejsze wiązanie kationu talu niż potasu wyjaśnia, dlaczego błękit pruski może służyć w leczeniu detoksykacji talu. Istotną rolę odgrywają w tym oddziaływania „side-on” talu występujące we wszystkich jego kompleksach cyjanowych. Ponieważ kompleksy wolframu są znacznie bardziej stabilne niż cyjanki żelaza, a koordynacja talu jest bardzo silna, przeto w procesie detoksykacji talu powinny one być bardziej efektywne od błękitu pruskiego. Szczególnie obiecujący jest kompleks $K_2[W(CN)_6(bpy)]$, który wykazuje rozpuszczalność zarówno w wodzie, jak i rozpuszczalnikach organicznych, które mogą zwiększyć jego właściwości penetracyjne w układach biologicznych. Cechuje go również duża stabilność w środowiskach zarówno silnie kwaśnych, jak i alkalicznych. Obecnie prowadzone są intensywne badania jego farmakologicznych właściwości.

W opisanych strukturach z udziałem kationów metali jednowartościowych stwierdziłem występowanie naprzemiennie ułożonych warstw kationów i anionów. Upakowania takiego nie zaobserwowano w solach tetrafenylofosfoniowych i tetrafenyloarsoniowych opisanych wcześniej w literaturze [83]. To nakierowało mnie na zbadanie, czy „warstwowość” stanowi powszechną cechę w strukturach połączeń z anionem $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$, czy też występuje tylko w solach metali alkalicznych. Aby to sprawdzić, zaszła potrzeba porównania struktur i oddziaływań międzycząsteczkowych obecnych w solach anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z udziałem szerszej grupy kationów. W tym kontekście postanowiłem otrzymać sole z jedno dodatnimi kationami tetraalkiloamoniami, których rozmiary są pośrednie pomiędzy dużymi kationami, np. PPh_4^+ czy $AsPh_4^+$, a małymi kationami litowców. Publikacja **H8** ujmuje informacje o syntezie i strukturze krystalicznej trzech nowych soli: $(Et_4N)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot 3H_2O$, $(Pr_4N)(PPh_4)[W(CN)_6(bpy)] \cdot (CH_3)_2CO \cdot H_2O$ oraz $(Bu_4N)_2[W(CN)_6(bpy)] \cdot (CH_3)_2CO$. Bardzo istotne dla badań natury mostków cyjanowych, opartych na występującym w nich anionie, było również ustalenie, czy tworzenie się warstw jest typowe tylko dla małych kationów metali alkalicznych, czy zachodzi także w obecności kationów dużych. Jest oczywiste, że na upakowanie jonów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ w strukturze ma wpływ rodzaj kationu, aczkolwiek można było oczekiwać pewnych w tym względzie preferencji. W przypadku wszystkich małych kationów, np. Li^+ lub Cs^+ , dochodzi do silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, które kierują ligandy cyjanowe jak najbliżej kationów. Oddziaływania te są jednak stymulowane przez ligandy bpy. Stanowią one hydrofobową część cząsteczki i tworzą oddzielne warstwy, łączące się jedynie słabymi oddziaływaniami typu $\pi \cdots \pi$. Warstwy te nie są naładowane i kryształ taki może być traktowany, jako molekularny. Gdy kationy są otoczone cząsteczkami Et_4N^+ , Pr_4N^+ i Bu_4N^+ , oddziaływania hydrofobowe modyfikują upakowanie. W nawiązaniu do tego można porównać wszystkie znane sole jonowe $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo$ lub W) z $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i stwierdzić, że ze względu na duży ładunek kompleksów oktacyjanowych ich struktura jest modyfikowana prawie wyłącznie przez elektrostatyczne oddziaływania anionowo-kationowe. W przypadku mniej naładowanego jonu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i w obecności cząsteczki organicznej, występuje równowaga pomiędzy oddziaływaniami kationowo-jonowymi a

hydrofobowymi cząsteczkami organicznymi. Stwierdziłem nadto, że w przypadku badanych kompleksów, objętość wielościanu koordynacyjnego może być prostą miarą całkowitych oddziaływań anion-kation. Przedstawione w pracy dane strukturalne wskazują, że układ upakowania jonów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ jest silnie zależny od rodzaju kationu, chociaż także uwidaczniają się pewne preferencje. Małe kationy Li^+ czy Cs^+ sprzyjają powstawaniu silnych oddziaływań międzycząsteczkowych i ligandy cyjanowe lokują się jak najbliżej kationów. Oddziaływanie to jest jednak regulowane przez ligandy bpy. Hydrofobowe części cząsteczek tworzą oddzielne warstwy łączące, dzięki czemu struktura $Me_2[W(CN)_6(bpy)]$ ($Me = Li$ lub Cs) jest podobna do grafitu, z jedynie słabymi interakcjami między warstwami. Ponieważ obie warstwy są elektrostatycznie obojętne, kryształ można traktować jako cząsteczkowy. Oddziaływania hydrofobowe wydają się modyfikować upakowanie. W przypadku kationów PPh_4^+ struktura jest częściowo podobna do struktur z metalami alkalicznymi. Obserwowane są dwie warstwy: pierwsza zawierająca aniony i połowę kationów jest związana głównie z oddziaływaniami $\pi \cdots \pi$ pomiędzy częścią pierścieni bpy; drugą tworzą pozostałe kationy i ligandy bpy. W przeciwieństwie jednak do soli metali alkalicznych, warstwy te są utrzymywane razem nie tylko przez słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, ale także przez silne oddziaływania elektrostatyczne jon-jon. Ponieważ obie warstwy są naładowane (dodatnio lub ujemnie), zatem z pewnym przybliżeniem przypominają kryształy jonowe.

W soli jonowej zawierającej Et_4N^+ upakowanie jest jednym z najbardziej złożonych. Na ogół obserwuje się budowę warstwową. Każda warstwa zawiera tylko kationy lub tylko aniony, dzięki czemu warstwy są przyciągane przez silne oddziaływania elektrostatyczne jonów. Oddziaływania te są częściowo podobne do występujących w soli PPh_4^+ , jednak warstwy w Et_4N^+ są one znacznie mocniej połączone i mają mniejszą grubość. Ponadto w przeciwieństwie do $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$, część ligandów cyjanowych jest skierowana w stronę sąsiednich warstw anionowych. Umożliwia to ich udział w tworzeniu sieci wiązań wodorowych z cząsteczkami wody i powoduje osłabienie zwartości warstwy kationowej. W soli z Bu_4N^+ kationy i aniony mieszają się ze sobą. Interesująca jest mieszana sól kationowa $(PPh_4)(Pr_4N)[W(CN)_6(bpy)]$ w której kationy są rozdzielone. Podobnie, jak w $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$, warstwy anionów są dwukrotnie grubsze, ale w przeciwieństwie do tej soli cząsteczki bpy są skierowane nie w stronę warstwy kationowej, lecz w stronę sąsiednich anionów.

Ogólnie ustaliłem, że kationy litowców i Tl^+ tworzą struktury warstwowe. Neutralne warstwy anion-kation-anion są rozdzielone warstwą hydrofobową zawierającą ligandy bpy. Zmiana na kation Et_4N^+ lub większe, powoduje powstanie złożonych struktur przestrzennych, w których aniony i kationy są rozmieszczone równomiernie i przypominają struktury opisane dla soli z kationem PPh_4^+ . Jeżeli do syntezy nowych układów anionów $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ użyto węglanów kationów Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , to nawet po długim czasie reakcji, prowadzonej w podwyższonej temperaturze, krystalizowały kwasy $H[W(CN)_6(bpy)]$ i $H_2[W(CN)_6(bpy)]$. Wskazuje to, że ich moc jest niewielka. W toku badań nad układami anionów $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ wyodrębniono wiele związków (aktualnie ok. 60), w tym także te, które są opisane w publikacji **H9**. W pracy tej również podjęta została problematyka przejść IPCT (Ion-Pair Charge Transfer) i termicznego przeniesienia elektronu połączonego z utlenieniem centrum anionowego metalu W^{IV} do W^V . Jony $[W(CN)_8]^{4-}$ i $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ są stabilne o potencjale redoks odpowiednio 0,510 V i 0,845 V. Interesujące przeto było sprawdzenie, jak zmiana pomiędzy tymi anionami wpływa na intensywność i położenie przejść IPCT. Niezależnie w pracy **H9** opisana została synteza i szczegółowa analiza strukturalna 5 soli z anionem $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i wybranymi kationami polipirydynowymi. Wszystkie

dotychczasowe badania strukturalne wskazują, że układ upakowania jonów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ jest silnie zależny od rodzaju kationu. Kationy Li^+ , Na^+ , Rb^+ i Cs^+ sprzyjają powstawaniu silnych mostkowych oddziaływań międzycząsteczkowych typu "end-on" i "side-on", które lokują ligandy cyjanowe możliwie najbliżej kationów. Oddziaływania te są dostrajane przez ligandy bpy które, jako hydrofobowa część cząsteczki, tworzą oddzielne warstwy. W rezultacie struktura $Me_2[W(CN)_6(bpy)]$ ($Me = Li$ lub Cs) przypomina strukturę grafitu. Pomiędzy warstwami występują jedynie słabe oddziaływania $\pi \cdots \pi$. W przypadku, gdy aniony są otoczone przez cząsteczki PPh_4^+ , $AsPh_4^+$, Et_4N^+ , Pr_4N^+ lub Bu_4N^+ , oddziaływania hydrofobowe modyfikują architekturę sieci i powstają struktury 3D. Można przeto mówić o występowaniu pewnej równowagi pomiędzy strukturami 2D i 3D zależnej od kationu. Dla trzech z czterech związków opisanych w **H9** ich struktury warstwowe są podobne do struktur metali alkalicznych, natomiast struktura jednego związku jest analogiczna do pozbawionych warstw struktur zawierających kationy amoniowe (**H8**). Okazuje się więc, że dodanie dwu podstawników metylowych do liganda bipyrydylowego na tyle zwiększa właściwości hydrofobowe kationu, że dochodzi do przejścia od struktury 2D do 3D. Prawdopodobnie energia sieciowa obu form jest bardzo podobna. Biorąc pod uwagę duże różnice w ułożeniu cząsteczek w tych strukturach, można spodziewać się ciekawego mechanizmu transformacji 2D - 3D.

