



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: **Daria Kowalkowska-Zedler**

Dyscyplina naukowa: **nauki chemiczne**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Jedno- i wielordzeniowe heteroleptyczne silanotiolany Co(II) i Ni(II) – badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne.**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Mono- and polynuclear silanethiolates of Co(II) and Ni(II) – structural, spectral and magnetic studies.**

Promotor

podpis

dr hab. inż. Agnieszka Pladzyk

Gdańsk, rok 2021



OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: **Daria Kowalkowska-Zedler**

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej: **Jedno- i wielordzeniowe heteroleptyczne silanotiolany Co(II) i Ni(II) – badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne** do celów naukowych lub dydaktycznych.¹

Gdańsk, dnia
podpis doktoranta

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),² a także odpowiedzialności cywilnoprawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Agnieszką Pladzyk.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody*~~ na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia
podpis doktoranta

*) niepotrzebne skreślić

¹ Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

² Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.





OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: silanotiolany kobaltu(II), silanotiolany niklu(II), analiza rentgenostrukturalna, badania magnetyczne, jednocząsteczkowe magnesy molekularne

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: cobalt(II) silanethiolates, nickel(II) silanethiolates, X-ray structure analysis, magnetic studies, single molecular magnets

Streszczenie rozprawy w języku polskim:

Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość zastosowania związków kompleksowych Co(II) i Ni(II) jako jednocząsteczkowe magnesy molekularne (SMM). Wysiłki naukowców skupiają się na poznaniu zależności pomiędzy strukturą molekularną związków, a ich właściwościami magnetycznymi. Znane są przykłady związków typu SMM opartych na jonach Co(II) i Ni(II), w których metal koordynowany jest przez miękkie S-donorowe ligandy tiolanowe, jednak obszar ten nie został jeszcze wystarczająco poznany.

W ramach tej pracy otrzymano szereg heteroleptycznych związków kompleksowych Co(II) i Ni(II), w których rolę miękkiego liganda S-donorowego pełni tri-*tert*-butoksylsilanotiol, natomiast zastosowane ligandy N-donorowe to związki będące aminami cyklicznymi, pochodnymi imidazolu lub pirydyny. Otrzymano kryształy jednordzeniowych związków **1-3**, **6**, **8**, **9-13**, dwurdzeniowych kompleksów **4** i **7** oraz polimerów koordynacyjnych **14** i **15**, dla których wykonano pomiary XRD. Wszystkie związki zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii FT-IR, a dla związków **1-8** oraz **15** dodatkowo wykonano stało- i zmiennoprądowe pomiary magnetyczne oraz spektroskopii EPR w paśmie X. Związki **1-8** wykazują zachowanie typowe dla paramagnetycznych jonów Co(II) w stanie wysokospinowym, ze znacznym wpływem efektu ZFS w niskich temperaturach. W związku **15** ujawniono obecność słabych oddziaływań Ni...Ni typu AFM.





Streszczenie rozprawy w języku angielskim:

Literature reports indicate the possibility of using Co(II) complex compounds as single molecular magnets (SMM). Scientists are focused on investigating the correlation between the molecular structure of compounds and the magnetic properties they exhibit. There are examples of SMMs based on Co(II) and Ni(II) ions, with metal coordinated by soft S-donor thiolate ligand, but this area is not sufficiently investigated so far.

This work describes a number of obtained heteroleptic Co(II) and Ni(II) complexes, which contain tri-*tert*-butoxysilanethiol as a soft S-donor thiolate ligand and cyclic amines, imidazole and pyridine derivatives were used as N-donor ligands. Monocrystals of mononuclear compounds **1-3**, **6**, **8**, **9-13**, dinuclear complexes **4** and **7** as well as coordination polymers **14** and **15** were characterized by a single-crystal X-ray and FT-IR spectroscopy. Additionally, for complexes **1-8** and **15** *dc* and *ac* magnetic measurements were performed followed by X-band EPR spectroscopy. Compounds **1-8** show behaviour typical for high-spin paramagnetic Co(II) ions, with significant contribution of ZFS effect at low temperatures. In **15** the presence of weak Ni \cdots Ni AFM interactions was revealed.





*„Ucz się od dnia wczorajszego,
żyj dniem dzisiejszym i miej nadzieję na jutro.
Najważniejsze to nigdy nie przestać pytać.”*
Albert Einstein



*Składam serdeczne podziękowania mojej Promotor
dr hab. inż. Agnieszce Pładzyk
za opiekę naukową, wsparcie, cierpliwość
oraz wszelką pomoc okazaną mi w trakcie realizacji tej pracy.*

*Dziękuję wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom
z Katedry Chemii Nieorganicznej,
którzy swoją pomocą i życzliwością
przyczynili się do powstania niniejszej pracy.*

*Dziękuję mojej Rodzinie, a w szczególności Tacie
za przekazanie mi ciekawości świata,
za wzór pracowitości, wytrwałości w dążeniu do celu
i wiarę we mnie od najmłodszych lat
oraz Mężowi za ogromną cierpliwość, zrozumienie
i nieocenione wsparcie każdego dnia.*

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI.....	8
1. WPROWADZENIE	10
2. WYKAZ SKRÓTÓW.....	11
3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	13
3.1. Magnetyzm molekularny	13
3.2. Silanotiolanowe kompleksy Co(II) i Ni(II)	22
3.2.1. Triarylosilanotiolany oraz trialkilosilanotiolany Co(II) i Ni(II)	22
3.2.2. Trialkoksylsilanotiolany oraz triaryloksylsilanotiolany Co(II) i Ni(II)	31
4. CEL PRACY	42
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	43
5.1. Odczynniki oraz aparatura chemiczna	43
5.2. Synteza związków kompleksowych	44
5.2.1. Synteza związku kompleksowego 1 $3 \cdot [\text{CoSSi}(\text{OtBu})_3]_2(2\text{AP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	44
5.2.2. Synteza związków kompleksowych 2 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(3\text{AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ i 3 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(4\text{AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	44
5.2.3. Synteza związków kompleksowych 4 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-}3\text{AMP})_2]$ i 5 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-}4\text{AMP})_2]_n$	45
5.2.4. Synteza związków kompleksowych 6 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{ppd})_2]$, 7 $[\text{Co}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-ppz})(\text{NH}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$, 8 $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{Etim})_2]$	45
5.2.5. Synteza związków kompleksowych 9 $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(2\text{AP})_2]$, 10 $4 \cdot [\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(2\text{AP})] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$, 11 $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(4\text{AP})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	46
5.2.6. Synteza kompleksu $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$	47
5.2.7. Synteza związków kompleksowych 12 $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(4\text{AP})_2]$, 13 $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(3\text{AMP})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ oraz 14 $[\{\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-}4\text{AMP})_2\}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]_n$	47
5.2.8. Synteza związku kompleksowego 15 $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-api})_2]_n$	48
6. WYNIKI I DYSKUSJA.....	49
6.1. Synteza związków kompleksowych	49
6.2. Analiza rentgenostrukturalna XRD – opis struktur otrzymanych związków.....	50
6.2.1. Związek 1	50
6.2.2. Związek 2	53
6.2.3. Związek 3	55
6.2.4. Związek 4	57



6.2.5. Związek 5	59
6.2.6. Związek 6	60
6.2.7. Związek 7	62
6.2.8. Związek 8	64
6.2.9. Związek 9	65
6.2.10. Związek 10	68
6.2.11. Związek 11	71
6.2.12. Związek 12	73
6.2.13. Związek 13	75
6.2.14. Związek 14	78
6.2.15. Związek 15	79
6.3. Analiza spektralna FT-IR – opis zarejestrowanych widm	82
6.4. Analiza wyników pomiarów magnetycznych	85
6.4.1. Pomiary magnetyczne stałoprądowe (dc) – opis wyników dla związków 1-5	85
6.4.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR – analiza wyników dla związków 1-5	89
6.4.3. Pomiary magnetyczne zmiennoprądowe (ac) – opis wyników dla związków 1-5	94
6.4.4. Pomiary magnetyczne stałoprądowe oraz spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego – opis wyników dla związków 6-8	99
6.4.5. Pomiary magnetyczne stałoprądowe – opis wyników dla związku 15	106
6.4.6. Pomiary magnetyczne zmiennoprądowe – opis wyników dla związku 15	109
7. PODSUMOWANIE	112
8. DOROBEK NAUKOWY	114
9. LITERATURA	116
10. MATERIAŁY DODATKOWE	123

1. WPROWADZENIE

Materiały magnetyczne stanowią nieodłączny element życia codziennego. Znajdują one zastosowanie jako elementy urządzeń przemysłowych, użytku domowego, medycznego, jak również w technologiach nośników danych. Co więcej, dążenie do miniaturyzacji nowych wydajnych urządzeń technologicznych stanowi siłę napędową poszukiwania materiałów magnetycznych o nowych, interesujących właściwościach.

Jednym z obszarów intensywnie badanych jest ten związany z projektowaniem i syntezą magnesów molekularnych. Niezwykłe właściwości fizyczne tych materiałów, nieosiągalne dla tradycyjnych materiałów magnetycznych, takie jak mała gęstość, przezroczystość optyczna, elastyczność mechaniczna, czy też biokompatybilność powodują, że są one szczególnie atrakcyjne ze względu na ich potencjalne zastosowania, szczególnie w technologii nośników danych o dużej gęstości zapisu. W ostatnich latach zainteresowanie naukowców koncentruje się wokół nowej klasy związków nazywanych magnesami jednocząsteczkowymi (*ang.* Single-Molecule Magnets, SMM). Są to układy molekularne, które w odpowiednich warunkach zachowują się jak pojedyncze, izolowane nanowymiarowe magnesy. Dlatego też, wysiłki naukowców skupiają się na poznaniu zależności pomiędzy strukturą molekularną syntezowanych nowych związków kompleksowych, a ich właściwościami magnetycznymi, aby móc w sposób powtarzalny otrzymywać układy o pożądanym parametrach magnetycznych.

Przykładem tego typu związków są jedno- i wielordzeniowe związki koordynacyjne oparte na jonach Co(II) i Ni(II), w których metal koordynowany jest przez miękkie S-donorowe ligandy tiananowe. Poza kilkoma przykładami, związki tego typu są nieliczne. Dotychczas opublikowane badania pokazują, że ligandy siarkowe mają zdolność do rozszczepiania stanów energetycznych jonu centralnego, co ma duży wpływ na właściwości magnetyczne układów, w których występują. Obszar ten nie został jednak jeszcze wystarczająco poznany, dlatego też badania realizowane w ramach zaprezentowanej rozprawy doktorskiej są temu dedykowane.

