



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej

Autoreferat

dr Magdalena Joanna Barwiolek

**Obszar nauk ścisłych
Dziedzina nauk chemicznych
Dyscyplina naukowa: chemia**

Załącznik 2

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Toruń 2019

Spis treści

1. Dane personalne	3
2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016 r. poz.882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy	4
5. Wykaz innych nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego wymienionego w pkt 4) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych	8
5.1 Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports (JRC)</i>	8
5.2. Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę	11
5.3. Wskaźniki bibliograficzne dla całego dorobku	12
6. Autoreferat wraz z omówieniem osiągnięcia naukowego	13
7 Omówienie wyników opisanych w publikacjach dotyczących osiągnięcia naukowego	46
8 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	51

1. Dane personalne

Imię i nazwisko Magdalena Joanna Barwiołek

Miejsce zatrudnienia: Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych

2004	Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu temat rozprawy doktorskiej 21 stycznia 2004 r: „ <i>Badania strukturalne i katalityczne kompleksów Co(II), Cu(II) i Ni(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa</i> ” promotor: prof. dr hab. Edward Szłyk
1998	magister w zakresie chemii, specjalność chemia polimerów Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu tytuł pracy magisterskiej: „ <i>Katalityczny - homogeniczny rozkład ditlenku diwodoru</i> ”, promotor: dr hab. Ludwik Kreja, prof. UMK

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2010-obecnie	Adiunkt	Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
2003-2010	Asystent	Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

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

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl publikacji od [H1] do [H9], oraz 1 patent [H10] wymienione w Załączniku 4, których kopie znajdują się w Załączniku 5

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Nowe kompleksy srebra(I) oraz miedzi(II) i ich zastosowanie do otrzymania cienkich materiałów za pomocą metod mokrych

4.2. Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

Publikacje [H1-H9] wchodzące w skład jednotematycznego cyklu prac stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego pochodzą z czasopism znajdujących się na liście *Journal Citation Reports*. Jestem pierwszą autorką i autorką do korespondencji dla wszystkich publikacji. Dla wszystkich publikacji podano wartości *Impact Factor* według listy *Journal Citation Reports* zgodnie z rokiem opublikowania oraz liczbę cytowań (wg *Web of Science* z dn. 18/02/19). Sumaryczny *IF* dla prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne wynosi: **26.868**, liczba punktów MNiSW: **325**, a łączna liczba cytowań: **96**. Ponadto w skład publikacji będących osiągnięciem habilitacyjnym wchodzi patent [H10]. W publikacjach [H1-H10] mój wkład w autorstwo wynosił od 60% do 85%. Kopie publikacji wraz z oświadczeniami współautorów o indywidualnym wkładzie w powstanie poszczególnych prac stanowią odpowiednio załączniki nr 5 i 6.

[H1] M. Barwiolek*, E. Szlyk, T. M. Muzioł, T. Lis,
„Structural and luminescence studies of nickel(II) and copper(II) complexes with (1R,2R)-cyclohexanediamine derived unsymmetric Schiff base”
Dalton Trans., 40 (2011) 11012-11022. IF=3.838, MNiSW: 35 pkt, l. cyt.=42

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu syntez ligandów oraz kompleksów niklu(II) i miedzi(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, interpretacji wyników analiz IR, UV-Vis, CD, fluorescencji, wyizolowaniu monokryształów związków, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów niklu(II) i miedzi(II) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM oraz fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 80%.

[H2] M. Barwiolek*, E. Szlyk, A. Surdykowski, A. Wojtczak,
„*New nickel(II) and copper(II) complexes with unsymmetrical Schiff bases derived from (1R,2R)-(-)-cyclohexanediamine and the application of Cu(II) complexes for hybrid thin layers deposition*”

Dalton Trans., 42 (2013) 11476-11487. IF=4.097, MNiSW: 40 pkt, l. cyt.=25

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu syntez ligandów oraz kompleksów niklu(II) i miedzi(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, interpretacji wyników analiz IR, fluorescencji, wyizolowaniu monokryształów związków, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów miedzi(II) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM oraz fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 80%.

[H3] M. Barwiolek*, E. Szlyk, A. Berg, A. Wojtczak, T. Muziol, J. Jezierska,
„*Structural studies of copper(II) complexes with 2-(2-aminoethyl)pyridine derived Schiff bases and application as precursors of thin organic-inorganic layers*”

Dalton Trans., 43 (2014) 9924-9933. IF=4.197, MNiSW: 40 pkt, l. cyt.=16

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń, syntez ligandów oraz kompleksów miedzi(II), interpretacji wyników analiz IR, UV-Vis, fluorescencji, termicznej, opracowaniu warunków otrzymywania cienkich filmów kompleksów miedzi(II) za pomocą metody spin coating, analizie wyników SEM, AFM oraz fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 75%.

[H4] M. Barwiolek*, R. Szczesny, E. Szlyk,
„*Copper(II) Schiff base complexes and their mixed thin layers with ZnO nanoparticles*”

J. Chem. Sci. 128(7) (2016) 1057-1066. IF=1.235, MNiSW: 20 pkt, l. cyt.=4

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń, syntez ligandów oraz kompleksów miedzi(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, interpretacji wyników analiz IR, UV-Vis, fluorescencji, termicznej, NMR - ligandów, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów miedzi(II) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu części eksperymentów, analizie wyników SEM, AFM warstw kompleksów miedzi(II), analizie widm fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 60%.

[H5] M. Barwiolek*, M. Babinska, A. Kozakiewicz, A. Wojtczak, A. Kaczmarek-Kedziera, E. Szlyk,

„Structural and spectral studies of silver(I) complexes with new Schiff bases derived from 2-thiopheneethylamine and their application in thin layer deposition by spin and dip coating techniques”

Polyhedron, 124 (2017) 12-21. IF=2,067, MNiSW: 30 pkt, 1. cyt.=6

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu syntez ligandów oraz kompleksów srebra(I), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, fluorescencji oraz ich interpretacji, interpretacji widm ^1H , ^{13}C NMR, DEPT, HETCOR oraz ^1H NOE NMR, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów srebra(I) za pomocą metod spin- i dip- coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM warstw kompleksów srebra(I), analizie widm fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 75%.

[H6] M. Barwiolek*, M. Babinska, A. Kozakiewicz, A. Wojtczak, A. Kaczmarek-Kedziera, E. Szlyk,

„New fluorescent [Ag(I)(Schiff base)] complexes derived from 9-anthracenecarboxaldehyde and their application in thin layers deposition”

Polyhedron, 134 (2017) 177-191. IF=2.067, MNiSW: 30 pkt, 1. cyt.=2

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu syntez ligandów oraz kompleksów srebra(I), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, fluorescencji oraz ich interpretacji, interpretacji widm ^1H , ^{13}C NMR, DEPT, HETCOR oraz ^1H NOE NMR, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów srebra(I) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM warstw kompleksów srebra(I), analizie widm fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 75%.

[H7] M. Barwiolek*, J. Sawicka, M. Babinska, A. Wojtczak, A. Surdykowski, R. Szczesny, E. Szlyk,
„Synthesis, spectroscopic characterization, fluorescence properties of new silver(I) complexes with optically active Schiff bases and their application in thin layers deposition”
Polyhedron, 135 (2017) 153-160. IF=2.067, MNiSW: **30 pkt**, l. cyt.=1

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu syntez ligandów oraz kompleksów srebra(I), zarejestrowaniu części widm IR, UV-Vis, fluorescencji oraz ich interpretacji, interpretacji widm NMR, otrzymaniu cienkich filmów kompleksów srebra(I) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM warstw kompleksów srebra(I), analizie widm fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.
Szacowany udział własny: 70%.

[H8] M. Barwiolek*, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, R. Szczesny, M. Babinska, Ł. Skowronski, E. Szlyk,
„New highly fluorescent silver complexes and their thin films obtained by spin coating method”
New J. Chem., 42 (2018) 18559-18568. IF=3.201, MNiSW: **30 pkt**, l. cyt.=0

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu syntez ligandów oraz kompleksów srebra(I), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, fluorescencji oraz ich interpretacji, interpretacji widm ¹H, ¹³C NMR, DEPT, HETCOR oraz ¹H NOE NMR, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów srebra(I) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM warstw kompleksów srebra(I), analizie widm fluorescencji warstw, napisaniu i zredagowaniu publikacji.
Szacowany udział własny: 70%.

[H9] M. Barwiolek*, E. Szlyk, A. Kozakiewicz, T. Muziol, A. Bienko, J. Jezierska,
„X-ray structure and magnetic and fluorescence characteristics of new Cu(II) complexes with Schiff bases derived from 2-(2-aminoethyl)pyridine and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde; morphology and fluorescence of their thin films”
Dalton Transaction, 47 (2018) 13902-13912. IF=4.099, MNiSW: **40 pkt**, l. cyt.=0

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu syntez ligandów oraz kompleksów miedzi(II), wyizolowaniu monokryształów 2 kompleksów miedzi(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, fluorescencji oraz ich interpretacji, uzyskaniu cienkich filmów kompleksów miedzi(II) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM warstw

kompleksów miedzi(II), analizie widm fluorescencji, napisaniu i zredagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 73%.

[H10] M. Barwiolek*, E. Szłyk, J. Sawicka,

„*Warstwy kompleksu srebra(I) z optycznie czynną zasadą Schiffa oraz sposób ich otrzymywania*”, **patent PL nr 228295 B1**, 2018, MNiSW **30 pkt**

Mój wkład w powstanie patentu polegał na zaplanowaniu doświadczeń, syntez ligandów oraz kompleksów srebra(I), uzyskaniu cienkich filmów kompleksów srebra(I) za pomocą metody spin coating: zaplanowaniu eksperymentu, analizie wyników SEM, AFM oraz fluorescencji, interpretacji wyników analiz, napisaniu i zredagowaniu patentu.

Szacowany udział własny: 85%.

5. Wykaz innych nie wchodzących w skład osiągnięcia naukowego wymienionego w pkt 4) opublikowanych prac naukowych oraz wskaźniki dokonań naukowych

5.1 Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC)

PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA

1. E. Szłyk*, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, E. Larsen,

“*Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N' -(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methylbenzylideneiminato) and N,N' -(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methylbenzylideneiminato)*”)

Polyhedron, 21 (2002) 2711-2717. IF=**1.414**, MNiSW: **12 pkt**, l. cyt.=**33**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów oraz kompleksów miedzi(II), kobaltu(II) oraz niklu(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis oraz ich interpretacji, analizie wyników NMR, udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 30%.

2. E. Szłyk*, S. Biniak, A. Surdykowski, I. Łakomska, **M. Barwiolek**, E. Larsen,

„*Cyclovoltammetric and spectroscopic characterization of optically active cobalt(II) and copper(II) complexes with the Schiff base derived from (N, N')-(1R, 2R)-(-)-cyclohexylenediamine and 2-hydroxyacetophenone*”

Transition Met. Chem., 27(5) (2002) 501-505. IF=**0.949**, MNiSW: **10 pkt**, l. cyt.=**5**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów oraz kompleksów miedzi(II) i kobaltu(II), zarejestrowaniu widm UV-Vis oraz ich interpretacji, interpretacji widm CD, udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 10%.

3. E. Szłyk*, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, E. Larsen,

„Optically active cobalt(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff bases derived from (N,N')-(1R,2R)-(-)-cyclohexylenediamine and salicylaldehyde, 2-hydroxynaphthaldehyde or 2-hydroxyacetophenone”

Transition Met. Chem., 25(6) (2000) 670-673. IF=**0.561**, MNiSW: **10 pkt**, l. cyt.=**8**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów oraz kompleksów miedzi(II) i kobaltu(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis oraz ich interpretacji, udziale w interpretacji widm CD, udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 20%.

4. E. Szłyk*, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**,

“Paramagnetic ¹H NMR spectra of Co(II) optically active Schiff bases complexes”

Pol. J. Chem., 74(4) (2000) 595-597. IF=**0.575**, MNiSW: **10 pkt**, l. cyt.=**1**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów oraz kompleksów kobaltu(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, oraz ich interpretacji, udziale w redagowaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 30%.

PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA

1. E. Szłyk*, A. Wojtczak, L. Dobrzańska, **M. Barwiolek**,

„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) 765-776. IF=**1.801**, MNiSW: **24 pkt**, l. cyt.=**15**

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów oraz części kompleksów ceru(IV), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis oraz ich interpretacji, interpretacji widm ¹H, ¹³C NMR, DEPT, HETCOR, kompleksów oraz ¹H NOE NMR, udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 30%.

2. E. Szłyk*, **M. Barwiolek**,

„*Studies of thermal decomposition of palladium(II) complexes with olefin ligands*” *Thermochim. Acta*, 495 (2009) 85-89. IF=1.659, MNiSW: 15 pkt, 1. cyt.=2

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu syntez ligandów oraz kompleksów palladu(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, oraz ich interpretacji, analizie wyników pomiarów termicznych, udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 50%.

3. E. Szłyk*, **M. Barwiolek**, R. Kruszynski, T. J. Bartczak,

„*Synthesis and spectroscopic studies of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylenebis(3-methoxybenzylideneiminato), N,N'-(1R,2R)(-)-1,2-cyclohexylenebis(5-methoxybenzylideneiminato) and X-ray diffraction structure of the [Cu(II)(1R,2R)(-)-chxnbis(5-methylbenzylideneiminato)₂]*”

Inorg. Chim. Acta, 358 (2005) 3642-3652. IF=1.940, MNiSW: 20 pkt, 1. cyt.=24

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i zsyntezowaniu ligandów oraz kompleksów miedzi(II), kobaltu(II) oraz niklu(II), zarejestrowaniu widm IR, UV-Vis, oraz ich interpretacji, interpretacji widm ¹H¹³C NMR, DEPT, ¹H NOE NMR, CD, wyizolowaniu monokryształów kompleksu miedzi(II), udziale w redagowaniu i pisaniu publikacji.

Szacowany udział własny: 30%.

4. I. Łakomska*, **M. Barwiolek**, A. Wojtczak, E. Szłyk, „*X-ray structure and multinuclear NMR studies of platinum(II) and palladium(II) complexes with 5,7-ditertbutyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine*”

Polyhedron, 26(18) (2007) 5349-5354. IF=1.756, MNiSW: 20 pkt, 1. cyt.=22

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie kompleksów palladu(II) i wyizolowaniu monokryształu związku palladu(II).

Szacowany udział własny: 5%.

5. I. Łakomska*, **M. Barwiolek**, E. Szłyk, B. Golankiewicz,

„*Synthesis and spectroscopic characterization of palladium(II) complexes with 6,8-dimethylimidazo[1,5-a]-1,3,5-triazin-4(3H)-one and 6,8-dimethyl-2-thioxo-2,3-dihydroimidazo-[1,5-a]-1,3,5-triazin-4(1H)-one*”

Transition Met. Chem., 32(1) (2007) 70-73. IF=0.838, MNiSW: 15 pkt, 1. cyt.=5

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie kompleksów palladu(II).
Szacowany udział własny: 5%.

6. I. Łakomska*, M. Jakubowski, **M. Barwiolek**, T. Muzioł,
“*Different bonding of triazolopyrimidine to platinum(IV). Structural and in vitro cytotoxicity studies*”
Polyhedron, 160 (2019) 123-129. IF=2.067, MNiSW: **30 pkt**, l. cyt.=0

Mój wkład w powstanie pracy polegał na syntezie ligandów.
Szacowany udział własny: 5%.