W świetle uzyskanych wyników wydaje się, że heteroleptyczne kompleksy wolframu są znacznie ciekawsze i bardziej „przewidywalne” niż układy oktacyjanowe. Porównanie wszystkich znanych soli jonów $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo$ lub W) z $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ pozwala zauważyć, że ze względu na duży ładunek kompleksów oktacyjanowych, ich struktura jest modyfikowana niemal wyłącznie przez elektrostatyczne oddziaływania anion-kation. W przypadku mniej naładowanego jonu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i obecności cząsteczki organicznej, występuje równowaga pomiędzy oddziaływaniami

Kolejna praca **H10** poświęcona jest związkom z jednym ujemnie naładowanym anionem $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ i jednym dodatnio naładowanym kationem (Na^+ , K^+ i Rb^+), co z założenia powinno prowadzić do powstania odrębnych układów monomerycznych lub jednowymiarowych struktur polimerowych. Tymczasem otrzymane połączenia cechują struktury o znacznie bardziej skomplikowanej architekturze przestrzennej, zawierającej złożony układ mostków cyjanowych. Co więcej, sole z anionem $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ wykazują duże różnice strukturalne. W pracy **H10** opisałem struktury trzech nowych połączeń typu $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ z kationami Na^+ , K^+ oraz Rb^+ i porównałem je z ich analogami typu $W(IV)$. Stwierdziłem, że odległości atomów węgla i azotu ligandów cyjanowych w anionie są prawie niezależne od kationu, stanu utlenienia wolframu i upakowania. Dotyczy to wszystkich badanych soli. Jest to przypadek do tej pory niespotykany w innych kompleksach cyjanowych metali przejściowych w układzie $[W(CN)_8]^{4-/3-}$. Okazało się także, że kąty pomiędzy ligandami w anionie są bardzo wrażliwe na stan utlenienia metalu. Nadto, występuje zmiana geometrii otoczenia atomu centralnego, z antypryzmatycznej $W(IV)$ na dodekaedryczną $W(V)$ i to niezależnie od użytego kationu i rodzaju utworzonej sieci. Najbardziej uderzające są różnice w upakowaniu. Mogłoby się wydawać, że bardziej złożony układ $W(IV)$ (stosunek molowy 1:2), powinien wykazywać bardziej skomplikowany sposób upakowania molekularnego od układu $W(V)$ (stosunek molowy 1:1). Tymczasem sole $W(IV)$ metali alkalicznych tworzą dwuwymiarowe układy warstwowe, zaś sole $W(V)$ tworzą bardzo złożoną sieć 3D, w której ligandy cyjanowe z wyjątkiem jednego są zaangażowane w koordynację z kationami. Powoduje to bardziej zwarte upakowanie i powstawanie soli bezwodnych. Niskie są też liczby koordynacyjne kationów K^+ i Rb^+ .

Chronologicznie najnowsza praca **H11** obejmuje badania dotyczące syntezy i strukturalnej charakterystyki związków z udziałem dwudodatnich kationów 2 grupy układu okresowego. Tematyka ta ściśle wpisuje się w zagadnienie ustalania korelacji pomiędzy syntezą a strukturą związków zawierających anion kompleksu $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$. Informowano już, że stosowana w Zespole Chemii Koordynacyjnej UJ metoda syntezy tego typu układów została opracowana ponad 40 lat temu, jednak jest ona trudna w praktycznej realizacji. W tym kontekście postanowiono zbadać kompleksy powstające podczas reakcji jedno ujemnego anionu $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ z dwudodatnimi kationami berylowców. Stwierdzono, że w tym celu konieczne jest wprowadzenie do środowiska reagentów nadchloranów lub azotanów berylowców. Ostatecznie, pomimo wielu prób w stanie krystalicznym udało się wyosobnić tylko związki, których kryształy nie były jednorodne pod względem zawartości (zawierały ClO_4^- lub NO_3^-). Istnienie soli pozostałych metali 2 grupy potwierdziłem metodami spektroskopii IR.

Badania strukturalne kompleksów Ca^{2+} i Sr^{2+} oraz anionu $[W(CN)_6(bpy)]^-$ pokazują, że przestrzenna aranżacja struktury jest bardzo wrażliwa na rodzaj kationu. W przypadku obu soli dodatkowe aniony ClO_4^- lub NO_3^- występujące w strukturach, częściowo kompensują ładunki poszczególnych kationów. W przypadku soli wapniowej struktura przypomina metale alkaliczne z oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ w cząsteczkach bpy leżących w przybliżeniu prostopadle do warstw nieorganicznych. Ta interakcja znacznie różni się od opisanych wcześniej. Ponadto aniony są ułożone w pary. Struktura soli strontu pozornie wydaje się wpisywać w rodzinę struktur z warstwowymi płaszczyznami anionowo-kationowymi. Jednak w tym przypadku w cząsteczkach bpy nie dochodzi do oddziaływań $\pi\cdots\pi$, gdyż są one ułożone niemal równolegle do warstw nieorganicznych i azotów ligandów cyjanowych. Zupełnie nieoczekiwany jest fakt, że w związkach tych sztywne aniony tworzą bardzo różne struktury, nawet w przypadku podobnych kationów Ca^{2+} i Sr^{2+} .

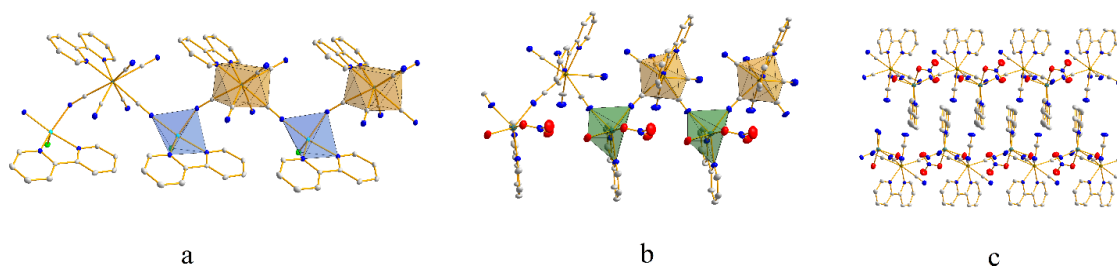
Część 4. Synteza ferromagnetyków w oparciu o układy $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/}$

Począwszy od drugiej dekady XX wieku uwagę wielu badaczy przykuwają zagadnienia magnetyzmu elektronowego. Przede wszystkim poszukiwane są nowe, wielofunkcyjne materiały tworzące grupę tzw. magnesów molekularnych. Najczęściej ich prekursorami są paramagnetyczne kompleksy metali przejściowych z ligandami cyjanowymi. Można tu wymienić oktacyjanowe kompleksy Mo(V), W(V) i Nb(IV), heksacyjanowe kompleksy Fe(III) i Co(III) oraz bardziej zaawansowane kompleksy ligandów mieszanych, np. $[W(CN)_6(bpy)]^-$. Kompleksy cyjanowe są na ogół anionowe i z kationami tworzą mostki cyjanowe. Aby zwiększyć liczbę niesparowanych elektronów, w syntezie takich układów stosuje się przede wszystkim metale bloku **d** oraz **f**. Zmieniając rodzaj metalu, a ściślej ładunek anionów i kationów, można uzyskać związki o strukturach: monomerycznych (0D), łańcuchowych (1D), dwuwymiarowych (2D), trójwymiarowych (3D) oraz supramolekularne. Do tej pory opublikowano dziesiątki tysięcy artykułów na ten temat, a ponad tysiąc nowych ukazuje się w każdym roku. Jednym z największych wyzwań jest otrzymanie nie tylko prostych paramagnetyków, ale w szczególności kompleksów ferromagnetycznych o wysokiej temperaturze Curie (T_c). Do tej pory, pomimo wielu prób, osiągnięta temperatura Curie jest znacznie niższa od temperatury pokojowej, a w większości przypadków ma wartość leżącą poniżej temperatury ciekłego azotu.