2. WYKAZ SKRÓTÓW

3AMP – 3-(aminometylo)pirydyna

4AMP – 4-(aminometylo)pirydyna

2AP – 2-aminopirydyndyna

3AP – 3-aminopirydyndyna

4AP – 4-aminopirydyndyna

api – 1-(3-aminopropylo)imidazol

azpy – 4,4'-azopirydyndyna

bbi – 1,4-bis(imidazol-1-ilo)butan

4,4'-bipy – 4,4'-bipirydyndyna

biqu – 2,2'-bichinolina

bpe – 1,2-bis(2-pirydylo)etan

Bu – butyl

*t*Bu – *tert*-butyl

dipp – 2,6-diizopropylofenyl

dmpda – *N,N*-dimetylopropano-1,3-diamina

dnbz – anion kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego

2,5-dMepy – 2,5-dimetylopirydyna

3,5-dMepy – 3,5-dimetylopirydyna

dppe – (etano-1,2-diylo)bis(difenylofosfan)

dppm – (metano-1,1-diylo)bis(difenylofosfan)

dppp – (propano-1,3-diylo)bis(difenylofosfan)

EPR – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego¹

Et – etyl

2-Etim – 2-etyloimidazol

Etim – 1-etyloimidazol

FT-IR – spektrokopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

hda – heksano-1,6-diamina

hpda – heptano-1,7-diamina

HF EPR – spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego wysokiej częstotliwości

Me – metyl

2-Mepy – 2-metylopirydyna

3-Mepy – 3-metylopirydyna

Me₃TACN – 1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacykloheksan

mdabco – *N*-metylo-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan

Meim – 1-metyloimidazol

¹H NMR – spektroskopia protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego

nqu – 5-nitrochinolina



pda – pentano-1,5-diamina
Ph – fenyl
pmdeta – *N,N,N,N,N'*-petametylo dietylenotriamina
ppd – piperydyna
ppz - piperazyna
prda – propano-1,3-diamina
prz – pirazyna
py – pirydyna
pydc – 2,6-di(hydroksymetylo)pirydyna
pydm – kwas 2,6-pirydynodikarboksylowy
qx – chinoksalina
SIM – ang. *Single Ion Magnets* – jednocząsteczkowe magnesy molekularne
SMM – ang. *Single Molecular Magnets* – jednojonowe magnesy molekularne
TBST – tri-*tert*-butoksylanotiol
TDST – *tris*(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol
THF – tetrahydrofuran
tmeda – *N,N,N,N*-tetrametyloetylenodiamina
tpa^{Mes} – *tris*((5-mezytylo-1*H*pirol-2-ilo)metylo)amina
UV-Vis – spektroskopia w nadfiolecie oraz świetle widzialnym
XRD – dyfrakcja rentgenowska
ZFS – rozszczepienie stanu podstawowego w polu zerowym

Zestawienie zsyntezowanych i omówionych w ramach pracy związków znajduje się na stronach dołączonych do pracy. Rozprawa doktorska w formie pliku .pdf oraz pliki .cif ze strukturami omawianych związków dołączono do pracy na nośniku pamięci.

3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3.1. Magnetyzm molekularny

Magnetyzm molekularny to interdyscyplinarna dziedzina nauki, łącząca zagadnienia chemii koordynacyjnej, fizyki eksperymentalnej, inżynierii materiałowej, inżynierii krystalicznej i nanotechnologii. Jego historia sięga 1952 roku, kiedy to za pomocą paramagnetycznego rezonansu elektronowego scharakteryzowano właściwości magnetyczne octanu miedzi(II) [1]. Jednak zainteresowanie magnetyzmem molekularnym znacznie wzrosło dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, dzięki odkryciu układów molekularnych, które wykazywały spontaniczne namagnesowanie. Takie magnetyki molekularne zostały nazwane jednocząsteczkowymi magnesami (ang. *Single Molecular Magnets*, SMM) lub nanomagnesami molekularnymi [2, 3]. Choć od tego czasu dokonano wielu ważnych odkryć, to magnetyki molekularne w dalszym ciągu są przedmiotem intensywnych badań. Niezwykłe właściwości fizyczne tych materiałów, nieosiągalne dla tradycyjnych materiałów magnetycznych, takie jak mała gęstość, przezroczystość optyczna, elastyczność mechaniczna i biokompatybilność powodują, że są one szczególnie atrakcyjne ze względu na ich potencjalne zastosowania, między innymi jako elementy nośników danych o dużej gęstości zapisu, elementy komputerów kwantowych, czy też nowoczesnej spintroniki [4-7].

Nanomagnes molekularny to układy, które w odpowiednich warunkach zachowują się jak pojedyncze, izolowane nanowymiarowe magnesy. W literaturze podawane są trzy podstawowe warunki, które musi spełniać dana cząsteczka, aby mogła być określana mianem jednocząsteczkowego magnesu SMM. Należą do nich:

1. duże, ujemne wartości parametru D , które wskazują na występowanie anizotropii jednoosiowej i rombowej,
2. obecność odpowiednio silnych sprzężeń magnetycznych, zapewniających dobrą separację podstawowego stanu spinowego od stanów o wyższej energii, takich, by móc zaobserwować zmianę magnetyzacji jedynie w obrębie stanu podstawowego S ,
3. zaniedbywalne oddziaływania pomiędzy klastrami, w porównaniu z oddziaływaniami wewnątrz klastra.

Tego typu związki w odpowiednio niskiej temperaturze i bez udziału pola magnetycznego charakteryzują się statystycznym rozkładem wypadkowych momentów magnetycznych pojedynczych molekuł. Po przyłożeniu pola magnetycznego momenty ustawiają się zgodnie z jego kierunkiem, natomiast po wyłączeniu pola magnetycznego w temperaturze $T < T_B$, gdzie T_B jest tzw. temperaturą blokowania, czyli blokady określonego uporządkowania momentów magnetycznych, stan ten pozostaje „zamrożony”. Warunkiem koniecznym do wystąpienia takiego zjawiska jest posiadanie przez badane związki magnetycznej anizotropii jednoosiowej, wynikającej z rozszczepienia stanu podstawowego w zerowym polu magnetycznym, pod wpływem pola krystalicznego ligandów (ang. *Zero Field Splitting*, ZFS). Efekt ZFS występuje



w układach o spinie cząsteczki $S > \frac{1}{2}$ i jest wyrażony parametrem D . W przypadku, gdy $D < 0$, związek charakteryzuje się anizotropią jednoosiową, co prowadzi do powstania bariery energetycznej U_{eff} pomiędzy dwoma energetycznie zdegenerowanymi stanami o liczbach kwantowych $m_s = \pm S$, definiowanej jako $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ oraz $U_{\text{eff}} = (S^2 - 1/4)|D|$ odpowiednio dla układów o całkowitej bądź niecałkowitej wartości spinu cząsteczki [8, 9]. W przypadku odpowiednio dużej wartości U_{eff} relaksacja magnetyczna pomiędzy dwoma stanami podstawowymi ($\pm S$) może być powolna i następować w okresie nawet do kilku miesięcy. W związku z tym poszukiwane są układy o odpowiednio dużej wartości bariery energetycznej U_{eff} , umożliwiającą uzyskanie relatywnie dużej wartości temperatury blokowania T_B [8-11].

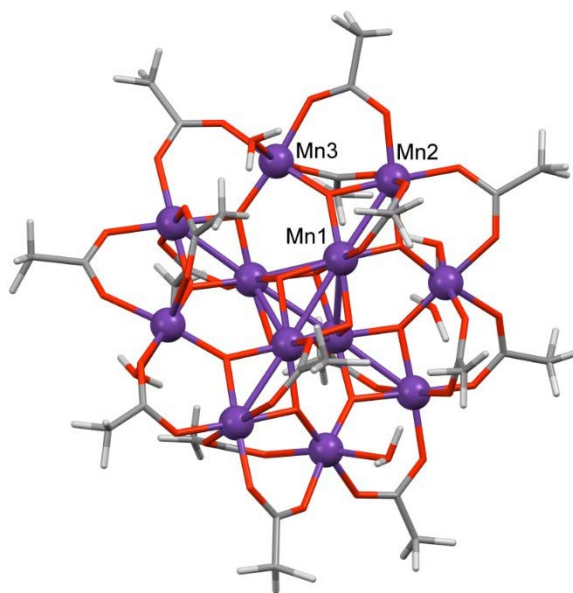
Występowanie zjawiska powolnej relaksacji magnetycznej dla poszczególnych związków, w odpowiednio niskich temperaturach pozwala obserwować histerezę magnetyczną, czyli zależność wartości namagnesowania M danego układu od zewnętrznego pola magnetycznego H , która przybiera postać pętli, wynikającej z „zamrożenia” orientacji momentu magnetycznego w przestrzeni. Histereza tego typu wykazuje strukturę schodkową, związaną z kwantowaniem orientacji momentu magnetycznego obiektów magnetycznych w skali nano. Nanomagnes są więc postrzegane jako potencjalne nowe nośniki informacji o rekordowej gęstości zapisu oraz jako elementy umożliwiające przetwarzanie informacji z wykorzystaniem efektów kwantowych [4-7, 11, 12].

Wysiłki naukowców badających układy będące jednocząsteczkowymi magnesami koncentrują się na określeniu zależności pomiędzy ich strukturą molekularną, a właściwościami magnetycznymi jakie wykazują. Okazuje się, że poprzez racjonalne planowanie syntez, w oparciu o poznane zależności magneto-strukturalne, można otrzymać związki kompleksowe o coraz lepszych parametrach magnetycznych (U_{eff}), a to automatycznie przekłada się na rozwój wiedzy na temat układów SMM [11, 13-16].

Pierwszym związkiem, który został opisany jako układ typu SMM był wielordzeniowy kompleks manganu o budowie klastrowej i wzorze sumarycznym $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 3.1) [17]. Kryształy tego związku zbudowane są z dwunastordzeniowych (Mn_{12}) klastrów o wzorze $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$, czterech cząsteczek wody oraz dwóch nieuporządkowanych cząsteczek kwasu octowego. Sama struktura tego związku jest dość niezwykła, ponieważ kształtem przypomina płatek śniegu.

W dwunastordzeniowych cząsteczkach związku poszczególne jony manganu są wzajemnie połączone poprzez „potrójnie” mostkujące atomy tlenu oraz koordynujące poprzez atomy tlenu grupy karboksylowe jonów octanowych pełniących rolę ligandów mostkujących. W rezultacie, wszystkie centra metaliczne przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru. Doświadczalnie stwierdzono, że średni stopień utlenienia przypadający na każdy z atomów manganu budujących klastr wynosi +3,34 z czego wynika, że osiem z nich występuje na +3 stopniu utlenienia, a pozostałe cztery na +4 stopniu utlenienia.





Rys. 3.1. Struktura molekularna klastra $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17].

