

Załącznik nr 3a

**AUTOREFERAT PRZEDSTAWIAJĄCY OPIS
DOROBKU I OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH
W JĘZYKU POLSKIM**

dr Liliana Dobrzańska

Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Autoreferat

**Ujawnienie porowatości i dynamiki w kryształach
molekularnych połączeń koordynacyjnych oraz inne
aspekty charakterystyki strukturalnej kompleksów metali
3d elektronowych bazujących na dipodalnych
N-donorowych ligandach**

Toruń 2019

Kompilację tę dedykuję mojej pierwszej nauczycielce chemii - Pani Bogumile Kapce.

SPIS TREŚCI

1. DANE OSOBOWE.....	4
<i>a) Imię i nazwisko</i>	<i>4</i>
<i>b) Wykształcenie (posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej).....</i>	<i>4</i>
<i>c) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych</i>	<i>4</i>
2. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. 2016 R. POZ. 882 ZE ZM. W DZ. U. Z 2016 R. POZ. 1311.).....	4
<i>a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....</i>	<i>4</i>
<i>b) Lista tematycznie powiązanych prac naukowych (w kolejności opublikowania)</i>	<i>4</i>
<i>c) Wkład w powstanie wieloautorskich publikacji wchodzących do cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego.....</i>	<i>6</i>
<i>d) Krótkie wprowadzenie oraz omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników.....</i>	<i>8</i>
3. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH.....	26
<i>a) Statystyczne podsumowanie dorobku naukowego</i>	<i>27</i>
<i>b) Opublikowane prace naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC) stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w punkcie 2b)</i>	<i>27</i>
<i>c) Referaty wygłoszone na zaproszenie poza macierzystą uczelnią</i>	<i>31</i>
<i>d) Udział w konferencjach</i>	<i>31</i>

1. Dane osobowe

a) Imię i nazwisko

Liliana Dobrzańska

b) Wykształcenie (posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej)

- **2002:** doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, tytuł rozprawy doktorskiej: 'Heterojądrowe kompleksy metali 3d elektronowych z tiocyjanianami jako ligandami mostkującymi', promotor: Prof. dr. hab. Antoni Grodzicki
- **1997:** magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, tytuł pracy magisterskiej: 'Spektralna i elektrochemiczna charakterystyka kwasów 1-aminoalkilofosfonowych i 1-hydroksyalkilofosfonowych', promotor: Prof. dr. hab. Brunon Dembiński
- **2002:** Wydział Filozofii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, absolutorium (specjalizacja: kognitywistyka)

c) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- **1.06.2018-chwila obecna:** adiunkt, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*
- **1.10.2015-31.05.2018:** adiunkt naukowy, kierownik Laboratorium Inżynierii Krystalicznej, Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego*
- **2009-2015:** researcher, KU Leuven (Belgia)
- **2007-2008:** researcher, Stellenbosch University, (SU, RPA)
- **2004-2006:** post-doc, Stellenbosch University, (SU, RPA)
- **2003-2006:** asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

(*) 1.01.2017 - chwila obecna (urlop związany z opieką nad dzieckiem)

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

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Ujawnienie porowatości i dynamiki w kryształach molekularnych połączeń koordynacyjnych oraz inne aspekty charakterystyki strukturalnej kompleksów metali 3d elektronowych bazujących na dipodalnych N-donorowych ligandach

b) Lista tematycznie powiązanych prac naukowych (w kolejności opublikowania)

W ramach przedstawionego poniżej cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (13 publikacji) na 8 publikacjach jestem pierwszym autorem z tego na jednej również korespondencyjnym, na kolejnych 2 jestem autorem korespondencyjnym, a 3 prace są monoautorskie.

H1 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour
A discrete metallocyclic complex that retains its solvent-templated channel structure on guest removal to yield a porous, gas sorbing material
J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), 13134-13135.
(IF = 7.419)

- H2** L. Dobrzańska, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour
Borromean sheets assembled by self-supporting argentophilic interactions
Chem. Commun., 40, (2005), 5050-5052.
(IF = 4.426)
- H3** L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour
Permeability of a seemingly nonporous crystal formed by a discrete metallocyclic complex
J. Am. Chem. Soc., 128, (2006), 698-699.
(IF = 7.696)
- H4** L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, T. Jacobs, I. Rootman, C. L. Oliver, M. W. Bredenkamp, L. J. Barbour
Construction of one- and two-dimensional coordination polymers using ditopic imidazole ligands
J. Mol. Struct., 796, (2006), 107-113.
(IF = 1.495)
- H5** L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, C. Esterhuysen, L. J. Barbour
Guest-induced conformational switching in a single crystal
Angew. Chem. Int. Ed., 45, (2006), 5856-5859.
(IF = 10.232)
- H6** L. Dobrzańska*, E. J. C. de Vries
Structural preferences and thermal stability of complexes with the exo-bidentate ligand 1,2-bis(2-methylimidazol-1-ylmethyl)benzene
Inorg. Chim. Acta, 360, (2007), 1584-1592.
(IF = 1.713)
- H7** L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, L. J. Barbour
The solvent-templating effect as the driving factor that influences the formation of crystalline materials based on the stacking of metallocycles
New J. Chem., 31, (2007), 669-676.
(IF = 2.651)
- H8** L. Dobrzańska, D. J. Kleinhans, L. J. Barbour
Influence of the metal-to-ligand ratio on the formation of metal organic complexes
New J. Chem., 32, (2008), 813-819.
(IF = 2.942)
- H9** C. E. Strasser,* L. Dobrzańska*, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
Solvent and counter ion effects in bis(imidazole) dinuclear heterometallacyclic complexes of gold(I): some considerations of porosity
J. Mol. Struct., 977, (2010), 214-219.
(IF = 1.599)
- H10** L. Dobrzańska*
Anion directed supramolecular architectures of silver(I) complexes with 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene and a reversible, solvent-induced structural change during a single-crystal-to-single-crystal transformation
CrystEngComm., 13, (2011), 2303 – 2309.
(IF = 3.842)
- H11** L. Dobrzańska*
Structural heterogeneity of Ag(I) complexes with a flexible 1,2-bis(imidazolethiomethyl)benzene ligand and issues regarding the phase purity of bulk material
Eur. J. Inorg. Chem., (2012), 945-953.
(IF = 3.120)
- H12** L. Dobrzańska*
Concomitant, genuine 1D supramolecular isomers of an Ag(I) complex with 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene and BF₄⁻ as counterion
Inorg. Chem. Commun., 55, (2015), 21-24.
(IF = 1.762)

H13 J. Alen, L. Van Meervelt, W. Dehaen, L. Dobrzańska*
praca którą przygotowałam na zaproszenie, wydanie specjalne traktujące o transformacjach typu monokryształ-monokryształ
Solvent diffusion through a non-porous crystal 'caught in the act' and related single-crystal-to-single-crystal transformations in a cationic dinuclear Ag(I) complex
CrystEngComm, 17, (2015), 8957-8964.
(IF = 3.849)

Sumaryczny IF powyższych prac: 52.746

c) Wkład w powstanie wieloautorskich publikacji wchodzących do cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

H1 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), 13134-13135.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań oraz przeprowadzeniu opisanych prac eksperymentalnych z wyjątkiem badań zdolności sorpcyjnych przeprowadzonych przez (ówcześnie) studenta Garetha Lloyd, interpretacji wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

H2 L. Dobrzańska, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, Chem. Commun., 40, (2005), 5050-5052.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji pracy oraz przeprowadzeniu opisanych prac eksperymentalnych, określeniu topologii związku, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

H3 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, J. Am. Chem. Soc., 128, (2006), 698-699.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań oraz przeprowadzeniu opisanych prac eksperymentalnych z wyjątkiem badań zdolności sorpcyjnych przeprowadzonych przez (ówcześnie) studenta Garetha Lloyd, interpretacji wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

H4 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, T. Jacobs, I. Rootman, C. L. Oliver, M. W. Bredenkamp, L. J. Barbour, J. Mol. Struct., 796, (2006), 107-113.

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zainicjowaniu tematyki pracy związanej z przedstawionymi w publikacji ligandami w którą włączone zostały studentki: T. Jacobs (studia magisterskie) i I. Rootman (studia licencjackie), syntezie liganda **1** oraz jego 4 kompleksów metali z 7 przedstawionych w publikacji (związki w opublikowanej pracy nr.: **4, 5, 6, 8**), przeprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów kompleksów z ligandem nr **1**, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz odpowiedziach na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

H5 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, C. Esterhuysen, L. J. Barbour, Angew. Chem. Int. Ed., 45, (2006), 5856-5859.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań oraz przeprowadzeniu opisanych prac eksperymentalnych (syntezie liganda oraz kompleksu Cu(II), przeprowadzeniu wszystkich opisanych

transformacji typu monokryształ-monokryształ zgodnie z wypracowaną samodzielnie techniką pracy, rozwiązaniu i udokładnieniu struktur, przeprowadzeniu analizy TGA, badań spektroskopowych UV-VIS ciała stałego), interpretacji wyników badań, udziale w przygotowaniu manuskryptu i odpowiedziach na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

H6 L. Dobrzańska*, E. J. C. de Vries, Inorg. Chim. Acta , 360, (2007), 1585-1592.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań oraz przeprowadzeniu wszystkich prac eksperymentalnych, interpretacji wyników badań, udziale w przygotowaniu manuskryptu, jego depozycji i korespondencji z edytorem. Mój udział procentowy szacuję na 85%.

H7 L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, L. J. Barbour, New J. Chem., 31, (2007), 669-676.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań i przeprowadzeniu wszystkich prac eksperymentalnych w niej przedstawionych, interpretacji wyników badań, udziale w przygotowaniu manuskryptu i odpowiedziach na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

H8 L. Dobrzańska, D. J. Kleinhans, L. J. Barbour, New J. Chem., 32, (2008), 813-819.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji badań, syntezie liganda i części kompleksów miedzi (stosunek molowy 1:4 M:L), przeprowadzeniu rentgenowskich analiz strukturalnych, rozwiązaniu i udokładnieniu struktur wszystkich prezentowanych związków, interpretacji wyników badań, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

H9 C. E. Strasser ,* L. Dobrzańska,* H. Schmidbaur, Stephanie Cronje, H. G. Raubenheimer, J. Mol. Struct., 977, (2010), 214-219

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zamyśle otrzymania związków kompleksowych przedstawionego liganda z jonami Au(I) dla porównania uzyskanej struktury molekularnej/kryształicznej tych związków z kompleksami Ag(I) (ligand został przekazany w porozumieniu z prof. H. G. Raubenheimerem jego doktorantowi Christophowi. E. Strasser, który przeprowadził syntezy kompleksów Au(I) oraz próbę usunięcia rozpuszczalnika, zebrał on także dane rentgenostrukturalne), rozwiązaniu/udokładnieniu struktur związków, udziale w przygotowaniu manuskryptu oraz odpowiedziach na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H13 J. Alen, L. Van Meervelt, W. Dehaen, L. Dobrzańska,* CrystEngComm, 17, (2015), 8957-8964.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na koncepcji pracy, syntezie oraz krystalizacji kompleksu srebra oraz prześledzeniu opisanych w pracy transformacji zachodzących w monokryształach, interpretacji wyników badań, przygotowaniu manuskryptu oraz odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

Oświadczenia od samodzielnych pracowników Stellenbosch University (RPA) zostały zebrane przeze mnie przed moim wyjazdem z RPA, przy czym ze względu na trwającą współpracę z prof.