Dane z dnia 18/02/19 wg *Web of Science*. IF wg roku opublikowania.
* autor korespondencyjny

5.2. Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe, które uzyskały ochronę

- **[H] M. Barwiolek**, E. Szłyk, J. Sawicka, „*Warstwy kompleksu srebra(I) z optycznie czynną zasadą Schiffa oraz sposób ich otrzymywania*”, **patent PL nr 228295 B1**, 2018, MNiSW **30 pkt**
- E. Szłyk, **M. Barwiolek**, „*Nowe metaloorganiczne warstwy kompleksu niklu(II) z optycznie czynną zasadą Schiffa domieszkowane AgCl oraz sposób ich wytwarzania*”, Zgłoszenie **PL 403303 (A1)**, 2014, 42(22), MNiSW **2 pkt**
- E. Szłyk, **M. Barwiolek**, „*Nowe związki palladu(II) z węglowodorami nienasyconymi oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 213600**, 2013, MNiSW **25 pkt**
- E. Szłyk, **M. Barwiolek**. „*Nowe kompleksy Ni(II) z asymetrycznymi zasadami Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 196312**, 2007, MNiSW **50 pkt**
- E. Szłyk, **M. Barwiolek**, „*Nowe kompleksy Cu(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa oraz sposób ich otrzymywania*”, **patent PL 196311**, 2007, MNiSW **50 pkt**
- E. Szłyk, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, „*Nowe asymetryczne optycznie czynne zasady Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 197127**, 2008, MNiSW **25 pkt**
- E. Szłyk, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, „*Nowe kompleksy kobaltu(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 189479**, 2005, MNiSW **50 pkt**

- E. Szłyk, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, „*Nowe kompleksy kobaltu(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 189478**, 2005, MNiSW **50 pkt**
- E. Szłyk, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, „*Nowe kompleksy miedzi(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 189477**, 2005, MNiSW **50 pkt**
- E. Szłyk, A. Surdykowski, **M. Barwiolek**, „*Nowe kompleksy miedzi(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa oraz sposób ich wytwarzania*”, **patent PL 190089**, 2005, MNiSW **50 pkt**

5.3. Wskaźniki bibliograficzne dla całego dorobku

Summary Impact Factor wg listy Journal Citation Reports (JCR): z roku wydania
40.428;

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science: 211 (176 bez autocytowań)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: 8

Liczba punktów MNiSW: = 843

Załącznik 2

do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

6. Autoreferat wraz z omówieniem osiągnięcia naukowego

WPROWADZENIE

W 1998 roku ukończyłam studia magisterskie na specjalności chemia polimerów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr. hab. Ludwika Kreji prof. UMK. Praca dyplomowa dotyczyła badań katalitycznego homogenicznego rozkładu ditlenku diwodoru.

W tym samym roku, po zdaniu egzaminów wstępnych zostałam słuchaczką Studiów Doktoranckich Chemii UMK w Toruniu w Zakładzie Chemii Nieorganicznej. W tamtym okresie moje badania naukowe koncentrowały się wokół syntezy nowych kompleksów miedzi(II), niklu(II) oraz kobaltu(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa pochodnymi (1*R*,2*R*)-cykloheksanodiaminy oraz różnych aldehydów, ich charakterystyce strukturalnej, a także badaniu właściwości katalitycznych wyizolowanych związków kobaltu(II) w reakcjach utleniania węglowodorów nienasyconych (cykloheksenu, 1-metylocykloheksenu oraz styrenu). Część badań zrealizowałam w ramach **grantu promotorskiego KBN 7 T09A 048 21**, w którym pełniłam funkcję głównego wykonawcy. Rezultatem prowadzonych badań było **5** publikacji naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej A oraz **7** patentów. Wyniki badań prowadzonych podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej zostały zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych w postaci **11** posterów. Wspomniane prace stanowiły integralną część przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. Edwarda Szłyka rozprawy doktorskiej zatytułowanej „*Badania strukturalne i katalityczne kompleksów Co(II), Cu(II) i Ni(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa*”, którą obroniłam 21 stycznia 2004 r. W 2003 roku zostałam zatrudniona na Wydziale Chemii UMK w Toruniu na stanowisku asystenta. Po uzyskaniu stopnia doktora realizowałam badania w ramach kilku grantów badawczych dotyczące m.in. syntezy połączeń palladu(II), czy srebra(I), które następnie były badane pod kątem ich wykorzystania jako związków antynowotworowych (**grant KBN 4 T09A 116 23**, **grant**

pomostowy JM Rektora UMK) czy też jako prekursorów metaloorganicznych (**grant MNiSW N204 049 31/1376, grant zamawiany MNiSW PBZ-KBN-118/T09/11, grant MNiSW N N204 546539**). Od 01.05.2006 do 31.04.2007 na zaproszenie prof. dr. H. Raubenheimera **odbyłam długoterminowy podoktorski staż naukowy na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Stellenbosch** w Republice Południowej Afryki w ramach stypendium rządu RPA. Prowadzone tam badania dotyczyły połączeń rodu z ligandami N - donorowymi, fosfitkami oraz ligandami karbenowymi i często wymagały prowadzenia syntez przy użyciu fosgenu czy też białego fosforu. Pozwoliło mi to na opanowanie techniki badawczej związanej z pracą z odczynnikami silnie wybuchowymi i trującymi oraz poszerzenie wiedzy dotyczącej syntez połączeń rodu oraz złota z ligandami P – donorowymi.

Dodatkowo podczas pobytu w RPA prowadziłam zajęcia dydaktyczne (w języku angielskim) dla studentów I i II roku chemii.

Po powrocie ze stażu naukowego na uczelnię macierzystą moje zainteresowania naukowe ukierunkowały się na możliwości zastosowania związków metali w nanotechnologii.

W tamtym okresie w literaturze naukowej odnotowano gwałtowny wzrost ilości publikacji skoncentrowanych na poszukiwaniu cienkich materiałów lub filmów wykazujących interesujące cechy termiczne, mechaniczne, topologiczne czy optyczne, co łączyło się z szybkim rozwojem technologii w zakresie mikro- i nanoelektroniki. Rozwój telefonii komórkowej, technik multimedialnych czy miniaturyzacja urządzeń wymusiły poszukiwanie nowych materiałów, które miały znaleźć zastosowanie m.in. w urządzeniach optoelektronicznych, soczewkach i zwierciadłach półprzepuszczalnych czy ogniwach paliwowych.

Zmniejszanie rozmiarów istniejących obecnie urządzeń w połączeniu z najnowszymi technologiami prowadzi bowiem do:

- uzyskania filmów o odmiennych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych,
- materiałów o lepszej odporności antykorozyjnej w porównaniu do materiałów w skali mikro,
- zwiększenia wydajności uzyskiwanych urządzeń,

- zmniejszenie nakładów finansowych związanych z eksploatacją nanomateriałów,
- spadku zapotrzebowania energetycznego wytwarzanych urządzeń,
- znacznego ograniczenia wpływu na poziom zanieczyszczenia środowiska.

W urządzeniach ze względu na swoje specyficzne właściwości zastosowanie mogą znaleźć filmy organiczno - nieorganiczne, w których szkielet nieorganiczny modyfikuje się poprzez wprowadzenie do układu metali przejściowych np. miedzi(II) czy srebra(I).[1-5] Ponadto zmiana atomu centralnego może wpłynąć na właściwości luminescencyjne związków prowadząc do uzyskania nowych funkcjonalnych materiałów. Jednocześnie wymiana części organicznej, którą mogą tworzyć m.in. zasady Schiffa czy np. ligandy -N, -N,N -N,O, -N,S- donorowe umożliwia wpływ na barwę, właściwości optyczne oraz twardość materiałów.[6]

W literaturze pojawiły się prace dotyczące syntezy i zastosowania nowych związków miedzi(II) i srebra(I) w chemii cienkich materiałów.[7-8] Uzyskiwane w ten sposób filmy związków metali przejściowych badano pod kątem ich zastosowania jako baterii słonecznych, diod elektroluminescencyjnych (OLED) czy też ogniw fotowoltaicznych.[9-12] Powszechnie filmy metali przejściowych w tym srebrów bądź miedziowych otrzymywano przy wykorzystaniu metod, które można podzielić na nietopne (elektroosadzanie, sol-żel, fotochemiczne osadzanie, metoda Langmuir-Blodgett) i lotne (osadzanie z fazy gazowej, pulsacyjne osadzanie laserowe, sputtering, odparowanie wiązką elektronów).[13-18] Wadą tych metod jest to, że związki w nich stosowane muszą być lotne lub dobrze rozpuszczalne w stosowanych rozpuszczalnikach (np. thf, toluen, metanol, chloroform, propanol). Natomiast metody spin- i dip- coating (powlekanie obrotowe i zanurzeniowe) pozwalają na otrzymanie cienkich filmów związków nietopnych, ponadto można je stosować nawet dla związków słabo bądź nierozpuszczalnych tworzących zawiesiny.

Niewielka ilość prac **dotyczyła zastosowania powlekania obrotowego czy też zanurzeniowego** do uzyskania cienkich filmów kompleksów bądź ligandów. Za pomocą metody spin coating związki kompleksowe nanoszono na podłoża substratów, a następnie uzyskane filmy poddawano wygrzewaniu w celu otrzymania cienkich materiałów.[19] Prowadziło to do otrzymania warstw metalicznych, tlenków metali, czy

też mieszanin tych związków. Spin coating wykorzystano jako alternatywę do metody CVD do otrzymania cienkich filmów srebra(I) nanosząc związki $[(n\text{Bu}_3\text{P})\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Ag}(n\text{Bu}_3)]$ oraz $[(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{AgO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Ag}(n\text{Bu}_3)_2]$ na podłoża TiN/Si. Uzyskano niehomogeniczne filmy kompleksów srebra(I), które po wygrzaniu oprócz metalicznego srebra zawierały śladowe ilości tlenu i węgla w warstwie.[20] Brauer i Ueada wykazali, że naniesienie na podłoże krzemowe, szkło lub tlenek magnezu związków metali przejściowych (Cu(II), Zn(II), V(II)) o właściwościach magnetycznych za pomocą metody zanurzeniowej prowadzi do otrzymania cienkich filmów o uporządkowanej strukturze, które stanowią potencjalne nośniki magnetyczne.[19, 21] Jednocześnie brak było publikacji dotyczących systematycznych badań nad możliwością wykorzystania metod spin- oraz dip- coating do uzyskania cienkich filmów związków kompleksowych (m.in. Ag(I) oraz Cu(II)) o właściwościach fluorescencyjnych, które następnie można by zastosować w diodach elektroluminescencyjnych, bateriach słonecznych czy też w optyce nieliniowej.

Związki, stosowane w materiałach optycznych muszą wykazywać właściwości fluorescencyjne. Jak wiadomo, o potencjalnych cechach fluorescencyjnych kompleksu decyduje rodzaj jonu metalu, rodzaj ligandów - obecność pierścieni aromatycznych lub heterocyklicznych (pirol, tiofen, pirydyna), a także obecność określonych grup funkcyjnych (NO_3^- , Br^- , OCH_3^-) czy poszczególnych atomów np. N, S, O. Najbardziej znanymi połączeniami, które wykazywały luminescencję i znajdowały zastosowanie w wyświetlaczach fluorescencyjnych oraz sensorach chemicznych były kompleksy srebra(I) lub miedzi(II) z ftalocjaninami. Ze względu na podobieństwo do ftalocjanin atrakcyjną grupą związków były pochodne benzaldehydu, do syntezy których wykorzystywano różne rodzaje amin: mono- i diaminy np. etylenodiaminę, aminy aromatyczne np. o-fenylodiaminę, czy cykloheksanodiaminę. Układy te wykazują m.in. właściwości fluorescencyjne, termo- i solwatochromizm, co czyni je interesującymi z punktu widzenia późniejszych zastosowań w urządzeniach optycznych.[22] Podobnie zdolność do luminescencji wykazują także związki miedzi(II) z pochodnymi 2-(2-aminoetylo)pirydyny [23] jak i pochodne benzimidazolu, [24-28] które stosowano w diodach OLED [29] i optyce nieliniowej.

Rozwój technologii a jednocześnie dążenie do ochrony środowiska naturalnego poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, w których mogą być stosowane m.in. baterie słoneczne, diody elektroluminescencyjne czy też różne przekaźniki danych i związane z nimi wyzwania, pozwoliły mi na sprecyzowanie celów badań realizowanych w ramach rozprawy habilitacyjnej.

Istotnym przedmiotem moich prac badawczych stało się poszukiwanie nowych połączeń srebra(I) i miedzi(II) o interesujących właściwościach strukturalnych i spektroskopowych w tym fluorescencyjnych.

Cel badań, realizowanych w ramach habilitacji

Prezentowany w niniejszej rozprawie cykl prac składających się na osiągnięcie naukowe dotyczy:

- a) syntezy nowych ligandów N-, N,N-, N,O-, N,S- oraz N,S,O- donorowych, a także nowych kompleksów srebra(I) oraz miedzi(II) z wyizolowanymi ligandami,
- b) charakterystyki strukturalnej otrzymanych związków w fazie stałej i roztworze,
- c) badań właściwości fluorescencyjnych uzyskanych połączeń,
- d) optymalizacji parametrów mokrych metod powlekania (spin- i dip- coating) do otrzymania cienkich warstw wyizolowanych uprzednio wykazujących fluorescencję związków srebra(I) i miedzi(II); badań morfologii, topografii oraz właściwości fluorescencyjnych uzyskanych pokryw.

Otrzymane połączenia charakteryzowałam za pomocą wielojądrowego ^1H , ^{13}C , ^{15}N , $^1\text{H}^{13}\text{C}$ NMR, ^1H NOE NMR (ligandy i kompleksy srebra(I)), IR, UV-Vis, część związków scharakteryzowałam przy wykorzystaniu metod rentgenostrukturalnych, analizy termicznej, a także za pomocą DFT, dla optycznie czynnych związków zostały zarejestrowane również widma CD (dichroizmu kołowego).

Otrzymane materiały charakteryzowałam za pomocą metod obrazowania powierzchni mikroskopii: SEM, AFM, analizy składu EDS, IR-DRIFT jak również spektroskopii fluorescencyjnej.

Opisane w rozprawie badania prowadziłam w Katedrze Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej na Wydziale Chemii UMK w Toruniu.

Badania rentgenostrukturalne wyizolowanych związków przeprowadzone zostały w Katedrze Krystalografii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego oraz w Zakładzie Krystalografii Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Badania podatności magnetycznej wybranych kompleksów miedzi(II) wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Pomiar właściwości elipsometrycznych części filmów kompleksów srebra(I) zrealizowano w Instytucie Fizyki i Matematyki, UTP w Bydgoszczy.

Część prezentowanych badań stanowiących osiągnięcie naukowe wykonałam w ramach realizacji projektu badawczego **NCN 2013/09/B/ST5/03509**, którego byłam głównym wykonawcą oraz **grantu badawczego Dziekana** Wydziału Chemii UMK w Toruniu (2010 i 2011), których byłam kierownikiem.

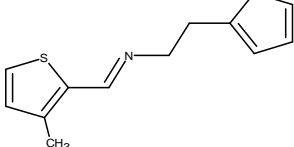
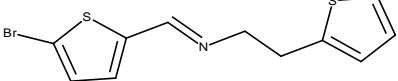
W pierwszym etapie badań poszukiwałam nowych ligandów zawierających N-, N,N-, N,O-, N,S- oraz N,S,O- jako układy atomów donorowych i tym samym ich różnorodnych możliwościach koordynacyjnych, właściwościach spektroskopowych - zwłaszcza fluorescencyjnych. W celu realizacji tego celu badawczego do syntez ligandów zastosowałam następujące aldehydy: 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2-hydroksy-acetofenon, benzaldehyd, 2-hydroksy-naftaldehyd, 2-tiofenokarboaldehyd, 3-metylo-2-tiofeno-, 5-bromo-2-tiofeno- aldehyd, pirolo-2-karboaldehyd, 2-pirydino-karboaldehyd, 2,5-dimetoksybenzaldehyd, 4-imidazolokarboaldehyd, 5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 9-antracenowo-karboaldehyd, które posiadały przy pierścieniach aldehydowych czy heterocyklicznych podstawniki o różnej zawadzie sterycznej jak i odmiennych właściwościach donorowo-akceptorowych: Br⁻, OCH₃, CH₃, -NO₂-, 3,5-^tbba (Tabela 1). W pracy badawczej uwagę zwróciłam na syntezę zarówno ligandów optycznie czynnych jak i tych nie wykazujących czynności optycznej. Wykorzystałam następujące aminy: (1*R*,2*R*)(-)-cykloheksanodiaminę, (1*R*,2*R*)(+)-difenyletylenodiaminę, o-fenyletylenodiaminę, etylenodiaminę, 2-(2-aminoetylo)pirydynę oraz 2-tiofenoetyloaminę.