W artykule **H12**, którego jestem drugim autorem, przedstawiamy stosunkowo prostą i powtarzalną metodę syntezy materiałów ferromagnetycznych. Niezależnie została ona opisana w trzech następujących patentach:

1. Szklarzewicz, J.; Hodorowicz, M., *Synthesizing a Molecular Magnetic Material*, US Patent 17/067,777, 12 October 2020.
2. Szklarzewicz, J.; Hodorowicz, M., *A Molecular Magnetic Material and a Method for Preparation Thereof*, EP 19183528.9, 1 July 2019.
3. Szklarzewicz, J.; Hodorowicz, M., *Sposób Syntezy Molekularnego Materiału Magnetycznego Oraz Molekularny Materiał Magnetyczny Otrzymany Tym Sposobem*, EP 20199624.6 (P.431440), 1 October 2020.

Wyjściowo w syntezie użyliśmy substratów możliwie najgorszych pod względem właściwości ferromagnetycznych, a mianowicie diamagnetycznych kationów Zn^{2+} i Cd^{2+} oraz anionów $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$. Zatem, w tym przypadku, tylko jedno centrum metaliczne W(V) o konfiguracji d^1 , mogło być odpowiedzialne za oddziaływania ferromagnetyczne, chociaż duża odległość W-W [W-CN-(Zn/Cd)-NC-W] wynosząca ponad 8 Å (8,168 dla Zn i 8,159 dla Cd), zdawała się taką możliwość wykluczać. Co więcej, zawartość (bpy) w anionie powinna zaburzać otoczenie centrum metalicznego W(V) i tym samym powodować zmniejszenie możliwości oddziaływań magnetycznych. Po kilkumiesięcznych próbach krystalizacji wyizolowano monokryształy trzech połączeń. Są to związki: $[Zn(bpy)Cl][W(CN)_6(bpy)]$ i $[Cd(bpy)(H_2O)(NO_3)][W(CN)_6(bpy)]$ dla W(V) oraz $[Cd(bpy)(H_2O)][W(CN)_6(bpy)] \cdot 2H_2O$ dla W(IV). Próby wyosobnienia monokrystalicznego analogu cynkowego W(IV) były nieskuteczne.



Rysunek 15. Nieorganiczne łańcuchy koordynacyjne w kierunku $[100]$, powstałe w wyniku mostkowych oddziaływań cyjanowych pomiędzy dwoma atomami metalu: a) W(V) i Zn oraz b) W(V) i Cd. Żółtym kolorem zakreślono wielościan koordynacyjny $[W(CN)_6(bpy)]^-$, natomiast niebieskim i zielonym odpowiednio wielościany koordynacyjne kationów Zn^{2+} i Cd^{2+} ; c) Widok upakowania struktury w kierunku $[010]$ dla związku $[Cd(bpy)(H_2O)(NO_3)][W(CN)_6(bpy)]$.

Oba kompleksy W(V) mają bardzo podobne struktury łańcuchowe (Rys. 15). Odległości pomiędzy paramagnetycznymi centrami, zgodnie z przewidywaniami, są wystarczająco duże (około 8 Å), aby nie wystąpiły oddziaływania spinowo-spinowe pomiędzy atomami wolframu. W rezultacie sole te wykazują momenty magnetyczne około $1,73 \mu_B$. Układ koordynacyjny wokół kationów ma geometrię lekko zniekształconej bipiramidy trygonalnej w $([Zn(bpy)Cl][W(CN)_6(bpy)])$ oraz oktaedru w $([Cd(bpy)(H_2O)(NO_3)][W(CN)_6(bpy)])$. Anion kompleksowy we wszystkich trzech związkach przyjmuje geometrię antypryzmatu kwadratowego. W strukturach

$[\text{Zn}(\text{bpy})\text{Cl}][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]$ i $[\text{Cd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]$ aniony wykorzystują tylko dwa ligandy cyjanowe mostkujące kationy. Ponadto, połowa ładunku kationu jest neutralizowana przez anion Cl^- lub NO_3^- . Odległość W-W jest krótsza niż oczekiwano dla W-CN-Cd-NC-W, bowiem kąt N-Cd-N wynosi $80,18^\circ$. Łańcuchy W-Cd lub W-Zn są rozdzielone cząsteczkami bpy (Rys. 15c), a łączą je oddziaływania typu $\pi-\pi$. Znacznie bardziej skomplikowana jest struktura diamagnetycznej soli $[\text{Cd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W tworzeniu mostków kationowo-anionowych biorą udział trzy ligandy cyjanowe anionu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Struktura jest typu 2D, z warstwami rozdzielonymi cząsteczkami wody krystalizacyjnej. Kation Cd^{2+} ma koordynację oktaedryczną, przy czym w sferze koordynacyjnej obecna jest jedna labilna cząsteczka wody.

Najważniejszym elementem warsztatowym nowej metody syntezy jest fakt, że należy ją rozpocząć od utworzenia odpowiedniej mieszaniny powyższych związków cyjanowych kompleksów W(V) i W(IV), jako prekursorów w dalszej syntezie materiałów ferromagnetycznych. W pierwszym etapie reakcji diamagnetyczne sole W(IV) kompleksów Zn i Cd zaczynają się wytrącać z powodu ich mniejszej rozpuszczalności od analogów W(V). W miarę postępującego wypadania faz dennych dochodzi do współstrącania soli W(V). Metoda pozwala na uzyskanie produktów ferromagnetycznych o kilkakrotnie zwiększonym momencie magnetycznym, bez zmian w zastosowanych substratach. Dla poszczególnych końcowych produktów nie ustalono temperatur Curie, gdyż okazały się one być wyższe od temperatur ich rozkładu. Natomiast charakterystyczne dla nich momenty magnetyczne pozostają praktycznie niezmienione do temperatury 150°C . Ich wartość w znacznym stopniu zależy od warunków syntezy. Produkty ferromagnetyczne są wrażliwe na rodzaj rozpuszczalnika. Stwierdzono, że aceton dodany do produktu ferromagnetycznego gwałtownie obniża moment magnetyczny do wartości charakterystycznej dla próbki paramagnetycznej. Gdy rozpuszczalnik zostanie usunięty, właściwości ferromagnetyczne ulegają odtworzeniu.

Część 5. Synteza porowatego pentacyjanowolframianu(IV)

W syntezie połączeń supramolekularnych o właściwościach magnetycznych, kluczowe znaczenie mają połączenia cyjanowe metali przejściowych. W większości przypadków używane są w tym celu symetryczne kompleksy cyjanowe $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ lub $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$, gdzie $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Fe}, \text{Co}$. Dotyczy to również związku $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^-$, w którym obecność 2,2'-bipirydyny wpływa na obniżenie wymiarowości tworzących się sieci supramolekularnych. Wcześniejsze studia poświęcone temu zagadnieniu są nieliczne. Podejmując tę tematykę skupiłem uwagę na pochodnych cynkowych, ponieważ, jak ustaliłem, wykazują one niską rozpuszczalność. W pracy **H13** opisano nowe połączenie polimeryczne kationu Zn^{2+} i anionu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$. Podczas wstępnych prób jego wyosobnienia stwierdziłem, że związek ten wytrąca się w postaci amorficznego osadu. To też celem spowolnienia biegu reakcji do środowiska wprowadziłem agar, który obniżał szybkość dyfuzji substratów. Jako substratów użyłem bardzo dobrze rozpuszczalnej soli $(\text{PPh}_4)[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]$ oraz wodnego roztworu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. W syntezie wykorzystałem powolną fotochemiczną redukcję anionu W(V), zachodzącą w okresie kilku miesięcy w temperaturze pokojowej. Końcowy produkt uzyskano w postaci dobrze wykształconych kryształów soli cynkowej W(IV). W trakcie procesu doszło również do uwolnienia liganda bpy, co wskazuje na duży udział w reakcji zjawiska

fotolizy. Fakt ten poszerza dotychczasową wiedzę na temat fotolizy zachodzącej w układach $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[M(CN)_8]^{4-}$.

Uzyskany związek jest nieznanym wcześniej siedmio-koordynacyjnym pentacyjanowolframianem(IV). Jego strukturę cechuje obecność symetrycznej bipyramidy pentagonalnej dla obu centrów wolframu. Geometrię tę poddano niezależnej analizie wykonując stosowne obliczenia kwantowo mechaniczne dla obecnych w strukturze izolowanych jonów $[W(CN)_5(OH)_2]^{3-}$ i $[W(CN)_5(OH)(H_2O)]^{2-}$. Okazało się, że geometria ta nie jest preferowana. Tak więc, to tworzenie mostków cyjanowych jest przyczyną deformacji i przejścia z najbardziej stabilnego stanu singletowego W(IV) do związanego z tą geometrią stanu trypletowego. Związek krystalizuje w bardzo rzadko realizowanej grupie przestrzennej Pm-3n. Duże zróżnicowanie wykazują cząsteczki wody, skierowane w stronę obecnych w strukturze kanałów. Niewykluczone, że własności kwasowe wodorów są podobne do występujących w katalitycznych zeolitach. W strukturze jest pięć rodzajów węzłów koordynacyjnych z których dwa związane są z atomami wolframu, zaś trzy z atomami cynku. Ten typ struktury został opisany po raz pierwszy w grupie polimerów koordynacyjnych opartych o mostki cyjanowe.