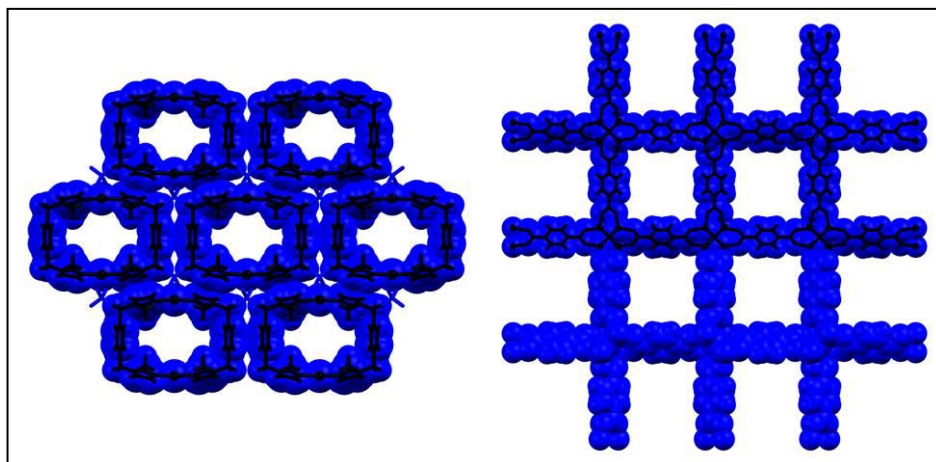
Raubenheimerem w wyniku której pojawiła się dodatkowa praca po moim wyjeździe (H9) przygotował on nowe oświadczenie.

d) Krótkie wprowadzenie oraz omówienie celu naukowego pracy i osiągniętych wyników

Prace badawcze nad rodziną kompleksów metali 3d elektronowych na bazie dipodalnych, pochodnych imidazoli ligandów, zawierających sztywny rdzeń aromatyczny zostały zapoczątkowane przeze mnie na uniwersytecie w Stellenbosch (Stellenbosch University, RPA), gdzie rozpoczęłam pracę w czerwcu 2004 roku na pozycji post-doca. Kontakt z tym ośrodkiem nawiązałam ze względu na osobę prof. Helgarda Raubenheimera, specjalisty w dziedzinie chemii nieorganicznej/metaloorganicznej do którego grupy chciałam dołączyć biorąc pod uwagę tematykę którą się zajmował. Zaproponował mi on pracę nad projektem badawczym spoza dziedziny chemii metaloorganicznej, przygotowywanym wspólnie z prof. Barbour a dotyczącym syntezy i charakterystyki w ciele stałym porowatych polimerów koordynacyjnych (metal-organic frameworks, MOFs) na bazie *bis*- β -diketonianów. Prof. Barbour był ówczesnym nowym pracownikiem Stellenbosch University (został zatrudniony na pozycji ‘associate professor’ w połowie 2003 roku) i specjalizował się w krystalografii oraz chemii supramolekularnej. Podczas swojej wcześniejszej pracy z czysto organicznymi, supramolekularnymi układami w grupie prof. J. L. Atwooda w Stanach Zjednoczonych zetknął się z zagadnieniem porowatości¹ i m.in. tę tematykę chciał rozwinąć w zakładanym przez siebie zespole włączając do badań porowate polimery koordynacyjne. Ze względu na moje wcześniejsze doświadczenie w chemii koordynacyjnej miałam wesprzeć doświadczeniem w syntezie tworzony przez prof. Barbour zespół (który ówczesnie stanowiła jedna osoba – student - Gareth O. Lloyd) oraz pomóc mu w organizacji jego syntetycznego laboratorium. Przez pierwsze pół roku moja praca oraz pobyt w RPA były finansowane przez prof. Raubenheimera, a z początkiem 2005 roku zostałam laureatką konkursu na stypendia post-doktorskie w RPA organizowanego przez The Claude Leon Foundation <https://www.leonfoundation.co.za/>, w którym złożyłam projekt badawczy ‘Projektowanie, synteza i charakterystyka nowych polimerów koordynacyjnych opartych na klasycznych ligandach’ dotyczący zaproponowanej mi tematyki .

Po kilku miesiącach pracy doświadczałnej, której efektem była synteza szeregu *bis*- β -diketonów zdałam sobie sprawę z trudności jakie sprawia otrzymanie oraz krystalizacja ich kompleksów metali, co sprawiło, że zwróciłam się ku ligandom N-donorowym, których łatwość koordynacji jonów metali była mi znajoma z okresu pracy nad rozprawą doktorską, mianowicie imidazoli. Po przeprowadzonym przeglądzie literaturowym dotyczącym porowatości różnego typu materiałów, oraz analizie struktur zdeponowanych w CSD (Cambridge Structural Database) postanowiłam rozpocząć prace polegające na syntezie dipodalnych ligandów na bazie pochodnych imidazoli zawierających sztywny rdzeń aromatyczny i wykorzystać je dla otrzymania układów porowatych bazujących na dyskretnych, cyklicznych kompleksach metali, które byłyby alternatywą

dla wyłaniających się wówczas i zdobywających coraz większe zainteresowanie chemików materiałowych/koordynacyjnych porowatych polimerów koordynacyjnych (Rys. 1).



Rys. 1. Reprezentacja różnicy strukturalnej między materiałami porowatymi, których badanie rozpoczęłam z własnej inicjatywy, a materiałami porowatymi których badania realizowałam z inicjatywy prof. H. Raubenheimera oraz prof. L. Barbour. Lewa strona: struktura krystaliczna porowatego materiału po opróżnieniu kanałów uzyskana na bazie zaproponowanego przeze mnie dwurdzeniowego, cyklicznego połączenia koordynacyjnego (**H1**), prawa strona: struktura krystaliczna jednego z najbardziej znanych porowatych polimerów koordynacyjnych: MOF-5.²

Syntezy N-donorowych ligandów prowadziłam początkowo równolegle z pracami nad związkami koordynacyjnymi z *bis*- β -diketonianami, do czasu gdy uzyskane wyniki doświadczeń potwierdziły moją hipotezę o możliwości wykorzystania zaproponowanych dyskretnych, cyklicznych kompleksów metali, do otrzymania permanentnie porowatych materiałów, oraz wykazały że ich synteza jest dużo efektywniejsza i pozwala na otrzymanie wystarczających ilości homogenicznych produktów reakcji dla przeprowadzenia pomiarów ich zdolności sorpcyjnych (dla ich pomiaru na analizatorze wolumetrycznym, który mieliśmy ówczesnie dostępny potrzebny był +/- 1g związku). W międzyczasie, zaznajomiłam się z pracą na dyfraktometrze monokrystalicznym, co umożliwiło mi prowadzenie samodzielnych badań rentgenostrukturalnych, które skierowały moje zainteresowania badawcze w kierunku chemii strukturalnej i inżynierii krystalicznej, dziedziny dążącej do zdobycia kontroli nad krystalicznym produktem reakcji.³

Cykl przedstawionych publikacji obejmuje wyniki badań prowadzonych na tytułowej grupie związków, których celem było:

- 1) potwierdzenie hipotezy badawczej, że kompleksy metali z zaproponowanymi przeze mnie ligandami N-donorowymi można będzie wykorzystać dla uzyskania materiałów porowatych (**H1**, **H3**)
- 2) uzyskanie wglądu w dynamikę zachodzącą w kryształach poprzez indukowanie transformacji strukturalnych typu monokryształ-monokryształ (**H5**, **H10**, **H13**)

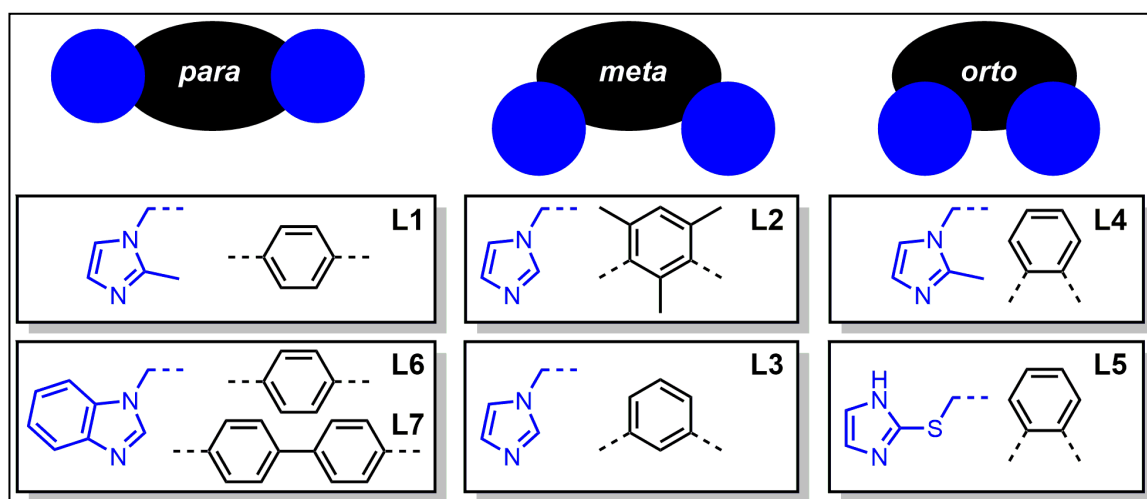
3) uzyskanie wglądu w formację krystalicznych produktów reakcji poprzez analizę ich struktury molekularnej/krystalicznej (**H1-H13**), obejmującą systematyczne badania wpływu czynników, takich jak: stosunek molowy, przeciwjony, rozpuszczalnik, jony metali, zmiany w budowie liganda.

Ad 1. Porowate kryształy molekularne na bazie dwurdzeniowych, cyklicznych połączeń koordynacyjnych

Materiały porowate takie jak zeolity, węgle aktywne czy też żele krzemionkowe od lat są zajmującym tematem badań.⁴ Obecność chemii koordynacyjnej w tej tematyce zapoczątkowała praca Bernarda Hoskinsa i Richarda Robsona z roku 1989 wskazująca na możliwość racjonalnego projektowania porowatych polimerów koordynacyjnych.⁵ W latach 90-tych kolejne grupy takie jak Makoto Fujity⁶, Michaela Zaworotko⁷ czy też Omara Yaghi⁸ zaangażowały się w tematykę materiałów porowatych bazujących na związkach koordynacyjnych. Prace prowadzone przez O. Yaghi doprowadziły do otrzymania izoretikularnej (czyli o tej samej topologii) serii porowatych polimerów koordynacyjnych z łącznikami na bazie związków aromatycznych zawierających grupy dikarboksyłanowe, które to właśnie związki pierwotnie były określane mianem ‘metal-organic frameworks’ czy też MOFs.⁹ Ze względu na stosunkową łatwość modyfikacji rozmiaru i kształtu porów w tych układach, oraz ich szereg potencjalnych zastosowań związki te zyskały szerokie zainteresowanie w różnych dziedzinach chemii.¹⁰ Z czasem termin MOF bardzo się rozpowszechnił i zaczęto stosować go również w odniesieniu do innych porowatych polimerycznych połączeń koordynacyjnych, bazujących nie tylko na O-donorowych karboksylanach, co doprowadziło do ujednoczenia terminologii w 2012 roku przez IUPAC i zdefiniowaniu terminu MOF jako: ‘sieci koordynacyjnej na bazie organicznych ligandów zawierającej możliwe do zapełnienia luki’.¹¹

Jak wspominałam wcześniej, moim zamysłem było otrzymanie porowatych materiałów, które byłyby alternatywą dla porowatych polimerów koordynacyjnych i bazowały na dyskretnych, cyklicznych połączeniach koordynacyjnych, które poprzez niemożność efektywnego upakowania cząsteczek w kryształach (ze względu na kształt) tworzyłyby kanały/wnęki, które mogłyby zostać wykorzystane w procesie sorpcji, czy też wymiany jonowej. Takie podejście do tematyki porowatych materiałów było w momencie, gdy zaczęłam prowadzić te prace poniekąd pionierskie i brak było doniesień wspartych badaniami metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu potwierdzających permanentną porowatość tego typu materiałów (brak było wyników badań przedstawiających fazy scharakteryzowane strukturalnie przy zastosowaniu dyfraktometru monokryształicznego przed i po opróżnieniu porów). Dla otrzymania materiałów porowatych postanowiłam wykorzystać dipodalne ligandy z metylenoimidazolowymi podstawnikami usytuowanymi w pozycjach *para* bądź *meta* pierścienia benzenowego, zakładając że takie usytuowanie umożliwi utworzenie w trakcie reakcji kompleksowania z wybranymi jonami metali, dwurdzeniowych cyklicznych kompleksów o pożądanym kształcie czworoboków. Dla syntezy ligandów stosowanych w prezentowanym ciągu

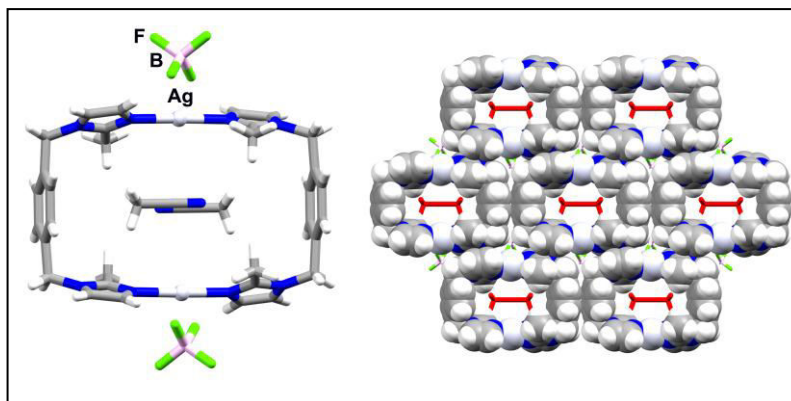
publikacji (Rys. 2) wykorzystalam reakcję substytucji nukleofilowej (S_N2), której przebieg zoptymalizowalam uzyskujac wydajności powyżej 80%. Warto wspomniec, że gdy syntezowalam **L1**, **L4** i **L5** nie bylo jeszcze zadnych opublikowanych struktur czy to ligandów czy ich kompleksów metali,¹² przy czym w ostatnich latach pojawila się spora liczba doniesień literaturowych prezentujacych wyniki badan strukturalnych z **L1** (120 zdeponowanych struktur, CSD wersja 5.40) oraz **L4** (20 zdeponowanych struktur, CSD wersja 5.40). Opublikowane przeze mnie kompleksy metali z **L5** są do tej pory jedynymi doniesieniami z zastosowaniem tego liganda. Dla wszystkich otrzymanych przeze mnie ligandów przeprowadzilam podstawowe badania fizyko-chemiczne, takie jak analiza elementarna, $^1H/^{13}C$ NMR (roztwór), IR, oraz wyznaczylam ich temperatury topnienia. Sprawdzajac hipotezę o mozliwosci otrzymania porowatych układow z zastosowaniem zaproponowanych ligandów najpierw wykorzystalam w reakcji kompleksowania ligand **L1** z podstawnikami N-donorowymi umieszczonymi w pozycji *para* na łączniku aromatycznym oraz jony Ag(I) których preferencje koordynacyjne przy stosunku molowym reakcji metal (M) do ligand (L) = 1:1 miały doprowadzić do formacji kompleksów o požadany kształcie (**H1**).