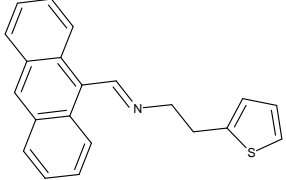
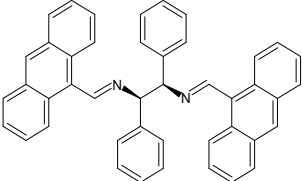
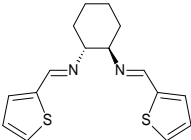
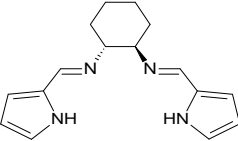
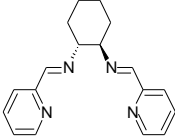
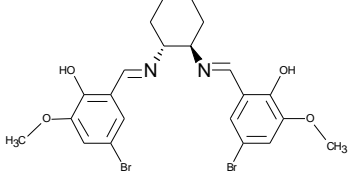
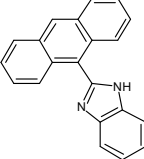
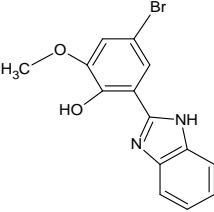
W trakcie realizacji założonych celów pracy wyizolowałam 24 ligandy. [H1-H9] Ligandy charakteryzowałam za pomocą wielojądrowego ^1H , ^{13}C , ^{15}N , $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HETCOR, COSY NMR, ^1H NOE NMR, IR, UV-Vis, część związków scharakteryzowałam przy wykorzystaniu metod rentgenostrukturalnych, a także za pomocą DFT, dla optycznie czynnych związków zostały zarejestrowane również widma CD (dichroizmu kołowego).

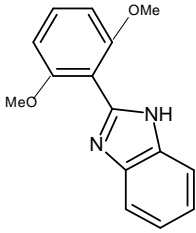
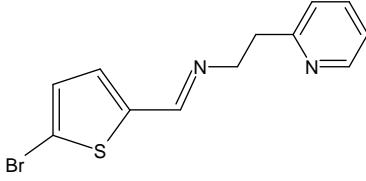
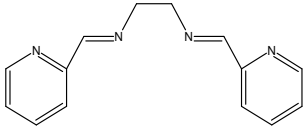
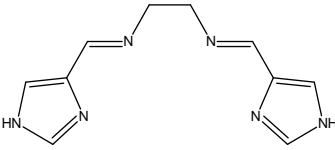
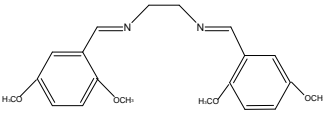
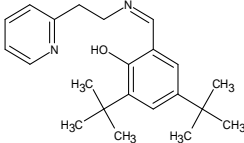
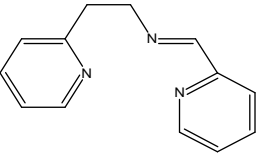
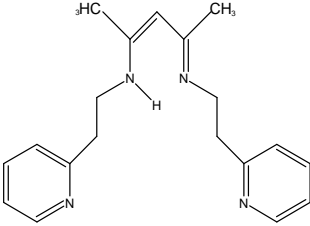
Wykaz skrótów związków zastosowanych w autoreferacie oraz publikacjach [H1-H10]

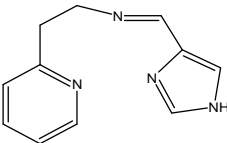
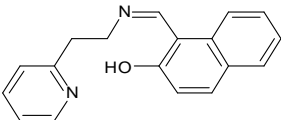
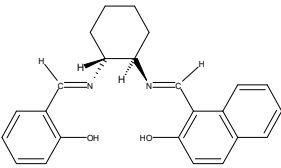
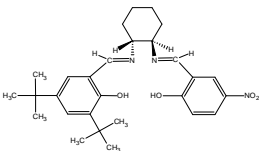
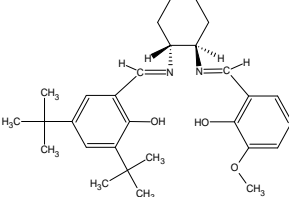
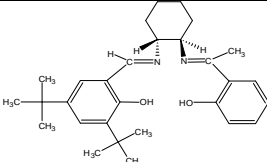
(**1R,2R**)(-)-**chxn** - (1R,2R)(-)-cykloheksanodiamina,
thet - 2-tiofenoetyloamina,
thca - 2-tiofenokarboaldehyd,
3-methca - 3-metylo-2-tiofeno-aldehyd,
5-Brthca - 5-bromo-2-tiofeno-aldehyd,
3-metoxbaH - 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd,
9-anthraceneca - 9-antraceno-karbo aldehyd,
pyrca - pirolo-2-karboaldehyd,
pyca - 2-pirydino-karboaldehyd,
5-Br-3OCH₃baH - 5-bromo-2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd,
bzim-anthr - 2-(antraceno-9-yl)-1H-benzo[d]imidazol,
4Him - 4-imidazolokarboaldehyd,
dmbaH - 2,5-dimetoksybenzaldehyd,
3,5-^tbba, **3,5-^tbbaH**, **di-*t*-Buba** - 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd,
5-nbaH - 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd,
hacphenH - 2-hydroksyacetofenon,
acacH - 2,4- pentanodion,
sal - benzaldehyd,
naftal - 2-hydroksy-naftaldehyd,
(**1R,2R**)(+)-**diphenen** - (1R,2R)(+)-difeniloetylenodiamina,
en - etylenodiamina,
epy - 2-(2-aminoetylo)pirydyna

Tabela 1. Zestawienie wyizolowanych ligandów otrzymanych w ramach prezentowanej rozprawy habilitacyjnej [H1-H9]

nr	nazwa	Wzór strukturalny	
L1	thet(3-methca)		[H5]
L2	thet(5-Brthca)		[H5]

L3	thet(9-anthraceneca)		[H6]
L4	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(+)-diphenen(9-anthraceneca)		[H6]
L5	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(thca) ₂		[H7]
L6	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(pyrc)a ₂		[H7]
L7	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(pyca) ₂		[H7]
L8	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(5-Br-3OCH ₃ baH) ₂		[H7]
L9	bzim-anthr		[H8]
L10	2-(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)-4-bromo-6-methoxyphenol		[H8]

L11	2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1 <i>H</i> -benzimidazole		[H8]
L12	epy(5-Brthca)		[H8]
L13	en(pyca) ₂		[H4]
L14	en(4Him) ₂		[H4]
L15	en(dmbaH) ₂		[H4]
L16	epy(di- <i>t</i> -Buba)		[H3]
L17	epy(pyca)		[H3]
L18	(epy) ₂ acacH		[H3]
L19	epy(4Him)		[H3]

			
L20	1-[(2-pyridin-2-yl-ethylimino)-methyl]-naphthalen-2-ol (HPEMN)		[H9]
L21	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (sal)(naftal)		[H1]
L22	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bbaH)(5-nbaH)		[H2]
L23	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bbaH)(3-metoxbaH)		[H2]
L24	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bbaH)(hacphenH)		[H2]

Drugim celem badawczym była synteza kompleksów srebra(I) i miedzi(II) z wyizolowanymi uprzednio przeze mnie ligandami. Wykorzystanie do syntezy związków koordynacyjnych różnorodnych ligandów zawierających N-, N,N-, N,O-, N,S- oraz N,S,O- grupy atomów donorowych (**L1-L24**), miało wpłynąć na budowę przestrzenną i cechy spektroskopowe połączeń a zwłaszcza ich właściwości fluorescencyjne. Dodatkowo zastosowałam różne sole metali (octan, chlorek, azotan(V), oraz piwalan) co miało oddziaływać na architekturę kompleksów jak i ich właściwości spektroskopowe.

Związki koordynacyjne srebra(I)

Zastosowanie szeregu otrzymanych uprzednio ligandów **L1-L12** pozwoliło na wyizolowanie **5** grup połączeń srebra(I): **[H5-H8]** (Tabela 2) Podziału na grupy dokonałam ze względu na rodzaj zastosowanej aminy.

I [Ag(thet(X))₂(NO₃)], gdzie X=3-methca, 5-Brthca, 9-anthraceneca,

II [Ag((1*R*,2*R*)(+)-diphenen(9-anthraceneca))(NO₃)],

III [Ag(1*R*,2*R*)(-)-chxn(X)(NO₃)], gdzie X= pyrca, thca, pyca,

[Ag(1*R*,2*R*)(-)-chxn(pyca)₂(C(CH₃)₃COO)], [Ag(1*R*,2*R*)(-)-chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂],

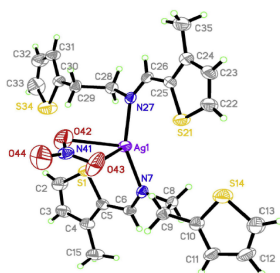
IV [Ag(bzim-R)₂]NO₃, gdzie R- anthr, 3-OCH₃-2-Br-1-OH-ba, 2,4- OCH₃-ba,

V [Ag₂(epy(5-Brthca))₂(NO₃)₂]

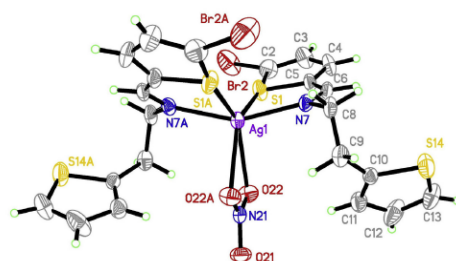
Tabela 2. Zestawienie danych strukturalnych dla otrzymanych związków srebra(I)

	związek	Liczba kordynacyjna	Atomy donorowe	Geometria jonu centralnego	
1	[Ag(thet(5-Brthca)) ₂ (NO ₃)]	6	N ₂ S ₂ O ₂	Zdeformowany oktaedr	[H5]
2	[Ag(thet(3-methca)) ₂ (NO ₃)]	4	N ₂ O ₂	zniekształcony tetraedr	[H5]
3	[Ag(thet(9-anthraceneca)) ₂]NO ₃	2	N ₂	liniowa	[H6]
4	[Ag((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(+)-diphenen(9-anthraceneca))(NO ₃)]	3	N ₂ O	trygonalna	[H6]
5	[Ag(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(5-Br-3OCH ₃ baH) ₂ (NO ₃)]	3	N ₂ O	trygonalna	[H7]
6	[Ag(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(pyrca)(NO ₃)]	3	N ₂ O	trygonalna	[H7]
7	[Ag(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(thca) ₂ (NO ₃)]	5	N ₂ S ₂ O	zniekształcona piramida tetragonalna	[H7]
8	[Ag(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(pyca) ₂ (NO ₃)]	3	N ₂ O	trygonalna	[H7]
9	[Ag(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-)-chxn(pyca) ₂ (C(CH ₃) ₃ COO)]	3	N ₂ O	trygonalna	[H7]
10	[Ag(bzim-anthr) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	2	N ₂	liniowa	[H8]
11	[Ag ₂ (epy(5-Brthca)) ₂ (NO ₃) ₂]	4	N ₂ SO	zniekształcony tetraedr	[H8]
12	[Ag(2-(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)-4-bromo-6-methoxyphenol) ₂]NO ₃	2	N ₂	liniowa	[H8]
13	[Ag(2-(2,5-dimethoxyphenyl)-1 <i>H</i> -benzimidazole) ₂]NO ₃	2	N ₂	liniowa	[H8]

W związkach koordynacyjnych I grupy atom centralny posiadał zmienną geometrię, i tak w $[\text{Ag}(\text{thet}(3\text{-methca}))_2(\text{NO}_3)]$ **2** jon srebra(I) był 4-koordynacyjny. (Rysunek 1) [H5] Natomiast po wprowadzeniu do pierścienia tiofenowego podstawnika Br^- zamiast grupy CH_3 zmieniała się redystrybucja elektronów w ligandzie, co w efekcie prowadziło do utworzenia **unikalnego 6-koordynacyjnego jonu srebra(I)** w $[\text{Ag}(\text{thet}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)]$ **1**. [H5] (Rysunek 2). W kompleksie $[\text{Ag}(\text{thet}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)]$ **1** ligand $\text{thet}(5\text{-Brthca})$ wiązał się dwukleszczowo z jodem srebra(I) poprzez iminowy atom N oraz atom siarki pierścienia 5-Brthca, a także pary atomów N i S w pozycji *trans*. Warto w tym miejscu podkreślić, że dotychczas wyizolowano niewiele związków, w których jon srebra(I) przyjmowałby liczbę koordynacyjną 6. W bazie CCDC można znaleźć tylko 1691 zarejestrowanych struktur dotyczących tego typu związków, z tym że atomami donorowymi były m.in. P, N, S, O itd. Natomiast **połączenie wyizolowane przez mnie jest jedynym** udokumentowanym przez badania rentgenograficzne, w którym jon srebra(I) jest 6-koordynacyjny, a atomami donorowymi są $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (dane z bazy CCDC z dnia 16.01.2019). Ponadto w bazie CCDC opisano **tylko 88 połączeń w których L.K. jonu srebra(I) wynosi 6**, a jon srebra(I) wiąże się dwukleszczowo z jodem azotanowym(V) poprzez dwa atomy tlenu. Niewielka jest także liczba doniesień dotyczących **4-koordynacyjnych** połączeń srebra(I), w których jon srebra(I) koordynuje z jodem azotanowym(V) poprzez dwa atomy tlenu, oraz 2 atomy azotu liganda (**64**). Dlatego uzyskane przez mnie związki srebra(I) wniosły istotny wkład w rozwój chemii koordynacyjnych połączeń.

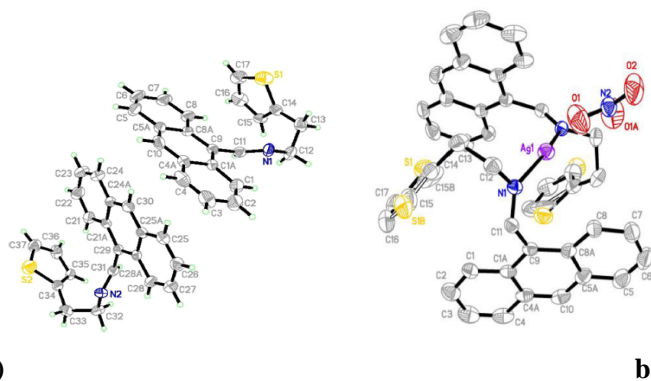


Rysunek 1. Struktura krystaliczna $[\text{Ag}_2(\text{thet}(3\text{-methca}))_2(\text{NO}_3)]$ **2**. [H5]

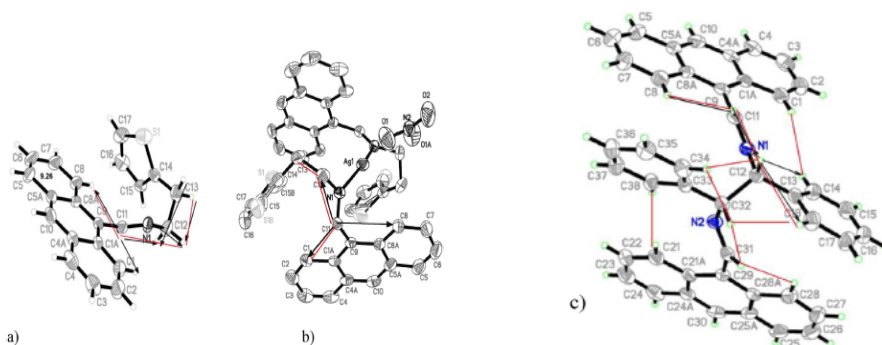


Rysunek 2. Struktura krystaliczna [Ag(thet(5-Brthca))₂(NO₃)] **1**. [H5]

Ponadto zamiana w ligandzie aldehydu tiofenowego na 9-antracenoaldehyd, ze względu na jego dużą zawadę steryczną powodowała obniżenie liczby koordynacyjnej srebra(I) do **2** i liniową geometrię otoczenia jonu srebra(I). (Rysunek 3) [H6]



Rysunek 3. Struktura krystaliczna thet(9-anthraceneca) **L3**, b) [Ag(thet(9-anthraceneca))₂(NO₃)] **3**. [H6]



Rysunek 4. Schemat oddziaływań wynikających z analizy widm ¹H NOE NMR a) thet(9-anthraceneca) **L3**, b) [Ag(thet(9-anthraceneca))₂(NO₃)] **3**, c) (1*R*,2*R*)(+)-diphenen(9-anthraceneca) **L4**. [H6] (strzałki wskazują kierunek oddziaływań)

Przeprowadzone dla połączeń **3**, **4** oraz **L3**, **L4** analiza ^1H NOE (Jądrowy efekt Overhausera) NMR oraz obliczenia DFT wykazały, że kompleksy srebra(I) w roztworze posiadają odmienną geometrię niż ligandy. Na podstawie interpretacji widm ^1H NOE NMR ligandów stwierdziłam, że w **L3** w roztworze wydłuża się długość wiązania mostka iminowego, co było w opozycji do wyników analizy rentgenostrukturalnej dla **L3**, gdzie w ciele stałym obserwowano skrócenie pierścienia tiofenowego w kierunku pierścienia antracenowego. (Rysunki 3-4) [H6] Dla $[\text{Ag}(\text{thet}(9\text{-anthraceneca}))_2(\text{NO}_3)]$ **3** w roztworze geometria kompleksu jest podobna do tej w ciele stałym (pierścień tiofenowy jest nachylony w kierunku pierścienia antracenowego).