C. PODSUMOWANIE OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Dorobek naukowo-badawczy stanowiący podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego zawarty jest w trzynastu publikacjach ogłoszonych drukiem w periodykach o międzynarodowej renomie. Prace te, spójne pod względem tematycznym i warsztatowym, są głęboko osadzone w zagadnieniach współczesnej chemii koordynacyjnej i strukturalnej. Potencjalnie mogą mieć także poważne znaczenie aplikacyjne. Główne dokonania, które mają walory nowości naukowych, w ujęciu najbardziej ogólnym sprowadzają się do uzyskania 35 nowych koordynacyjnych kompleksów cyjanowych wolframu (IV, V), żelaza i molibdenu, wyosobnienia ich w formie monokryształów i rozszyfrowania ich struktury krystalicznej. Z warsztatowego punktu widzenia wykazałem też szczególną przydatność korelowania prowadzonych syntez z badaniami strukturalnymi wszystkich uzyskiwanych faz dennych. Bardziej szczegółowo wypunktowane osiągnięcia poznawcze są następujące:

- Wyosobnienie 10 nowych soli jonu $[W(CN)_8]^{4-}$ z kationami polipirydyłowymi, rozszyfrowanie przynależnych im struktur krystalicznych i ustalenie ich przydatności jako prekursorów w syntezie układów z anionem $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$.
- Odkrycie obecności protonowanego liganda cyjanowego w układzie anionu oktacyjanowego;
- Zmodyfikowanie otrzymywania związków typu $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/}$ i stwierdzenie, że optymalnym sposobem syntezy układów z $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ jest utlenianie z użyciem H_2O_2 i HNO_3 , prowadzone w niezbyt agresywnym środowisku kwasowym. Wyodrębnienie 5 nowych połączeń z tej grupy oraz rozwiązanie ich struktury krystalicznej.
- Odkrycie możliwości syntezy nowych typów układów heksacyjanowych z niesymetrycznie podstawionym ligandem bipyrydylowym.
- Krystalograficzna identyfikacja wolnych cząsteczek substratów w strukturze kompleksu $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$ i opracowanie metodologii jego oczyszczania techniką frakcjonowanej krystalizacji.

- Ustalenie efektywności spektroskopii IR skorelowanej z rentgenografią strukturalną w analizie jakościowej mieszanin krystalicznych kompleksów cyjanowych.
- Wyosobnienie 6 nowych związków anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z kationami litowców (2 sole litu, 2 sodowe oraz 1 potasowa i 1 rubidowa). Ustalenie ich warstwowej budowy oraz strukturotwórczej roli ligandów cyjanowych i cząsteczek wody.
- Wykrycie obecności wolnych cząsteczek (LiCl czy CH_3CN) w strukturach związków typu $Me_2[W(CN)_6(bpy)]$ oraz ustalenie ich wpływu na geometrię sieci.
- Opracowanie procedury wymiany kationów soli $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$ na kolumnie jonowymiennej oraz określenie wpływu rozpuszczalników organicznych na ten proces. Stwierdzenie, że stosowana wcześniej procedura oczyszczania $(PPh_4)_2[W(CN)_6(bpy)]$ z użyciem związków srebra, prowadzi do jego zanieczyszczenia kationem $[Ag(bpy)]^+$, który przechodzi przez wszystkie kolejne etapy syntezy i wbudowuje się w sieć krystaliczną soli $PPh_4[W(CN)_6(bpy)]$ jako polimeryczny $[Ag(bpy)-\mu-O]_n$.
- Uzyskanie 3 nie notowanych w literaturze związków o mieszanym składzie kationowym: $NaK[W(CN)_6(bpy)] \cdot 5H_2O$, jego analogu sodowo-rubidowego oraz soli $NaCs_3[W(CN)_6(bpy)] \cdot 8H_2O$. Rozszyfrowanie ich struktury krystalicznej i potwierdzenie $LK = 13$ dla kationów Cs^+ . Ustalenie relacji pomiędzy wzrostem rozmiarów kationów a liczbą oddziaływań międzycząsteczkowych i zwartością struktur krystalicznych.
- Uzyskanie 5 nowych połączeń talu z anionami $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$, poznanie ich budowy krystalicznej oraz sposobu wiązania talu w poszczególnych strukturach. Ustalenie, że tego typu połączenia mogą mieć zastosowanie w lecznictwie w procesie detoksykacji talu.
- Uzyskanie 3 nowych połączeń anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z kationami tetraalkiloamoniumowymi. Opracowanie stosownej syntezy, rozszyfrowanie warstwowej struktury tych soli, budowy poszczególnych warstw i rodzaju oddziaływań pomiędzy nimi.
- Odkrycie 5 nowych, heksacyjanowych kompleksów anionu $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z wybranymi kationami polipirydylowymi. Opracowanie procedury właściwej syntezy oraz rozszyfrowanie ich struktur krystalicznych.
- Przeprowadzenie analizy porównawczej wszystkich zbadanych struktur uzyskanych soli i ustalenie wpływu rodzaju kationów na upakowanie anionów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz wymiarowość tworzących się sieci (2D, 3D). Stwierdzenie, że geometrie anionów $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ i $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ są praktycznie identyczne i wykazują wysoką stabilność strukturalną. Ustalenie, że ligandy cyjanowe w poszczególnych anionach nie są równo cenne pod względem tworzenia układów polimerycznych.
- Wyosobnienie trzech nowych połączeń W(V) o ogólnym wzorze stechiometrycznym $Me[W(CN)_6(bpy)]$, gdzie $Me = Na, K$ lub Rb . Ustalenie ich struktury i określenie wymiarowości sieci (3D). Stwierdzenie, że w tej grupie połączeń wpływ rodzaju kationu na budowę krystaliczną jest nieznaczny.
- Wyosobnienie dwóch nowych krystalicznych połączeń W(V) o ogólnym wzorze stechiometrycznym $Me[W(CN)_6(bpy)(A)]$, gdzie $M=Ca$ lub Sr , $A=$ aniony ClO_4^- lub NO_3^- . Ustalenie, że do uzyskania soli W(V) z berylowcami, w środowisku reakcji niezbędna jest obecność anionów typu ClO_4^- lub NO_3^- , które kompensują w strukturach ładunek dwudodatniego kationów Me^{2+} .

- Jako współautor opracowałem metodę otrzymywania nowych ferromagnetyków opartych o układy $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ i $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$. W jej pierwszym etapie wyodrębniono monokryształy trzech nowych połączeń kompleksowych typu $Zn[W(V)]$, $Cd[W(V)]$ i $Cd[W(IV)]$ i po rozszyfrowaniu ich struktury krystalicznej, związki te, jako prekursory, zostały użyte w dalszej procedurze wytworzenia materiałów ferromagnetycznych.
- Otrzymanie i ustalenie struktury krystalicznej nieznanego wcześniej porowatego, siedmiokoordynacyjnego pentacyjanowolframian(IV) cynku, będącego produktem fotolitycznej reakcji przebiegającej w wodno-agarowym roztworze substratów.

D. PLANY BADAWCZE NA TLE OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW

Wyniki uzyskane w ramach studium habilitacyjnego wyznaczają nowe zadania poznawcze z których niektóre już podjąłem. Najważniejsze z nich sprowadzają się do następujących:

1. Kontynuacja studiów oddziaływań kationy-aniony w układach związków z jonami $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$. Obecnie w Zespole Chemii Koordynacyjnej prowadzone są już badania strukturalne nowych połączeń z metalicznymi kationami 2+ i 3+. Przewidywane są również badania z zablokowanymi częściowo miejscami koordynacyjnymi, np. przez wielowiązujące zasady Schiffa.
2. Rozwijane są także studia nad nowymi kompleksami cyjanowymi wolframu z kationami tetrafenylofosfoniowymi, w strukturach których są obecne obojętne cząsteczki zarówno organiczne, jak i nieorganiczne. Informacje uzyskiwane są ważne nie tylko z punktu widzenia chemii kompleksów cyjanowych, ale także z krystalochemicznego punktu widzenia.
3. Interesująca, z poznawczego punktu widzenia, jest kontynuacja badań nad powstawaniem i budową kompleksów penta- i heptacyjanowych wolframu W(VI) (proces fotolizy). Niewykluczone, że związki tego typu, ze względu na swoją trwałość, mogą znaleźć zastosowanie w syntezie materiałów ferromagnetycznych.
4. Szczególna nowa droga badań jest związana bezpośrednio z uzyskanymi patentami. Obejmuje ona poszukiwania prekursorów dla podobnego typu ferromagnetyków, ustalenie budowy i własności tych materiałów oraz ich wyosobnienie w formie przydatnej do praktycznego wykorzystania. Obiecującym aspektem tej problematyki jest fakt, że w świetle dotychczas uzyskanych danych strukturalnych, heksacyjanowe kompleksy wydają się być wdzięcznym substancjami do prac z zakresu inżynierii krystalicznej.
5. Kolejna ścieżka dociekań, którą otworzyły badania opisane w ramach studium, jest związana z pełnym opanowaniem syntezy i poznaniem struktury całkowicie nowych organometalicznych sześciocyjanowych układów wolframu zawierających ligand diaminacetyleny. Te badania są już daleko zaawansowane.
6. W najbliższym czasie przewidziane jest uruchomienie we współpracy z Wydziałem Farmaceutycznym Collegium Medicum UJ badań nad zastosowaniem w detoksykacji kompleksów $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$.
7. W ramach Zespołu uczestniczę także w badaniach nad strukturą i właściwościami kompleksów głównie wanadowych (choć również z innymi metalami d-elektronowymi) z zasadami Schiffa. Związki te wykazują aktywność biologiczną, w tym właściwości przeciwdrobnoustrojowe i insulino-mimetyczne. Są one również

interesujące pod względem krystalochemicznym ze względu na wykazywaną dużą różnorodność strukturalną.