Rozróżnienie tych jonów w strukturze krystalicznej pod kątem wykazywanego stopnia utlenienia jest możliwe dzięki występowaniu silnego efektu Jahn-Tellera właśnie w przypadku jonów Mn^{3+} . Na tej podstawie można było stwierdzić, że Mn1 to jon Mn^{4+} , natomiast Mn2 i Mn3 to jony Mn^{3+} . Autorzy tej publikacji wysnuli również przypuszczenie, że związek ten może wykazywać interesujące właściwości magnetyczne, tłumacząc to występowaniem niewielkich odległości pomiędzy poszczególnymi centrami metalicznymi ($2,767(3)$ - $3,447(3)$ Å), umożliwiającymi występowanie oddziaływań nadwymyennych, czyli oddziaływań występujących pomiędzy odległymi od siebie centrami magnetycznymi za pośrednictwem występujących w strukturze związku mostków molekularnych. W przypadku opisywanego związku są to mostki tlenowe, a obecność wspomnianych oddziaływań jest odpowiedzialna za porządkowanie momentów magnetycznych w danym układzie [17].

Dopiero po trzynastu latach od opublikowania struktury opisanego powyżej dwunastordzeniowego klastra, szczegółowo zbadano jego właściwości magnetyczne i na podstawie uzyskanych wyników opracowano koncepcję nowej klasy związków magnetycznych, czyli jednocząsteczkowych magnesów molekularnych, co zostało opisane w czasopiśmie *Nature* [2]. Opisywany kompleks zbudowany jest z ośmiu jonów Mn^{3+} o spinie $S = 2$ oraz czterech jonów Mn^{4+} o spinie $S = 3/2$. Badania magnetyzacji w zakresie wysokich pól magnetycznych wykazały, że jony te są sprzężone magnetycznie i w związku z tym, całkowity spin cząsteczki w stanie podstawowym (o najniższej energii) wynosi $S = 10$. Związek ten charakteryzuje się również jednoosiową anizotropią magnetyczną ($D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$, $U_{\text{eff}} = 60 \text{ cm}^{-1}$ i $T_B \approx 3 \text{ K}$) i dość długim czasem relaksacji magnetycznej w temperaturze poniżej 4 K (w temperaturze 2 K relaksacja momentu magnetycznego pojedynczej cząsteczki zachodzi



w czasie ok. 2 miesięcy), dzięki czemu, w tak niskiej temperaturze, można było zaobserwować wyraźną histerezę magnetyczną.

Powyższy związek jest traktowany jako swoisty archetyp układów wykazujących właściwości charakterystyczne dla jednocząsteczkowych magnezów. Od tego czasu nastąpił intensywny rozwój badań w kierunku poszukiwania układów wykazujących tego typu właściwości. W ciągu ostatnich lat wysiłki naukowców były nakierowane na otrzymywanie układów molekularnych charakteryzujących się zarówno wysoką anizotropią magnetyczną, jak i wysokim spinem cząsteczki w stanie podstawowym. Synteza związków kompleksowych charakteryzujących się odpowiednio dużą wartością U_{eff} , tak by uzyskać relatywnie duże wartości T_B ma ogromne znaczenie, chociażby ze względu na potencjalną możliwość ich wykorzystania w charakterze pamięci magnetycznej.

Początkowo uwaga badaczy skupiała się na syntezie związków wielordzeniowych o budowie klastrów i bazowała na założeniu, że silne sprzężenie magnetyczne typu ferromagnetycznego, występujące pomiędzy centrami metalicznymi w klastrach, będzie generować wysokie wartości całkowitego spinu S tych cząsteczek, przy równoczesnym uzyskaniu wysokich wartości U_{eff} . W efekcie, zsyntezowano szereg homometalicznych związków koordynacyjnych metali o budowie klastrów; wśród nich zdecydowaną większość stanowią kompleksy Mn(III), ale w literaturze można znaleźć również przykłady tego typu związków otrzymanych dla jonów Fe(III), V(III), a także Ni(II) czy Co(II), a ich właściwości magnetyczne okazały się być dość obiecujące [18-22].

Strategią alternatywną, mającą prowadzić do uzyskania wysokich wartości efektywnej bariery energetycznej U_{eff} , było zwiększenie anizotropii magnetycznej syntezowanych związków, wyrażanej parametrem D . Okazało się jednak, że kontrola całkowitej anizotropii magnetycznej w przypadku cząsteczek wielordzeniowych jest zadaniem bardzo trudnym, a wręcz niemożliwym do zrealizowania. W większości przypadków bowiem, wzrost wartości całkowitego spinu S danej cząsteczki, powoduje jednocześnie spadek jej anizotropii magnetycznej, co ma zarazem wpływ na obniżenie wartości U_{eff} . Dlatego też, naukowcy skierowali swoją uwagę na nową klasę związków – układów jednordzeniowych nazywanych magnesami jednojonowymi (ang. *Single-Ion Magnets*, SIM), które w swojej strukturze posiadają tylko jedno centrum metaliczne o charakterze paramagnetycznym. Za anizotropię magnetyczną tego typu układów odpowiedzialne jest przede wszystkim sprzężenie spin-orbita, czyli wzajemne oddziaływanie pomiędzy orbitalnym a spinowym momentem magnetycznym. Badania pokazały, że anizotropię magnetyczną kompleksów jednordzeniowych można kontrolować poprzez siłę i geometrię pola krystalicznego użytych ligandów, co w przypadku układów wielordzeniowych nie było możliwe [11-13, 23].

Powolną relaksację magnetyczną w przypadku układów jednordzeniowych po raz pierwszy zaobserwowano dla wysokospinowego kompleksu Fe(II) o wzorze $[\text{Fe}(\text{tpa}^{\text{Mes}})]^-$ [24, 25]. Jest to związek kompleksowy o geometrii piramidy trygonalnej, który charakteryzuje się



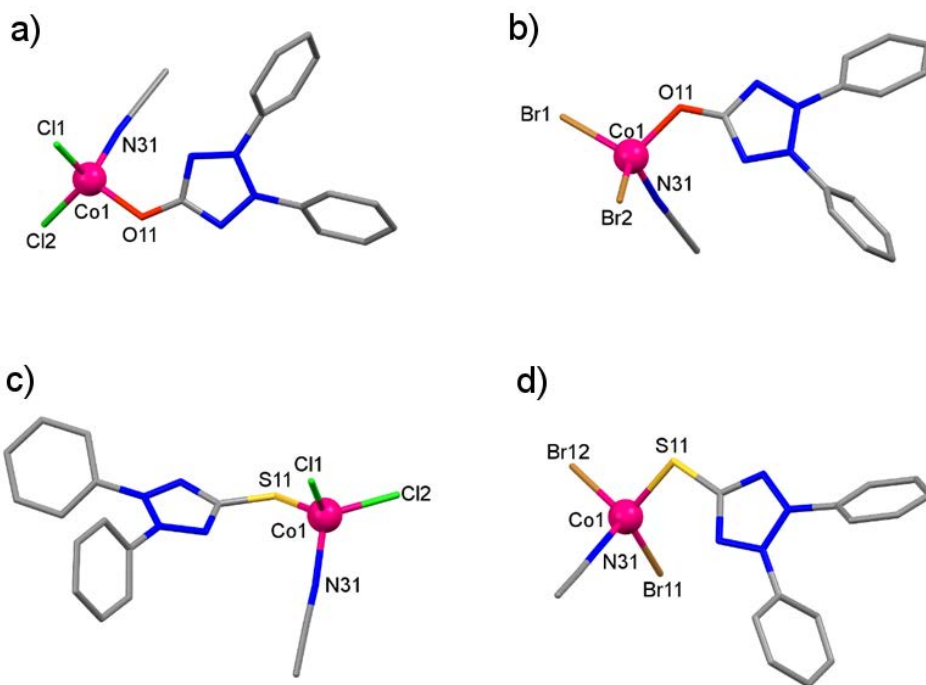
występowaniem silnej jednoosiowej anizotropii magnetycznej ($D = -39,6 \text{ cm}^{-1}$) jonów Fe(II) znajdujących się w stanie podstawowym o spinie $S = 2$. Procesy powolnej relaksacji magnetycznej w przypadku tego związku są inicjowane przyłożonym zewnętrznym stałym polem magnetycznym, dając efektywną barierę energetyczną $U_{\text{eff}} = 42 \text{ cm}^{-1}$.

Od tego czasu odnotowano znacznie więcej przykładów związków kompleksowych typu SIM opartych na jonach metali $3d$. Są to między innymi kompleksy Fe(III) [26], Fe(II) [25, 27], Fe(I) [28], Co(II) [29-32], a także Ni(II) [33], czy też Ni(I) [34]. Ostatnio, szczególnym zainteresowaniem naukowców cieszą się wysokospinowe związki kompleksowe Co(II) o tetraedrycznej geometrii jonu centralnego. Zgodnie z danymi literaturowymi, tego typu związki mogą wykazywać właściwości magnetyczne typowe dla jednocząsteczkowych magnezów molekularnych [35-37]. Wynika to z tego, że jony Co(II) charakteryzują się niecałkowitym spinem w stanie podstawowym oraz dość silnym sprzężeniem spin-orbita [11, 13-16]. Co więcej, badania pokazują, że na anizotropię magnetyczną jonów Co(II) znaczący wpływ ma nie tylko geometria centrum metalicznego w danym kompleksie, ale również rodzaj liganda koordynującego do tego centrum, jak i charakter powstałego wiązania [35, 38-48].

Opublikowane dotychczas wyniki dotyczące tetraedrycznych kompleksów Co(II) wskazują na występowanie określonych korelacji pomiędzy cechami strukturalnymi badanych związków Co(II), a otrzymanymi wartościami parametru D . Badania dotyczyły między innymi serii soli o wzorze ogólnym $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{EPh})_4]$, gdzie $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$, zawierających anion kompleksowy o wzorze $[\text{Co}(\text{EPh})_4]^{2-}$, które zawierają jony Co(II) w stanie wysokospinowym ($S = 3/2$), a wartość parametru D mieści się w zakresie od $-11,3 \text{ cm}^{-1}$ do $-83(1) \text{ cm}^{-1}$ [43, 44]. Kompleksy te charakteryzują się również występowaniem powolnej relaksacji momentów magnetycznych jonów Co(II). Dodatkowo zauważono, że wraz ze wzrostem masy atomowej atomu donorowego liganda koordynującego do jonów Co(II), rośnie wartość bezwzględna parametru D , a jednocześnie staje się ona bardziej ujemna, co ma bezpośredni wpływ na zwiększenie anizotropii magnetycznej danego związku. Autorzy tych doniesień sugerują, że tzw. miękkie atomy donorowe są w stanie zwiększyć anizotropię magnetyczną całego układu. Opisywany trend został potwierdzony wynikami badań uzyskanymi dla innych tetraedrycznych związków kompleksowych Co(II) [35, 44, 46]. Na uwagę zasługują badania przeprowadzone przez Vaidya i współpr. [46]. Zespół ten zsyntezował cztery nowe izostrukuralne związki kompleksowe Co(II) o wzorze $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{X})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ lub $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{X})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, gdzie X to Cl lub Br, L_1 to 2,3-difenylo-1,2,3,4-tetrazol-5-ol, natomiast L_2 to 2,3-difenylo-1,2,3,4-tetrazolo-5-tiol (Rys. 3.2). Związki krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P-1$. Do centrum metalicznego koordynują dwa jony halogenkowe (chlorkowe lub bromkowe), cząsteczka acetonitrylu oraz atom tlenu (Rys. 3.2 a, b) lub atom siarki (Rys. 3.2 c, d) pochodzące odpowiednio od liganda L_1 lub L_2 . W części niezależnej kompleksów zawierających centrum metaliczne koordynowane przez ligand O-donorowy (Rys. 3.2 a, b) znajdują się dwie jednordzeniowe cząsteczki związków oraz jedna cząsteczka acetonitrylu, jednak w parametrach krystalograficznych obu cząsteczek



nie ma istotnych różnic. W przypadku związków, w których atom Co(II) koordynowany jest przez ligand S-donorowy (Rys. 3.2 c, d), w części symetrycznie niezależnej znajduje się jedna cząsteczka danego kompleksu. Na upakowanie opisywanych związków w kryształach mają wpływ występujące w strukturze tych kompleksów oddziaływania międzycząsteczkowe, które stabilizują ich struktury i prowadzą do powstania nawet trójwymiarowych sieci przestrzennych. Wpływa to na wartość odległości pomiędzy poszczególnymi centrami metalicznymi, które dla najbliższych położonych wynoszą: 5,118 Å dla związku $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, 6,864 Å dla związku $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, 6,672 Å dla związku $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ oraz 6,726 Å dla związku $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$.