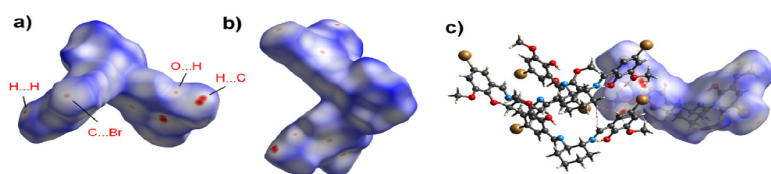
Istotnym zagadnieniem było zbadanie wpływu stanu skupienia związków na ich właściwości fluorescencyjne. Stwierdziłam, że na widmach kompleksów Ag(I) pochodnych 9-antracenoaldehydu: **3**, **4** w roztworze i ciele stałym obserwuje się przesunięcie batochromowe pasm. [H6] Jest ono związane z wzajemną orientacją pierścieni antracenowych. Dla $[\text{Ag}(\text{thet}(9\text{-anthraceneca}))_2(\text{NO}_3)]$ **3** zarejestrowano nietypową w ciele stałym wysoką intensywność fluorescencji, co powiązane było z bliskim upakowaniem pierścieni antracenowych. Natomiast w roztworze intensywność fluorescencji dla **3** była mniejsza, co było efektem innego mechanizmu relaksacji, który jest związany ze zmianami konformacyjnymi oraz oddziaływaniem molekuł z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Na zarejestrowanych widmach fluorescencji kompleksu $[\text{Ag}(\text{thet}(3\text{-methca}))_2(\text{NO}_3)]$ **2** obserwowałam taką samą zależność jak dla **3**: wyższa intensywność fluorescencji w ciele stałym niż w roztworze. [H5] Wskazywało to na mechanizm relaksacji wynikający z bezpromienistych strat energii w wyniku oddziaływania kompleks-ropuszczalnik.

Warto wspomnieć, że dla $[\text{Ag}(\text{thet}(9\text{-anthraceneca}))_2(\text{NO}_3)]$ **3** i $[\text{Ag}_2(1R,2R)(+)\text{-diphenen}(9\text{-anthraceneca})(\text{NO}_3)_2]$ **4** odnotowałam **wzrost intensywności fluorescencji w temperaturze pokojowej w stosunku do intensywności fluorescencji liganda, co było nietypowym dla związków koordynacyjnych srebra(I).** [H6] Na podstawie badań DFT udowodniłam, że koordynacja ma znikomy wpływ na właściwości elektronowe związków, a ponadto dla **3**, **4** fluorescencja jest związana ze wzbudzeniem HOMO→LUMO + 1 lub HOMO→LUMO w pierścieniu antracenowym.

W oparciu o zebrany materiał doświadczalny [H5-H6] wykazałam, że na geometrię kompleksów Ag(I) wpływa: a) rozmiar aldehydów, b) rodzaj podstawnika w pierścieniu aldehydowym. Obecność dużego przestrzennie pierścienia powoduje obniżenie liczby koordynacyjnej Ag(I) z 6 do 2 jak również zmianę ich właściwości fluorescencyjnych – zwiększenie intensywności pasm emisji w cieple stałym.

Kolejną 3 grupą wyizolowanych połączeń były kompleksy srebra(I) z pochodnymi (1*R*,2*R*)-(-)cykloheksanodiaminy **5-9**. [H7] Stwierdziłam, że w tych związkach rodzaj stosowanego liganda nie wpływa na geometrię jonu srebra(I) oraz ich L.K. Wyjątek stanowił kompleks **7**, w którym jon srebra(I) znajdował się w geometrii zniekształconej piramidy tetragonalnej, a L.K. wynosiła 5, co było związane z koordynacją jonu srebra(I) z **L5** poprzez iminowe atomy azotu oraz atomy siarki liganda. Przeprowadzona dla (1*R*,2*R*)-(-)chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂ **L8** analiza rentgenostrukturalna i analiza powierzchni metodą Hirszfelda wykazały obecność takich oddziaływań jak: Br^{δ-}...H^{δ+}/H^{δ+}...Br, C^{δ-}...H^{δ+}/H^{δ+}...C oraz C^{δ-}...Br/C^{δ-}...Br, O^{δ-}...Br/O^{δ-}...Br, N^{δ-}...Br/N^{δ-}...Br. (Rysunek 5) [H7] Jednocześnie stwierdzono, że oddziaływania H...H odgrywają kluczową rolę w stabilizacji kryształu. Ponadto pierścienie aromatyczne nie są powiązane ze sobą poprzez oddziaływania π...π (oddziaływania C...C stanowią 0% wszystkich oddziaływań na powierzchni). Wyniki analiz przeprowadzonych dla **L8** pozwalają na zobrazowanie charakteru oddziaływań jakie mogą występować także w kompleksie [Ag(1*R*,2*R*)-(-)chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂(NO₃)] **5**.

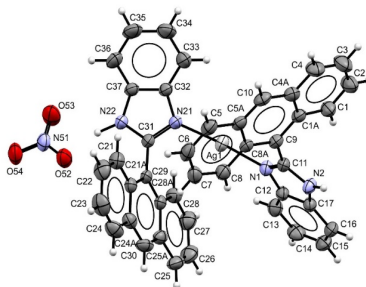


Rysunek 5. Mapa 3D powierzchni Hirszfelda **L8** a) rzut z tyłu, b) rzut z przodu, c) rzut z dołu. Czerwone linie oznaczają oddziaływania bliskiego kontaktu. [H7]

Badania fluorescencji wskazały, że wzrost sztywności liganda po koordynacji powoduje wzrost intensywności oraz przesunięcie batochromowe pasm fluorescencji dla **6** i **7**. Natomiast dla [Ag(1*R*,2*R*)-(-)chxn(pyca)₂(C(CH₃)₃COO)] **9** oraz [Ag(1*R*,2*R*)-(-)chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂(NO₃)] **5** nastąpiło zmniejszenie intensywności fluorescencji oraz

hipsokromowe przesunięcie pasm, co było wynikiem przejść bezpromienistych oraz redukcji sztywności konformacyjnej liganda.

Dla 4 grupy związków Ag(I) z pochodnymi benzimidazolu **L9-L11** wykazałam, że posiadają one właściwości fluorescencyjne oraz nietypową dla tych połączeń wysoką wydajność kwantową fluorescencji (Φ od 0,53 do 1). [H8]



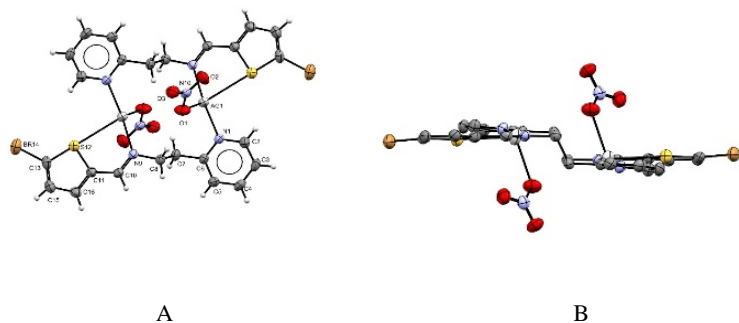
Rysunek 6. Struktura krystaliczna $[\text{Ag}(\text{bzim-anthr})_2]^+ \text{NO}_3^-$ **10**. Elipsoidy zostały określone z 30% prawdopodobieństwem. [H8]

Z przeprowadzonej analizy rentgenostrukturalnej $[\text{Ag}(\text{bzim-anthr})_2]^+ \text{NO}_3^-$ **10** wynikało, że wyizolowano **parę jonową**, w której Ag^+ koordynuje z dwoma atomami azotu pierścienia benzimidazolowego i znajduje się w geometrii liniowej (Rysunek 6). [H8]

W poszukiwaniu nowych połączeń srebra(I) w wyniku syntezy azotanu(V) srebra(I) z epy(5-Brthca) otrzymałam nowy dijadrowy kompleks srebra(I) **11** o niespotykanej w literaturze budowie. (Rysunek 7) [H8]

W **dijadrowym kompleksie srebra(I) 11** L.K.=4 architekturę kompleksu można opisać jako dwusiodową, gdzie każdy stopień był utworzony przez fragment pirydynowy i bromotiofenowy oraz jon Ag^+ jednej asymetrycznej części, co powodowało brak oddziaływań pomiędzy jonami srebra(I) (odległość $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ - 4.356(2)Å). Taka budowa jest nietypowa dla połączeń srebra(I) i bezpośrednio wpłynęła na właściwości fluorescencyjne tego połączenia. Schodkowa konformacja liganda oraz duża odległość pomiędzy centrami srebra(I), brak wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań powodują, że emisja fluorescencji nie ulega wzmocnieniu w wyniku interakcji $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ jak to obserwowano wcześniej,[16] w konsekwencji obserwuje się obniżenie intensywności pasm

fluorescencji $[\text{Ag}_2(\text{epy}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)_2]$ **11** w porównaniu do kompleksów **12-13** wraz z jednocześnie najniższą wydajnością kwantową fluorescencji. [H8]

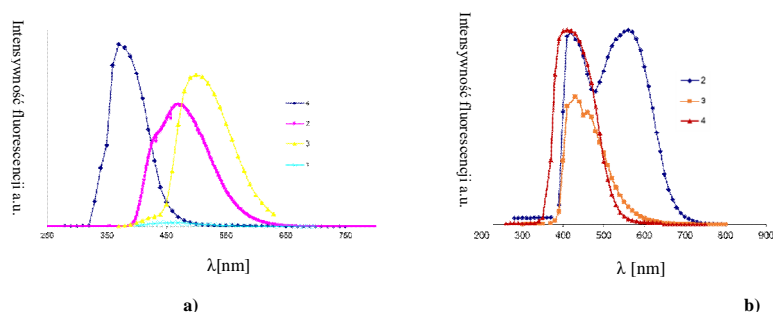


Rysunek 7. A: Struktura krystaliczna **11**. Ponumerowane zostały atomy tworzące asymetryczną część komórki elementarnej dijadrowego kompleksu Ag(I) **11**. Elipsoidy zostały określone z 30% prawdopodobieństwem. B: rzut perspektywiczny cząsteczki kompleksu wzdłuż płaszczyzny koordynacji. [H8]

Istotne znaczenie dla potencjalnych zastosowań badanych związków w układach sensorycznych miało określenie wpływu polarności rozpuszczalników (acetonitryl i chlorek metylenu) na właściwości fluorescencyjne kompleksów srebra(I). [H8] Zaobserwowałam batochromowe przesunięcie pasm fluorescencyjnych w przypadku większości ligandów oraz kompleksów srebra(I), co było rzadkim zjawiskiem. Zasugerowałam, że przesunięcie pasm emisyjnych w kierunku wyższych fal w chlorku metylenu wynika z geometrii molekularnej związków w stanie wzbudzonym, która powoduje zmniejszenie energii rezonansowej i przesunięcie pasm fluorescencyjnych. (Tabela 3). [H8] Natomiast efekt przeciwny odnotowałam dla **12** ze względu na obecność silnie elektroujemnych: grupy OCH_3 oraz jonu Br^- . (Rysunek 8) W połączeniu **10** występujące tam oddziaływania pomiędzy elektronami π pierścienia antracenowego i atomami azotu pierścienia imidazolowego, a także koordynacja jonu Ag^+ z iminowym atomem azotu, sugerują, że redystrybucja gęstości elektronowej może być odpowiedzialna za wysoką wydajność fluorescencji i rozszczenie pasm.

Tabela 3. Wybrane dane fotofizyczne związków srebra(I), (λ_{em} , λ_{ex} nm, ϕ wydajność kwantowa fluorescencji). [H8]

związek	rozpuszczalnik	λ_{ex}	λ_{em}	ϕ
11	Acetonitryl	385	460	0.1
10	Acetonitryl	355	476	0.53
	Chlorek metylenu	380	470, 560	0.78
12	Acetonitryl	350	490	0.71
	Chlorek metylenu	360	430	0.61
13	Acetonitryl	360	410	0.56
		335	370	0.50
	Chlorek metylenu	335	370	0.62



Rysunek 8. Widmo fluorescencji kompleksów a) MeCN, λ_{ex} = 385 nm dla $[Ag_2(epy(5-Brthca))_2(NO_3)_2]$ **11** (na rysunku oznaczony jako **1**), 355 nm dla $[Ag(bzim-anthr)_2]^+ NO_3^-$ **10** (na rysunku oznaczony jako **2**), 340 nm dla **12** (na rysunku oznaczony jako **3**) i 335 nm dla **13** (na rysunku oznaczony jako **4**), b) chlorek metylenu, λ_{ex} = 380 nm dla $[Ag(bzim-anthr)_2]^+ NO_3^-$ **10**, 360 nm dla **12** i dla **13**. [H8]

Wykorzystałam rysunki umieszczone w oryginalnych publikacjach [H1-H9], stąd rozbieżność między numeracją związków na rysunkach a tych z autoreferatu. W nawiasach podałam numerację zastosowaną w oryginalnych publikacjach.

Zmiana położenia pasm fluorescencji na widmach związków srebra(I) w zależności od polarności rozpuszczalnika czyni je potencjalnymi kandydatami do zastosowania w układach sensorycznych.

W trakcie prowadzonych badań w ramach rozprawy habilitacyjnej wyizolowałam 13 kompleksów srebra(I). Najważniejsze osiągnięcia w tej materii opublikowałam w 4

publikacjach z Listy Filadelfijskiej A oraz I patencie. Wyniki prezentowano na konferencjach naukowych w formie wykładów (4), komunikatów (4) oraz posterów (14).