Rys. 2. Dipodalne ligandy które otrzymano i wykorzystano w cyklu przedstawionych prac (**H1-H13**). **L1-L5** zostały zsyntezowane przeze mnie, zaś **L6** oraz **L7** przez włączone do realizacji zainicjowanego przeze mnie projektu studentki (**H4**).

Po kilku tygodniach od reakcji kompleksowania przeprowadzonej w acetonitrylu otrzymałam kryształy kompleksu Ag(I) i przeprowadzilam pomiary rentgenostrukturalne potwierdzajace utworzenie dwurdzeniowego cyklicznego związku (Rys. 3), w którym ułożenie ‘molekularnych prostokątów’ jeden nad drugim doprowadziło do powstania jednowymiarowych kanałów wzdłuż krystalograficznej osi *c*, wypełnionych cząsteczkami rozpuszczalnika. Jako że obecność wypełnionych kanałów w kryształach nie świadczy o tym, że mamy do czynienia z permanentnie porowatym materiałem w którym te kanały można opróżnić i wypełnić powtórnie, przeprowadzilam na

otrzymanym związku badania z wykorzystaniem metod analizy termicznej (termogravimetria, różnicowa kalorymetria skaningowa) wskazujące na to, że usunięcie rozpuszczalnika nie pociąga za sobą natychmiastowego rozpadu związku czy też jego transformacji. Opierając się na wynikach analizy termogravimetrycznej spróbowałam usunąć cząsteczki rozpuszczalnika z kryształu poprzez ogrzewanie kryształów na stoliku grzewczym.



Rys. 3. Lewa strona: reprezentacja otrzymanego dwurdzeniowego cyklicznego kompleksu Ag(I); prawa strona: upakowanie cząsteczek w kryształach pokazane wzdłuż krystalograficznej osi *c* (kolor czerwony - rozpuszczalnik).

Próba usunięcia rozpuszczalnika z kryształu powiodła się, co potwierdziły wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej tego samego monokryształu, który nie uległ pod wpływem ogrzewania żadnym widocznym zmianom. Opróżnienie kanałów nie spowodowało większych zmian strukturalnych o czym świadczą między innymi parametry komórki elementarnej (Rys. 1, Tabela 1). Po wykonaniu analizy proszkowej i potwierdzeniu homogeniczności uzyskanego materiału przekazałam związek (przeszło 1g) wraz z informacjami dotyczącymi jego aktywacji na wykonanie pomiarów zdolności sorpcyjnych takich gazów jak: CO₂, H₂, CH₄, N₂, których wyniki potwierdziły zdolność ich pochłaniania, a tym samym ponownie permanentną porowatość układu.

Tabela 1. Podstawowe parametry krystalograficzne dla solwatu [Ag₂(**L1**)₂](BF₄)₂·2CH₃CN oraz formy po desolvatacji.

Forma	Solvat acetonitrylu	Forma po desolvatacji
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
<i>a</i> (Å)	14.9110(10)	14.8307(10)
<i>b</i> (Å)	20.1383(14)	20.5641(13)
<i>c</i> (Å)	7.0209(5)	7.0449(5)
β (°)	90.2930(10)	90.1180(10)
<i>V</i> (Å ³)	2108.2(3)	2148.5(3)

Kolejna praca **H3** dotycząca porowatości w kryształach molekularnych przedstawia układ otrzymany na bazie **L2**, czyli liganda z podstawnikami N-donorowymi znajdującymi się w pozycji *meta* na rdzeniu aromatycznym oraz jonów Cu(II). Wykorzystanie soli CuCl₂ w reakcji kompleksowania było moim celowym działaniem, by uzyskać tym razem kompleks neutralny (nie jak w przypadku zastosowania soli Ag(I) kationowy), a tym samym biorąc pod uwagę preferencje koordynacyjne jonów miedzi utrzymać aniony w sferze koordynacyjnej metalu utworzonego związku. Uzyskane wyniki badań z zastosowaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej ujawniły obecność w kryształach oddzielnych ‘kieszeni’ zajmowanych przez cząsteczki metanolu (w którym prowadzono reakcje kompleksowania) oraz wody. Dalsza analiza strukturalna wykazała, że można odnaleźć połączenia między tymi ‘kieszeniami’ przy zastosowaniu kulistej sondy o promieniu poniżej 1.3 Å (stosując metodę analizy powierzchni Connolly).¹³ Także tym razem analiza termogravimetryczna wykazała, że usunięcie rozpuszczalnika nie pociąga za sobą rozkładu związku. Podjęta próba usunięcia rozpuszczalnika powiodła się przy czym spowodowało to zasadniczo utratę połączeń między ‘kieszeniami’ (promień kulistej sondy umożliwiający odnalezienie połączeń między ‘kieszeniami’ formy po desolvatacji wynosi poniżej 0.9 Å). Mogłoby to wskazywać na niemożność powtórzenia wprowadzenia rozpuszczalnika do układu, a tym samym na brak zdolności sorpcyjnych materiału.¹⁴ Dalsze badania wskazały jednak co innego, pozostawienie kryształu po desolvatacji w oparach jodu przez 25 godzin, umożliwiło jego przedostanie się do kryształu, a przeprowadzone przeze mnie badania rentgenostrukturalne monokryształu umożliwiły wizualizację cząsteczek jodu w strukturze krystalicznej. Ponadto dla tego materiału zostały przeprowadzone badania zdolności sorpcyjnych gazów. Ich wyniki wykazały, że materiał nie tylko pochłania gazy, ale również wykazuje selektywność przejawiającą się w preferencji do pochłaniania dwutlenku węgla przy minimalnej/zaniedbywalnej adsorpcji wodoru czy też tlenu. Przedstawiony układ jest o tyle interesujący, że wskazuje na ruchy kolektywne cząsteczek tworzących kryształ umożliwiające przedostawanie się cząsteczek ‘gości’ do obecnych tam luk. Analizując zachowanie przedstawionego dwurdzeniowego kompleksu Cu(II) we współpracy z prof. J. Dillen z uniwersytetu w Stellenbosch specjalizującego się w chemii obliczeniowej otrzymana została symulacja dynamiki cząsteczek kompleksu w kryształach umożliwiającą przemieszczanie się cząsteczek jodu oraz dwutlenku węgla (która nie została przedstawiona w opublikowanej pracy, ale została załączona do wersji elektronicznej przygotowanej dokumentacji habilitacyjnej).

Wyniki powyższych badań zostały opublikowane w tak renomowanym czasopiśmie chemicznym jak JACS (**H1**, **H3**) ze względu na ich ówczesną nowatorskość. Dopiero ostatnimi czasy zaczyna wzrastać zainteresowanie porowatymi kryształami molekularnymi, w której to tematyce coraz bardziej znaczącą postacią staje się Andrew I. Cooper,¹⁵ przy czym pojawiające się prace odnoszą się głównie do materiałów bazujących na związkach organicznych. Biorąc pod uwagę problemy w syntezie i częsty brak homogeniczności uzyskanych porowatych polimerów koordynacyjnych otrzymanie odpowiednika izoretikularnej serii MOF na bazie dyskretnych połączeń koordynacyjnych,

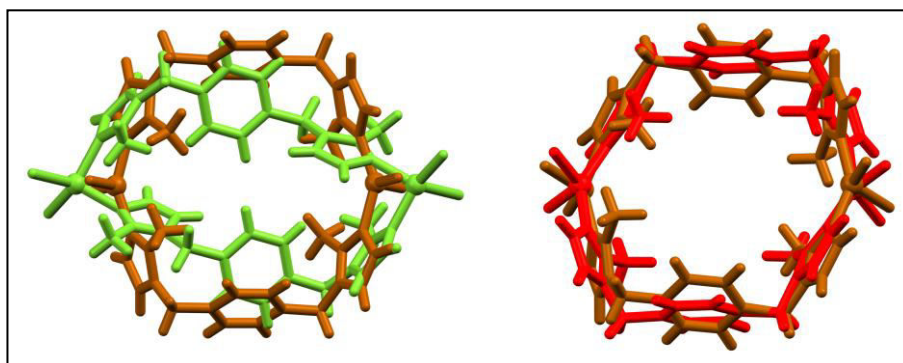
sprowadzające się do kontroli nad molekularnym krystalicznym produktem reakcji byłoby nowym przełomem w dziedzinie.

Ad 2. Dynamika w kryształach molekularnych (H5, H10, H13)

Wyniki badań przedstawione w **H3** zainicjowały moje zainteresowanie problemem dynamiki (kolektywnych ruchów cząsteczek) w kryształach i były przyczynkiem do ich poszukiwań i analiz.¹⁶ Ostatnia dekada przynosi coraz więcej doniesień w tej tematyce, przy czym w większości odnoszą się one do polimerów koordynacyjnych.¹⁷ Dopiero dwa lata temu pojawiła się pierwsza praca przeglądowa dotycząca transformacji indukowanych w monokryształach dyskretnych (o zerowej wymiarowości) kompleksów metali, w której przedstawiono m.in. wyniki badań z publikacji **H1** oraz **H10**.¹⁸

Publikacja **H5** przedstawia wyniki wielokrotnych zmian konformacyjnych indukowanych przez wprowadzanie/usuwanie cząsteczek gości (rozpuszczalnika) do/z sieci krystalicznej gospodarza, które udało mi się prześledzić w monokryształe dwurdzeniowego, cyklicznego kompleksu Cu(II) z **L1**. Reakcja kompleksowania została przeprowadzona w acetonie, z którego to roztworu po kilku tygodniach wykrystalizował opisany kompleks $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L1})_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu wskazała na obecność kanałów wzdłuż krystalograficznej osi *a*, wypełnionych jak i w przypadku związków przedstawionych w **H1** oraz **H3** cząsteczkami rozpuszczalnika. Próba usunięcia rozpuszczalnika przez ogrzewanie bazująca na wynikach analizy termogravimetrycznej, wskazała wstępnie przez zmianę koloru kryształu z brązowego na zielony, że kryształ uległ transformacji, co zostało potwierdzone wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazującymi, że usunięcie rozpuszczalnika spowodowało zapadnięcie się kanałów w strukturze związku. Proces ten pociągnął za sobą duże zmiany na poziomie molekularnym tj. zmiana kształtu cząsteczki kompleksu Cu(II) powiązana ze zmianami konformacyjnymi **L1** oraz geometrią sfery koordynacyjnej jonu centralnego. Zaobserwowane zmiany okazały się odwracalne, to znaczy umieszczenie kryształu w oparach acetonu prowadzi do otrzymania formy wyjściowej (solwatu acetonu). Próba wprowadzenia przez mnie acetonitrylu w przypadku jednej i drugiej formy prowadzi do otrzymania solwatu acetonitrylu, która to transformacja powiązana jest również ze zmianą koloru kryształu na czerwony, a tym samym zmianami w budowie kompleksu obejmującymi geometrię sfery koordynacyjnej oraz zmiany konformacyjne liganda. Rysunek 2 w publikacji **H5** na stronie 5857 przedstawia wszystkie (cztery) wyizolowane formy kompleksu poprzez transformacje monokryształu (gdzie czwarta forma biorąc pod uwagę w późniejszym czasie uzyskane wyniki przedstawione w pracy **H13** jest najprawdopodobniej formą przejściową pomiędzy formą po desolwatacji a solwatem acetonitrylu, której nie udało się wyróżnić jako jeden z etapów solwatacji ze względu na szybkość tego procesu). Dla lepszej wizualizacji zmian jakim uległa cząsteczka neutralnego kompleksu Cu(II) w kryształach na Rys. 4 przedstawiłam schematyczne nałożenie reprezentacji kompleksu Cu(II)

otrzymanego w formie solwatu acetonu z formą po desolwatacji, oraz nałożenie reprezentacji kompleksu otrzymanego w formie solwatu acetonu z formą po wprowadzeniu do kryształu cząsteczek acetonitrylu, których parametry krystalograficzne i strukturalne przedstawia Tabela 2.



Rys. 4. Zmiany na poziomie molekularnym zachodzące w cyklicznym, dwurdzeniowym kompleksie Cu(II) z **L1** podczas transformacji typu monokryształ-monokryształ. Lewa strona: nałożenie reprezentacji solwatu acetonu kompleksu Cu(II) (kolor brązowy) wraz z formą uzyskaną po desolwatacji (kolor zielony); prawa strona: nałożenie reprezentacji solwatów acetonu (kolor brązowy) oraz acetonitrylu (kolor czerwony) kompleksu Cu(II), obrazujące zmiany konformacyjne liganda zachodzące wraz ze zmianą rozpuszczalnika (w szczególności warto zwrócić uwagę na położenie grup imidazolowych); cząsteczki rozpuszczalników nie zostały pokazane dla przejrzystości rysunku, kolory odpowiadają zmianom barw kryształu zaobserwowanym podczas transformacji.

Tabela 2. Podstawowe parametry krystalograficzne i strukturalne solwatów oraz formy po desolwatacji otrzymanych poprzez transformacje typu monokryształ-monokryształ dla kompleksu $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L1})_2]$, kolorem niebieskim wyszczególniono największe zachodzące zmiany.