Rys. 3.2. Struktura krystaliczna związków o wzorze: a) $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, b) $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, c) $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, d) $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [46].

Powyższe kompleksy charakteryzują się znaczną anizotropią magnetyczną oraz występowaniem procesów powolnej relaksacji magnetycznej indukowanej stałym polem magnetycznym. Warto zaznaczyć, że synteza związków $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ i $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ (Rys. 3.2 c, d) została zaplanowana w oparciu o obliczenia teoretyczne, które wykazały, że związki te miałyby wykazywać jednoosiową anizotropię magnetyczną i to potwierdziły badania eksperymentalne. Oszacowane wartości parametru D wynoszą odpowiednio: 16,33; 18,66; -10,19 oraz -11,1 cm^{-1} dla związków $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$, $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$ oraz $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Br})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$. Autorzy wykazali także, że zamiana liganda O-donorowego w opisywanych związkach na ligand S-donorowy



o identycznej budowie, czyli zamiana atomu donorowego o charakterze twardym, jakim jest tlen, na atom donorowy o charakterze miękkim – siarkę, skutkuje zmianą wartości parametru osiowej anizotropii magnetycznej, D , z dodatniej na ujemną.

Na chwilę obecną, niewiele jest informacji na temat procesów powolnej relaksacji magnetycznej w przypadku jednordzeniowych związków kompleksowych Ni(II). Jak dotąd, w literaturze opisano tylko cztery jednordzeniowe kompleksy Ni(II) wykazujące zachowanie charakterystyczne dla cząsteczek typu SIM [33, 49-52]. Wśród nich wymieniany jest związek kompleksowy o wzorze $[\text{Ni}(\text{pydc})(\text{pydm})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 3.3) [33, 51].



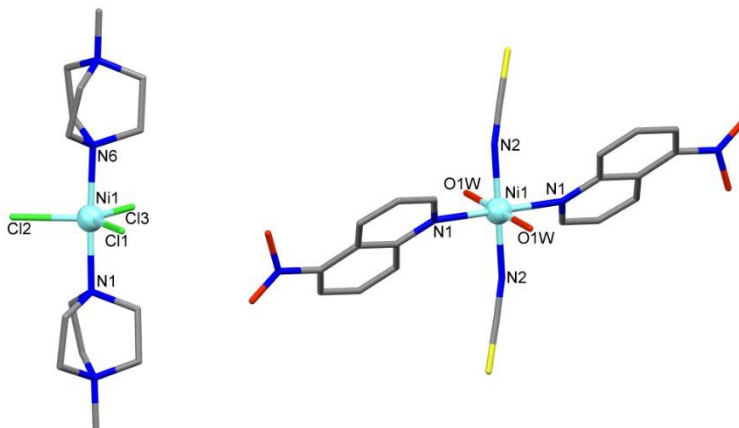
Rys. 3.3. Struktura molekularna związku $[\text{Ni}(\text{pydc})(\text{pydm})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru oraz cząsteczkę wody [51].

Jest to związek jednordzeniowy, charakteryzujący się obecnością rdzenia koordynacyjnego o wzorze NiN_2O_4 , a jony Ni(II) przyjmują geometrię pseudooktaedryczną. Kompleks wykazuje dość wysoką anizotropię magnetyczną w porównaniu z innymi sześciokoordynacyjnymi związkami Ni(II), a wartość parametru D wynosi -14 cm^{-1} . Jak się okazuje, jest to pierwszy kompleks, w grupie sześciokoordynacyjnych związków Ni(II), który jest magnesem jednojonowym indukowanym zewnętrznym polem magnetycznym. Dodatkowo, pomiary zmiennoprądowe ac wykazały, że w przypadku tego związku mamy do czynienia z występowaniem dwóch procesów powolnej relaksacji magnetycznej. Pierwszy z nich odnosi się do relaksacji momentów magnetycznych pojedynczych cząsteczek związku, natomiast drugi proces relaksacji odnosi się do relaksacji momentów magnetycznych dimerów powstałych dzięki obecności oddziaływań typu $\pi-\pi$ w strukturze kompleksu.

W literaturze opisane zostały jeszcze dwa inne kompleksy Ni(II), które wykazują zachowanie typowe dla magnesów jednojonowych indukowanych zewnętrznym polem magnetycznym. Jest to pięciokoordynacyjny kompleks Ni(II) o wzorze $[\text{Ni}(\text{mdabco})_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$, z rdzeniem koordynacyjnym o wzorze NiN_2Cl_3 i geometrią zniekształconej bipiramidy trygonalnej

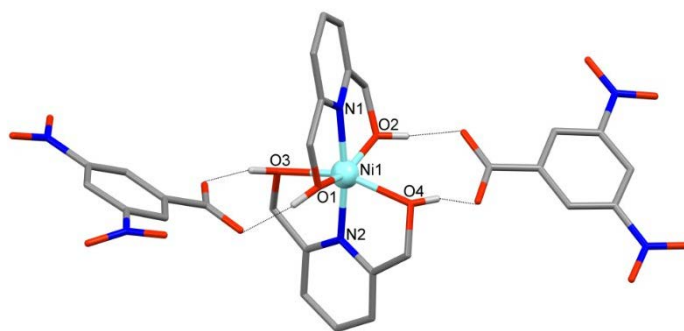


na jonach Ni(II) oraz sześciokoordynacyjny $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{nqu})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{nqu}\}$ z rdzeniem o wzorze NiN_4O_2 , w którym Ni(II) przyjmuje geometrię zniekształconą oktaedryczną (Rys. 3.4) [50, 52]. Oba kompleksy charakteryzują się ujemnym osiowym parametrem ZFS, $D < 0$, który przyjmuje wartość $-5,9 \text{ cm}^{-1}$ dla $[\text{Ni}(\text{mdabco})_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$ oraz -311 cm^{-1} dla $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{nqu})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{nqu}\}$.



Rys. 3.4. Struktura molekularna związków $[\text{Ni}(\text{mdabco})_2\text{Cl}_3]\text{ClO}_4$ (lewa strona) oraz $\{[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{nqu})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{nqu}\}$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru, jony ClO_4^- oraz cząsteczki nqu [50, 52].

W ostatnim czasie opisany został kolejny jednordzeniowy związek będący jednojonowym magnezem molekularnym, w którym procesy powolnej relaksacji magnetycznej są indukowane poprzez zewnętrzne stałe pole magnetyczne. Jest to kompleks o wzorze $[\text{Ni}(\text{pydm})_2](\text{dnbz})_2$, w którym jony Ni(II) przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru, a rdzeń koordynacyjny ma wzór NiN_2O_4 (Rys. 3.5).



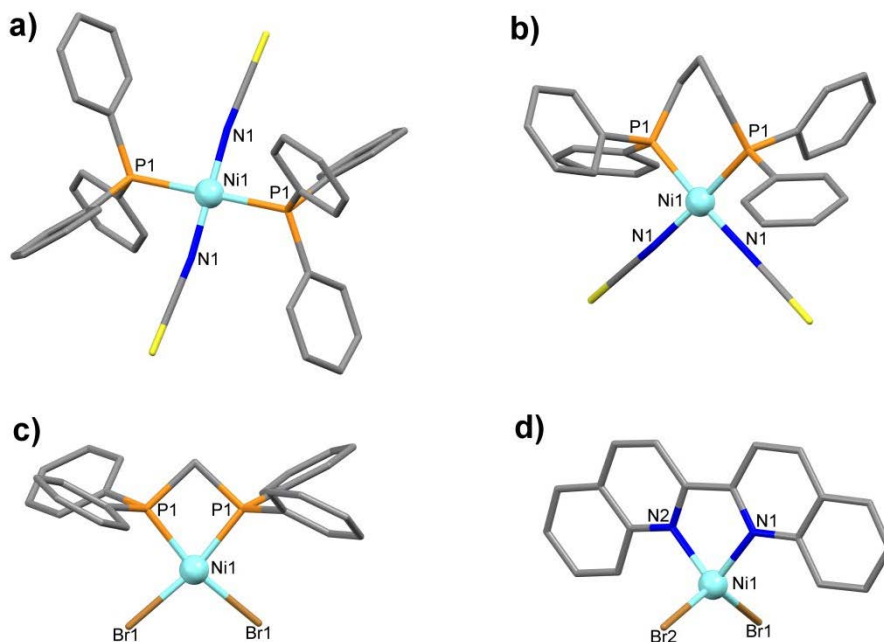
Rys. 3.5. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Ni}(\text{pydm})_2](\text{dnbz})_2$. Dla czytelności rysunku pomięto wybrane atomy wodoru. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią [49].

Związek ten charakteryzuje się ujemną wartością parametru D oraz występowaniem trzech procesów powolnej relaksacji magnetycznej [49]. Otrzymano również jednordzeniowy kompleks Co(II) o wzorze $[\text{Co}(\text{pydm})_2](\text{dnbz})_2$ izostrukuralny ze związkiem $[\text{Ni}(\text{pydm})_2](\text{dnbz})_2$.



Badania magnetyczne wykazały, że charakteryzuje się on występowaniem anizotropii magnetycznej typu „łatwa oś” oraz indukowanej polem powolnej relaksacji magnetycznej. Czas relaksacji momentów magnetycznych jonów Co(II) w tym związku w zakresie niskich częstotliwości wynosi $\tau = 0,13$ s przy $H = 0,4$ T oraz $T = 1,9$ K [53].

Jednordzeniowe czterokoordynacyjne związki kompleksowe niklu(II) również znalazły się w obszarze zainteresowań naukowców pod kątem poszukiwania zależności magnetostrukturalnych. Związków jest niewiele i zostały opisane przez zespół Boča (Rys. 3.6) [54].