Związki koordynacyjne miedzi(II)

Wyizolowałam **trzy** grupy związków miedzi(II) stosując jako kryterium podziału rodzaj wykorzystanej aminy:

1. [Cu(II)(en(X)₂)Cl₂], gdzie X = dmbaH, pyca, 4Him
[Cu(II)(en(pyca)₂)(OOCCH₃)₂]

2. [Cu(II)(epy(di-*t*-Buba)Y)], gdzie Y = CH₃COO⁻, Cl⁻,
[Cu(II)(epy(X))O₂CCH₃], gdzie X = acacH, 4Him
[Cu(II)(epy(pyca))Cl₂],
[Cu(II)((epy)naftal)Z], gdzie Z = CH₃COO⁻, Cl⁻, NO₃⁻,

3. [Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)-chxn(3,5-^lbba)(*R*-ba)], gdzie *R* = 3-metoxba, 5-nba lub CH₃ oraz
[Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)-chxn(*R*-ba)(naftal), *R* = H (Tabela 4)

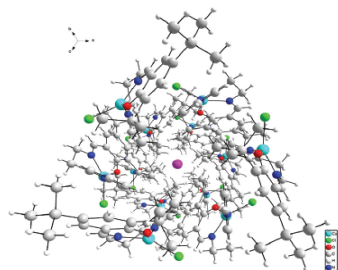
Tabela 4. Zestawienie danych strukturalnych dla otrzymanych związków miedzi(II).

nr	związek	Liczba koordynacyjna	Atomy donorowe	Geometria jonu centralnego	
14	[Cu(II)(en(dmbaH) ₂)Cl ₂]	4	N ₂ Cl ₂	płaski kwadrat	[H4]
15	[Cu(II)(en(pyca) ₂)Cl ₂]	6	N ₄ Cl ₂	oktaedr	[H4]
16	[Cu(II)(en(pyca) ₂)(OOCCH ₃) ₂]	6	N ₄ O ₂	oktaedr	[H4]
17	[Cu(II)(en(4Him) ₂)Cl ₂]	6	N ₄ Cl ₂	oktaedr	[H4]
18	[Cu(II)(epy(di- <i>t</i> -Buba)Cl)]x0.042H ₂ O	4	N ₂ OCl	zniekształcona płasko kwadratowa	[H3]
19	[Cu(II)(epy(di- <i>t</i> -Buba))O ₂ CCH ₃]	5	N ₂ O ₃	piramida kwadratowa	[H3]
20	[Cu(II)((epy) ₂ acacH)O ₂ CCH ₃]	5	N ₄ O	piramida kwadratowa	[H3]
21	[Cu(II)(epy(4Him))O ₂ CCH ₃]	4	N ₃ O	zniekształcona płasko kwadratowa	[H3]
22	[Cu(II)(epy(pyca))Cl ₂]	5	N ₃ Cl ₂	piramida kwadratowa	[H3]
23	[Cu(II)(PEMN)CH ₃ COO]CH ₃ Cl	4	N ₂ O ₂	zniekształcona	[H9]

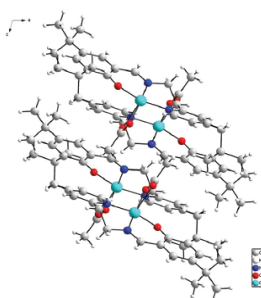
				płasko kwadratowa	
24	[Cu(II)(PEMN)Cl]	4	N ₂ OCl	zniekształcona płasko kwadratowa	[H9]
25	[Cu(II)(PEMN)NO ₃]	5	N ₂ O ₃	zniekształcona piramida kwadratowa	[H9]
26	[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (sal)(naftal)]	4	N ₂ O ₂	zniekształcona płasko kwadratowa	[H1]
27	[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bba)(5-nba)]	4	N ₂ O ₂	zniekształcona kwadratowa w kierunku tetraedru	[H2]
28	[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bba)(3-metoxba)]	4	N ₂ O ₂	zniekształcona kwadratowa w kierunku tetraedru	[H2]
29	[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- ^t bba)(hacphen)]	4	N ₂ O ₂	zniekształcona kwadratowa w kierunku tetraedru	[H2]

W reakcji wybranej soli miedzi(II) z ligandami pochodnymi etylenodiaminy **L13-L15** wyizolowałam połączenia, w których jon miedzi(II) znajdował się w otoczeniu oktaedrycznym, L.K.=6, w układzie atomów donorowych N₄Cl₂ lub N₄O₂. (Tabela 4) [H4] Wyjątek stanowił [Cu(II)(en(dmbaH)₂)Cl₂] **14**, w którym L.K wynosiła 4, a geometria otoczenia jonu Cu(II) była płasko-kwadratowa. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż w bazie CCDC opisano **tylko 230 związków**, w których jon miedzi(II) jest 6 koordynacyjny w obecności N₄Cl₂. Natomiast połączeń, w których jon miedzi(II) jest 6 koordynacyjny z grupą atomów donorowych N₄O₂ w bazie CCDC opisano 2117.

Badając wpływ anionu na właściwości spektroskopowe oraz strukturalne kompleksów Cu(II) jako sole wyjściowe zastosowałam hydraty: octan, azotan(V) oraz chlorek miedzi(II), ligandami iminowymi były pochodne 2-(2-aminoetylo)pirydyny oraz 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehydu lub 2-hydroksynaftaldehydu. [H3, H9] Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że jon chlorkowy w sferze koordynacyjnej [Cu(II)(epy(3,5-^tbba))Cl]x0.042H₂O **18** wymusza porowatą strukturę związku o średnicy porów 5,2 Å (Rysunek 9), z kanałami położonymi wzdłuż osi c wypełnionymi wodą, otoczonymi 6 cząsteczkami kompleksu.



Rysunek 9. Rzut perspektywiczny cząsteczki $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy}(3,5\text{-}^b\text{bba}))\text{Cl}]x0.042\text{H}_2\text{O}$ **18** wzdłuż [111] zawierający kanały o średnicy 5,2 Å zajmowane częściowo przez cząsteczki wody. [H3]



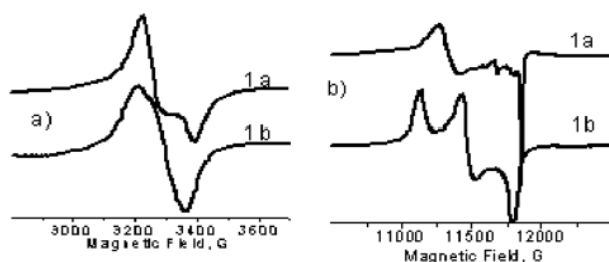
Rysunek 10. Struktura krystaliczna $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy}(3,5\text{-}^b\text{bba}))\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **19**. [H3]

Cząsteczki wody nie oddziałują ze ścianami porów wobec czego powinny być łatwo usuwalne, co wskazuje na unikalną naturę tego związku i możliwość zastosowania go jako sensora gazów lub rozpuszczalników o rozmiarach cząsteczek mniejszych niż 5,2 Å. Łatwość odszczepienia cząsteczki wody potwierdziłam za pomocą analizy termicznego rozkładu związku, dla którego w temperaturze 38 °C rozpoczął się endotermiczny proces związany m.in. z eliminacją cząsteczki wody. [H3]

Natomiast, **zamiana jonu chlorkowego na jon octanowy** w **19** powodowała **zmianę geometrii** otoczenia jonu miedzi(II) na geometrię piramidy kwadratowej oraz **L.K.=5**. (Rysunek 10) Taką samą geometrię oraz L.K.=5 zanotowałam dla kompleksów **20** i **22** z grupami atomów donorowych N_4O w $[\text{Cu}(\text{II})((\text{epy})_2\text{acacH})\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **20** oraz N_3Cl_2 w $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy}(\text{pyca}))\text{Cl}_2]$ **22**. [H3]

Dla serii kompleksów **23-25** jon chlorkowy(V) czy też jon octanowy w sferze koordynacyjnej Cu(II) wymusił geometrię zniekształconego płaskiego kwadratu jonu miedzi(II) o **L.K.=4**. Jednocześnie w $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{NO}_3]$ **25** jon miedzi(II) znajduje się w geometrii piramidy kwadratowej a **L.K.=5**. (Tabela 4) [H9] Taką budowę sfery koordynacyjnej potwierdziły badania podatności magnetycznej i widma EPR dla

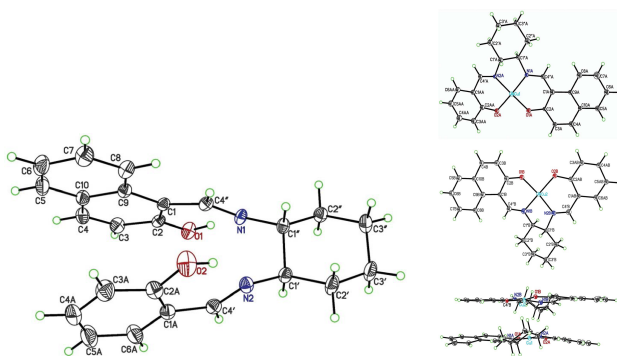
związków **18-19** wykonane w paśmie Q. **[H3]** Obecne na widmie $[\text{Cu(II)}(\text{epy}(3,5\text{-}^1\text{bba}))\text{Cl}]\cdot 0.042\text{H}_2\text{O}$ **18** dwa, a na widmie $[\text{Cu(II)}(\text{epy}(3,5\text{-}^1\text{bba}))\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **19** trzy sygnały mogą być rozpatrywane jako efekt wymiany pomiędzy magnetycznie nierównoważnymi centrami paramagnetycznymi. (Rysunek 11)



Rysunek 11. EPR polikrystalicznych związków $[\text{Cu(II)}(\text{epy}(3,5\text{-}^1\text{bba}))\text{Cl}]\cdot 0.042\text{H}_2\text{O}$ **18** (na rysunku oznaczony jako **1a**) oraz $[\text{Cu(II)}(\text{epy}(3,5\text{-}^1\text{bba}))\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **19** (na rysunku oznaczony jako **1b**) w temp. pok. a) X-pasmo (Ok. 9.7 GHz), b) Q-pasmo (Ok. 36 GHz). **[H3]**

Kompleks **23** otrzymano w reakcji kondensacji octanu miedzi(II) z ligandem w stosunku molowym reagentów 1:1. Ta metoda syntezy nie pozwoliła na wyizolowanie związków **24-25** – zamiast produktów o pożądanym składzie, otrzymywałam mieszaninę produktów i substratów. Dlatego też, dla kompleksów **24-25** opracowałam metodę ich syntezy polegającą na jednoetapowej reakcji kondensacji aminy, aldehydu oraz soli miedzi(II) w stosunku molowym 1:1:1. Otrzymałam z wysoką wydajnością 64-80% związki **24-25**, a także wyizolowałam ich monokryształy. **[H9]**

Kolejną 3 grupą związków jakie uzyskałam opierając się na badaniach rozpoczętych w ramach rozprawy doktorskiej były asymetryczne połączenia (1*R*,2*R*)(-)cykloheksanodiaminy z pochodnymi aldehydu salicylowego i naftaldehdowego o wzorze (1*R*,2*R*)(-)chxn(3,5-¹bbaH)(*R*-ba)], *R*=3-metoxba, 5-nba lub CH₃ oraz (1*R*,2*R*)(-)chxn(sal)(naftal) **L21**. **[H1-H2]** Analiza rentgenostrukturalna liganda **L21** jak i kompleksu $[\text{Cu(II)}(1*R*,2*R*)(-)chxn(sal)(naftal)]$ **26** (Rysunek 12) wykazała, że przyłączenie do chxn dwóch różnych pierścieni aromatycznych powoduje większe odkształcenie sfery koordynacyjnej jonu miedzi(II) od płaszczyzny **26** w porównaniu do kompleksów miedzi(II) z symetrycznymi ligandami $[\text{Cu(II)}(1*R*,2*R*)(-)chxn(5\text{-methylba})_2]$ oraz $[\text{Cu(II)}(1*R*,2*R*)(-)\textit{trans}chxn(sal)_2]$.**[30-31][H1]**

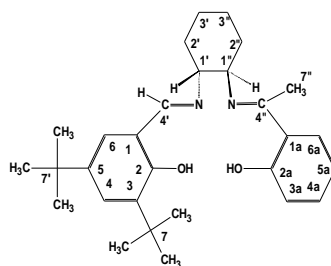


Rysunek 12. Struktura krystaliczna $(1R,2R)$ -(-)-chxn(sal)(naftal) **L21** oraz $[\text{Cu}(\text{II})(1R,2R)$ -(-)-chxn(sal)(naftal)] **26**. [H1]

Na podkreślenie zasługuje fakt, że modyfikacja reakcji syntezy opracowanej w trakcie przygotowywania rozprawy doktorskiej oraz sposobu rekrytalizacji związków pozwoliła na uzyskanie monokryształów asymetrycznego kompleksu **26** i liganda **L21**. [H1]

Dla grupy kompleksów $[\text{Cu}(\text{II})(1R,2R)$ -(-)-chxn(3,5-^tbba)(R-ba)], gdzie R=3-metoxba, 5-nba lub CH₃ pomimo zastosowanych modyfikacji nie wyizolowano monokryształów, właściwości strukturalne związków zbadalam za pomocą metod CD, IR, a także ¹H NOE NMR (dla ligandów). [H2]

Analiza ¹H NOE NMR wykazała, że nasycenie sygnału azometinowego atomu wodoru H4' w $(1R,2R)$ -(-)-chxn(3,5-^tbbaH)(hacphenH) **L24**, powodowało wzmocnienie sygnałów H1' (12,82%) i pierścienia aromatycznego (10,69%) co wskazuje na skręcenie płaszczyzny podwójnie podstawionego pierścienia benzaldehydowego na skutek obecności dwóch dużych grup ^tBu. Jednocześnie w wyniku nasycenia sygnału H1' wzmocnieniu uległ tylko sygnał H4' (11,82%) potwierdzając obrót pierścieni aromatycznych wokół wiązania azometinowego. Podobny efekt obserwowano także dla ligandów **L22-L23**.



Rysunek 13. Wzór strukturalny i numeracja atomów dla $(1R,2R)(-)\text{chxn}(3,5\text{-bbaH})(\text{hacphenH})$ **L24**.

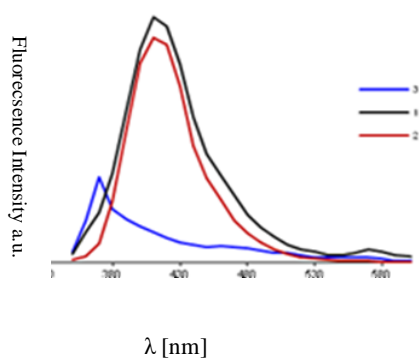
Natomiast analiza widm CD (dichroizmu kołowego) kompleksów miedzi(II) **27-29** wykazała rozszczepienie pasma związanego z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$ wiązania azometinowego położonego w zakresie 336-404 nm na dwie składowe o przeciwnych amplitudach. Rozszczepienie to wskazuje na odkształcenie geometrii jonu miedzi(II) od płaszczyzny kwadratu w kierunku tetraedru. Wynika ono z obecności w pierścieniach benzaldehydowych podstawników o różnych właściwościach elektronoakceptorowych i sterycznych: $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$ lub $-\text{CH}_3$. [H2]

W pracach [H1-H2] zostały opisane również połączenia Ni(II) z zasadami Schiffa. Było to wynikiem pierwszych przeprowadzanych przeze mnie prób dotyczących uzyskania cienkich filmów kompleksów metali przejściowych o właściwościach fluorescencyjnych za pomocą metody spin coating. Wyniki tych badań prowadziły do konkluzji, że opisywane połączenia niklu(II) oraz ich warstwy wykazują niską intensywność fluorescencji, stąd w dalszych badaniach moją uwagę skoncentrowałam na połączeniach srebra(I) i miedzi(II).

Badania właściwości fluorescencyjnych $(1R,2R)(-)\text{chxn}(\text{salH})(\text{naftalH})$ **L21** udowodniły, że wzbudzenie przy 222 nm, prowadzi do pojawienia się dwóch pasm emisyjnych przy 284 oraz 344 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ pierścieni aromatycznych), [H1] co wynika z obecności dwóch różnych podstawników przy pierścieniu diaminy: pierścieni salicylowego oraz naftaldehydowego, które odpowiadały niezależnie od siebie na dokonane wzbudzenie. Podobnie na widmie emisji $[\text{Cu}(\text{II})(1R,2R)(-)\text{chxn}(\text{sal})(\text{naftal})]$ **26** zaobserwowano dwa pasma: przy 292 ($\pi \rightarrow \pi^*$ pierścieni aromatycznych), które uległo nieznacznemu przesunięciu (4 nm) w stosunku do widma liganda, oraz przy 570 nm (IL); pasmo przy 344 nm zostało wygaszone. [H1] To zachowanie było bezpośrednią

konsekwencją wykorzystania różnych podstawników w pierścieniach aromatycznych liganda.