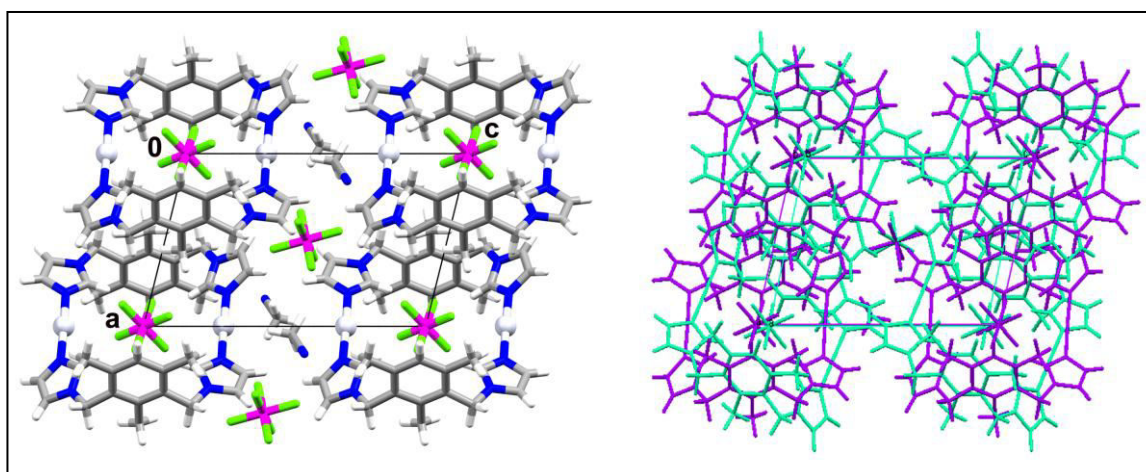
Forma	Solvat acetonu	Forma po desolwatacji	Solvat acetonitrylu
Kolor kryształu	brązowy	zielony	czerwony
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a(\text{Å})$	8.730(1)	8.045(3)	8.590(2)
$b(\text{Å})$	13.374(2)	13.770(6)	12.854(3)
$c(\text{Å})$	17.701(3)	15.419(6)	18.163(4)
$\beta(^{\circ})$	95.956(3)	95.015(7)	91.596(4)
$V(\text{Å}^3)$	2056.2(5)	1701.6(12)	2004.8(8)
Parametry charakteryzujące sferę koordynacyjną (długości wiązań/kąty), oraz odległość między jonami miedzi w 'molekularnym prostokącie'			
Cu1-N4 (Å)	1.965(3)	2.002(11)	1.960(8)
Cu1-N1 (Å)	1.974(3)	1.989(9)	1.966(8)
Cu1-Cl2 (Å)	2.256(1)	2.247(3)	2.275(3)
Cu1-Cl1 (Å)	2.280(1)	2.198(4)	2.278(3)
N1-Cu1-N4($^{\circ}$)	147.1(1)	90.9(4)	145.1(3)
N4-Cu1-Cl2($^{\circ}$)	94.5(1)	100.5(3)	96.0(3)
N1-Cu1-Cl2($^{\circ}$)	96.7(1)	136.7(3)	100.1(3)
N4-Cu1-Cl1($^{\circ}$)	97.1(1)	134.8(4)	98.4(3)
N1-Cu1-Cl1($^{\circ}$)	98.5(1)	99.8(3)	97.2(3)
Cl1-Cu1-Cl2($^{\circ}$)	130.94(4)	100.91(13)	125.18(10)
$\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (Å)	10.17	13.29	9.96

Powyższe wyniki wskazują na to, że kryształy są bardzo czułe na zmiany środowiska i pozostawiają tworzącym je cząsteczkom sporo ‘wolności’ w odpowiedzi na jego zmianę. Badania opisane w pracy **H5** były bardzo czasochłonne i wymagały odpowiedniej techniki pracy (wszystkie transformacje zostały przeprowadzone przeze mnie na jednym monokryształe).

Jak widać opisane w publikacjach **H1** oraz **H5** kompleksy metali bazujące na tym samym ligandzie mimo na pierwszy rzut oka podobnych motywów w upakowaniu cząsteczek różnią się w odpowiedzi systemów na usunięcie rozpuszczalnika z kanałów. Desolvatacja jednego prowadzi do opróżnienia kanałów, wskazując na permanentną porowatość układu, a desolvatacja drugiego do zapadnięcia się kanałów przy czym transformacja jest odwracalna i możliwe jest ponowne wprowadzenie cząsteczek rozpuszczalnika do kryształu. Porównanie struktur krystalicznych tych dwóch związków wskazuje na to, że istotne znaczenie ma typ utworzonego kompleksu: w pierwszym przypadku jest to kompleks kationowy z przeciwjonami BF_4^- rozmieszczonymi między kolumnami utworzonymi przez kompleksy kationowe Ag(I) , a w drugim kompleks neutralny, gdzie jony chlorkowe znajdują się w sferze koordynacyjnej Cu(II) . W jednym i drugim związku występuje sieć słabych, międzycząsteczkowych oddziaływań wodorowych typu C-H...F (**H1**) oraz C-H...Cl (**H5**) stabilizujących upakowanie cząsteczek w kryształach, przy czym w pierwszym przypadku kompleksy oddziałują z przeciwjonami, które działają poniekąd jako ‘bufor’ zmian strukturalnych zachodzących w kolumnach ligandów oraz blokują ich ruchy, a w drugim sąsiednie kolumny kompleksów oddziałują bezpośrednio między sobą tak też zmiany w jednej kolumnie pociągają za sobą zmiany w kolejnej (w **H1** parametry komórki elementarnej ulegają niewielkiej zmianie po desolvatacji związku – poniżej 0.5 Å, a w **H5** parametr c po desolvatacji solwatu acetonu ulega skróceniu o przeszło 2 Å).

Kolejna uchwycona przeze mnie odwracalna transformacja typu monokryształ-monokryształ została przedstawiona w pracy **H10**, dla solwatu acetonitrylu cyklicznego, dwurdzeniowego kompleksu Ag(I) z **L2** oraz przeciwjonami PF_6^- and SbF_6^- (kompleksy te są izostrukuralne). Te związki różnią się o tyle od poprzednich, że rozpuszczalnik zajmuje miejsce nie w ‘molekularnym czworoboku’, a pomiędzy utworzonymi przez kolumnami (Rys. 5). Centrum dwurdzeniowego kompleksu wypełnia jeden z krystalograficznie niezależnych przeciwjonów, a drugi znajduje się podobnie jak rozpuszczalnik między kolumnami utworzonymi przez cząsteczki kompleksu.

Zainteresowało mnie jaka będzie odpowiedź tego układu na desolvatację, gdzie jednym ze scenariuszy było wypełnienie wolnej przestrzeni pozostawionej przez rozpuszczalnik przez kolumny utworzone przez cząsteczki kompleksów i poddanie się regule bliskiego upakowania, a drugim pozostawienie wolnej przestrzeni poprzez zablokowanie ruchu kolumn przez przeciwjony.¹⁹ Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu wykazała, że desolvatacja powiązana jest z wypełnieniem zwolnionej przestrzeni w kryształach przez kolumny kationowych kompleksów, co uwidacznia się zwłaszcza w zmianie parametrów komórki elementarnej nowej formy, gdzie parametr c ulega skróceniu o +/- 11% (Tab. 3). Obserwowalne są również drobne zmiany konformacyjne ligandów.



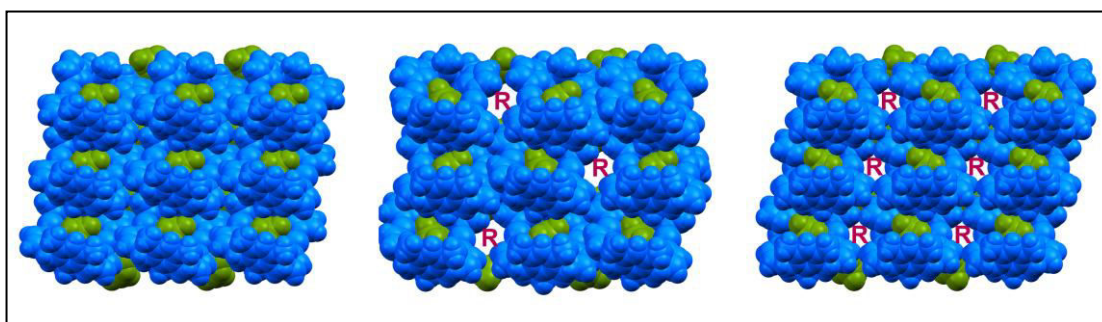
Rys. 5. Lewa strona: diagram prezentujący upakowanie solwatu $[\text{Ag}_2(\text{L2})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ w kryształach pokazane wzdłuż krystalograficznej osi b , prawa strona: nałożenie reprezentacji struktur krystalicznych solwatu (kolor fioletowy, cząsteczki rozpuszczalnika nie zostały pokazane dla przejrzystości rysunku) i formy po desolwatacji (kolor zielony).

Tabela 3. Podstawowe parametry krystalograficzne dla dwurdzeniowych połączeń koordynacyjnych srebra i form po desolwatacji prace **H10** i **H13**.

Forma	PF_6^-		SbF_6^-		BF_4^-	
	solwat acetonitrylu	forma po desolwatacji	solwat acetonitrylu	forma po desolwatacji	solwat acetonitrylu	forma po desolwatacji
Układ krystalograficzny	trójkosny	trójkosny	trójkosny	trójkosny	trójkosny	trójkosny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	8.6970(5)	8.8539(14)	8.6798(7)	8.9112(4)	8.7304(7)	8.9739(7)
$b(\text{Å})$	9.7684(6)	9.3957(15)	9.9988(8)	9.6586(5)	9.6666(9)	9.4407(6)
$c(\text{Å})$	13.5891(8)	12.0520(19)	13.7746(10)	12.2192(6)	13.3193(10)	11.7436(8)
$\alpha(^{\circ})$	98.3800(10)	92.737(2)	99.506(1)	92.871(3)	96.972(7)	92.162(5)
$\beta(^{\circ})$	101.463(1)	102.777(2)	101.962(1)	103.247(3)	100.487(6)	96.638(6)
$\gamma(^{\circ})$	103.397(1)	102.993(2)	101.479(1)	101.802(3)	104.709(7)	104.282(6)
$V(\text{Å}^3)$	1078.2(1)	947.7(3)	1119.2(2)	996.88(8)	1052.33(15)	955.43(12)

Badanie podobnego układu (**H13**) z mniejszymi przeciwionami mianowicie: BF_4^- pozwoliło mi na wgląd w proces solwatacji/desolwatacji, którego wizualizację w postaci wyróżnienia kilku etapów procesu umożliwiły wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu umieszczonego w oparach różnych rozpuszczalników (acetonitrylu, acetonu, etanolu). Okazało się, że solwat acetonitrylu tego związku nie jest tak stabilny jak miało to miejsce w przypadku przeciwionów PF_6^- oraz SbF_6^- i bez potrzeby grzania kryształu acetonitryl w przeciągu kilku minut przebywania kryształów na powietrzu opuszcza kryształ. Jest to powiązane z geometrią oraz wielkością zastosowanego przeciwjonu wywołującą jego nieuporządkowanie w strukturze kryształu. Niestabilność tego solwatu umożliwiła uchwycić mi pierwszy etap solwatacji mianowicie tworzenie

monosolwatu acetonitrylu, która jest ostateczną formą wypełniania kryształu rozpuszczalnikami takimi jak aceton, czy też etanol ze względu na ich wielkość i kształt (Rys. 6). Proces wnikanie rozpuszczalnika do kryształu, który sam w sobie mógłby zdawać się banalny, okazuje się niezmiernie skomplikowany pod względem zachodzących zmian strukturalnych, związanych z kolektywnymi ruchami cząsteczek kompleksu umożliwiającymi jego przemieszczanie się w kryształach. Interesująca jest uchwycona podczas usuwania rozpuszczalnika z solwatu etanolu przejściowa forma pomiędzy formą po desolwatacji a monosolwatem etanolu (w publikacji 4c) zawierająca nieuporządkowaną cząsteczkę etanolu, która przez obecność dwóch niezależnych krystalograficznie cząsteczek kompleksu w komórce elementarnej przypomina formę 4 opisaną w pracy **H5**.



Rys. 6. Wprowadzanie rozpuszczalnika do kryształu $[Ag_2(L2)_2](BF_4)_2$, od lewej: forma bez rozpuszczalnika; monosolwat, gdzie R = acetonitryl, aceton lub etanol; disolwat, R = acetonitryl.