Rys. 3.6. Struktura molekularna kompleksów o wzorze: a) $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2]$, b) $[\text{Ni}(\text{dppm})(\text{NCS})_2]$, c) $[\text{Ni}(\text{dppp})(\text{NCS})_2]$ oraz d) $[\text{Ni}(\text{biqu})(\text{Br})_2]$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [54].

Związki kompleksowe o wzorach: $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2]$ (Rys. 3.6 a), $[\text{Ni}(\text{dppm})(\text{NCS})_2]$ (Rys. 3.6 c) oraz $[\text{Ni}(\text{dppm})(\text{NCS})_2]$ (Rys. 3.6 b) posiadają rdzeń koordynacyjny o wzorze NiN_2P_2 , a jony Ni(II) przyjmują geometrię płaską kwadratową. W związku z tym, wszystkie te układy są diamagnetykami. Natomiast kompleks o wzorze $[\text{Ni}(\text{biqu})(\text{Br})_2]$ (Rys. 3.6 d) o takim samym typie rdzenia koordynacyjnego wykazuje zniekształconą tetraedryczną geometrię jonów Ni(II) i jest związkiem paramagnetycznym. Na podstawie wykonanych pomiarów magnetycznych stwierdzono, że kompleks ten charakteryzuje się dodatnią wartością parametru D . Przedstawione przykłady jednordzeniowych kompleksów Ni(II) pokazują, że rodzaj geometrii centrum metalicznego w danym związku ma znaczący wpływ na wielkość anizotropii magnetycznej danego jonu, wyrażanej parametrem D .

Podsumowując, w ostatnich latach nastąpił znaczący wzrost zainteresowania związkami, które wykazują właściwości typowe dla SMM. Co więcej, doniesienia literaturowe pokazują, że



właściwości typowe dla jednojonowych magnezów molekularnych mogą wykazywać między innymi jednorodniowe związki kompleksowe Co(II) oraz Ni(II).

Obecnie poszukuje się układów charakteryzujących się właściwościami typowymi dla magnezów jednojonowych, na podstawie których byłoby możliwe określenie korelacji pomiędzy strukturą molekularną a istotnymi parametrami magnetycznymi badanego układu. Biorąc pod uwagę dotychczas opublikowane wyniki warto podkreślić, że ilość czynników wpływających na właściwości magnetyczne danego układu jest ogromna. Są to między innymi geometria centrum metalicznego, sposób koordynacji ligandów, obecność i stopień odkształceń strukturalnych, czy też rodzaj użytego do syntezy liganda. Okazuje się jednak, że kompleksy metali przejściowych, w których jony metalu są koordynowane przez miękkie ligandy S-donorowe wykazują bardzo atrakcyjne właściwości magnetyczne, aczkolwiek poza kilkoma przykładami, jedno- oraz wielordzeniowe kompleksy Ni(II) i Co(II) są nieliczne. Oznacza to, że zdolność ligandów S-donorowych do „dostrajania” stanów energetycznych jonu centralnego, czyli ich rozszczepiania, a co za tym idzie ich wpływ na właściwości magnetyczne układów, w których występują, nie jest jeszcze wystarczająco poznana.

3.2. Silanotiolanowe kompleksy Co(II) i Ni(II)

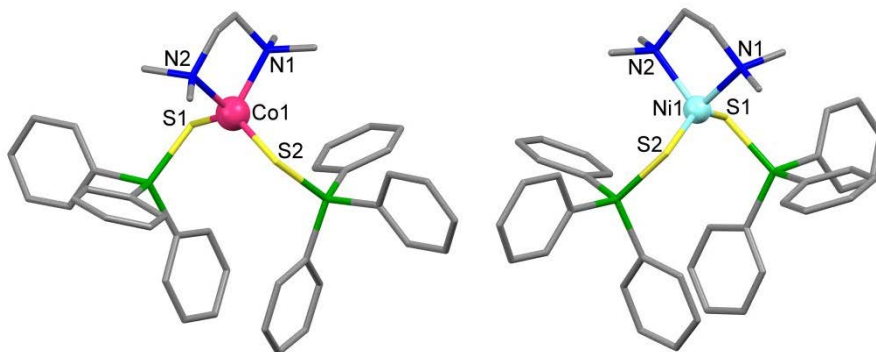
3.2.1. Triarylosilanotiolany oraz trialkilosilanotiolany Co(II) i Ni(II)

Jedna ze ścieżek badań nad silanotiolanowymi związkami kompleksowymi metali przejściowych dotyczy poznania ich właściwości w aspekcie potencjalnego zastosowania w roli prekursorów zarówno homo-, jak i heterometalicznych klastrów metalosiarkowych [55-57].

Otrzymywanie tej grupy związków właśnie z silanotiolanów metali jako związków wyjściowych jest związana z powstawaniem termodynamicznie stabilnych wiązań Si—X, gdzie X to halogenek, alkoholan lub octan, a same silanotiolany metali stanowią źródło fragmentu M—S, który ma łączyć się z kolejnym atomem metalu budującym powstający klastrowy. Dzieje się tak, ponieważ wiązanie Si—S jest stosunkowo labilne i w obecności halogenków, alkoholanów, czy też octanów może ulegać rozszczepieniu. Prowadzi to do powstania związków z trwalszym wiązaniem Si—O oraz klastrów siarkowometalicznych. Proces ten zachodzi jeszcze łatwiej niż rozszczepienie wiązania C—S tioli organicznych, co znajduje swoje uzasadnienie w wartościach energii wiązań, która dla wiązania Si—O ma najwyższą wartość (Si—S 293 kJ/mol, C—S 272 kJ/mol, Si—O 452 kJ/mol, C—O 358 kJ/mol).

Szereg heteroleptycznych silanotiolanowych kompleksów metali bloku *d* zostało zsyntetyzowanych w celu sprawdzenia ich właściwości fizykochemicznych, a także ich przydatności w roli prekursorów klastrów metalosiarkowych. Wśród nich są kompleksy metali takich jak Fe(II), Mn(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I), a także Co(II) i Ni(II) [58-61]. Jedną z grup naukowych zajmujących się syntezą silanotiolanowych pochodnych jest zespół Komuro, który otrzymał heteroleptyczne silanotiolanowe kompleksy Co(II) i Ni(II) o wzorach [Co(SSiPh₃)₂(tmeda)]·CH₂Cl₂ oraz [Ni(SSiPh₃)₂(tmeda)]·CH₂Cl₂ w reakcji Co[N(SiMe₃)₂]₂ oraz

[Ni(NPh₂)₂]₂ z trifenylosilanotiolem w obecności tmeda, a syntezy były prowadzone w warunkach beztlenowych i bezwodnych z wykorzystaniem techniki Schlenka (Rys. 3.7) [58].



Rys. 3.7. Struktura molekularna kompleksu [Co(SSiPh₃)₂(tmeda)]·CH₂Cl₂ (lewa strona) oraz [Ni(SSiPh₃)₂(tmeda)]·CH₂Cl₂ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki dichlorometanu obecne w strukturze obu kompleksów [58].

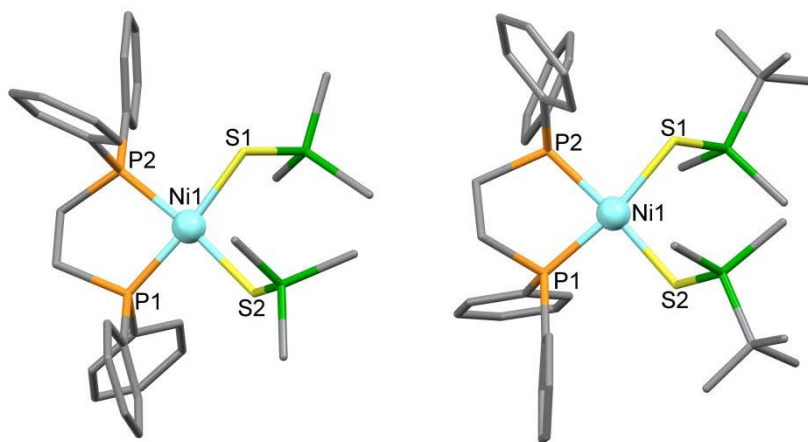
Oba otrzymane związki to kompleksy jednordzeniowe krystalizujące w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej *C2/c*. W obu przypadkach do centrum metalicznego koordynują dwa atomy azotu cząsteczki tmeda, pełniące rolę liganda chelatującego, a także dwa atomy siarki reszt silanotiolanowych. W rezultacie, na centrach metalicznych tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze MN₂S₂, wykazujące geometrię zniekształconą tetraedryczną. Na podstawie zarejestrowanych widm ¹H NMR stwierdzono, że oba kompleksy w temperaturze pokojowej mają charakter paramagnetyczny.

Dodatkowo, autorzy pracy podjęli próby przeprowadzenia reakcji rozszczepienia wiązania Si—S w [Co(SSiPh₃)₂(tmeda)]·CH₂Cl₂. W tym celu, na kompleks podziałano roztworem (NBu₄)F w obecności trifenylofosfiny. Po zmieszaniu reagentów, mieszanina reakcyjna przybrała czarną barwę i w rezultacie otrzymano kryształy znanego już sześciordzeniowego klastra kobaltowo-siarkowego o wzorze Co₆(μ₃-S)₈(PPh₃)₆, jednak wydajność reakcji była niska [58].

Znane kompleksy metali bloku *d* będące pochodnymi trifenylosilanotioleu, w tym też związki Ni(II) i Co(II) opisane powyżej, nie sprawdziły się w roli prekursorów klastrów metalosiarkowych, ponieważ w reakcjach octanów, czy też chlorków metali z ich zastosowaniem nie otrzymano oczekiwanych klastrów siarkowometalicznych lub otrzymano je z bardzo niską wydajnością. Podjęto zatem próbę syntezy związków kompleksowych będących pochodnymi trialkylsilanotioleu. Zakładano, że związki te będą charakteryzować się większą reaktywnością w porównaniu z trifenylosilanotioleami, ze względu na fakt, że podstawniki alkilowe wprowadzają mniejszą zawadę steryczną na atomach krzemu niż podstawniki fenylowe. Niestety, przez to zwiększa się ich reaktywność, co automatycznie powoduje trudności w ich otrzymaniu.



Grupa Komuro zsyntezowała i scharakteryzowała związki kompleksowe wybranych metali bloku *d*, w tym także Co(II) i Ni(II), będące pochodnymi trimetylosilanotiolu oraz *tert*-butylodimetylosilanotiolu [60]. Punktem wyjściowym do ich otrzymania była synteza soli litu w reakcji cyklotrisilianu (SSiMe₂)₃ z odpowiednim alkilolitem (metylolitem lub *tert*-butyloitem). Również w tym przypadku wszystkie syntezy przeprowadzone zostały w warunkach beztlenowych i bezwodnych, z wykorzystaniem techniki Schlenka. Związek kompleksowy Ni(II), zawierający w swojej strukturze resztę trimetylosilanotiolanową otrzymano poprzez zmieszanie roztworu soli LiSSiMe₃ przygotowanej *in situ*, z NiCl₂(dppe) zawieszonym w THF (Rys. 3.8).