Związki **23-25** wykazywały właściwości fluorescencyjne w MeCN w zakresie 370-410 nm ($\lambda_{ex} = 310 - 335$ nm). [H9] Silnie elektronoakceptorowy jon azotanowy(V) w sferze koordynacyjnej Cu(II), oraz geometria jonu miedzi(II) (zniekształcona piramida kwadratowa) w [Cu(II)(PEMN)NO₃] **25** (Rysunek 14) wpłynęły na znaczne obniżenie intensywności pasm fluorescencji w porównaniu do pozostałych kompleksów (**23** i **24**), na widmach których intensywność pasm fluorescencji była porównywalna. [H9]



Rysunek 14. Widma fluorescencji kompleksów Cu(II) w MeCN czarny 1.47×10^{-5} mol/l **23** (na Rysunku 14 oznaczony jako **1**), czerwony 1.48×10^{-5} mol/l **24** (na Rysunku 14 oznaczony jako **2**), niebieski 7.48×10^{-6} mol/l **25** (na Rysunku 14 oznaczony jako **3**). [H9]

W trakcie prowadzonych badań w ramach rozprawy habilitacyjnej wyizolowałam 53 związki w tym: 24 ligandy, 13 kompleksów srebra(I) oraz 16 kompleksów miedzi(II). Najważniejsze osiągnięcia w tej materii opublikowałam w 9 publikacjach oraz 1 patencie. Wyniki prezentowano na konferencjach naukowych w formie wykładów (4), komunikatów (4) oraz posterów (16).

Następnym istotnym etapem mojej pracy badawczej było uzyskanie cienkich filmów kompleksów oraz ligandów za pomocą mokrych metod (spin- i dip- coating), ich charakterystyka mikroskopowa i spektroskopowa ze szczególną uwagą poświęconą ich właściwościom optycznym. Zastosowanie dużego spektrum kompleksów srebra(I) i miedzi(II) wymienionych powyżej było korzystne ze względu na możliwość wpływania na morfologię, skład oraz właściwości optyczne otrzymywanych cienkich filmów.

Materiały organiczno-nieorganiczne kompleksów miedzi(II) lub srebra(I) otrzymane za pomocą metod spin- lub dip- coating

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań otrzymanych organiczno-nieorganicznych filmów w bateriach słonecznych, diodach elektroluminescencyjnych czy fotoogniwach filmy te powinny być gładkie, homogeniczne, z równomiernie rozprzestrzenionym związkiem na powierzchni substratu.

Dlatego też na tym etapie badań musiałam opracować optymalne parametry powlekania obrotowego takie jak:

- czas nanoszenia związków,
- prędkość powlekania,
- dobór rozpuszczalnika,
- rodzaj podłoża,
- zastosowanie bądź nie immobilizacji powierzchni substratu.

Natomiast w przypadku metody dip coating należało zoptymalizować:

- szybkość oraz czas zanurzania i wynurzania substratu z roztworu,
- czas zanurzenia substratu w roztworze,
- rodzaj rozpuszczalnika,
- rodzaj stosowanego podłoża (krzem, szkło oraz ITO (tlenek indowo- cynowy)).

Cienkie filmy kompleksów miedzi(II)

Dla serii kompleksów $[\text{Cu}(\text{II})(1R,2R)(-)\text{chxn}(3,5\text{-}^t\text{bba})(R\text{-ba})]$, $R=3\text{-OCH}_3$, 5-nba lub CH_3) ustalono, że **niższa prędkość obrotowa powodowała uzyskanie warstw o wyższej zawartości miedzi** (1,48-2,10%), niskich wartościach parametrów szorstkości $R_q < 12$ nm (R_q średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni) **i jednocześnie największej intensywności pasm fluorescencyjnych**. [H2] Filmy $[\text{Cu}(\text{II})(1R,2R)(-)\text{chxn}(3,5\text{-}^t\text{bba})(R\text{-ba})]/\text{Si}$ wykazywały fluorescencję w zakresie 470-536 nm związaną z przejściami wewnątrzligandowymi (IL) (Tabela 5). [H2]

Tabela 5. Zestawienie wyników badań fluorescencji warstw [Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)*chxn*(3,5-^t*bba*)(*R*-*ba*)], *R*=3-metoxba, 5-nba lub CH₃ otrzymanych metodą spin coating. [H2]

związek	Parametry spin coating	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Intensywność
[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- <i>bba</i>)(5- <i>nba</i>)] 27	1000 rpm, 5 s 1000 rpm, 8 s 2000 rpm, 4 s 1000 rpm, 8 s 3000 rpm, 4 s 2000 rpm, 8 s	268	536	2282 2527 338 1023 1654 4909
[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- <i>bba</i>)(<i>hacphen</i>)] 29	2000 rpm, 1 min 2000 rpm, 30 s 1000 rpm, 1 min 1500 rpm, 1 min	236	471	5086 3869 5203 5035
[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- <i>bba</i>)(<i>hacphen</i>)] 29	1000 rpm, 60 s ×2 1000 rpm, 60 s (Si/ <i>i</i> PrOH) 800 rpm, 60 s 800 rpm, 60 s (Si/ <i>i</i> PrOH) 1500 rpm, 60 s (Si/ <i>i</i> PrOH) 1500 rpm, 30 s (Si/ <i>i</i> PrOH) 1500 rpm, 30 s	257	514	1257 1417 2591 1311 2651 4990 8501
[Cu(II)(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)(-) <i>chxn</i> (3,5- <i>ibba</i>)(<i>hacphen</i>)] 29	1000 rpm, 1 min 1000 rpm, 30 s 1500 rpm, 30 s 1200 rpm, 30 s	236	470	1057 1262 1229 1850

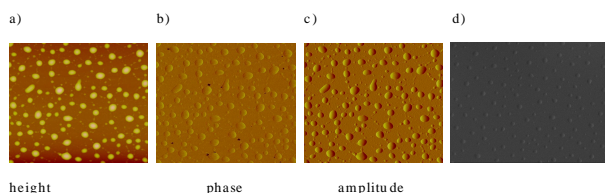
Stwierdziłam, że najlepsze pokrycie substratu i właściwości fluorescencyjne (najwyższą intensywność fluorescencji) wykazywał film [Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)*chxn*(3,5-^t*bba*)(*hacphen*)] **29**/Si(111). Dla [Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)*chxn*(*sal*)(*naftal*)] **26**/Si zawartość kompleksu w warstwie malała wraz z wydłużeniem czasu nanoszenia związków. (Tabela 6) [H1]

Tabela 6. Dane EDX warstw Cu(II)(1*R*,2*R*)(-)*chxn*(*sal*)(*naftal*) **26**/Si [H1]

Parametry powlekania	C(%)	Cu(%)
1000 rpm 5s	19.23	2.38
2000 rpm 10s	13.20	1.45
1000 rpm 20s	9.62	1.19
2000 rpm 20s	7.73	0.87

Innym istotnym czynnikiem wpływającym na morfologię i właściwości warstw jest podłoże. W swoich badaniach kompleksy [Cu(II)(*epy*(3,5-^t*bba*)*Y*)], gdzie *Y*= CH₃COO⁻, Cl⁻, [Cu(II)(*epy*(*pyca*))Cl₂] nanosiłam na 3 różne substraty: krzem, szkło oraz ITO (tlenek indow - cynowy). [H3] Stwierdziłam, że najmniejsze cząstki kompleksu występowały na podłożu krzemowym (0.4 μm do 1 μm), podczas gdy na ITO rozmiar cząstek był znacząco większy (5 μm do 6 μm). Na szkle natomiast występował większy rozrzut rozmiarów cząstek i brak jednolitego pokrycia podłoża. Na substracie krzemowym uzyskałam cienkie, homogeniczne, gładkie filmy [Cu(II)(*PEMN*)*X*], gdzie

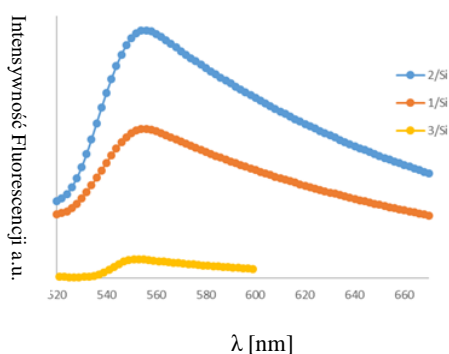
$X = \text{NO}_3^-$, Cl^- lub CH_3COO^- , o grubości 5-25 nm, parametrach szorstkości $R_a = 4,40-6,15$ nm (R_a - średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości) oraz $R_q = 6,43-7,94$ nm. [H9] (Rysunek 15) Interesującą, nietypową morfologię posiadał film $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{NO}_3]$ **25**/Si, który składał się z kulistych, regularnych, równomiernie rozłożonych struktur.



Rysunek 15. Obraz AFM $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{NO}_3]$ **25**/Si, 2500 rpm, 30s x5, a) height (wysokość), b) phase (faza), c) amplitude (amplituda), d) obraz SEM warstwy po napyleniu nanometrycznej warstwy złota z palladem, obszar skanowania 5 μm . [H9]

Najwyższą intensywność fluorescencji odnotowałam dla warstw $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy}(3,5\text{-'bba}))\text{Cl}]\times 0,042\text{H}_2\text{O}$ **18**/Si i **19**/Si otrzymanych z prędkością 2000 rpm o najwyższej zawartości miedzi (12,48% **18** oraz 6,84% **19**). [H3] Podobnie jak dla $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy}(4\text{Him}))\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **21**/Si oraz $[\text{Cu}(\text{II})(\text{epy})_2\text{acacH})\text{O}_2\text{CCH}_3]$ **20**/Si uzyskanych przy 1100 rpm min^{-1} , które fluoryzują w zakresie 552-588 nm. Wykazałam, że warstwy na podłożu szklanym cechuje niższa intensywność fluorescencji niż te na podłożu krzemowym. [H3]

Natomiast dla filmów $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{X}]/\text{Si}$, gdzie $X = \text{NO}_3^-$, Cl^- lub CH_3COO^- zaobserwowałam przesunięcie batochromowe pasm w stosunku do ich położenia na widmach roztworów, co wskazywało na wpływ upakowania cząsteczkowego w ciele stałym na właściwości optyczne związków. [H9] Najniższą intensywność fluorescencji zarówno w roztworze jak i warstw zaobserwowałam dla $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{NO}_3]$ **25**. [H9] (Rysunek 16)



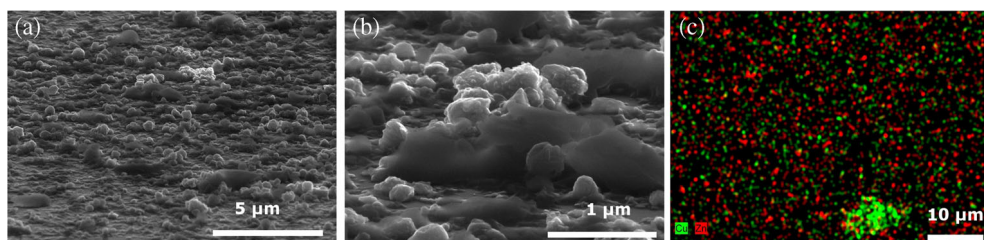
Rysunek 16. Widmo fluorescencji warstw kompleksów $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{Cl}$ **23** (na rysunku oznaczony jako **1**), $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{Cl}]$ **24** (na rysunku oznaczony jako **2**) i $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{NO}_3]$ **25** (na rysunku oznaczony jako **3**) na Si. [H9]

Podsumowując, materiały związków miedzi(II) wykazujące najwyższą intensywność fluorescencji uzyskuje się w procesie wieloetapowego powlekania obrotowego (spin coatingu) po depozycji na podłoże krzemowe. Warstwy te są gładkie, homogeniczne o najwyższej zawartości miedzi (1,5-12,5%).

Warstwy mieszane kompleks Cu(II)/ZnO/Si

Ważnym aspektem w chemii nowych materiałów było zastosowanie nowej grupy prekursorów organiczno-nieorganicznych filmów hybrydowych miedzi(II), które wykorzystane w połączeniu z nanocząstkami tlenku cynku miały wprowadzić nowy typ warstw hybrydowych. Interesującym było połączenie dwóch fluoryzujących mediów i uzyskanie materiałów kompozytowych za pomocą metody powlekania obrotowego.

Do otrzymania warstw kompozytowych ZnO/kompleks miedzi(II) wykorzystano: $[\text{Cu}(\text{II})(\text{en}(\text{pyca})_2)\text{Cl}_2]$ **15**, $[\text{Cu}(\text{II})(\text{en}(\text{pyca})_2)(\text{OOCCH}_3)_2]$ **16**, $[\text{Cu}(\text{II})(\text{en}(4\text{Him})_2)\text{Cl}_2]$ **17** oraz $[\text{Cu}(\text{II})(\text{en}(\text{dmbaH})_2)\text{Cl}_2]$ **14**. [H4] W przypadku filmów mieszanych ZnO-kompleks Cu(II)/Si tworzyły się agregaty i ziarna wskazując na porowatą naturę materiałów, których grubość nie przekraczała 700 nm. (Rysunek 17) Struktura materiałów sugerowała, że są one potencjalnymi sensorami gazów podobnie jak to obserwowano w przypadku filmów kompleksów Cu, Co, Ni oraz Pb.[32-34]

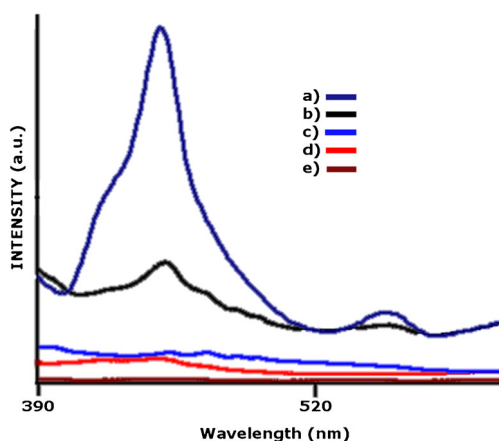


Rysunek 17. SEM/EDS warstw: $[\text{Cu}(\text{II})((\text{en})(4\text{Him})_2)\text{Cl}_2]$ **17**/ZnO/Si: SEM (a, b; cross-section); EDS mapping (c) (Cu - zielony i Zn – czerwony obszar). [H4]

Dla kompozytów wykonano pomiary indentacji i stwierdzono, że wartości twardości indentacji (HIT) oraz modułu sprężystości (EIT), które dla krzemu wynoszą od 10,754

do 11,561 GPa (HIT) i od 172,20 do 191,4 GPa (EIT) były niższe w przypadku otrzymanych kompozytów. Ponadto zaobserwowano znaczący spadek parametrów mechanicznych dla warstw uzyskanych przy niskich prędkościach nanoszenia oraz wydłużonym czasie depozycji (EIT – moduł sprężystości 160,53-153,46 GPa), co wynikało z otrzymania w tych warunkach cieńszych filmów. [H4]

Badając właściwości fluorescencyjne tych warstw stwierdziłam, że intensywność pasm fluorescencji była najniższa dla filmów: kompleks Cu(II)/Si. Jednocześnie najwyższą intensywność fluorescencji wykazywały filmy ZnO/Si. Pasma PL ZnO przy 440 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm, Rysunek 18) uległo wygaszeniu w przypadku mieszanych filmów [Cu(II)(en(4Him)₂)Cl₂] **17**/ZnO/Si oraz [Cu(II)(en(dmbaH)₂)Cl₂] **14**/ZnO/Si. [H4]



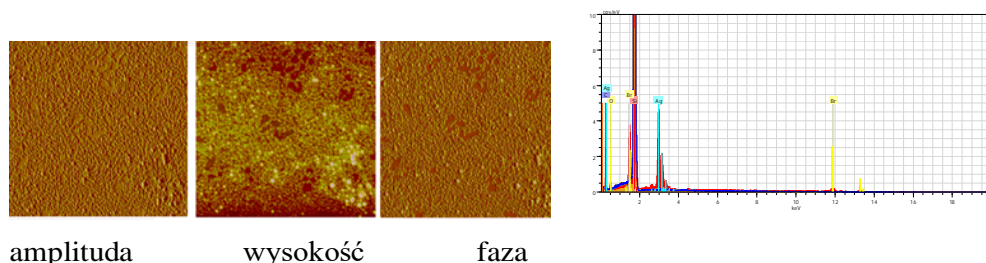
Rysunek 18. Widmo fluorescencji (a) ZnO/Si (2000 rpm, 3 min), (b) [Cu(II)(en(4Him)₂)Cl₂] **17**/ZnO/Si (1500 rpm, 1 min/3000 rpm, 3 min), (c) [Cu(II)(en(dmbaH)₂)Cl₂] **14**/ZnO/Si (2000 rpm, 10 min/3000 rpm, 3 min), (d) [Cu(en(dmbaH)₂)Cl₂] **14**/Si (4000 rpm, 10 min), (e) [Cu(II)(en(4Him)₂)Cl₂] **17**/Si (1500 rpm, 5 min). [H4]

Wykazano, że zastosowanie mieszaniny ZnO-kompleks Cu(II) w metodzie spin coating prowadzi do uzyskania kompozytów organiczno-nieorganicznych o dobrze zdefiniowanej grubości, strukturze oraz właściwościach luminescencyjnych.