E. WYKAZ PRAC WŁASNYCH

- H1** Anna Jurowska, Maciej Hodorowicz, Krzysztof Kruczała, Janusz Szklarzewicz, Anion-cation interactions in a series of salts with substituted Hphen, Hbpy and H₂bpy cations and [W(CN)₆]⁴⁻ anion: polymer with a “super-short” N-H...N hydrogen bridges containing exclusively anions and H⁺, Dalton Transactions, 5 (2021) 17981-17987.
- H2** Janusz Szklarzewicz, Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska, The complex approach to the synthesis of [W(CN)₆(bpy)]^{2-/} ion complexes. The X-ray crystal structures of reaction products. Inorganica Chimica Acta 546 (2023) 121320.
- H3** Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Anna Jurowska, The versatility of lithium cation coordination modes in salts with [W(CN)₆(bpy)]²⁻ anion, CrystEngComm, 22 (2020) 3991-3998.
- H4** Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska, Janusz Szklarzewicz, X-ray crystal structures of K⁺ and Rb⁺ salts of [W(CN)₆(bpy)]²⁻ ion. The unusual cation-anion interactions and structure changes going from Li⁺ to Cs⁺ salts, CrystEngComm, 23 (2021) 1207-1217.
- H5** Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska, Janusz Szklarzewicz, Unusual structure changes going from Li⁺ to Cs⁺ in [W(CN)₆(bpy)]²⁻ ion salts. The Na⁺ case, CrystEngComm, 23 (2021) 4301-4311.
- H6** Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Anna Jurowska, Why are mixed alkali metal cation salts formed? The [W(CN)₆(bpy)]²⁻ case: structural study. Crystal Growth & Design 22 (2022) 5036-5044.
- H7** Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Anna Jurowska, The Role of Prussian Blue-Thallium and Potassium Similarities and Differences in Crystal Structures of Selected Cyanido Complexes of W, Fe and Mo. Materials 15 (2022) 4586.
- H8** Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Anna Jurowska, Masahiro Mikuriya, Ryoji Mitsuhashi, Daisuke Yoshioka, Anion-cation versus weak intermolecular interactions in structures of Et₄N⁺, Pr₄N⁺ and Bu₄N⁺ cation salts with [W(CN)₆(bpy)]²⁻ anion, Journal of Structural Chemistry, 62 (2021) 905-917.
- H9** Anna Jurowska, Janusz Szklarzewicz, Maciej Hodorowicz, Ion pair charge-transfer salts based on protonated bipyridines and [W(CN)₆(bpy)]²⁻ anion – structure and properties. Journal of Molecular Structure 1261 (2022) 132931.
- H10** Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska, Janusz Szklarzewicz, Structures of alkali metal salts with [W(CN)₆(bpy)]⁻ ion. Comparative studies to W(IV) analogues, Polyhedron, 207 (2021) 115369.

- H11** Maciej Hodorowicz, Monika Sternal, Anna Jurowska, Janusz Szklarzewicz, Structures of Ca and Sr salts with $[W(CN)_6(bpy)]^-$ ion. Comparative studies to alkali metal salts analogues. *Journal of Molecular Structure* 1284 (2023) 135374.
- H12** Janusz Szklarzewicz, Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska, Stanisław Baran, The high-temperature soft ferromagnetic molecular materials based on $[W(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$ system. *Molecules* 27 (2022) 4525.
- H13** Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Mariusz Radoń, Anna Jurowska, Heptacoordinated W(IV) cyanido supramolecular complex trapped by photolysis of $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}/Zn^{2+}$ system, *Crystal Growth and Design*, 20(12) (2020) 7742–7749.

F. CYTOWANA LITERATURA

1. CA. G. Sharpe, , G. Wilkinson. R. D. Gillard, J. A. McCleverty. *Comprehensive Coordination Chemistry Eds.*, Pergamon. Nowy Jork, t. 2. (1987) 7-14.
2. J. Szklarzewicz, A. Samotus, A novel cyano complex of tungsten(IV) with 2,2'-bipyridyl. *Transition Met. Chem.* 13 (1988) 69–71.
3. R. Boncarsi, C. Petronglo, E. Scrocco, J. Tomasi, SCF Minimal Basis Set Calculations and Exclusive Orbitals for CN^- , HCN , N_3^- , HN_3 , NCO^- , and $HNCO$. *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1500-1508.
4. A. M. Golub, H. K. H. Kohler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudo-halides*, Monograph 21, R. J. H. Clark, Ed., Elsevier, Nowy Jork, (1986) 77-185.
5. J. P. Smit, W. Purcell, A. Roodt, J. G. Leipoldt, Molecular structure of tetraphenylphosphonium tetracyanooxo (hydrogen cyanide-κN) molybdate (IV) pentahydrate: novel coordination of HCN to a Mo^{IV} centre. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 18 (1993) 1388-1389.
6. A. M. Golub, H. K. H. Kohler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudo-halides*, Monograph 21, R. J. H. Clark, Ed., Elsevier, Nowy Jork, (1986) 147-155.
7. T. P. Hanusa, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, First Edition, Wiley (2006).
8. K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J. A. Ibers, Raymond, K. N., Corfield, P. W. R., & Ibers, J. A. (1968). Structure of tris (ethylenediamine) chromium (III) pentacyanonickelate (II) sesquihydrate, $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5H_2O$. *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1362-1372.
9. A. Terzis, K. N. Raymond, T. G. Spiro, Structure of $Ni(CN)_5^{3-}$. Raman, infrared, and x-ray crystallographic evidence. *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2415-2420.
10. L. J. Basile, J. R. Ferraro, M. Choca, K. Nakamoto, Pressure-induced reversible conversion of pentakis (cyano-C) nickelate (3-) from trigonal-bipyramidal to square-pyramidal geometry. *Inorg. Chem.* 13 (1974) 496-497.
11. R. S. Berry, Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group V compounds. *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 933-938.
12. R. L. R. Towns, R. A. Levenson. Structure of the seven-coordinate cyano complex of vanadium (III). *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4345-4346.

13. R. A. Levenson, R. L. R. Towns. Crystal and molecular structure of potassium heptacyanovanadate (III) dihydrate. *Inorg. Chem.* 18 (1974) 105-109.
14. M. G. B. Drew, P. C. H. Mitchell, C. F. Pygall, Preparation and properties of the heptacyanomolybdate (II) anion and the crystal and molecular structures of its sodium and potassium salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 11 (1977) 1071-1077.
15. A. M. Soares, P. M. Kierman, D. J. Cole-Hamilton, W. P. Griffith, The first eight-co-ordinate cyanide hydride, $K_4[W(CN)_7H] \cdot 2H_2O$ and a new heptacyano-complex, $K_5[W(CN)_7] \cdot H_2O$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 3 (1981) 84-85.
16. J.-M. Manoli, C. Potvin, J.-M. Bregeault, W. P. Griffith, Crystal structure of potassium heptacyanorhenate (III) dihydrate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 192-195.
17. K. Nakabayashi, K. Tomono, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, S. Ohkoshi, Tetrapotassium heptacyanidomolybdate (III) dihydrate. *Acta Cryst.* E65 (2009) i79-i80.
18. W. Jakób, Z. Jakób, Investigations of the Photochemical Reactions of Octacyanomolybdates(IV) and Octacyano-tungstates(IV). II. Octacyanomolybdate Complexes with NH_3 , $N_2H_4 \cdot H_2O$. *Roczniki Chem.* 36 (1962), 601.
19. B. J. Corden, J. A. Cunningham, R. Eisenberg, Crystal and molecular structure of tris (tetra-n-butylammonium) octacyanomolybdate (V). *Inorg. Chem.* 9 (1970) 356-362.
20. L. D. C. Bok, J. G. Leipoldt, S. S. Basson, A second configuration for the octacyanide group. The crystal structure of $Na_3W(CN)_8 \cdot 4H_2O$. *Acta Crystallorg.* B26 (1970) 684-692.
21. S. S. Basson, J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, J. S. Vollenhoven, P. I. van Cilliers. The structure of tricaesium octacyanomolybdate (V) dihydrate, $Cs_3Mo-(CN)_8 \cdot 2H_2O$ —a new stereochemical configuration for $[M(CN)_8]^{n-}$ ions. *Acta Crystallorg.* B36 (1980) 1765-1768.
22. M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Saintavit, M. A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. *Nature* 468 (2010) 417–421.
23. G. Christou, Single-molecule magnets: a molecular approach to nanoscale magnetic materials. *Polyhedron* 24 (2005) 2065–2075.
24. O. Waldmann, Magnetic molecular wheels and grids—the need for novel concepts in “zero-dimensional” magnetism. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2550–2566.
25. L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi, Single chain magnets: where to from here? *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4750–4758.
26. J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouezec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, E. Lhotel, C. Paulsen, E. Pardo, Rational Enantioselective Design of Chiral Heterobimetallic Single-Chain Magnets: Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Oxamato-Bridged $M^{II}Cu^{II}$ Chains (M= Mn, Co). *Chem.–Eur. J.* 17 (2011) 12482–12494.
27. H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, Strategies towards single-chain magnets. *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1081–1100.