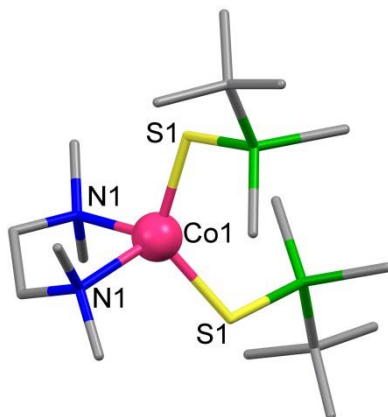


Rys. 3.8. Struktura molekularna kompleksu [Ni(SSiMe₃)₂(dppe)] (lewa strona) oraz [Ni(SSiMe₂tBu)₂(dppe)] (prawa strona). Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [60].

Jest to kompleks jednordzeniowy o wzorze [Ni(SSiMe₃)₂(dppe)], który krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P2₁/c* w postaci fioletowych kryształów. Do atomów Ni(II) koordynują dwa atomy fosforu z cząsteczki dppe, pełniące rolę liganda chelatującego, a także dwie reszty trimetylosilanotiolanowe. W rezultacie, w kompleksie powstają rdzenie metaliczne o wzorze NiP₂S₂ i geometrii zniekształconej płaskiej kwadratowej. Jednordzeniowy związek o wzorze [Ni(SSiMe₂tBu)₂(dppe)] z jonem Ni²⁺ koordynowanym przez reszty *tert*-butylodimetylosilanotiolanowe również krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej *P2₁/c* (Rys. 3.8). Jego budowa jest podobna do związku [Ni(SSiMe₃)₂(dppe)], zarówno jeśli chodzi o sposób koordynacji ligandów, jak i geometrię centrum metalicznego. Do syntezy tego kompleksu nie użyto jednak soli litowej *tert*-butylodimetylosilanotiolu, a dwurdzeniowy heteroleptyczny silanotiolan litu [LiSSiMe₂tBu(tmeda)]₂ i NiCl₂(dppe). Z kolei, reakcja [LiSSiMe₂tBu(tmeda)]₂ z CoCl₂ doprowadziła do otrzymania [Co(SSiMe₂tBu)₂(tmeda)] (Rys. 3.9). Jest to również kompleks jednordzeniowy, krystalizujący w układzie rombowym w grupie przestrzennej *Pbcn*. Związek wykazuje strukturalne



podobieństwo z analogicznym trifenylosilanotiolanem Co(II) $[\text{Co}(\text{SSiPh}_3)_2(\text{tmeda})]$ opisanym wcześniej (Rys. 3.7).



Rys. 3.9. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Co}(\text{SSiMe}_2\text{tBu})_2(\text{tmeda})]$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [60].

Analiza widma ^1H NMR potwierdziła paramagnetyczność związku, natomiast jego moment magnetyczny wyznaczony za pomocą metody NMR Evansa wynosi $4,2 \mu_B$, co jest wartością typową dla wysokospinowych związków kompleksowych Co(II) [59, 62].

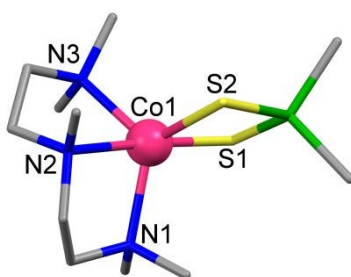
Możliwość regulowania reaktywności wiązania Si—S poprzez dobór odpowiednich podstawników związanych z atomem krzemu, zachęciła autorów publikacji do zbadania reaktywności otrzymanych kompleksów zawierających podstawniki trimetylosilanotiolanowe, jak i *tert*-butyloдимetylosilanotiolanowe. W tym celu przeprowadzono reakcje związków kompleksowych $[\text{Ni}(\text{SSiMe}_3)_2(\text{dppe})]$ oraz $[\text{Ni}(\text{SSiMe}_2\text{tBu})_2(\text{dppe})]$ z $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$. Trimetylosilanotiolan Ni(II) reaguje z $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ w toluenie w temperaturze pokojowej, dając związek o wzorze $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}(\mu\text{-S})_2\text{Ni}(\text{dppe})$ z wydajnością 66%, a otrzymany kompleks jest heterometaliczny i dwurdzeniowy, w którym atomy Ti(IV) oraz Ni(II) są połączone za pomocą dwóch mostków siarkowych i przyjmują geometrię odpowiednio tetraedryczną oraz płaską kwadratową.

Przeprowadzenie tej samej reakcji z *tert*-butyloдимetylosilanotiolanem Ni(II) poskutkowało otrzymaniem trudnej do rozdzielania mieszaniny produktów zawierającej także pewną ilość otrzymanego wcześniej heterometalicznego związku. Różnica w reaktywności kompleksów Ni(II) może wynikać z faktu, że ligand *tert*-butyloдимetylosilanotiolanowy stanowi większą zawadę przestrzenną niż podstawnik trimetylosilanotiolanowy, w związku z czym mogą zachodzić reakcje konkurencyjne do reakcji rozszczepienia wiązania Si—S.

Ten sam zespół naukowy podjął próbę syntezy związków kompleksowych, zawierających w swojej strukturze ligand silanoditiolanowy [59]. Ligand ten może pełnić rolę liganda chelatującego, umożliwiając otrzymanie kompleksu, który będzie bardziej stabilny. W wyniku



reakcji roztworu octanu kobaltu(II) z pmdeta i heksametylocyklotrisilianem (Me_2SiS)₃ został otrzymany związek kompleksowy Co(II) o wzorze $[\text{Co}(\text{S}_2\text{SiMe}_2)(\text{pmdeta})]$ z wydajnością około 90% (Rys. 3.10). Synteza prowadzona była w warunkach beztlenowych i bezwodnych z wykorzystaniem techniki Schlenka. Analiza strukturalna XRD wykazała, że jest to związek heteroleptyczny jednordzeniowy, krystalizujący w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$ z dwoma cząsteczkami w części niezależnej. Do atomów Co(II) koordynują dwa atomy siarki pochodzące od liganda silanoditiolanowego oraz trzy atomy azotu pochodzące z cząsteczki pmdeta. Oba ligandy pełnią rolę ligandów chelatujących, dzięki czemu na atomach Co(II) o geometrii zniekształconej bipiramidy trygonalnej tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN_3S_2 .

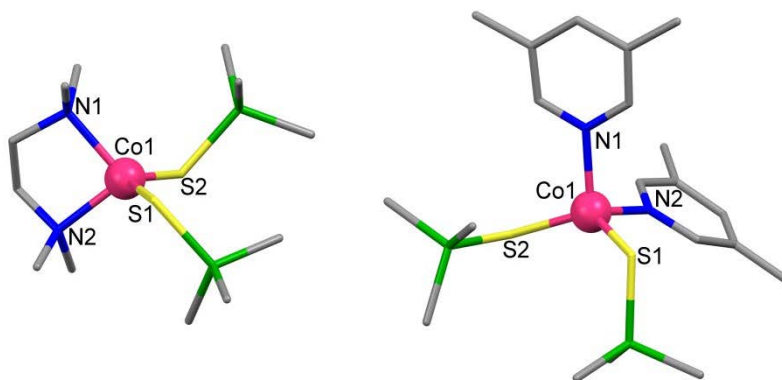


Rys. 3.10. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Co}(\text{S}_2\text{SiMe}_2)(\text{pmdeta})]$. Na rysunku uwzględniono jedną z dwóch cząsteczek związku znajdujących się w części symetrycznie niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [59].

Związek posiada moment magnetyczny o wartości $4,5 \mu_B$, typowej dla wysokospinowych kompleksów Co(II) o geometrii bipiramidy trygonalnej [59, 62]. Charakter paramagnetyczny tego związku został również potwierdzony na podstawie analizy widma ^1H NMR.

Trimetylosilanotiolanowe związki kompleksowe Co(II) zostały również otrzymane w ramach badań prowadzonych przez inną grupę badawczą. Kompleksy zostały zsyntezowane w reakcji chlorku kobaltu(II) z tmeda lub 3,5-dMepy oraz trimetylosilanotiolanem litu otrzymanym *in situ*. Siłą napędową syntezy było wytrącanie się chlorku litu, a wśród kompleksów otrzymano dwa heteroleptyczne jednordzeniowe związki Co(II) o geometrii tetraedrycznej (Rys. 3.11) [61]. Kompleks $[\text{Co}(\text{SSiMe}_3)_2(\text{tmeda})]$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $C2/c$ z dwoma cząsteczkami związku w części niezależnej. Jony metalu są w nim koordynowane przez dwa atomy azotu chelatującego liganda tmeda oraz dwa atomy siarki reszt trimetylosilanotiolanowych. Budowa związku jest analogiczna do opisanego wcześniej kompleksu $[\text{Co}(\text{SSiPh}_3)_2(\text{tmeda})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Rys. 3.7).





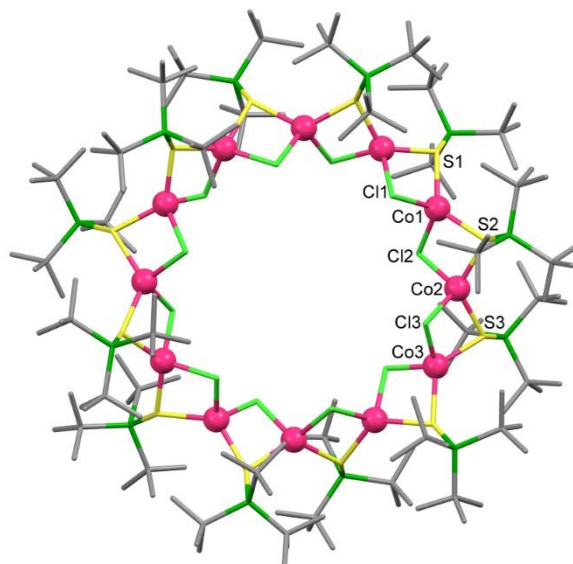
Rys. 3.11. Struktura molekularna związku $[\text{Co}(\text{SSiMe}_3)_2(\text{tmeda})]$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}(\text{SSiMe}_3)_2(3,5\text{-dMepy})_2]$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [61].

Z kolei związek $[\text{Co}(\text{SSiMe}_3)_2(3,5\text{-dMepy})_2]$ krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $Pca2_1$, a rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN_2S_2 są utworzone przez atom metalu, dwa atomy azotu z koordynujących do niego cząsteczek 3,5-dMepy oraz dwa atomy siarki z reszt trimetylosilanotiolanowych. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano związki $\text{Co}(\text{II})$ zawierające w swojej strukturze ugrupowania $-\text{SSiMe}_3$. Wprawdzie obecność wiązania $\text{S}-\text{Si}$ otwierała możliwość sprawdzenia właściwości otrzymanych związków pod kątem zastosowania jako prekursorzy w syntezie nanoklasterów siarkowometalicznych, jednakże takich badań autorzy publikacji nie podjęli.