Materiały organiczno-nieorganiczne kompleksów srebra(I)

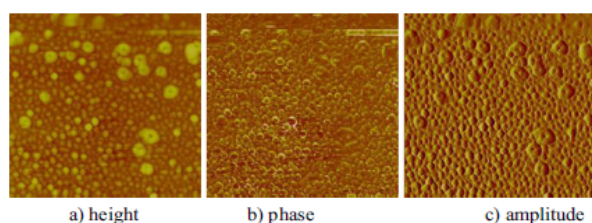
Porównania możliwości dwóch metod nanoszenia związków: spin- jak i dip-coatingu dokonałam podczas depozycji kompleksów [Ag(thet(5-Brthca))₂(NO₃)] **1** oraz [Ag(thet(3-methca))₂(NO₃)] **2**. Za pomocą powlekania zanurzeniowego (dip coating)

otrzymałam wprawdzie warstwy z równomiernie rozmieszczonym związkim na podłożu krzemowym, ale pokrycie substratu było sporadyczne. (Rysunek 19) [H5]



Rysunek 19. Obrazy AFM, EDS warstw $[\text{Ag}(\text{thet}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)] \mathbf{1}/\text{Si}(111)$, **dip coating**, $R_a=4,99$ nm, $R_q=6,28$ nm, max. głębokość 36,0 nm, obszar skanowania $5\mu\text{m}$. [H5]

W technice powlekania obrotowego zauważalny był wpływ zwiększenia liczby etapów procesu powlekania na parametry uzyskiwanych warstw. Wieloetapowość prowadziła do cienkich, homogenicznych materiałów o parametrach $R_q=11,5\text{-}21,7$ nm, a $R_a=8,17\text{-}13,7$ nm. [H5] Wykorzystanie PMMA (polimetakrylan metylu) ułatwiło adhezję do podłoża, zwiększyło równomierność rozproszczenia związków. (Rysunek 20) Proces nanoszenia pozwolił na otrzymanie konformalnych pokryć, co jest bardzo istotne ze względu na możliwość późniejszego ich zastosowania w mikroelektronice, optoelektronice czy medycynie.



Rysunek 20. Obraz AFM warstwy $[\text{Ag}(1R,2R)(+)\text{-diphenen}(9\text{-anthraceneca))}(\text{NO}_3)] \mathbf{4}/\text{Si}/\text{PMMA}$ a) wysokość, b) faza, c) amplituda. [H6]

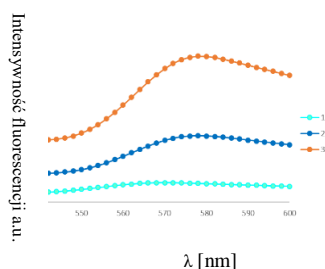
Interesującym było, że w przypadku nanoszenia kompleksu **4** wieloetapowa depozycja z prędkością obrotową w zakresie 800-900 rpm, prowadziła do warstwy z regularnie rozmieszczonymi nietypowymi, sferycznymi, strukturami wyspowymi (wysokość warstwy 55 nm, odległość między strukturami 2,11 nm) [H6]

Natomiast wykonane dla cienkich, gładkich ($R_q=1,59\text{-}3,76$ nm $R_a=1,22\text{-}2,45$ nm) filmów $[\text{Ag}_2(\text{epy}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)_2] \mathbf{11}/\text{Si}$, $[\text{Ag}(\text{bzim-anthr})_2]^+ \text{NO}_3^- \mathbf{10}/\text{Si}$ i $[\text{Ag}(2\text{-}(1H-$

benzimidazol-2-yl)-4-bromo-6-methoxyphenol)₂]NO₃ **12**/Si [H8] pomiary właściwości elipsometrycznych umożliwiły m.in. określenie wielkości przerwy energetycznej, która wyniosła $2,83 \pm 0,02$ eV (438 ± 3 nm) dla **12**/Si, $2,90 \pm 0,01$ eV (428 ± 2 nm) dla **11**/Si oraz $2,95 \pm 0,02$ eV (420 ± 3 nm) dla **10**/Si. [H8]

Podsumowując, dla związków srebra(I) na podłożu Si **gładkie, homogeniczne, organiczno-nieorganiczne filmy kompleksów srebra(I) z równomiernie rozprzestrzenionym związkem uzyskuje się za pomocą metody powlekania obrotowego, metoda powlekania zanurzeniowego nie daje pełnego pokrycia substratu.** Dodatkowo immobilizacja podłoża za pomocą PMMA oraz dobór rozpuszczalnika (thf, MeCN) wpływają na rozmieszczenie związku na podłożu.

Warstwy **3-4**/Si wykazywały fluorescencję pomiędzy 414 nm a 480 nm, gdy $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm, i ponownie większa zawartość Ag – co jest jednoznaczne z większą ilością kompleksu w warstwie skutkowało wyższą intensywnością fluorescencji. [H6] Natomiast wzbudzenie warstw **10-12**/Si pomiędzy 228 a 320 nm prowadziło do emisji związanej z przejściami wewnątrzligandowymi $\pi^* \rightarrow \pi$ w zakresie 470 - 580 nm z jednoczesnym przesunięciem batochromowym pasm warstw w stosunku do położenia pasm roztworów. (Rysunek 21) [H8]



Rysunek 21. Widma fluorescencji cienkich filmów kompleksów $[\text{Ag}_2(\text{epy}(5\text{-Brthca}))_2(\text{NO}_3)_2]$ **11** (na rysunku oznaczony jako **1**), $[\text{Ag}(\text{bzim-anthr})_2]^+ \text{NO}_3^-$ **10** (na rysunku oznaczony jako **2**) i $[\text{Ag}(2\text{-}(1H\text{-benzimidazol-2-yl)-4-bromo-6-methoxyphenol})_2]\text{NO}_3$ **12** (na rysunku oznaczony jako **3**) na Si, $\lambda_{\text{ex}}= 282$ nm. [H8]

To zachowanie było wynikiem innej ścieżki przejść bezpromienistych i związane było z ograniczoną konformacyjną labilnością liganda w kompleksie. W porównaniu do warstw innych związków obserwowano przesunięcie pasm w kierunku dłuższych fal, co można powiązać z obecnością pierścieni benzimidazolowych w strukturze związku. Najwyższą intensywność fluorescencji zanotowano dla warstwy kompleksu $[\text{Ag}(2\text{-}(1H-$

benzimidazol-2-yl)-4-bromo-6-methoxyphenol)₂]NO₃ **12** ($\lambda_{\text{ex}} = 282 \text{ nm}$) o większej zawartości % jonów srebra(I) w warstwie uzyskanej przy 2500 rpm, czasie 30 s. [H8]

Metodyka otrzymywania cienkich warstw kompleksów srebra(I) za pomocą powlekania obrotowego nie była znana więc objęto ją ochroną patentową (**patent PL nr 228295 B1**) dotyczącą sposobu otrzymywania warstw, optymalizacji warunków nanoszenia kompleksów srebra(I) na podłoże oraz doboru rozpuszczalnika na przykładzie [Ag(1R,2R)(-)-chxn(pyca)₂(C(CH₃)₃COO)]. [H10]

Rezultaty dotyczące otrzymywanie cienkich materiałów zostały opublikowane w 9 pracach z IF, przy czym najwyższy IF= 4.197. Objęto je również ochroną patentową 1. Wyniki prezentowano też w formie wykładów (4), komunikatów (4) oraz posterów (16) na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

7 Omówienie wyników opisanych w publikacjach dotyczących osiągnięcia naukowego

W przedkładanym autoreferacie prezentuję wyniki badań dotyczących syntezy, właściwości fizykochemicznych nowych związków iminowych oraz ich kompleksów z jonami srebra(I) oraz miedzi(II), a także właściwości cienkich materiałów uzyskanych za pomocą mokrych metod nanoszenia. Tematyka ta wpisuje się w aktualny nurt badań wiodących ośrodków naukowych, dotyczących poszukiwania nowych materiałów do zastosowań w optyce nieliniowej, mikroelektronice oraz diodach luminescencyjnych.

Publikacje przedstawione jako osiągnięcie naukowe omawiają:

- ✓ Charakterystykę wybranych właściwości fizycznych, fotochemicznych, strukturalnych i spektroskopowych zsyntezowanych związków wraz z określeniem wpływu wybranych elementów budowy chemicznej na te właściwości.
- ✓ Zależność pomiędzy strukturą wybranych związków a ich zdolnością do luminescencji.
- ✓ Określenie wpływu warunków nanoszenia roztworów/zawiesin otrzymanych związków na parametry uzyskanych organiczno-nieorganicznych cienkich filmów oraz na ich właściwości fluorescencyjne.

Podsumowanie i najważniejsze osiągnięcia

Głównym celem prac stanowiących podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego, jest poszukiwanie zastosowań nowych związków iminowych- m.in. zasad Schiffa i ich kompleksów srebra(I) oraz miedzi(II) w chemii materiałów i chemii koordynacyjnej. Istotnym aspektem badań był wybór metody powlekania a następnie optymalizacja parametrów spin- i dip-coatingu w celu otrzymania cienkich organiczno-nieorganicznych filmów o właściwościach fluorescencyjnych.

W trakcie badań, realizowanych w ramach rozprawy habilitacyjnej wyizolowałam **53** połączenia obejmujące **24** ligandy, **16** kompleksów miedzi(II) oraz **13** kompleksów srebra(I).

Przeprowadzona przeze mnie charakterystyka związków w roztworze i w fazie stałej pozwoliła mi na sformułowanie następujących wniosków:

1. W połączeniach $[\text{Cu(II)}(\text{epy}(\text{di-t-Buba})\text{X})]$, gdzie $\text{X}=\text{Cl}^-$ lub $^-\text{O}_2\text{CCH}_3$ obecność jonu chlorkowego wymusza odkształconą płasko-kwadratową geometrię otoczenia jonu miedzi(II), a jon octanowy geometrię silnie wydłużonej piramidy kwadratowej.
2. W kompleksach $[\text{Cu(II)}(\text{PEMN})\text{X}]$, gdzie $\text{X}=\text{NO}_3^-$, Cl^- lub CH_3COO^- rodzaj anionu obecnego w sferze koordynacyjnej jonu miedzi(II) wpływa na właściwości spektroskopowe, strukturalne (determinując L.K. i geometrię) oraz optyczne związków miedzi(II). Jon miedzi(II) znajduje się w geometrii odkształconej piramidy kwadratowej L.K.=5, lub geometrii płasko-kwadratowej L.K. = 4.
3. W związkach $[\text{Cu(II)}(1R,2R)(-)\text{chxn}(3,5\text{-}^t\text{bba})(\text{R-ba})]$, gdzie $\text{R}=\text{3-OCH}_3$ 5-nba lub CH_3 oraz $[\text{Cu(II)}(1R,2R)(-)\text{chxn}(\text{R-ba})(\text{naftal})]$, gdzie $\text{R}=\text{H}$ największe odkształcenie geometrii jonu miedzi(II) od geometrii płaskiego kwadratu obserwuje się dla kompleksu zawierającego silnie elektronoakceptorową grupę 5-nba.
4. W kompleksach $[\text{Ag}(\text{thet}(\text{X}))_2(\text{NO}_3)]$, gdzie $\text{X}=\text{5-Brthca}$, 3-methca lub 9-anthraceneca rodzaj aldehydu obecnego w sferze koordynacyjnej jonu srebra(I) wpływa na właściwości spektroskopowe, strukturalne (determinując L.K. i geometrię) oraz optyczne związków srebra(I). Wprowadzenie do pierścienia tiofenowego jonu Br- zamiast grupy CH_3 spowodowało inną redystrybucję elektronów w ligandzie prowadząc do odmiennego unikatowego sposobu koordynacji jonu Ag (L.K=6).

Przeprowadzone badania właściwości fluorescencyjnych wyizolowanych połączeń pozwoliły na następujące stwierdzenia:

1. Związki srebra(I) wykazują w roztworze fluorescencję w zakresie 370-490 nm, gdy wzbudzenia dokonywano pomiędzy 320-385 nm. Natomiast związki miedzi(II) fluoryzują w zakresie 365-588 nm, przy $\lambda_{wz}=222-295$ nm.
2. Wprowadzenie do struktury kompleksu miedzi(II) oraz liganda pochodnych (1*R*,2*R*)(-)*cykloheksanodiaminy* dwóch różnych pierścieni aromatycznych powoduje dualny charakter fluorescencji oraz emisję w postaci dwóch pasm niezależnie odpowiadających na wzbudzenie.
3. Dla $[\text{Ag}(\text{bzim-anthr})_2]^+ \text{NO}_3^-$ intensywność fluorescencji w temperaturze pokojowej była znacznie wyższa niż intensywność fluorescencji liganda, co było niecodziennym dla związków koordynacyjnych srebra(I).
4. Związki $[\text{Ag}(\text{bzim-R})_2](\text{NO}_3)$, gdzie R = anthr, 3-OCH₃-2-Br-1-OH-ba, 2,4-OCH₃-ba wykazują bardzo wysoką wydajność kwantową fluorescencji (Φ od 0.53 do 1).
5. Wraz ze spadkiem polarności rozpuszczalnika pasma emisyjne kompleksów srebra(I) ulegają przesunięciu w kierunku wyższych fal, co jest powiązane z ich geometrią molekularną w stanie wzbudzonego oraz obniżeniem energii rezonansowej.