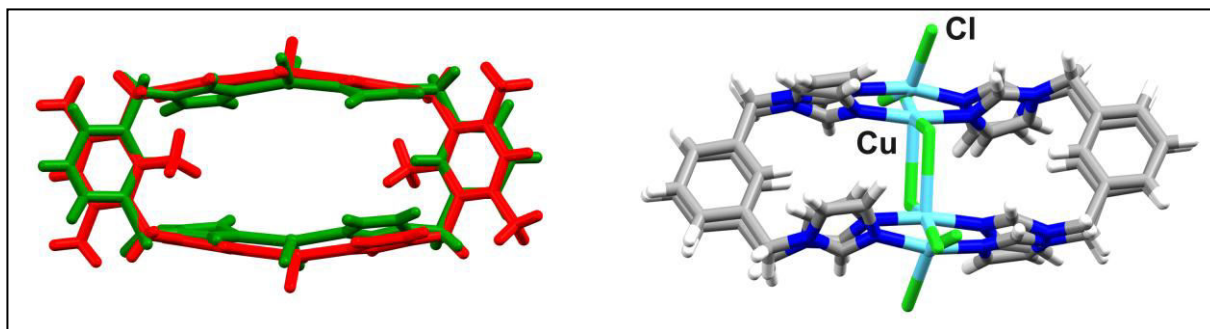
Ad 3. Badania wpływu różnych czynników na formację krystalicznego produktu reakcji (H1-H13)

Każda z przedstawionych prac wnosi nowe informacje na temat preferencji w tworzeniu struktury molekularnej/krystalicznej przedstawicieli tytułowej grupy związków. Badanie wpływu stosunku molowego substratów w reakcji kompleksowania jonów metali z przedstawionymi tutaj ligandami było o tyle ważne, by potwierdzić, że reakcje prowadzone w stosunku molowym metal do ligand = 1:1 sprzyjają tworzeniu cyklicznych, dwurdzeniowych kompleksów, co sprawdziło się w przypadku **L1**, **L2** oraz **L3** (podstawniki N-donorowe w pozycjach *para* i *meta* na rdzeniu aromatycznym). Preferencje do tworzenia polimerycznych połączeń koordynacyjnych przy wyższej koncentracji liganda pozwoliły mi między innymi na wyizolowanie związku $\{[Ag_2(L1)_3](BF_4)_2\}_n$ o interesującej dwuwymiarowej topologii splotu boromejskiego (Rys. 7), (reakcja $AgBF_4$ z **L1**, stosunek molowy M:L = 1:4, acetonitryl, **H2**).²⁰ Związek o podobnej topologii (nr 6 w **H4**) otrzymałam również z zastosowaniem większego przeciwjonu: $CF_3SO_3^-$, gdzie porównanie obu układów wskazuje na to, że wielkość wnęki w której usadowione są przeciwjony zależna jest od orientacji grup 2-metyloimidazolowych.



Rys. 7. Reprezentacja splotu boromejskiego, przedstawiająca układ trzech połączonych ze sobą pierścieni, gdzie usunięcie jednego z nich powoduje rozłączenie dwóch pozostałych.

Systematyczne badania produktów reakcji kompleksowania soli Cu(II) z **L3** w stosunkach molowych M:L takich jak: 1:4, 1:1, 4:1 (**H8**), wykazały preferencje do tworzenia cyklicznych układów dwurdzeniowych z jonami Cl⁻ oraz Br⁻ przy niższych stężeniach liganda, w których to jony centralne połączone są podwójnymi mostkami utworzonymi przez te jony, zaś zastosowanie jonów NO₃⁻ niezależnie od stosunku molowego reagentów prowadzi do uzyskania polimerów koordynacyjnych. Już po opublikowaniu tej pracy, w świetle innych uzyskanych wyników zainteresował mnie fakt tworzenia mostków halogenkowych, które nie były obecne przykładowo w podobnym kompleksie Cu(II) otrzymanym na bazie **L2** (**H3**). Dalsze badania (jeszcze nie opublikowane), wykazały że i w tym przypadku pierwotnie z roztworu metanolu otrzymujemy solwat w postaci ‘otwartego molekularnego czworoboku’ który jest bardzo niestabilny i na powietrzu w przeciągu kilku minut rozpuszczalnik opuszcza kryształ czemu towarzyszy transformacja związku do układu z mostkami halogenkowymi (jest to proces nieodwracalny) (Rys. 8).



Rys. 8. Lewa strona: nałożenie struktur molekularnych solwatów kompleksów Cu(II) z Cl⁻ - **H3** (**L2**, kolor czerwony) i **H8** (**L3**, kolor zielony), rozpuszczalnik nie został pokazany dla przejrzystości rysunku; prawa: nałożenie formy ‘otwartego’ molekularnego czworoboku’ z formą po transformacji w której pojawiają się podwójne mostki chlorkowe między jonami centralnymi cyklicznego kompleksu Cu(II) (**L3**).

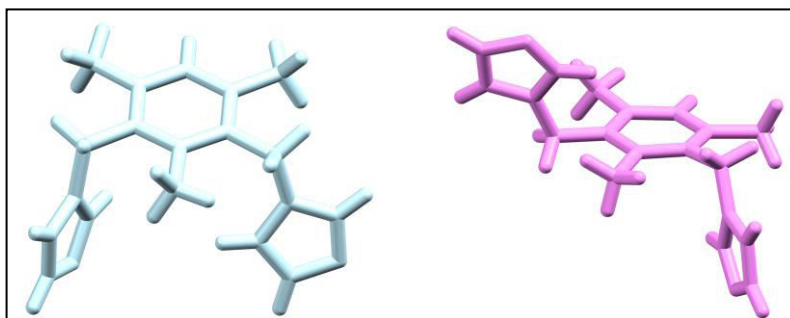
Tworzenie tego typu połączeń może być wynikiem różnicy w odległości między atomami centralnymi tworzącymi cykliczne kompleksy Cu(II), która w przypadku **L3** jest równa 5.8 Å, zaś w przypadku **L2**

6.6 Å. Dodatkowo **L3** ze względu na brak podstawników metylowych na aromatycznym łączniku umożliwia większą elastyczność układu.

Zastosowanie liganda z grupami metylenoimidazolowymi w pozycji *orto* pierścienia benzenowego (**L4**, **H6**) wskazało (zgodnie z oczekiwaniami) na jego predyspozycje nawet przy niskim stężeniu liganda do tworzenia produktów o wyższej wymiarowości (polimerów koordynacyjnych). Równoległe badanie wpływu przeciwjonów tj. SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- na produkt końcowy reakcji kompleksowania soli Ag(I) z **L4**, wskazało na izostrukuralność tworzonych produktów reakcji (jednowymiarowe łańcuchy) z których najmniej stabilnym termicznie związkiem okazał się ten z najmniejszym przeciwjonem: BF_4^- .

We wspomnianej wcześniej w ramach transformacji typu monokryształ-monokryształ pracy **H10** został przedstawiony szereg kompleksów Ag(I) otrzymanych w tych samych warunkach z różnymi przeciwjonami tj. SbF_6^- , PF_6^- , NO_3^- , CH_3COO^- , Cl^- , co pozwoliło na porównanie wpływu wielkości, kształtu oraz właściwości koordynacyjnych zastosowanego anionu na produkt reakcji.

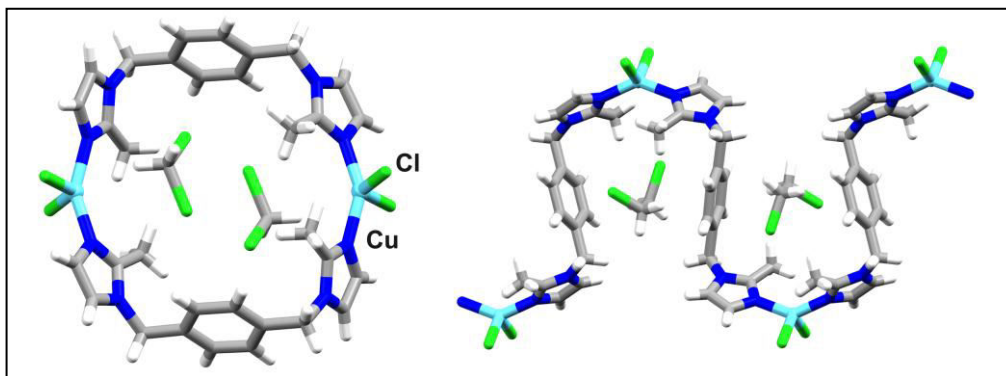
Badania wykazały, że pierwsze trzy aniony prowadzą do otrzymania kompleksów dwurdzeniowych. Zastosowanie większego anionu CH_3COO^- prowadzi do utworzenia polimerycznych zygzagowatych łańcuchów, w których poprzez włączenie octanu do sfery koordynacyjnej jon centralny wykazuje geometrię trygonalną, zaś zastosowanie chlorków prowadzi do utworzenia polimerycznej dwuwymiarowej sieci o topologii (6,3) w której jon centralny wykazuje geometrię tetraedryczną. Otrzymane wyniki pozwoliły mi na ustosunkowanie się do hipotezy wysuniętej przez Liu *et al.*,²¹ dotyczącej konformacji przyjmowanej przez zastosowany tu ligand w kompleksach metali, która według autorów wspomnianej pracy miałaby być zależna od liczby koordynacyjnej atomu centralnego mianowicie liczby dwa i cztery prowadziłyby do uzyskania konformacji *syn* (formy V) liganda. Kompleks z zastosowaniem chlorków o liczbie koordynacyjnej cztery przeczy temu stwierdzeniu, gdyż ligand przyjmuje w nim konformację *anti* (forma Z). Kolejnym potwierdzeniem, że to nie jon centralny i jego preferencje koordynacyjne kontrolują konformację liganda było wyizolowanie przeze mnie w tych samych warunkach reakcji ($\text{M:L} = 1:2$, acetonitryl) dwóch jednowymiarowych supramolekularnych izomerów konformacyjnych $\{[\text{Ag}(\text{L2})_2](\text{BF}_4)]_n$ (liczba koordynacyjna = 2, **H12**), gdzie w jednym ligand przyjmuje wyłącznie *syn* a w drugim wyłącznie *anti* konformację (Rys. 9), co wskazuje na podobieństwo energetyczne obu form.



Rys. 9. Reprezentacja *syn* konformacji (podstawniki imidazolowe skierowane są w tę samą stronę względem płaszczyzny aromatycznego łącznika, kolor niebieski) oraz *anti* konformacji (podstawniki

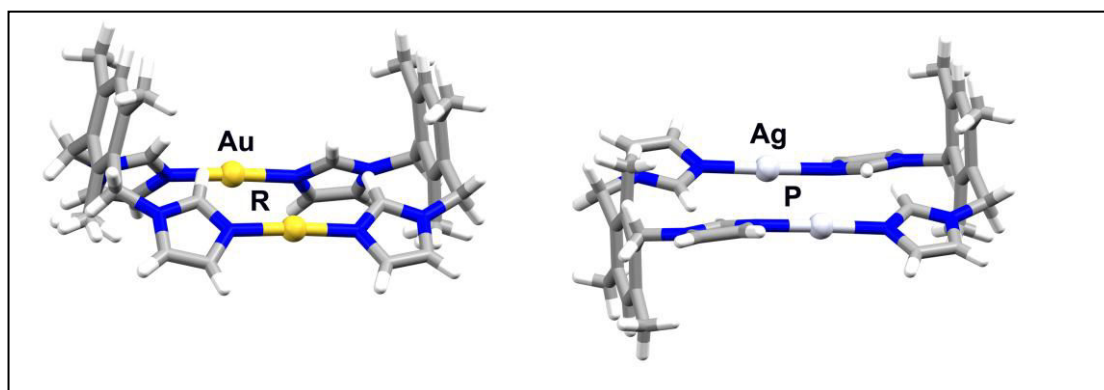
imidazolowe skierowane są w przeciwną stronę względem płaszczyzny aromatycznego łącznika, kolor różowy) **L2** obecnych w wyizolowanych supramolekularnych izomerach kompleksu o wzorze: $\{[\text{Ag}(\text{L2})_2](\text{BF}_4)\}_n$.

W przypadku przedstawionych tutaj dwurdzeniowych, cyklicznych kompleksów duże znaczenie na konformację przyjętą przez ligand ma obecność rozpuszczalnika i tworzonych między gospodarzem (kompleksem metalu) i gościem (cząsteczkami rozpuszczalnika) oddziaływań niekowalencyjnych. Przyjmowanie przez ligand różnych konformacji w kompleksie metalu w zależności od rozpuszczalnika zostało zaobserwowane przeze mnie podczas śledzenia transformacji typu monokryształ-monokryształ przedstawionych we wcześniej wspomnianej pracy **H5**, gdzie odmienne konformacje liganda w kompleksie Cu(II) solwatów acetonu i acetonitrylu są wynikiem słabych oddziaływań wodorowych typu C-H...O (gdzie C-H pochodzi od kompleksu metalu, a O od acetonu) czy też C-H...N (gdzie C-H pochodzi od kompleksu metalu, a O od acetonitrylu). Wyniki systematycznych badań na ten temat zostały przedstawione w pracy **H7**, w ramach których poddałam związek $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L1})_2]$ rekrytalizacji z serii rozpuszczalników takich jak: dichlorometan, tetrahydrofuran, dimetylosulfotlenek, octan etylu, chloroform, 1,4-dioksan, 1,2-dichloroetan, dimetyloformamid i przeprowadziłam rentgenowską analizę strukturalną otrzymanych kryształów umożliwiającą wgląd w obecne w strukturach tych związków oddziaływania międzycząsteczkowe. Pracę tę uważam za jedną z bardziej interesujących, gdyż pokazuje jak duży wpływ ma dobór rozpuszczalnika na tworzoną strukturę związku. Pomijając powszechną wiedzę dotyczącą rozpuszczalników o zdolnościach koordynacyjnych (zawierających atomy donorowe), które mogą doprowadzić do zmiany sfery koordynacyjnej jonu centralnego, przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku cyklicznych, dwurdzeniowych układów wielkość i kształt rozpuszczalnika mają również ogromne znaczenie przy kształtowaniu krystalicznego produktu reakcji. Wpływ wielkości rozpuszczalnika obrazuje różnica w utworzonym produkcie krystalizacji przy zastosowaniu dichlorometanu oraz dichloroetanu. Pierwszy rozpuszczalnik prowadzi do uzyskania dwurdzeniowego cyklicznego kompleksu, zaś drugi prowadzi do uzyskania polimerycznego jednowymiarowego połączenia koordynacyjnego w którym ligand przyjmuje inną konformację (Rys. 10).