Zastosowanie liganda tri-*tert*-butylosilanotiolanowego pozwala również na otrzymanie wielordzeniowych kompleksów metali, w których centra metaliczne są mostkowane za pomocą ligandów siarkowych. Zachodzi to w procesie agregacji odpowiednich pochodnych typu $[(\text{tBu}_3\text{SiS})\text{MX}]$ do odpowiednich oligomerycznych związków kompleksowych o budowie cyklicznej (X to atom chloru lub bromu) [63, 64]. W tym celu zespół Sydory przeprowadził reakcję CoCl_2 z $\text{NaSSi}^t\text{Bu}_3$ w THF w temperaturze pokojowej otrzymując niebieski proszek, który po termolizie pod próżnią zmienił barwę na zieloną. Następnie przeprowadzono ekstrakcję benzenem, z którego otrzymano zielone kryształy związku o wzorze $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SSi}^t\text{Bu}_3)]_{12} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_6$ z niską wydajnością rzędu 20%. Związek krystalizuje w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $P-42_1c$ i ma postać cyklicznego dwunastordzeniowego pierścienia, w którym każdy atom $\text{Co}(\text{II})$ jest koordynowany przez dwa atomy chloru oraz dwa atomy siarki reszt tri-*tert*-butylosilanotiolanowych (Rys. 3.12).

Co ciekawe, każdy z ligandów pełni rolę liganda mostkowego i łączy sąsiadujące ze sobą centra metaliczne, które są od siebie oddalone o 3,077 Å i 3,158 Å. Na atomach $\text{Co}(\text{II})$ o geometrii zniekształconego tetraedru tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoCl_2S_2 . W części symetrycznie niezależnej znajduje się $\frac{1}{4}$ dwunastordzeniowego kompleksu. Badania temperaturowej zależności molowej podatności magnetycznej dla tego kompleksu wskazały na jego słabo antyferromagnetyczny charakter.



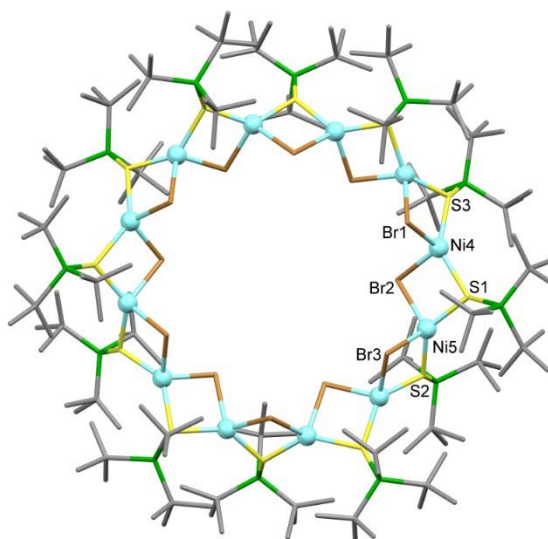


Rys. 3.12. Struktura molekularna związku $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SSiBu}_3)]_{12} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_6$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru i cząsteczki rozpuszczalnika [63, 64].

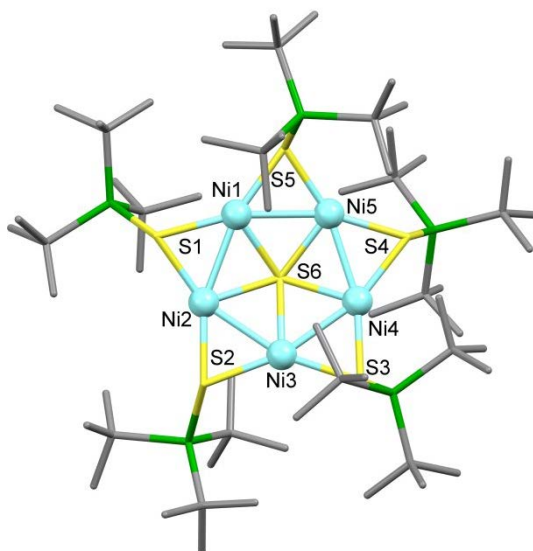
Synteza analogicznego związku Ni(II) okazała się zdecydowanie trudniejsza. Reakcja $\text{NaSSi}t\text{Bu}_3$ oraz $\text{NiBr}_2(\text{THF})$ w stosunku molowym 1:1 pozwoliła otrzymać zielony proszek, który poddany termolizie zmienił barwę na czerwono-fioletową. Po ekstrakcji heksanem, uzyskany roztwór został pozostawiony celem krystalizacji i w rezultacie otrzymano czerwone kryształy związku o wzorze $[\text{Ni}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-SSi}t\text{Bu}_3)]_{12}(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ (Rys. 3.13). Kompleks ten krystalizuje w układzie heksagonalnym, w grupie przestrzennej $P6_3mc$, a w części symetrycznie niezależnej tym razem znajduje się 1/6 dwunastordzeniowego kompleksu. Poszczególne atomy Ni(II) budujące ten kompleks znajdują się w odległości 3,325 Å.

Dalsze badania pokazały, że zastosowanie wyższej temperatury termolizy pozwala otrzymać z wysoką wydajnością czerwone kryształy nowego związku o wzorze $[(\mu\text{-SSi}t\text{Bu}_3)\text{Ni}]_5(\mu_5\text{-S})$ (Rys. 3.14). Jest to pięciordzeniowy związek kompleksowy Ni(II), w którym występują dwa atomy niklu na +2 stopniu utlenienia oraz trzy atomy niklu na +3 stopniu utlenienia. Związek ten kształtem przypomina symetryczną gwiazdę, której ramiona i wierzchołki budują reszty tri-*tert*-butylosilanotiolanowe ułożone wokół pięciokąta foremnego utworzonego przez centra metaliczne, które są dodatkowo połączone za pomocą położonego centralnie mostka siarczkowego, koordynującego do każdego z atomów metalu. Każdy atom niklu jest związany z trzema atomami siarki oraz dwoma sąsiadującymi z nim atomami niklu.





Rys. 3.13. Struktura molekularna związku $[\text{Ni}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-SSi}^t\text{Bu}_3)]_{12}(\text{C}_6\text{H}_6)_n$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru oraz cząsteczki rozpuszczalnika [63, 64].



Rys. 3.14. Struktura molekularna związku $[(\mu\text{-SSi}^t\text{Bu}_3)\text{Ni}]_5(\mu_5\text{-S})$. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [64].

Wszystkie otrzymane w ramach tych badań związki były syntezowane w warunkach beztlenowych i bezwodnych z wykorzystaniem techniki Schlenka.

Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują również na możliwość wykorzystania silanotiolanowych kompleksów Co(II) w roli substratów do syntezy superokso kompleksów tego metalu [65]. Przykładem jest kilkuetapowa synteza przeprowadzona przez zespół Goldberga,



w której zmieszano równomolowe ilości octanu kobaltu(II) z Me₃TACN w THF, a następnie całość ogrzano do temperatury 60 °C, otrzymując roztwór o fioletowej barwie. Po ochłodzeniu roztworu, dodano porcję heksametylocyklotrisilicianu (Me₂SiS)₃ w heksanie, co spowodowało zmianę barwy roztworu na zieloną oraz wytrącenie niebieskozielonego osadu. Rekrytalizacja tego osadu z pentanu poskutkowała otrzymaniem niebieskozielonych kryształów heteroleptycznego jednordzeniowego związku [Co(Me₃TACN)(S₂SiMe₂)], który krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej P2₁/c z wydajnością około 50% (Rys. 3.15).



Rys. 3.15. Struktura molekularna związku o wzorze [Co(Me₃TACN)(S₂SiMe₂)]. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru [65].

Do atomów Co(II) w tym związku koordynują trzy atomy azotu z cząsteczki Me₃TACN oraz dwa atomy siarki z reszty silanoditiolanowej. Oba ligandy pełnią rolę ligandów chelatujących, w wyniku czego na atomach Co(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN₃S₂ i geometrii zniekształconej piramidy kwadratowej. Na podstawie widma ¹H NMR stwierdzono, że jest to wysokospinowy związek Co(II) o charakterze paramagnetycznym. Kompleks ten został wykorzystany jako substrat w reakcji z cząsteczkowym tlenem, w wyniku której otrzymano superokso kompleks Co(II) o wzorze [Co(O₂)(Me₃TACN)(S₂SiMe₂)]. W ramach dalszych badań wykazano, że związek ten jest zdolny do utleniania wiązań O—H w pochodnych 2,2,6,6-tetrametylopirydino-1-olu poprzez abstrakcję atomów wodoru.

Długości wiązań Co—S w większości opisanych powyżej trialkilo-, jak również trifenylosilanotiolanowych związków kompleksowych Co(II) mieszczą się w zakresie 2,26-2,31 Å i są dłuższe od typowej długości tego wiązania (2,14 Å), podczas gdy wiązania Si—S w tych kompleksach mają długość zbliżoną do długości typowej (2,19 Å) [66-68]. Natomiast wspomniane w tym podrozdziale dwa silanoditiolanowe związki koordynacyjne Co(II) [Co(S₂SiMe₂)(pmdeta)] oraz [Co(Me₃TACN)(S₂SiMe₂)] (Rys. 3.10, Rys. 3.15) charakteryzują się występowaniem wiązań Co—S znacznie dłuższych niż suma promieni kowalencyjnych kobaltu i siarki (2,34-2,41 Å), natomiast wiązania Si—S są krótsze od typowej wartości dla tego wiązania i charakteryzują się długością w zakresie 2,09-2,12 Å. W przypadku jednordzeniowych trialkilo- oraz trifenylosilanotiolanów Ni(II), wiązania Ni—S (2,23-2,27 Å) są dłuższe, natomiast wiązania S—Si nieco krótsze w porównaniu z typowymi długościami tych wiązań, które wynoszą



odpowiednio 2,13 Å oraz 2,19 Å [66-68]. Jak można przypuszczać oba wielordzeniowe tri-*tert*-butylosilanotiolany Ni(II) $[\text{Ni}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-SSi}t\text{Bu}_3)]_{12}(\text{C}_6\text{H}_6)_n$ (Rys. 3.13) oraz $[(\mu\text{-SSi}t\text{Bu}_3)\text{Ni}]_5(\mu_5\text{-S})$ (Rys. 3.14) posiadają wiązania Ni—S dłuższe od sumy promieni kowalencyjnych niklu i siarki (2,13 Å) i mieszczą się w zakresie 2,18-2,35 Å. Natomiast wiązania Si—S w przypadku pierwszego z nich (2,23-2,29 Å) są nieco dłuższe, a w przypadku drugiego – zbliżone (2,18-2,20 Å) do typowej długości tego wiązania (2,19 Å).