Na podstawie przeprowadzonych analiz dotyczących cienkich filmów organiczno-nieorganicznych można przedstawić następujące wnioski:

1. Dla materiałów $[\text{Cu}(\text{II})(1*R*,2*R*)(-)\text{chxn}(3,5\text{-}^t\text{bba})(\text{R-ba})]/\text{Si}$, R=3-metoxba, 5-nba lub CH₃, niższa prędkość obrotowa prowadziła do grubszej warstwy o podwyższonej zawartości miedzi, i jednocześnie większej intensywności pasm fluorescencyjnych. Jednoetapowy proces nanoszenia pozwolił na uzyskanie cienkich filmów z równomiernie rozprzestrzonymi związkami na podłożu Si.
2. Rodzaj podłoża wpływa na morfologię i fluorescencję warstw. Dla $[\text{Cu}(\text{II})(\text{PEMN})\text{X}]/\text{Si}$, gdzie X= NO₃⁻, Cl⁻ lub CH₃COO⁻ najlepsze parametry

- warstw wykazywały filmy uzyskane na substracie krzemowym, po uprzedniej immobilizacji za pomocą PMMA.
3. Wykorzystanie metody powlekania obrotowego prowadzi do otrzymania warstw kompozytowych: ZnO/kompleks miedzi(II): [Cu(II)(en(pyca)₂)Cl₂]/ZnO, [Cu(II)(en(pyca)₂)(OOCCH₃)₂]/ZnO, [Cu(II)(en(4Him)₂)Cl₂]/ZnO oraz [Cu(II)(en(dmbaH)₂)Cl₂]/ZnO, które posiadają strukturę porowatą co sugeruje, że są one potencjalnymi sensorami gazów.
 4. Porównując metodę powlekania obrotowego oraz zanurzeniowego stwierdzono, że lepsze filmy kompleksów srebra(I) uzyskuje się w wieloetapowym procesie powlekania obrotowego niż metodą powlekania zanurzeniowego.
 5. Najwyższą intensywność fluorescencji zanotowano dla warstw o najwyższej homogeniczności oraz najwyższej zawartości związków miedzi(II) bądź srebra(I).
 6. Warstwy srebra(I) wykazują fluorescencję pomiędzy 390-580 nm, gdy wzbudzenia dokonano w zakresie 228-361 nm. Natomiast dla warstw Cu(II) obserwowano emisję w zakresie 470-589 nm, gdy λ_{wz} = 67-382 nm. Obserwuje się batochromowe przesunięcie położenia pasm emisyjnych warstw miedzi(II) w stosunku do warstw srebra(I). Jednocześnie zakres emisji promieniowania warstw miedzi(II) i srebra(I) pozwala na konkluzję, że mogą one być wykorzystane w diodach OLED.

Literatura

1. T. Komino, M. Matsuda, H. Tajima, *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 688.
2. A. Tuchscherer, Y. Shen, A. Jakob, R. Mothes, M. Al-Anber, B. Walfort, T. Ruffe, S. Frühauf, R. Ecke, S. E. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **365**, 10.
- ³. Y. Hu, X. Gao, C. Di, X. di Yang, F. Zhang, Y. Liu, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.*, 2011, **23(5)**, 1204.
4. C. M. Che, S. C. Chan, H. F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2004, 1484.
5. T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 157.
6. J. Zhao, B. Zhao, J. Liu, W. Xu, Z. Wang, *Spectrochimica Acta*, 2001, **57A**, 149.
7. M. Szybowicz, T. Runka, M. Drozdowski, W. Bała, A. Grodzicki, P. Piszczek, A. Bratkowski, *J. Mol. Struct.*, 2004, **704**, 107.
8. K. Xiao, Y. Liu, Y. Guo, *Appl. Phys.*, 2005, **A 80**, 1541.

9. D. Verma, R. Dash, K. S. Katti, D. L. Schulz, A. N. Caruso, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2008, **70**, 1180.
10. Y. Jia, J. Li, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 1597.
11. C. H. Chen, J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 161.
12. C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoeye, C. Boissiere, L. Nicole, *C. R. Chim.*, 2010, **13**, 3.
13. I. Bassanetti, Ch. P. Twist, M. G. Kim, A. M. Seyam, H. S. Bazzi, Q. J. Wang, Y. W. Chung, L. Marchiό, M. Delferro, T. J. Marks, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 4629.
14. R. Miao, J. Peng, Y. Fang, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2016, **1**, 242.
15. L. Ding, Y. Fang, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4258.
16. W. Guan, W. Zhou, J. Lu, C. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6981.
17. J. V. Barth, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 1533.
18. L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 993.
19. B. Brauer, D. R. T. Zahn, T. Ruffer, G. Salvan, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **432**, 226.
20. A. Jakob, T. Ruffer, H. Schmidt, P. Djiele, K. Körbitz, P. Ecorchard, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, S. Frühauf, T. Wächtler, S. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **19**, 2975.
21. K. Ueada, G. Tanaka, T. Suzuki, R. Kita, S. Kokado, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2533.
22. A. P. Pokutsa, R. B. Sheparovich, A. B. Zaborovskii, V. I. Kopylets, *Kinetics and Catal.* 2002, **43(5)**, 691.
23. P. Kumar, S. Gorai, M. Kumar Santra, B. Mondal, D. Manna, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 7573.
24. U. Kalinowska-Lis, A. Felczak, L. Checinska, K. Lisowska, J. Ochocki, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **749**, 394.
25. N. Vijayan, N. Balamurugan, R. R. Babu, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, 2005, **275**, e1895.
26. J. Camacho, A. Barazarte, A. Gamboa, *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, **19**, 2023.
27. X. X. Wang, Y. G. Liu, K. V. Hecke, A. Goltsev, G. H. Cui, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2015, **641(5)**, 903.
28. J. Hao, B. Yu, K. V. Hecke, G. Cui, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 2279.
29. M. J. Plater, P. Barnes, L. K. Mc Donald, S. Wallace, N. Archer, T. Gelbrich, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 1633.
30. E. Szłyk, M. Barwiołek, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3642.
31. K. Bernardo, S. Leppard, A. Robert, G. Commenges, F. Dahan, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, 1996, **35(2)**, 387.
32. W. Bin, Z. Li, X. Zuo, Y. Wu, X. Wang, Z. Chen, Ch. He, W. Duan, J. Gao, *Sens. Actuators, B* 2010, **149**, 362.
33. B. Wang, Z. Chen, X. Zuo, Y. Wu, Ch. He, X. Wang, Z. Li, *Sens. Actuators, B*, 2011, **160**, 1.
34. B. Wang, X. Zhou, Ch. Wu, Ch. He, X. Zuo, *Sens. Actuators, B* 2012, **161**, 498.

Akronimy stosowane w załączniku 2

NOE	Jądrowy efekt Overhausera
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
HETCOR	Heteronuclear Correlation Spectroscopy
CD	Dichroizm kołowy
IR	Spektroskopia w podczerwieni
UV-Vis	Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie
OLED	Dioda elektroluminescencyjna
DFT	Dyskretna transformata Fouriera
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
NMR	Magnetyczny rezonans jądrowy
L.K.	Liczba koordynacyjna
HIT	Moduł twardości
EIT	Moduł elastyczności
AFM	Mikroskopia sił atomowych
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa
EDS	Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
PMMA	Polimetakrylan metylu
MS	Spektrometria mas
R _q	Średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni
R _a	Średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości

8 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Wyniki prac prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej dotyczących badań strukturalnych i katalitycznych kompleksów Co(II), Cu(II) i Ni(II) z optycznie czynnymi zasadami Schiffa opublikowałam w 5 artykułach w czasopismach z Listy Filadelfijskiej A, a także objęte zostały one ochroną patentową w postaci 7 patentów oraz zaprezentowane w postaci posterów (**11**) na konferencjach krajowych i międzynarodowych. W celu analizy uzyskanych związków niklu(II), miedzi(II) oraz kobaltu(II) wykorzystałam wielojądrowy NMR, IR, Uv-Vis, CD, analizę termogravimetryczną. Na podkreślenie zasługuje fakt, że charakteryzując związki kobaltu(II) dokonałam także analizy widm ¹H NMR paramagnetycznych połączeń Co(II), co nie stanowiło powszechnej i prostej techniki badawczej. Ponadto wykorzystałam związki Co(II) by zbadać ich właściwości katalityczne w reakcjach utleniania nienasyconych węglowodorów.

Po uzyskaniu stopnia doktora w 2004 roku realizowałam badania w ramach 5 grantów badawczych dotyczące syntezy połączeń palladu(II), platyny(II), miedzi(II) czy

srebra(I), które następnie były badane pod kątem ich wykorzystania jako związków antynowotworowych (**grant KBN 4 T09A 116 23, grant pomostowy JM Rektora UMK**) czy też jako prekursorów metaloorganicznych (**grant MNiSW N204 049 31/1376, grant zamawiany MNiSW PBZ-KBN-118/T09/11, grant MNiSW N N204 546539**).

Zsyntezowane przeze mnie kompleksy palladu(II) można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowią związki Pd(II) z 5,7-ditertbutylo-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidyną (dbtp), 6,8-dimetyloimidazolo[1,5-a]-1,3,5-triazino-4(3H)-onem oraz 6,8-dimetylo-2-tioksa-2,3-dihydroimidazo-[1,5-a]-1,3,5-triazin-4(1H)-onem, które były syntezowane w celu zastosowania ich jako potencjalnych antynowotworowych terapeutyków. Wyizolowałam monokryształ kompleksu [*cis*-PdCl₂(dbtp)(dmsu)], który był pierwszym przykładem mieszanego kompleksu dichlorkowego Pd(II) z N-donorowym (5,7-ditertbutylo-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidina) oraz S-donorowym ligandem, jakim był dimetylosulfotlenek scharakteryzowanego za pomocą analizy rentgenostrukturalnej. Wyizolowane związki były ponadto charakteryzowane za pomocą ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR, ¹³CP MAS NMR, IR, a także analizy termogravimetrycznej. Badania te były realizowane w ramach grantów: **grantu KBN 4 T09A 116 23 oraz grantu pomostowego JM Rektora UMK**.

Drugą grupą uzyskanych połączeń palladu(II) były kompleksy z olefinami o ogólnym wzorze [PdCl₂X₂], gdzie X to: VTMS-trimetylo(winylo)silan, DADMS-diallylodimetylosilan, PTMSA-1-fenylo-2-(trimetylosilylo)acetylen oraz DMB-2,3-dimetylo-2-buten. Zostały one otrzymane w ramach realizacji grantu PBZ-KBN-118/T09/11/2004 "*Związki metaloorganiczne i koordynacyjne w syntezie chemikaliów i materiałów o specjalnych zastosowaniach*". Szczególną uwagę w przypadku tych połączeń ze względu na możliwość wykorzystania jako lotnych prekursorów w metodzie CVD zwróciłam na ich właściwości termiczne. Zostały one scharakteryzowane za pomocą IR, MS oraz analizy termicznej z detekcją IR.

Prowadziłam także badania związane z syntezą kompleksów ceru(IV) z zasadami Schiffa pochodnymi *N,N'*-(1*R*,2*R*)-cykloheksanodiaminy z 2-hydroksy-5-chlorobenzaldehydem lub 2-hydroksy-3,5-dichlorobenzaldehydem oraz (±)cykloheksanodiaminy z benzaldehydem. Związki te charakteryzowałam za pomocą ¹H, ¹³C NMR, DEPT,

HETCOR oraz ^1H NOE NMR. Wyizolowane zostały także monokryształy kompleksów ceru(IV). Analiza rentgenostrukturalna oraz wielojądrowy NMR a szczególnie ^1H NOE NMR, pozwolił na zobrazowanie oddziaływań występujących w uzyskanych związkach w roztworze i ciele stałym.

Kolejną grupą połączeń, które zwróciły moją uwagę były kompleksy miedzi(II) z ligandami N- oraz O- donorowymi. Połączenia o ogólnym wzorze $[\text{Cu}_2(\text{EtNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$, gdzie $\text{R} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n = 1-6$ po charakterystyce strukturalnej (MS, IR, termogravimetrycznej) były wykorzystywane w technice powlekania zanurzeniowego oraz obrotowego, co prowadziło do otrzymywania cienkich filmów kompleksów Cu(II) (**grant MNiSW N N204 546539** „Karboksyłanowe kompleksy miedzi jako substraty do otrzymywania nanomateriałów” oraz **grant Dziekana 3-Ch**, „Otrzymywanie oraz charakterystyka organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych Cu(II) oraz Ag(I) z wykorzystaniem techniki powlekania obrotowego”). Warstwy kompleksów następnie wygrzewano w celu uzyskania cienkich filmów metali lub tlenków metali, wykorzystując mokre metody nanoszenia jako alternatywne do metody CVD (chemicznego osadzania z fazy gazowej). W Tabeli 7 umieściłam zestawienie prac naukowych i twórczych.

W latach 2006-2018 czterokrotnie otrzymałam nagrodę zespołową JM Rektora UMK w Toruniu za działalność naukowo badawczą. Ponadto byłam promotorką **15** prac licencjackich, **4** inżynierskich i **5** magisterskich, a także opiekunem **2** prac magisterskich. Obecnie jestem promotorką 3 prac magisterskich. Byłam jedną z inicjatorek imprezy cyklicznej prowadzonej od 2002 roku do chwili obecnej w ramach Toruńskiego Festiwalu Nauki i Sztuki. Zajęcia prowadzone są w formie warsztatów, na których uczestnicy w wieku 6-16 lat wykonują osobiście proste eksperymenty chemiczne. Od 2017 roku jestem członkiem Rady Młodych - organu doradczego powołanego przez Dziekana Wydziału Chemii UMK w Toruniu.

Moje najbliższe plany badawcze koncentrują się wokół połączeń srebra(I) i miedzi(II) z innymi niż dotychczas aminami aromatycznymi i alifatycznymi oraz możliwością ich wykorzystania do otrzymywania cienkich warstw nanometrycznych oraz kompozytów ZnO/kompleks Cu(II) lub ZnO/kompleks Ag(I). Zainteresowania badawcze chciałabym poszerzyć w kierunku połączeń cynku(II) oraz warstw mieszanych kompleks cynku/kompleks miedzi, a także warstw kompleksów metali ziem rzadkich oraz badania

ich właściwości optycznych. Jednocześnie chciałabym wykorzystać te połączenia do otrzymania diod elektroluminescencyjnych OLED.

Tabelaryczne zestawienie osiągnięć w pracy naukowo-badawczej

Tabela 7. Zestawienie prac naukowych lub twórczych.

Rodzaj publikacji	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Razem
Czasopisma z IF wyróżnione w Journal Citation Reports	4	15	19
Czasopisma bez IF wyróżnione w Journal Citation Reports	x	x	x
Razem publikacje wyróżnione w JCR	4	15	19
Publikacje w recenzowanym czasopiśmie krajowym lub zagranicznym	x	x	x
Razem publikacje	4	15	19
Rozdział w monografii	x	1	1
Patenty UP RP	x	9	9
IMPACT FACTOR	3.499	36.929	40.428
Liczba punktów MNiSW	42	801	843
Liczba cytowań według bazy Web of Science Core Collection	211		
Liczba cytowań (bez autocytowań) według bazy Web of Science Core Collection	178		
Indeks Hirscha według bazy Web of Science Core Collection	8		
Autorstwo i współautorstwo wykładów i komunikatów konferencyjnych i zjazdowych	x	13	13*
Postery konferencyjne i zjazdowe	11	18	29*
Razem wszystkie wystąpienia konferencyjne i zjazdowe	11	31	42*
Corresponding author	x	9	9
First author	x	9	9
Projekty badawcze (kierownik)	x	1	1

Projekty badawcze (główny wykonawca)	1	3	4
Projekty badawcze (wykonawca)	x	6	6
Recenzowanie artykułów w czasopismach zagranicznych	x	44	44

¹Zestawienie osiągnięć w pracy naukowo-badawczej opracowałam w oparciu o bibliometrię przygotowaną przez Bibliotekę Główną UMK (s. 177) w dniu 18.02.2019 r. *Zestawienie nie uwzględnia 2 posterów prezentowanych osobiście oznaczonych w wykazie nr 1 oraz 15, a także wykładu, którego byłam współautorką oznaczonego nr 11

Zainteresowania naukowe

Związki srebra, miedzi, niklu, kobaltu, zasady Schiffa, ligandy N, N,O- oraz wielodonorowe, właściwości strukturalne i spektroskopowe związków, spektroskopia IR, DRIFT, NMR, UV-Vis, dichroizm kołowy (CD), analiza termiczna, fluorescencja, cienkie filmy, mokre metody nanoszenia warstw: spin- i dip- coating, metody mikroskopowe SEM/EDX, AFM, TEM.

Magdalena Baranich