Rys. 10. Lewa strona: dwurdzeniowy, cykliczny kompleks Cu(II) – produkt krystalizacji z dichlorometanu; prawa strona: jednowymiarowy koordynacyjny polimer Cu(II) – produkt krystalizacji z dichloroetanu.

Istotność wpływu międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych na tworzenie struktury związku jasno wykazuje też porównanie wydawałoby się analogicznych połączeń koordynacyjnych otrzymanych z jonami metali o podobnych preferencjach koordynacyjnych: $[M_2(L2)_2(BF_4)_2] \cdot 2CH_3CN$, gdzie $M = Au(I)$ (**H9**) oraz $Ag(I)$ (**H13**). W jednym i drugim przypadku produktem jest cykliczny kompleks dwurdzeniowy, przy czym w kompleksie Au(I) upakowanie cząsteczek w kryształach zdominowane jest w głównej mierze przez oddziaływania typu Au---Au (co potwierdza preferencje jonów złota o koordynacji liniowej do tworzenia tego typu oddziaływań)²², a w kompleksie Ag(I) przez słabe wiązania wodorowe typu C-H---N (angażujące kationowy kompleks - rozpuszczalnik) oraz C-H---F (angażujące kationowy kompleks - przeciwjon), przy czym brak jest tam oddziaływań typu Ag---Ag. Obecność odmiennych oddziaływań wpływa ogromnie zarówno na wytworzone struktury molekularne jak i krystaliczne tych związków kompleksowych, w których to konformacje tworzących je ligandów są zupełnie inne, a zmiany upakowania w kryształach powodują to, że w centrum cyklicznego kationowego kompleksu Au(I) znajduje się rozpuszczalnik, a w przypadku Ag(I) przeciwjon (Rys. 11).



Rys. 11. Lewa strona: reprezentacja kompleksu Au(I), prawa strona: reprezentacja kompleksu Ag(I), gdzie R = rozpuszczalnik a P = przeciwjon.

Badania wpływu różnych czynników na krystaliczny produkt kompleksowania skierowałam również w kierunku analizy efektu zmian w budowie liganda obejmującymi poza wspomnianym usytuowaniem grup metylenimidazolowych na łączniku aromatycznym, czy też obecnością lub brakiem grup metylowych na rdzeniu aromatycznym, rozbudowę rdzenia aromatycznego stosowanych ligandów (zamiana benzenu przykładowo na bifenol), czy pierścieni imidazolowych (zamiana imidazolu na benzimidazol) (**H4**). Syntezy tych ligandów (**L6**, **L7**) oraz reakcje kompleksowania zostały przeprowadzone zgodnie z moimi instrukcjami przez włączone do prowadzonych przeze mnie badań studentki (Tia Jacobs, Ilse Rootman). Przy czym systematyczne badania dotyczące wpływu

rozbudowy aromatycznego łącznika w przedstawionych tu ligandach na struktury utworzonych kompleksów planuje przeprowadzić w najbliższej przyszłości.

Do prowadzonych badań włączyłam również bardziej elastyczny typ ligandów, z metylenetioimidazolowymi podstawnikami na rdzeniu benzenowym (**L5**, **H11**), przy czym opisane badania strukturalne serii kompleksów otrzymanych z zastosowaniem soli srebra z anionami takimi jak: PF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- and NO_3^- wykazały, że kontrola produktu krystalizacji w przypadku tego typu kompleksów staje się na obecnym etapie znajomości preferencji atomów do tworzenia międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych niemożliwa. Związane jest to ze wzrostem elastyczności liganda i większą ilością atomów donorowych, gdzie szczególnie obecność 'wolnej' grupy -NH w pierścieniu imidazolowym ze względu na jej predyspozycje do tworzenia hydratów czy też solwatów prowadzi do braku homogeniczności końcowego produktu reakcji. Wyniki badań przedstawione w **H11** wskazują na niezbędność prowadzenia badań proszkowej rentgenowskiej analizy strukturalnej w przypadku syntezy połączeń koordynacyjnych z wielodonorowymi ligandami, która powinna być standardową metodą dla potwierdzenia homogeniczności próbki przed wykonaniem dalszych analiz ciała stałego. Oczywiście w przypadku gdy znamy strukturę pożądanego związku.

Podsumowanie

Przeprowadzone przeze mnie badania i zebrane dane strukturalne dla przedstawionej grupy związków, umożliwiły mi uzyskanie lepszego wglądu w naturę oddziaływań niekowalencyjnych odpowiedzialnych za tworzenie krystalicznych produktów reakcji. Do najważniejszych osiągnięć mojej pracy zaliczam:

- 1) wypracowanie techniki prowadzenia niestandardowych badań rentgenostrukturalnych umożliwiających śledzenie transformacji typu monokryształ-monokryształ, 2) potwierdzenie wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu możliwości uzyskania permanentnie porowatych materiałów na bazie dyskretnych, cyklicznych kompleksów metali, 3) wykazanie, że molekularne materiały krystaliczne uzyskane na bazie połączeń koordynacyjnych mimo, na pierwszy rzut oka, braku porowatości mogą wykazywać zdolności sorpcyjne, 4) ujawnienie zmian konformacyjnych czy też położeniowych jakim mogą ulegać cząsteczki związków w monokryształach w ramach zachodzących w nim transformacji, 5) prześledzenie procesu solwatacji z zastosowaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu na przykładzie związku $[\text{Ag}_2(\mathbf{L2})_2](\text{BF}_4)_2$, 6) wykazanie istotnego wpływu kształtu i rozmiaru cząstek rozpuszczalnika na tworzenie krystalicznego produktu reakcji w przypadku cyklicznych, koordynacyjnych połączeń dwurdzeniowych oraz 7) wyniki badań obrazujące istotność wpływu oddziaływań niekowalencyjnych na tworzoną strukturę molekularną/krystaliczną związku, których dobrym przykładem jest układ $[\text{M}_2(\mathbf{L2})_2(\text{BF}_4)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$,

gdzie M = Au(I) oraz Ag(I), czy też zmiany konformacyjne ligandów tworzących cykliczne połączenia koordynacyjne zachodzące pod wpływem rozpuszczalnika.

Kończąc to krótkie podsumowanie, mam nadzieję, że niektóre z uzyskanych przeze mnie wyników, pozostawią swój trwały ślad w nauce. Przykładowo publikacje **H1** oraz **H3** uzyskały do tej pory ponad 100 cytowań każda, co może świadczyć o tym, że wyniki w nich przedstawione przyczyniły się do rozwoju prac prowadzonych przez inne grupy badawcze.

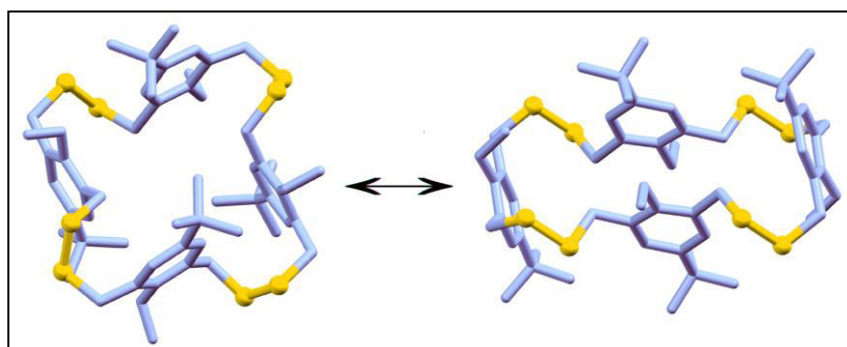
Literatura

1. J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *A New Type of Material for the Recovery of Hydrogen from Gas Mixtures*, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 43, 2004, 2948-2950.
2. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, M. O. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, *Nature*, 402, 1999, 276-279.
3. Termin Inżynieria Krystaliczna został po raz pierwszy użyty w 1971 roku przez G. M. J. Schmidt:
(a) G. M. J. Schmidt, *Photodimerization in the solid state*, *Pure Appl. Chem.*, 27, 1971, 647-678. Przy czym za twórcę obecnej definicji uważa się Gautama Desiraju, który określił Inżynierię Krystaliczną jako: 'understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties' (b) *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, ed. G. R. Desiraju, Elsevier, Amsterdam, 1989. W 1999 roku pojawiło się pierwsze czasopismo w dziedzinie: *CrystEngComm* (RSC) i 3 lata później kolejne – *Crystal Growth and Design* (ACS).
4. Pierwszy opis naturalnego zeolitu (stilbitu) pochodzi z 1756 roku: A. F. Cronstedt, *Rön Och Beskrifning om en Obekant Bärg Art, Som Kallas Zeolites*; *Akad.Handl.Stockholm*, 18, 1756, 120-130.
5. B. F. Hoskins, R. Robson, *Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments*, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1989, 5962-5964
6. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine*, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 1151-1152.
7. S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Porous Solids by Design :[Zn(4,4'-bpy)₂(SiF₆)_n·x DMF, A Single Framework Octahedral Coordination Polymer with Large Square Channel*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1995, 2127-2129.
8. O. M. Yaghi, H. Li, 'Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels', *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 10401-10402.
9. (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage*, *Science*, 295, 2002, 469-472; (b) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature*, 423, 2003, 705-714.

10. H. Zhu, D. Liu, D. Zou, J. Zhang, *The photo-, electro- and photoelectro-catalytic properties and application prospects of porous coordinate polymers*, J. Mater. Chem. A, 6, 2018, 6130–6154.
11. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*, Pure Appl. Chem., 85, 2013, 1715–1724. W oryginale: ‘A metal–organic framework, abbreviated to MOF, is a coordination network with organic ligands containing potential voids’.
12. Ówczesnie opublikowana była tylko jedna praca dotycząca **L1** (czysto preparatywna: C.H. Zhou, S. J. Guo, R. G. Xie, H. M. Zhao ‘*A convenient and efficient synthesis of bis-imidazoles*’ Chin. Chem. Lett., 7, 1996, 321-324, przy czym nie stosowałam proponowanej metodyki). Odnośnie **L4** oraz **L5** brak było literatury.
13. M. L. Connolly, *Science*, 221, **1983**, 709-713.
14. L. J. Barbour, *Crystal porosity and the burden of proof*, Chem. Commun., 2006, 1163-1168.
15. A. I. Cooper, *Porous Molecular Solids and Liquids*, ACS Cent. Sci., 3, 2017, 544-553.
16. Laureatowi nagrody Nobla z dziedziny chemii Leopoldowi Rużička (1939) przypisuje się stwierdzenie z połowy lat 90 ubiegłego wieku, że ‘kryształ jest chemicznym cementarzem’, przy czym wystarczyła dodatkowa dekada by kryształ ożył, czego dobrym przykładem jest dynamika ujawniana w trakcie indukowanych transformacji typu monokryształ-monokryształ (single–crystal-to-single-crystal transformations, SCSTCT).
17. J. J. Vittal, H. S. Quah, *Engineering solid state structural transformations of metal complexes*, Coordination Chemistry Reviews, 342, 2017, 1-18;
18. A. Chaudhary, A. Mohammad, S. M. Mobin, *Recent Advances in Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation at the Discrete Molecular Level*, Cryst. Growth Des., 17, 2017, 2893-2910.
19. Już Spinoza twierdził, że ‘Natura nie znosi próżni’(Etyka, 1, 15); zaproponowane dwa scenariusze zachowania się układu po desolvatacji okazały się nie bezzasadne, gdyż poprzez zablokowanie możliwości ruchu kolumn w przypadku innego połączenia koordynacyjnego udało mi się w ostatnim czasie uzyskać materiał porowaty (artykuł w przygotowaniu), przy czym zasada bliskiego upakowania zaproponowana przez Kitaigorodskii spełnia się w większości przypadków, gdy kształty cząsteczek na to pozwalają, A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
20. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, T. G. Mitina, V. A. Blatov, *Entangled Two-Dimensional Coordination Networks: A General Survey*, Chem. Rev. 2014, 114, 7557-7580.
21. H. -K. Liu, J. Hu, T.-W. Wang, X.-L. Yu, J. Liu, B. Kang, *Synthesis and crystal structures of silver(I), palladium(II), zinc(II) and cobalt(II) complexes of the ditopic ligand 1,3-bis(imidazol- 1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 3534-3540.
22. H. Schmidbaur, A. Schier, *Aurophilic interactions as a subject of current research: an up-date*, Chem. Soc. Rev., 41, 2012, 370-412.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Część wyników przedstawionych w ramach powiązanego tematycznie cyklu publikacji pochodzi z mojej pracy na uniwersytecie w Stellenbosch, który mimo otrzymanego zatrudnienia w 2007 roku oraz uzyskania czteroletniego grantu z National Research Foundation (NRF) (NRF jest odpowiednikiem polskiego NCN) w 2008 roku umożliwiającemu mi założenie grupy badawczej opuściłam ze względów personalnych. Z tych samych względów znalazłam się w Belgii na uniwersytecie KU Leuven, gdzie uzyskałam finansowanie z Fonds Watenschappelijk Onderzoek – Vlaanderen (FWO) na prowadzenie badań. Kontynuując własną tematykę badawczą dotyczącą przedstawionych tutaj związków kompleksowych skierowałam się też ze względu na bliską współpracę z grupą chemików organicznych kierowaną przez prof. W. Dehaena specjalizującego się m.in. w syntezie związków makrocyclicznych, do badań zdolności koordynacyjnych wybranych z tej grupy układów (czego wynikiem był mój wkład do publikacji zatytułowanej *'Homoselenacalix[4]arenes: synthetic exploration and metallocsupramolecular Chemistry'*, *Org. Biomol. Chem.*, 10, (2012), 6526-6536) oraz transformacji strukturalnych jakim ulegają te związki w kryształach. W ramach tych ostatnich badań udało mi się odkryć spektakularną, odwracalną bardzo selektywną w stosunku do zastosowanego rozpuszczalnika transformację jakiej ulega kryształ homoditiakaliks[4]arenu pod wpływem usunięcia/wprowadzenia tetrahydrofuranu (Rys. 12, Tab. 4), która została również prześledzona w cieple stałym z zastosowaniem techniki NMR zgodnie z zaprojektowanym przeze mnie eksperymentem. Wyniki badań zostały opublikowane w *Angewandte Chemie*, na której to pracy jestem autorem korespondencyjnym wraz z prof. Dehaenem z którego grupy wywodził się związek użyty przeze mnie do badań (synteza tego związku nie była wcześniej publikowana, czterech współautorów publikacji to chemicy organicy). Odkrycie tej zmiany konformacyjnej było o tyle istotne, że do chwili publikacji wyników brak było jakichkolwiek doniesień, że tego typu transformacja może zajść w monokryształach, a chemicy organicy do tej pory powołują się na wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej dla porównania konformacji cząsteczek kaliksarenów zaobserwowanych w roztworze i cieple stałym.