28. H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, Slow dynamics of the magnetization in one-dimensional coordination polymers: single-chain magnets. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3420–3437.
29. M. Ohba, H. Okawa, Synthesis and magnetism of multi-dimensional cyanide-bridged bimetallic assemblies. *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 313-328.
30. J. A. Smith, J.-R. Galán-Mascarós, R. Clérac, K. R. Dunbar, $\{Mn(OH_2)_2[Mn(bpym)(OH_2)]_2[Fe(CN)_6]_2\}_\infty$: a two-dimensional ferrimagnet with a partial cubane motif. *Chem. Commun.* 12 (2000) 1077-1078.
31. C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achimet, K. R. Dunbar, A charge-transfer-induced spin transition in a discrete complex: the role of extrinsic factors in stabilizing three electronic isomeric forms of a cyanide-bridged Co/Fe cluster. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6766-6779.
32. M. Shatruk, S. Gómez-Coca, K. R. Dunbar, *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, First Edition, ed. B. Sieklucka, D. Pinkowicz, Wiley (2017).
33. F. Tuyèras, A. Sculler, C. Duhayon, M. Hernandez-Molina, F. Fabrizi de Biani, M. Verdaguer, T. Mallah, W. Wernsdorfer, V. Marvaud, Hexacyanidometalate molecular chemistry, part III: Di-, tri-, tetra-, hexa- and hepta-nuclear chromium–nickel complexes: Control of spin, structural anisotropy, intra- and inter-molecular exchange couplings. *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3505-3518.
34. V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdaguer, Hexacyanometalate molecular chemistry: heptanuclear heterobimetallic complexes; control of the ground spin state *Chem. Eur. J.* 8 (2003) 1677-1691.
35. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$. *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2704-2710.
36. D. Aguilà, Y. Prado, E. S. Koumoussi, C. Mathonière, R. Clérac, Switchable Fe/Co Prussian blue networks and molecular analogues. *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 203-224.
37. Q. Zhang, T. Wu, X. Bu, T. Tran, P. Feng, Ion pair charge-transfer salts based on metal chalcogenide clusters and methyl viologen cations. *Chem. Mater.* 20 (2008) 4170-4172.
38. I. Unamuno, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, A. Luque, P. Román, L. Lezama, R. Calvo, T. Rojo, Ion-Pair Charge-Transfer Complexes Based on (o-Phenylenebis(oxamato)) cuprate (II) and Cyclic Diquaternary Cations of 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties. *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6452-6460.
39. F. Bigoli, P. Deplano, M.L. Mercuri, M.A. Pellinghelli, L. Pilia, G. Pintus, A. Serpe, E.F. Trogu, Ion pair charge-transfer complexes between anionic and cationic metal-dithiolenes [M (II)= Pd, Pt]. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5241-5248.
40. A.M. El-Brashy, M.E.S. Metwally, F.A. El-Sepai, Spectrophotometric determination of some fluoroquinolone antibacterials through charge-transfer and ion-pair complexation reactions. *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 365-372.
41. B.-Q. Yao, J.-S. Sun, Z.-F. Tian, X.-M. Ren, D.-W. Gu, L.-J. Shen, J. Xie, Ion-pair charge transfer complexes with intense near IR absorption: Syntheses, crystal structures, electronic spectra and DFT calculations. *Polyhedron* 27 (2008) 2833-2844.

42. T. Nagamura, K. Sakai, Reversible and steady photogeneration of 4, 4'-bipyridinium radical cations via the excitation of ion-pair charge-transfer complexes between 4, 4'-bipyridinium and tetrakis-[3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl] borate in organic solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 84 (1988) 3529-3537.
43. M. Hofbauer, M. Möbius, F. Knoch, R. Benedix, Ion-pair charge-transfer complexes of a dithiooxalate zinc donor component with viologens. Synthesis, structural and electronic characterization. *Inorg. Chim. Acta* 247 (1996) 147-154.
44. T. Nagamura, Y. Isoda, Novel photochromic polymer films containing ion-pair charge-transfer complexes of 4, 4'-bipyridinium ions for optical recording. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2 (1991) 72-74.
45. J. Szklarzewicz, A. Samotus, A. Kanas, Preparation and characterization of octacyanomolybdates (IV and V) and octacyanotungstates (IV and V) with 2,2'-bipyridylium cation. *Polyhedron* 5 (1986) 1733-1740.
46. J. Szklarzewicz, A. Samotus, B. Nowicka, J. Burgess, J. Fawcett, D.R. Russell, Structure and properties of the ion pair charge-transfer complex of octacyanotungstate (IV) with the 2, 2'-bipyridinium dication. *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 177-182.
47. W. N. Alcock, A. Samotus, J. Szklarzewicz, Charge-transfer interactions between bipyridinium ions and octacyano-molybdates and-tungstates. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 885-889.
48. B. Nowicka, A. Samotus, J. Szklarzewicz, J. Burgess, J. Fawcett, D.R. Russell, Syntheses and X-ray crystal structure of $(dq)_2[M(CN)_8] \cdot 5H_2O$ ($M = Mo, W$; $dq = diquat$). *Polyhedron* 17 (1998) 3167-3174.
49. J. Szklarzewicz, A. Samotus, O. Traverso, S. Sostero, A novel W^V-W^{IV} reversible system: the preparation and characterization of $[W(CN)_6(phen)]^{2-}$ and $[W(CN)_6(phen)]^-$ salts. *Polyhedron* 13 (1994) 1755-1762.
50. M. Sellin, V. Marvaud, M. Malischewski, Isolation and Structural Characterization of Eightfold Protonated Octacyanometalates $[M(CNH)_8]^{4+}$ ($M = Mo^{IV}, W^{IV}$) from Superacids. *Angew. Chem., Int. Ed.* 59 (2020) 10519-10522.
51. J. Szklarzewicz, J. Fawcett, D. R. Russell, Synthesis and X-ray crystal structures of $Cs_2[W(bpy)(CN)_6] \cdot 2H_2O$ and $(AsPh_4)_2[W(bpy)(CN)_6] \cdot 3.5H_2O$. *Transition Met. Chem.* 29 (2004) 56-60.
52. X. H. Bu, T. E. Gier, G. D. Stucky, Tetramethylammonium lithium zinc cyanide, $[N(CH_3)_4] LiZn(CN)_4$. *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* 52 (1996) 14-16.
53. T. J. Markley, B. H. Toby, R. M. Pearlstein, D. Ramprasad, New synthesis routes to lithium and cesium cyanide salts. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3376-3378.
54. A. R. Parise, O. E. Piro, E. E. Castellano, J. A. Olabe, The crystal and molecular structure of sodium pentacyanoammineferrate (II) heptahydrate. Role of intermolecular hydrogen-bond interactions. *Inorg. Chim. Acta* 319 (2001) 199-202.
55. A. Yuan, J. Zou, B. Li, Z. Zha, C. Duan, Y. Liu, Z. Xu, S. Keizer, An unusual three-dimensional porous framework complex $\{[Cu(en)_2][KCr(CN)_6]\}_\infty$ ($en = ethylenediamine$) from a template self-assembly reaction. *Chem. Commun.* (2000) 1297-1298.