Rys. 12. Schematyczne przedstawienie zmian konformacyjnych którym ulega cząsteczka homoditiakaliks[4]arenu w monokryształach pod wpływem usunięcia/wprowadzenia tetrahydrofuranu (rozpuszczalnik nie został pokazany na rysunku).

Tabela 4. Podstawowe parametry krystalograficzne dla solwatu oraz formy po desolvatacji homoditiakaliks[4]arenu.

Forma	Solvat	Forma po desolvatacji
Układ krystalograficzny	tetragonalny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P4_2/n$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	17.6284(7)	9.3098(4)
$b(\text{Å})$		10.4648(4)
$c(\text{Å})$	10.2167(6)	14.0355(6)
$\alpha(^{\circ})$		75.343(4)
$\beta(^{\circ})$		81.781(4)
$\gamma(^{\circ})$		89.869(4)
$V(\text{Å}^3)$	3174.9(3)	1308.51(9)

W latach 2012/2013 wraz z profesorem H. Raubenheimerem i profesorem H. Schmidbaurem przygotowaliśmy pracę dotyczącą wiązań/oddziaływań typu Au-H oraz Au---H-X, która ukazała się w 2014 roku w Chemical Society Reviews. Krótco potem zdecydowałam się na powrót do kraju i wzięłam udział w konkursie Sonata Bis organizowanym przez NCN zyskując w 2015 roku finansowanie na realizację projektu zatytułowanego 'Rola oddziaływań niekowalencyjnych w organizacji układów supramolekularnych i fenomen transformacji strukturalnych w monokryształach'. Założenie grupy Inżynierii Krystalicznej w Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego oraz badania natury eksperymentalnej przerwało moje macierzyństwo (od stycznia 2017 roku do chwili obecnej przebywam na urlopie związanym z opieką nad dzieckiem), które też przyczyniło się do podjęcia przeze mnie decyzji powrotu do rodzinnego miasta Torunia, a zarazem macierzystej uczelni, jaką jest Uniwersytet Mikołaja Kopernika.

a) Statystyczne podsumowanie dorobku naukowego

Liczba publikacji: **62**

Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: **55**

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS): **969 (863 bez autocytowań)**, oraz na podstawie bazy Scopus: **973 (873 bez autocytowań)** z dnia 16.04.2019.

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): **15** oraz według bazy Scopus: **16**, z dnia 16.04.2019.

b) Opublikowane prace naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC) stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionym w punkcie 2b)

- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk chemicznych:

1. M. Kędziorek, L. Dobrzańska
Allylation of orthoquinones towards annulated polycyclic aromatic systems
Molecules, 23, (2018), 2043; doi:10.3390/molecules23082043
2. M. Fandzloch, L. Dobrzańska, J. Jezierska, B. Filip-Psurska, J. Wiśniewska, J. Wietrzyk, J.M. Salas, I. Łakomska

- In search of new anticancer drug – dimethylsulfoxide ruthenium (III) complex with bulky triazolopyrimidine derivative and preliminary studies towards understanding the mode of action*
Polyhedron, 141 (2018) 239-246.
3. R. Szczęsny, E. Szłyk, A. Kozakiewicz, L. Dobrzańska
Thermal and structural characterisation of copper(II) complexes with phenyl-2-pyridylketoxime (HPPK)
J. Therm. Anal. Calorim., 128, (2017), 1591-1599.
 4. A. le Roux, L. Dobrzańska*, H. G. Raubenheimer, R. C. Luckay*
Oxo complexes of Mo(VI) and W(VI) with α -alkoxycarboxylate ligands: the role of counterions and water of crystallization
J. Mol. Struct., 1117, (2016), 113-120.
 5. J. Thomas, L. Dobrzańska, L. Van Meervelt, M. A. Quevedo, K. Woźniak, M. Stachowicz, M. Smet, W. Maes, Wim Dehaen
Homodiselenacalix[4]arenes: molecules with unique channelled crystal structures
Chem. Eur. J., 22, (2016), 979-987.
 6. L.-A. de Jongh, L. Dobrzańska, C. E. Strasser, H. G. Raubenheimer, S. Cronje
Imine-coordinated 2-Aminoazole complexes of Au(I): complicating reactions and verification of products by crystal structure determination
Z. Naturforsch., 69b, (2014) 1073-1087.
 7. J. Thomas, L. Dobrzańska, M. P. Sonawane, M. Smet, W. Maes, W. Dehaen
Artykuł na zaproszenie – wydanie dedykowane Profesorowi C. D. Gutsche
Synthetic protocols towards homodithiacalix[n]arene
Supramol. Chem., 26, (2014), 591-596.
 8. H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer, L. Dobrzańska
The gold–hydrogen bond, Au–H, and the hydrogen bond to gold, Au...H–X
Chem. Soc. Rev., 43, (2014), 345-380.
 9. J. Thomas, G. Reekmans, P. Adriaensens, L. Van Meervelt, M. Smet, W. Maes, W. Dehaen, L. Dobrzańska
Actuated conformational switching in a single crystal of a novel homodithiacalix[4]arene
Angew. Chem. Int. Ed., 52, (2013), 10237-10240.
 10. L. Dobrzańska, E. Stander-Grobler, C. E. Strasser, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
Artykuł na zaproszenie – wydanie dedykowane Profesorowi D. Seebach
Coordination of ligands that contain thiocarbonyl, carbonyl or thiolate functionalities to complex fragments of palladium in various oxidation states
Helv. Chim. Acta, 95, (2012), 2528-2543
 11. H. Kelgtermans, L. Dobrzańska, L. Van Meervelt, W. Dehaen
A fragment-based approach toward substituted trioxa[7]helicenes
Org. Lett., 14, (2012), 5200-5203.
 12. L. Dobrzańska, C. E. Strasser, H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer
Artykuł na zaproszenie – wydanie dedykowane Profesorowi H. Offermans
18-Membered heterometallacyclic gold(I) compounds: structural influences of co-crystallized solvent
Z. Naturforsch. 67b, (2012), 1115-1122.
 13. J. Thomas, L. Dobrzańska, K. Van Hecke, M. P. Sonawane, K. Robeyns, L. Van Meervelt, K. Woźniak, M. Smet, W. Maes, W. Dehaen
Homoselenacalix[4]arenes: synthetic exploration and metallosupramolecular Chemistry
Org. Biomol. Chem., 10, (2012), 6526-6536;
 14. L. Dobrzańska, G. R. Julius, E. Stander-Grobler, Y. Burger (né Stander), S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
Artykuł na zaproszenie – wydanie dedykowane Profesorowi W. Beck
Remote and α -thio carbene complexes derived from an oxazoliny-substituted thiophene
Z. Naturforsch. 67b, (2012), 509-518.

15. H. Kelgtermans, L. Dobrzańska, L. Van Meervelt, W. Dehaen
Synthesis of functionalized 2-dioxa-aza[7]helicenes using palladium catalyzed arylations
Org. Lett., 14, (2012), 1500-1503.
16. U. E. I. Horvath, L. Dobrzańska, C. E. Strasser, W. Bouwer (néé Potgieter), G. Joone, C. E. Jansen van Rensburg, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
Amides of gold(I) diphosphines prepared from N-heterocyclic sources and their in vitro and in vivo screening for anticancer activity
J. Inorg. Biochem., 111, (2012), 80-90.
17. L. Dobrzańska
Bis(2,2'-dipyridylamine-N,N')-bis(isothiocyanato)-nickel(II)
Acta Cryst., E67, (2011), m1868-m1869.
18. I. B. Szymańska, L. Dobrzańska
(Pentafluoropropionato-κO)tetrakis(trimethylphosphineoxide-κO)copper(II) pentafluoropropionate
Acta Cryst., E67, (2011), m1225-m1226.
19. T. K. Hagos, S. D. Nogai, L. Dobrzańska, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
1,1,2,2 – Tetrakis(1,3-benzoxazol-2-yl)ethene
Acta Cryst., E67, (2011), o2014.
20. J. Alen, L. Dobrzańska, L. Van Meervelt, W. M. De Borggraeve
2-(4-Methoxybenzyl)-4,6-diphenyl-2,5-diazabicyclo-[2.2.2]oct-5-en-3-one
Acta Cryst., E67, (2011), o1070-o1071.
21. H. Kelgtermans, L. Dobrzańska, L. Van Meervelt, W. Dehaen
A convenient route towards novel H8-1,1'-bis-(dibenzofuran-2-ol) derivatives and evaluation of their use as chiral auxiliaries.
Tetrahedron, (2011) 67, 3685-3689.
22. J. Coetzee, S. Cronje, L. Dobrzańska, H. G. Raubenheimer, G. Jooné, M. J. Nell, H. C. Hoppe
Novel N-heterocyclic ylidenamine gold(I) complexes: synthesis, characterisation and screening for antitumour and antimalarial activity
Dalton Trans., 40, (2011), 1471-1483.
23. T. K. Hagos, S. D. Nogai, L. Dobrzańska, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
1,1,2,2-Tetrakis(1,3-benzothiazol-2-yl)ethene chloroform disolvate
Acta Cryst., E65, (2010), o2378.
24. L. Dobrzańska
Catena-poly[[zinc(II)-bis[μ-1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene-kappa-N-2(3):N-3']] dinirate methanol solvate]
Acta Cryst., E65, (2009), m1326-u801.
25. A. Surdykowski, A. Łęczkowska, L. Dobrzańska, E. Szlyk
Hexakis(1H-imidazole-kappa N-3)cobalt(III) tris(hexafluoridophosphate) hexahydrate
Acta Cryst., E65, (2009), m1256.
26. T. K. Hagos, S. D. Nogai, L. Dobrzańska, S. Cronje, H. G. Raubenheimer
1,3-Benzothiazolium tetrachloridoaurate(III) tetrahydrofuran solvate
Acta Cryst., E65, (2009), m255-u283.
27. T. K. Hagos, S. D. Nogai, L. Dobrzańska, S. Cronje
1,3-Dimesitylimidazolium tetrachloridogold(III) dichloromethane solvate
Acta Cryst., E64, (2008), m1357-u103.
28. J. Alen, L. Dobrzańska
3-benzyl-5-bromopyrazin-2(1H)-one
Acta Cryst., E64, (2008), o547-u728.
29. E. Szlyk, A. Wojtczak L. Dobrzańska, M. Barwiołek
X-ray crystal structure and nuclear Overhauser effect studies of cerium(IV) complexes with Schiff bases obtained from N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexanediamine and benzaldehyde derivatives
Polyhedron, 27, (2008), 756-776.
30. I. Łakomska, L. Dobrzańska
Cis-diiodido(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine-κ²N,N')platinum(II)

- Acta Cryst., E63, (2007), m2367.
31. J. Alen, W. J. Smets, L. Dobrzańska, W. M. De Borggraeve, F. Compennolle, G. J. Hoornaert
Diastereoselective Diels-Alder additions of ethene to substituted homochiral 2(1H)-pyrazinones
Eur. J. Org. Chem., 6, (2007), 965-971.
 32. J. Alen, L. Dobrzańska, W. M. De Borggraeve, F. Compennolle
Synthesis of 2(1H)-pyrazinone phosphonates via an Arbuzov-type reaction
J. Org. Chem., 72, (2007), 1055-1057.
 33. L. Dobrzańska, G. Heydenrych
2,4-bis(methoxymethyl)-1,3,5-trimethylbenzene
Acta Cryst., E62, (2006), o4710-o4712.
 34. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd
Catena-poly[[silver(I)- μ -1,4-bis(2-methyl-1H-imidazol-1-ylmethyl)benzene- κ^2 N³:N^{3'}]nitrate]
Acta Cryst., E62, (2006), m1638-m1640.
 35. P. K. Thallapally, L. Dobrzańska, T. R. Gingrich, T. B. Wirsig, L. J. Barbour, J. L. Atwood
Acetylene absorption and binding in a nonporous crystal lattice
Angew. Chem. Int. Ed., 45, (2006), 6506-6509.
 36. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd
2,2'-(butane-1,4-diyl)dibenzimidazolium dichloride dihydrate
Acta Cryst., E62, (2006), o1205-o1207.
 37. R. Szczęsny, I. Szymańska, P. Piszczek, L. Dobrzańska, E. Szłyk
Chemical vapour deposition (CVD) of metallic layers prepared from silver carboxylates complexes with tertiary phosphines
Materials Science, 23, (2005), 671-676.
 38. L. Dobrzańska
2,2'-Dimethyl-3,3'-(p-phenylenedimethylene)diimidazol-1-ium dibromide
Acta Cryst., E61, (2005), o4113-o4115.
 39. L. Dobrzańska
1,2,3-Trihydroxybenzene-1,3,5 triazine (1/1)
Acta Cryst., E61, (2005), o3416-o3418.
 40. L. Dobrzańska
1,2,3-Trihydroxybenzene-pyrimidine (1/1)
Acta Cryst., E61, (2005), o2981-o2983.
(IF = 0.581)
 41. L. Dobrzańska
cis-(Carbonato- κ 2O,O')(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane κ 4N)chromium(III) bromide monohydrate
Acta Cryst., E61, (2005), m1625-m1627.
 42. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd
3,3'-(Quinoxaline-2,3-diyl)dimethylene)bis(pentane-2,4-dione)
Acta Cryst., E61, (2005), o2114-o2116.

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora nauk chemicznych:

1. G. Wrzeszcz, L. Dobrzańska
Spectroscopic, magnetic and thermal properties of new thiocyanato bridged complexes with the general formula $[M(\text{diamine})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M= Cu(II), Ni(II)
Polish J. Chem., 77, (2003), 1245-1254.
2. G. Wrzeszcz, L. Dobrzańska, A. Grodzicki, F. Rozpłoch
Synthesis and characterisation of new thiocyanato bridged complexes with the general formula $[\text{ML}_n]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, where M= Cu(II), Ni(II), Co(II); L = various substituted imidazoles
Polish J. Chem., 77, (2003), 147-156.
3. G. Wrzeszcz, L. Dobrzańska, A. Wojtczak, A. Grodzicki

Magnetostructural characterisation of the first bimetallic assemblies derived from the anionic building block $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ $[M(en)_3]_n[\{M(en)_2-\mu-SCN-Cr(NCS)_4-\mu-NCS\}_{2n}]$ with $M=Ni(II)$, $Zn(II)$

J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2002), 2862-2867.

4. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, F. Rozpłoch
Synthesis, spectroscopy and magnetism of new μ -thiocyanato polynuclear copper(II)-chromium(III) complexes
Polish J. Chem., 75, (2001), 1689-1694.
5. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, F. Rozpłoch
Synthesis and properties of new bimetallic complexes of general formula: $[Ni(N-N)_2]_3[Cr(NCS)_6]_2 \cdot nH_2O$
Polish J. Chem., 75, (2001), 909-914.
6. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, F. Rozpłoch
Synthesis and properties of thiocyanato-bridged chromium(III)-copper(II) hydroxo complexes
Polish J. Chem., 74, (2000), 1017-1021.
7. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, F. Rozpłoch
Synthesis and characterisation of thiocyanato-bridged heteropolynuclear chromium(III) copper(II) complexes
Polish J. Chem., 74, (2000), 199-206.

c) Referaty wygłoszone na zaproszenie poza macierzystą uczelnią

1. Nicolai Nikishkin, Liliana Dobrzańska, 'Calixarenes and their flexibility in the solid-state', referat w ramach International Conference on Materials Processing and Applications, VIT, Tamil Nadu, Indie, 14-16.12.2016 (referat został wygłoszony przez dr Nicolai Nikishina, który dołączył do zakładanej przeze mnie grupy w Centrum Nowych Technologii UW jako post-doc/asystent naukowy, ze względu na mój ówczesny stan zdrowia).
2. L. Dobrzańska, 'Solvent-induced transformations in single-crystals of calixarenes', komunikat ustny w ramach Ist International Caparica Christmas Conference on Translational Chemistry, Caparica-Lizbona, Portugalia, 7-10.12.2015.
3. L. Dobrzańska, 'Solvent-induced single-crystal-to-single-crystal transformations', wykład na zaproszenie, Shizuoka University, Hamamatsu, Japonia, 21.07.2015.
4. L. Dobrzańska, 'Structural rearrangements in single crystals', komunikat ustny podczas seminarium zorganizowanego w ramach obchodów Międzynarodowego Roku Krystalografii, Uniwersytet Warszawski, Polska, 14.04.2014.
5. L. Dobrzańska, 'Structural rearrangements in single crystals', referat w ramach International Conference on Materials and Characterisation Techniques (ICMCT-2014), TamilNadu, Indie, 10-12.03. 2014, (połączony z prowadzeniem jednej z sesji konferencyjnych).
6. L. Dobrzańska, 'Single-crystal-to-single-crystal transformations triggered by external stimuli', referat w ramach Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), Orlando, USA, 11-14.12.2012, (połączony z prowadzeniem jednej z sesji konferencyjnych).

d) Udział w konferencjach

(podkreślenie - oznacza plakaty przedstawione osobiście)

1. J. Thomas, M. Stachowicz, K. Woźniak, L. Van Meervelt, W. Dehaen, L. Dobrzańska
"Guest-responsive organic solids", The 22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XXII), Niigata, Japonia, 12-17.07. 2015.
2. R. Szczyński, L. Dobrzańska, Anna Kozakiewicz, E. Szlyk
"Copper(II) complexes with phenyl-2-pyridyl ketoxime: syntheses, crystal structures, thermal and magnetic studies", 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapur, 21-25.07.2014.
3. L. Dobrzańska

- “Reversible response of crystalline material to external stimuli”*, 40 International Conference on Coordination Chemistry, Walencja, Hiszpania, 9-13.09.2012.
4. L. Dobrzańska, J. Alen, W. M. De Borggraeve
“Polymorphic behaviour of 5-chloro-3-phenyl-2(1H)-pyrazinone”, 27th European Crystallographic Meeting, Bergen, Norwegia, 7-11.08. 2012.
 5. L. Dobrzańska, M. Meincken, L.J. Barbour
“A single-crystal-to-single-crystal apical ligand exchange process in a 2D coordination network”, IUCr2008, 11th Congress of the International Union of Crystallography, Japonia, Osaka, 23-31.08. 2008.
 6. L. Dobrzańska, J-A. Gertenbach, L. J. Barbour
“Guest tailoring in a silver metallocycle”, 24th European Crystallographic Meeting, Marrakesz, Maroko, 22-27.08.2007.
 7. S. Potts, L. Dobrzańska, M. W. Bredenkamp, L. J. Barbour
“Porosity studies of wave-like, one-dimensional coordination polymers”, 24th European Crystallographic Meeting, Marrakesz, Maroko, 22-27.08.2007.
 8. T. Jacobs, G.O. Lloyd, L. Dobrzańska, M. W. Bredenkamp, L. J. Barbour
“Gas sorption and binding in a nonporous single crystal”, 24th European Crystallographic Meeting, Marrakesz, Moroko, 22-27.08.2007.
 9. J-A. Gertenbach, L. Dobrzańska, T. Jacobs, M. W. Bredenkamp, L. J. Barbour
“Gas coordinates in porous supramolecular assemblies”, 24th European Crystallographic Meeting, Marrakesz, Moroko, 22-27.08.2007.
 10. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd L. J. Barbour
“The solvent-templating effect as the driving factor that influences the formation of crystalline materials based on the stacking of metallocycles”, INORG 2007, Western Cape, RPA, 8-12.07.2007.
 11. G. O. Lloyd, L. Dobrzańska, L. J. Barbour
“Permeability of a seemingly non-porous crystalline material composed of a discrete metallocyclic complex”, 37th International Conference on Coordination Chemistry, Kapsztad, RPA, 13-18.08.2006.
 12. T. Jacobs, G. O. Lloyd, L. Dobrzańska, L. J. Barbour
“Molecular assembly of isostructural discrete hexagons”, 37th International Conference on Coordination Chemistry, Kapsztad, RPA, 13-18.08.2006.
 13. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, L. J. Barbour
“The phenomenon of dynamic cooperativity in the solid state”, 23rd European Crystallographic Meeting, Leuven, Belgia, 6-11.08.2006.
 14. L. J. Barbour, L. Dobrzańska, G. O. Lloyd
“Porosity in molecular crystals”, XX Congress of the International Union of Crystallography, Florencja, Włochy, 23-31.08.2005.
 15. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, L. J. Barbour, H. G. Raubenheimer
“Chromatic transition associated with single-crystal-to-single-crystal guest exchange”, South African Chemical Institute Conference, INORG 2005, Pietermaritzburg, RPA, 10-13.04.2005.
 16. L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, L. J. Barbour, H. G. Raubenheimer
“Design and synthesis of new polymeric coordination networks”, Cape Organometallic Symposium, Breakwater Lodge, Kapsztad Waterfront, RPA, 28.10.2004.
 17. R. Szczyński, I. Szymańska, L. Dobrzańska, P. Piszczek, E. Szlyk
“Studies of CVD nanometalic layers prepared from Cu and Ag carboxylates”, E-MRS 2004 Fall Meeting, Warszawa, Polska, 6-10. 09.2004.
 18. I. Szymańska, L. Dobrzańska, R. Szczyński, P. Piszczek, E. Szlyk
“Synthesis, spectroscopic and thermal properties of new Ag(I) compounds with the carboxylates”, EuroConference on New Theoretical and Spectroscopical Approaches to Inorganic Chemistry Problems, San Feliu de Guixols, Hiszpania, 4-9 September 2004.
 19. I. Szymańska, E. Szlyk, P. Piszczek, L. Dobrzańska
“Cu(I) complexes with perfluorinated carboxylates as potential CVD precursors”, European Materials Research Society, E-MRS 2003, Warszawa, Polska, 14-19.09.2003.
 20. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki

- “*Synthesis, spectroscopy and magnetism of new polynuclear bimetallic complexes with bridging thiocyanate ions*”, XLV Meeting of the Polish Chemical Society, Kraków, Polska, 9-13.09.2002.
21. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, A. Wojtczak
 “*Magnetostructural characterisation of 1d chainlike thiocyanato-bridged bimetallic assemblies from chromium(III) hexaisothiocyanate - $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ and $[M(en)_2]^{2+}$ ($M=Ni, Zn$) building blocks*”, 35th International Conference on Coordination Chemistry, Heidelberg, Niemcy, 21-26.07.2002.
 22. L. Dobrzańska, G. Wrzeszcz, A. Grodzicki, K. Morawiec
 “*Synthesis, spectroscopy and magnetic behaviour of new μ -thiocyanato bimetallic complexes of the type $[Cu(L)_4]_3[Cr(NCS)_6]_2 \cdot nH_2O$, where L =imidazole derivatives*”, XLIV Meeting of Polish Chemical Society, Katowice, Polska, 9-13.09.2001.
 23. L. Dobrzańska, A. Grodzicki, K. Morawiec, G. Wrzeszcz
 “*Synthesis, spectroscopy and magnetism of new bimetallic end-to-end thiocyanato bridged complexes*”, XIIth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Polska, 4-8.12. 2000.
 24. L. Dobrzańska, A. Grodzicki, G. Wrzeszcz
 “*Synthesis, characterization, and magnetic behaviour of heteropolynuclear thiocyanato complexes*” 3rd International Conference on Progress in Inorganic and Organometallic Chemistry, Polanica Zdrój, Polska, 17-22.09.2000.
 25. L. Dobrzańska, A. Grodzicki, G. Wrzeszcz
 “*Synthesis, spectroscopic and magnetic study of new heterocomplexes of general formula: $[Ni(N-N)_2]_3[Cr(NCS)_6]_2 \cdot nH_2O$* ”, 34th International Conference on Coordination Chemistry, Edynburg, Szkocja, 9-14.07.2000.
 26. L. Dobrzańska, M. Barwiołek, S. Black, A. Grodzicki
 “*Synthesis and structure of the Schiff base chelate (+/-)-bis(N,N' -disalicylidene-trans-1,2-diaminocyclohexanato)cerium(IV)*”, 13th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Stresa, Włochy, 4-7.04.2000.
 27. L. Dobrzańska, A. Grodzicki, G. Wrzeszcz
 “*Synthesis, spectroscopy and magnetism of heteropolynuclear copper(II)-chromium(III) complexes*”, 14th Summer School on Coordination Chemistry, Polanica Zdrój, Polska, 6-12.06.1999.
 28. L. Dobrzańska, A. Grodzicki, G. Wrzeszcz
 “*Preparation, spectroscopic and magnetic properties of heteronuclear copper(II)-chromium(III) thiocyanate-bridged complexes*”, XIth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Polska, 7-11.12.1998.

Liliana Dobrzańska