56. W. Przybylski, R. Gryboś, D. Rehder, M. Ebel, M. Grzywa, W. Łasocho, K. Lewiński, J. Szklarzewicz, Role of the alkali metal ion and hydrogen bonds in $M[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{bpy}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ and Rb^+) and $\text{Cs}[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{bpy}] \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ complexes. *Polyhedron* 28 (2009) 1429-1436.
57. J. Szklarzewicz, R. Podgajny, K. Lewiński, B. Sieklucka, Basket weave-like 2-D coordination polymer generated by the self-assembly of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and geometrically anisotropic $[\text{W}(\text{CN})_6\text{bpy}]^{2-}$ precursors. *CrystEngComm*. 4 (2002) 199-201.
58. J. H. Yoon, H. Ch. Kim, Ch. S. Hong, Cyanide-bridged $\text{W}(\text{V})$ - $\text{Mn}(\text{II})$ bimetallic double-zigzag chains with a metamagnetic nature. *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7714-7716.
59. J. H. Yoon, J. H. Lim, H. Ch Kim, Ch. S. Hong, Cyanide-bridged single-molecule magnet constructed by an octacoordinated $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^-$ anion. *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9613-9615.
60. J. H. Yoon, J. L. Seok W. Choi, H. Ch. Kim, Ch. S. Hong, Cyanide-Bridged W^{V} - Co^{II} Double-Zigzag Chain Based on an Octacoordinated W Precursor: Metamagnetism and Spin Canting. *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1529-1531.
61. J. I. Kim, J. H. Yoon, H. Y. Kwak, E. K. Koh, Ch. S. Hong, Crystal structures and magnetic behaviors of cyanidobridged dinuclear dimetallic systems involving 3d-3d or 3d-5d metal centers. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2756-2763.
62. S. W. Choi, H. Y. Kwak, J. H. Yoon, H. Ch. Kim, E. K. Koh, Ch. S. Hong, Intermolecular Contact-Tuned Magnetic Nature in One-Dimensional 3d- 5d Bimetallic Systems: From a Metamagnet to a Single-Chain Magnet. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10214-10216.
63. S. W. Choi, D. W. Ryu, J. W. Lee, J. H. Yoon, H. Ch Kim, H. Lee, B. K. Cho, Ch. S. Hong, One-dimensional cyanide-bridged $\text{Mn}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}$ bimetallic complexes: Metamagnetism, spontaneous resolution, and slow magnetic relaxation. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 9066-9068.
64. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, A.M. Madalan, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh, $[\text{W}(\text{bipy})(\text{CN})_6]^-$: A Suitable Metalloligand in the Design of Heterotrimetallic Complexes. The First $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}$ Trinuclear Complexes. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4906-4908.
65. B. Nowicka, M. Reczyński, W. Nitek, B. Sieklucka, Cyclams with varied degree of protonation in the assemblies with cyano complexes of Mo and W. *Polyhedron* 47 (2012) 73-78.
66. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, F. Lloret, M. Julve, M. Andruh, Two-dimensional coordination polymers constructed by $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ nodes and $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{bpy})(\text{CN})_6]^{2-}$ spacers: A network of $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}]$ single molecule magnets. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 11627-11637.
67. J. W. Lee, K. S. Lim, D. W. Ryu, E. K. Koh, S. W. Yoon, B. J. Suh, Ch. S. Hong, Cyanide-Bridged $\text{W}^{\text{V}}\text{Mn}^{\text{III}}$ Bimetallic Chains Composed of a Blocked W Hexacyanide Precursor: Geometry-Related Magnetic Couplings and Magnetostructural Correlation. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8677-8684.
68. T. Korzeniak, B. Nowicka, K. Stadnicka, W. Nitek, A.M. Majcher, B. Sieklucka, Construction of CN--bridged molecular squares employing penta-, hexa-and octa-coordinated metal ions. *Polyhedron* 52 (2013) 442-447.
69. M-G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, M. Andruh, F. Lloret, M. Julve, Magnetism in Heterobimetallic and Heterotrimetallic Chains Based on the Use of $[\text{W}^{\text{V}}(\text{bipy})(\text{CN})_6]^-$ as a Metalloligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2018) 360-369.

70. S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, Alkali metal-templated assembly of the tetrahedral cyanometallate cages $[M\text{C}Mo_4(\mu\text{-CN})_6(\text{CO})_{12}]^{5-}$ (M = Li, Na). *Chem. Commun.* 6 (2001) 553-554.
71. S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, $\{K\text{C}[Mo_6(\mu\text{-CN})_9(\text{CO})_{18}]^{8-}\}$: A Trigonal-Prismatic Cyanometalate Cage. *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 1984-1986.
72. M. L. Kuhlman, T. B. Rauchfuss, Structural Chemistry of "Defect" Cyanometalate Boxes: $\{\text{Cs}[\text{CpCo}(\text{CN})_3]_4[\text{Cp}^*\text{Ru}]_3\}$ and $\{M[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CN})_3]_4[\text{Cp}^*\text{Ru}]_3\}$ (M = NH_4 , Cs). *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10084-10092.
73. J. X. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, Cation- π Interactions Between Alkali Metal Cations and Neutral Double Bonds. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 69 (2004) 1050-1062.
74. J. Hu, G. W. Gokel, Solution complexation between potassium iodide and lariat ethers having pi-donor sidearms. *Chem. Commun.* 20 (2003) 2536-2537.
75. G. W. Gokel, The aromatic sidechains of amino acids as neutral donor groups for alkali metal cations. *Chem. Commun.* (2003) 2847-2852.
76. J. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, Solid-state evidence for Pi-complexation of sodium and potassium cations by carbon-carbon triple bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9486-9487.
77. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533-3539.
78. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581.
79. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 643.
80. R. G. Pearson, *Chemical Hardness - Applications From Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim (1997) 198.
81. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* 32 (1976) 751-767.
82. G. Zhang, W. Li, C. Liu, J. Jia, Ch. H. Tung, Y. Wang, Titanium-oxide host clusters with exchangeable guests. *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 66-69.
83. A. Al-Alousy, J. Burgess, A. Samotus, J. Szklarzewicz, New solvatochromic inorganic complexes. *Spectrochim. Acta* 47A (1991) 985-989.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Od 2009 roku, średnio 3 razy rocznie w ramach współpracy naukowej pomiędzy Zakładem Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii UJ, a następnie Zespołem Chemii Koordynacyjnej Zakładu Chemii Nieorganicznej WCh UJ, a Zakładem Syntezy i Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w

Kielcach realizowałem cykliczne 2-3 dniowe wyjazdy badawcze. W ciągu 14 lat daje to liczbę ok 40 wyjazdów. Wymiernym efektem współpracy jest **15** wspólnych publikacji (P9-P11, P14-P16, P17-P18, P21-P22, P30, P36, P41-P42, H12) oraz liczne wystąpienia konferencyjne.

W dniach 1 czerwca 2022 r. do dnia 31 lipca 2022 r. pod kierownictwem dr hab. Barbary Gawdzik, profesor UJK, odbyłem dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Chemii Wydziału nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. W ramach badań będących kontynuacją wieloletniej współpracy naukowej otrzymano liczne nowe związki koordynacyjne pierwiastków bloku d, w szczególności rutenu, manganu, wanadu i wolframu, o znaczeniu biologicznym, medycznym i środowiskowym, a także dokonano charakterystyki strukturalnej i fizykochemicznej otrzymanych połączeń, w tym nowych produktów pośrednich (metaloligandów) użytych do ich syntezy. W ramach stażu nawiązałem współpracę naukową z dr hab. Mariuszem Urbaniakiem (związki rezorcenowe) oraz dr hab. Alicją Wieczorek (związki laktonowe), która jest kontynuowana.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Sumaryczna liczba godzin dydaktycznych wynikająca z pensum:

- Wydział Chemii UJ (praca dydaktyczna w latach 2005-2017)
240h pensum x 12 lat = **2880** godzin
- Podhalańska Państwowa Uczelnia Zawodowa w Nowym Targu (praca dydaktyczna w latach 2008-2022)
360h pensum x 14 lat = **5040** godzin

Zajęcia dydaktyczne realizowane w Wydziale Chemii UJ

2015-2017	• seminarium z chemii nieorganicznej
2001-2015	• ćwiczenia z podstaw chemii
2001-2017	• laboratorium z chemii nieorganicznej
2005-2006	• autorski wykład "Biomateriały"
2001-2015	• seminarium z krystalografii (współautor programu i tematyki ćwiczeń)
	• laboratorium z analizy strukturalnej (współautor programu i tematyki ćwiczeń)

Zajęcia dydaktyczne realizowane w PPUZ w Nowym Targu

2016-2022	• autorski wykład „Biofizyka”
2020-2022	• autorski wykład „Metodologia badan naukowych”
2008-2022	• autorski wykład „Podstawy chemii”
2020-2022	• seminarium magisterskie
2008-2022	• seminarium licencjackie
2008-2018	• laboratorium z chemii (autor programu i tematyki ćwiczeń lab.)
2008-2018	• ćwiczenia rachunkowe z chemii (autor programu zajęć i tematyki ćwiczeń)
2008-2022	• ćwiczenia z biochemii (autor programu zajęć i tematyki ćwiczeń)
2016-2022	• ćwiczenia z biofizyki (autor programu zajęć i tematyki ćwiczeń)

Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie

2006-2007	• autorski wykład "Chemia nieorganiczna i organiczna", 30h - studia podyplomowe
-----------	---

Opieka naukowa nad studentami studiów I i II stopnia

Prace licencjackie w charakterze promotora:

- Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński:
2015/2016: **1**
Marcelina Chromy „Analiza różnorodności strukturalnej bioaktywnych kompleksów rutenu”
- Podhalańska Państwowa Uczelnia Zawodowa w Nowym Targu:
2020/2021: **17**
2019/2020: **8**
2018/2019: **5**
2017/2018: **2**

Prace magisterskie i licencjackie w charakterze opiekuna naukowego:

- Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński: **4**
Aleksandra Żydek „Synteza i badanie struktury bioaktywnych materiałów warstwowych” 2006 praca magisterska
Małgorzata Pachel „Synteza i badania strukturalne warstwowych krzemianów i glinofosforanów oraz ich modyfikacja kationami alkiloamoniowymi” 2007, praca magisterska
Agata Piaskowska „Synteza i struktura związków kompleksowych oksymów z metalami przejściowymi” 2012, praca magisterska
Anna Pietryka „Synteza i badania strukturalne związków $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z wybranymi kationami” 2018, praca licencjacka

Recenzent prac licencjackich:

- Podhalańska Państwowa Uczelnia Zawodowa w Nowym Targu:
2020/2021: **15**
2019/2020: **6**
2018/2019: **7**

Inne aspekty działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

- 2019 laureat nagrody „Wykładowca Roku 2019” w Podhalańskiej Wyższej Uczelni Zawodowej W Nowym Targu

- Wyróżnienie za patent w ogólnopolskim konkursie *Eureka DGP 2021* (<https://www.gazetaprawna.pl/magazyn-na-weekend/artykuly/8189909,magnetyczny-graal-eureka-dgp.html>).
- 2018 - zajęcia dla uczniów V Liceum Ogólnokształcącego im. Augusta Witkowskiego w Krakowie „Dyfraktometria proszkowa – przygotowanie do Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej
- 2014 – prezentacja Pracowni Dyfrakcji Rentgenowskiej na Wydziale Chemii UJ podczas Małopolskiej Nocy Naukowców z wykładem omawiającym zagadnienia dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i aplikacji tego zjawiska w krystalografii.
- wykłady popularnonaukowe dla słuchaczy Uniwersytetu Trzeciego Wieku w Zakopanem i Nowym Targu:
 - „Aminokwasy i białka – chemia życia” 2014
 - „O powstawaniu pierwiastków, czyli jak zbudować Wszechświat” 2015
 - „Biopierwiastki” 2016
 - „Metody dyfrakcyjne w chemii” 2017

Działalność organizacyjna

- członek Rady Wydziału Chemii UJ na kadencję 2016-2020
- w latach 2017/2018, 2018/2019 autor wniosków o przyznanie Wydziałowi Chemii UJ dofinansowania w ramach projektu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”
- członek Senatu PPUZ w Nowym Targu w latach 2012-2016, 2020-2022
- organizator i opiekun laboratorium chemicznego w Podhalańskiej Państwowej Uczelni Zawodowej w Nowym Targu
- członek komisji przygotowującej program studiów II stopnia na kierunku Kosmetologia w Instytucie Nauk o Zdrowiu w Podhalańskiej Państwowej Uczelni Zawodowej w Nowym Targu
- kierownik zespołu do wypracowania wspólnej umowy edukacyjnej pomiędzy PPWSZ a Uniwersytetem Ekonomicznym w Krakowie (PONE - Podhalański Ośrodek Nauk Ekonomicznych – pierwszy w Polsce)
- główny organizator 21 konferencji, w tym Konferencji Rektorów Publicznych Uczelni Zawodowych (wrzesień 2015)
- przewodniczący senackiej komisji ds. nowelizacji Statutu PPUZ w Nowym Targu
- członek komitetu oceniającego na Międzynarodowej Konferencji „Horyzonty Nauki” w latach 2016 i 2023

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Współpraca naukowa:

• **krajowa**

dr hab. Barbara Gawdzik, Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

dr hab. Mariusz Urbaniak, Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,

dr hab. Alicja Wzorek, Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

dr Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka, Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

dr Patrycja Rogala Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

dr hab. Mirosław Krośniak, Pracownia Biopierwiastków, Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum UJ

• **międzynarodowa**

prof. dr Masahiro Mikuriya, School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University

prof. dr Ryoji Mitsuhashi, Institute of Liberal Arts and Science, Kanazwa University

prof. dr Franc Meyer Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität Göttingen

dr Serhiy Demeshko Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität Göttingen

dr Anna Krawczuk Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität Göttingen

Poza działalnością naukową związaną z obszarem chemii, zajmuję się także tematyką związaną z filozofią nauki, historią nauki i regionu Podhala. Świadczą o tym poniższa monografia (**M**) i publikacje (**I**).

Monografie (M):

M1 Hodorowicz S., **Hodorowicz M.**

Krytalografia na Uniwersytecie Jagiellońskim: placówki naukowe, piśmiennictwo, ludzie

Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2017

Inne publikacje (I):

I1 *Rzecz o zbójnictwie w Tatrach skreślona przez Bronisława Gustawicza około 1880 roku, a z rękopisu odczytana, w części gwarowej poprawiona i do druku przysposobiona przez Stanisława Hodorowicza i Macieja Hodorowicz, Almanach Nowotarski, Nr 17, s. 114, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2013, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz***

- 12 *Jak się myśli na Podhalu, Mat. IX Ogólnopolskiej konferencji filozoficznej dla nauczycieli i wychowawców pt. Odwaga myślenia i nauczania*, Łopuszna 2014; Także: Almanach Nowotarski Nr 18, s. 201, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2014, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 13 *Mądra wiara*, Almanach Nowotarski Nr 21, s. 217, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2017, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 14 *Próba przyrodniczego ujęcia problemów humanistycznych według profesora Józefa Chojnackiego*, Alma Mater, Nr 195, s. 47, Wyd. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2017, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 15 *Przyjaźń*, Almanach Nowotarski, Nr 22, s. 199, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2018, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 16 *Przyrodnicza charakterystyka wolności, Mat. Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej pt. „Synergia w rozwoju przestrzennym obszarów wiejskich i miast”*, Uniw. Rolniczy, Kraków 26-28 czerwca 2019; Także: Kwartalnik „Liry Dram” Nr 22, s. 167, Wyd. Veridian, Warszawa 2019, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 17 *Refleksja o istocie i powinności Rodziny*, Almanach Nowotarski, Nr 23, s. 9, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2019, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 18 *Ku uniwersytetowi przyszłości*, ibid., s. 219. Także: Biuletyn Informacyjny Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Nr 2 (122-123), s. 36, Kraków 2020. S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 19 *Legendarny leśny z Łysej Polany*, Kwartalnik „Tatry”, Nr 74, s. 156, Wyd. Tatrzański Park Narodowy, Zakopane 2020, **M. Hodorowicz** S. Hodorowicz
- 110 *Refleksja o wolności*, Almanach Nowotarski, Nr 24, s. 177, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2020, S. Hodorowicz, **M. Hodorowicz**
- 111 *O wartości i jej związku z wolnością*, Kwartalnik „Liry Dram”, Nr 28, s. 170, Wyd. Veridian, Warszawa 2020. **M. Hodorowicz**, S. Hodorowicz
- 112 *Bukowiańska karta w dziejach Sanktuarium Matki Bożej Jaworzyńskiej Królowej Tatr*, Almanach Nowotarski, Nr 25, s. 267, Wyd. Podhalańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Nowy Targ 2021, I. Hodorowicz, S. Hodorowicz., **M. Hodorowicz**
- 113 *O złocie, jego wartości i związku z wolnością*, Kwartalnik „Liry Dram”, Nr 30, s. 163, Wyd. Veridian, Warszawa 2021. **M. Hodorowicz**, S. Hodorowicz
- 114 *Życie i wolność*, Biuletyn Informacyjny Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Nr 3 (128), s. 42, Kraków 2021. Współautorzy: J. Gronkowska, **M. Hodorowicz**, S. Hodorowicz
- 115 *Tatrzańska karta w życiu i działalności Ludwika Zejsznera*, Kwartalnik „Tatry”, Nr 79, s. 153, Wyd. Tatrzański Park Narodowy, Zakopane 2022. **M. Hodorowicz**, S. Hodorowicz
- 116 *Materiały historyczne dotyczące Tatr i Podhala w publikacjach Polskiego Towarzystwa Tatrzańskiego*, Janusz M. Ślusarczyk, Iwona Hodorowicz, **M. Hodorowicz**, Pamiętnik Polskiego Towarzystwa Tatrzańskiego. - T. 21 (2012), s. 177-188

Wykłady na zaproszenie:

- *The „dark side” of high-pressure diffraction as seen by organic and organometallic compounds*, Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute, Villingen, Szwajcaria, 20 maja 2011 - seminarium
- *The „dark side” of high-pressure diffraction as seen by organic and organometallic compounds*, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Berno, Szwajcaria, 19 maja 2011 - seminarium

Szkolenia:

- 27-29.04.2014 **Frolic Goats Workshop on High-Pressure Diffraction**, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University (AMU) Poznań, Polska
- 25-26.09.2009 **Chiralność kryształów i struktur krystalicznych, warsztaty naukowe**
w ramach III Sesji Naukowej Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego, Wrocław
- 30.06.2007 Warsztaty **Problemy Zbliżniczeń W Badaniach Struktury Kryształów**, I-Sesja Naukowa
Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego. Wrocław

.....
(podpis wnioskodawcy)