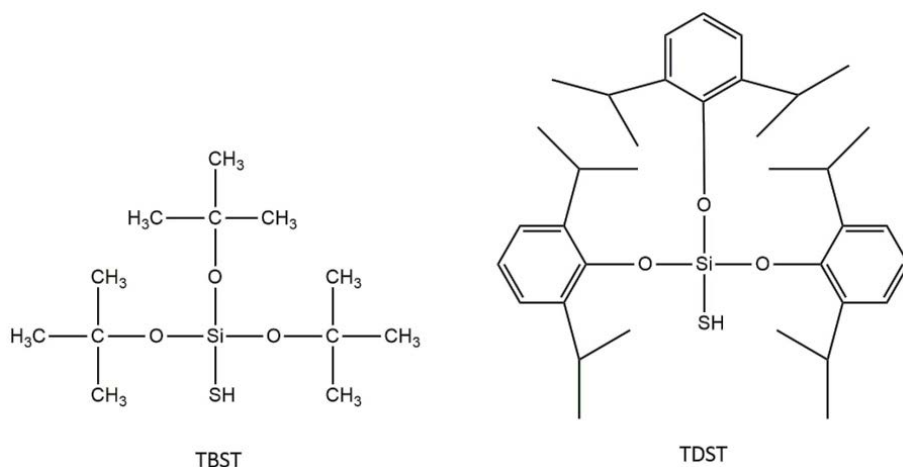
Podsumowując, opublikowane do tej pory wyniki badań pokazują, że ligandy triarylosilanotiolanowe, trialkilosilanotiolanowe, jak i silanoditiolanowe mogą być stosowane do otrzymywania szerokiej gamy heteroleptycznych jednordzeniowych związków Co(II) oraz Ni(II) o interesujących właściwościach. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że związki te były syntezowane w warunkach beztlenowych i bezwodnych, co świadczy o ich wysokiej reaktywności, która jest związana z labilnością wiązania Si—S ulegającego hydrolizie w warunkach atmosferycznych, a to niestety znacząco ogranicza możliwości ich potencjalnego zastosowania w syntezie materiałów funkcjonalnych.

3.2.2. Trialkoksylsilanotiolany oraz triaryloksylsilanotiolany Co(II) i Ni(II)

Inną grupą pochodnych tioli zawierających wiązanie Si—S są trialkoksy- i triaryloksylsilanotiole – związki o wzorze ogólnym $(\text{RO})_3\text{SiSH}$, gdzie R to podstawnik alkilowy bądź aryłowy. Badania dotyczące ich chemii koordynacyjnej tych od lat prowadzone są w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Najlepiej scharakteryzowanym przedstawicielem tej grupy związków jest tri-*tert*-butoksylosilanotiol (TBST) (Rys. 3.16) [69]. Związek ten wykazuje interesujące właściwości zarówno pod względem strukturalnym, jak i chemicznym. W przeciwieństwie do innych silanotiole, TBST jest stabilny w warunkach atmosferycznych oraz względnie odporny na hydrolizę, dzięki czemu syntezę z jego użyciem można prowadzić nawet w środowisku wodnym. Ta wyjątkowa wręcz odporność na hydrolizę wynika z obecności trzech dużych grup *tert*-butoksyloowych na atomie krzemu, które wprowadzają odpowiednią zawadę steryczną, przez co wiązanie Si—S jest poniekąd osłonięte przed dostępem czynników mogących wywołać jego hydrolizę. Co ciekawe, pomimo dużego rozmiaru tego liganda, zsyntezowana została imponująca ilość zarówno jednordzeniowych, dwu-, jak i wielordzeniowych związków kompleksowych metali, w których tri-*tert*-butoksylosilanotiol pełni rolę liganda S-terminalnego, S-mostkującego, jak i S,O-chelatującego [70-83].

Kilka lat temu opublikowano strukturę innego silanotiole, *tris*(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiole (TDST), który również charakteryzuje się stosunkowo wysoką odpornością na hydrolizę (Rys. 3.16) [84]. Właściwości koordynacyjne związku są w dalszym ciągu badane, jednak dotychczas otrzymane wyniki pokazały, że obecność tego rodzaju zawady przestrzennej na atomach krzemu dość skutecznie hamuje jego zdolność do tworzenia wielordzeniowych związków kompleksowych.





Rys. 3.16. Schemat przedstawiający strukturę tri-*tert*-butoksylsilaniolu (TBST) oraz *tris*(2,6-diiizopropylfenoksy)silaniolu (TDST).

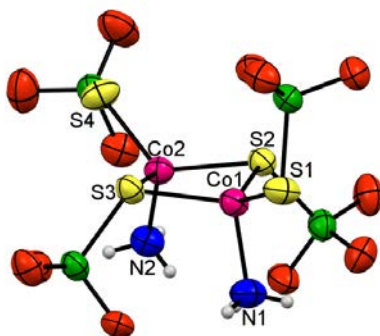
Wśród dotychczas otrzymanych silanotiolanowych związków kompleksowych znajdują się jedno-, dwu- i wielordzeniowe kompleksy Ni(II) i Co(II) charakteryzujące się różnorodnymi liczbami koordynacyjnymi oraz geometriami centrum metalicznego. Oprócz reszt TBST i TDST jony metali w otrzymanych kompleksach koordynowane są przez różnego rodzaju ligandy N- i O-donorowe, a przykłady tych związków są przedstawione poniżej.

Badania nad zastosowaniem TBST w syntezie związków kompleksowych wybranych metali bloku *d* zapoczątkowała grupa badawcza Becker. Struktura pierwszego silanotiolanowego związku koordynacyjnego Co(II) została opublikowana w 1995 roku i był to jednorodzeniowy heteroleptyczny związek o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_2(\text{NCCH}_3)\}]$, krystalizujący w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej *Fdd2* [85]. Atom Co(II) w tym związku koordynowany jest przez dwie reszty TBST, pełniące rolę liganda O,S-chelatującego oraz jedną cząsteczkę acetonitrylu. W rezultacie, na atomach Co(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoNO_2S_2 i geometrii zniekształconej bipiramidy trygonalnej.

Synteza tego związku była impulsem do kontynuowania badań w kolejnych latach, ponieważ okazało się, że tego typu jednorodzeniowe silanotiolany Co(II) mogły posłużyć jako proste układy odwzorowujące centra katalityczne wybranych białek cynkowych. Ta liczna grupa metaloprotein pełniąca w organizmie ssaków rolę zarówno strukturalną, jak i katalityczną, posiada centra aktywne zbudowane z jonu cynku Zn^{2+} koordynowanego przez dwie reszty cysteiny, cząsteczki histydyny, a niekiedy również przez cząsteczkę wody. Od wielu lat prowadzone są badania nad poznaniem zależności aktywności tych białek od budowy ich centrów katalitycznych. Jednym z kierunków prowadzonych badań jest synteza odpowiednich kompleksów cynku, które mogłyby posłużyć jako proste modele umożliwiające poznanie struktury centrów aktywnych takich białek z zastosowaniem analizy rentgenostrukturalnej [86, 87]. Jednak ze względu na fakt, że jony Zn(II) posiadają całkowicie wypełnione orbitale *d* trzeciej powłoki elektronowej, są one spektroskopowo oraz magnetycznie bierne, co uniemożliwia ich badanie



z użyciem m.in. spektroskopii UV-Vis. Podjęto zatem próby otrzymania izostrukturnalnych układów, w których jony Zn(II) zastąpiono jonami Co(II), które z kolei są spektroskopowo „widoczne” w zakresie widzialnym, umożliwiając uzyskanie dodatkowych informacji na temat budowy centrów aktywnych modelowanych enzymów, ich geometrii, jak również sposobu koordynacji ligandów do centrum metalicznego zarówno w ciele stałym, jak i w roztworze. Stąd też, zespół Becker podjął próby otrzymania heteroleptycznych silanotiolanów Co(II), w których rolę cysteiny pełniła reszta tri-*tert*-butoksylsilanotiolanowa, natomiast rolę histydyny odpowiednie ligandy N-donorowe. Wprawdzie TBST to duża cząsteczka, ale faktem przemawiającym za jej wykorzystaniem w roli liganda S-donorowego jako zamiennika cysteiny w kompleksach modelowych było to, że związek ten posiada pK_a równe 8 identyczne z pK_a cysteiny [88-91].

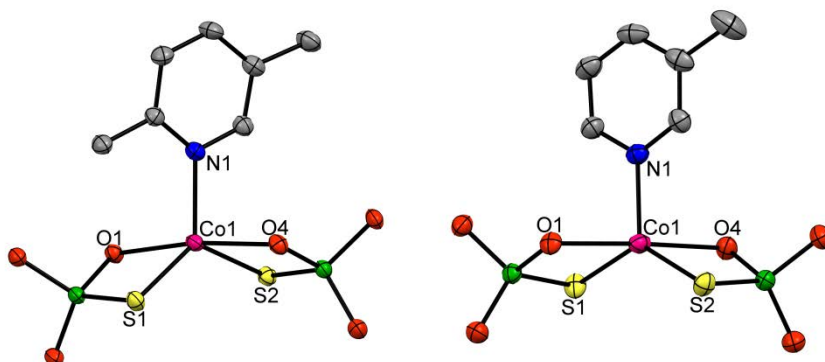


Rys. 3.17. Struktura molekularna związku $[\{NH_3\}Co(\mu\text{-SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3)\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2]$. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30% [70].

Początkowo poszukiwano substratu zawierającego jon Co(II) o powiększonej sferze koordynacyjnej i związek taki otrzymano w reakcji $CoCl_2$ z nadmiarem amoniaku oraz TBST w roztworze wodnym. Po rekryształacji uzyskanego produktu reakcji z heksanu otrzymano zielone kryształy dwurdzeniowego kompleksu $[Co\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(NH_3)]$ (Rys. 3.17) [70]. Atomy Co(II) w otrzymanym dimerze są połączone za pomocą atomów siarki dwóch reszt TBST pełniących rolę liganda mostkowego, tworząc czteroatomowy pierścień Co_2S_2 . Oba centra metaliczne przyjmują geometrię zniekształconego tetraedru, a sfery koordynacyjne każdego z nich uzupełnia cząsteczka amoniaku oraz kolejna reszta TBST koordynująca na sposób terminalny. Otrzymany kompleks jest stosunkowo trwały w warunkach atmosferycznych.

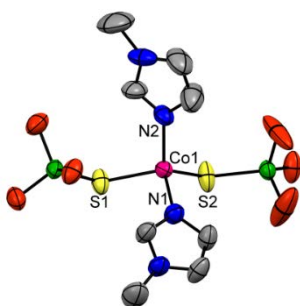
W ramach prowadzonych badań z użyciem tego związku jako substratu otrzymano wiele heteroleptycznych silanotiolanów Co(II) będących układami jednordzeniowymi, w których jako dodatkowe ligandy N-donorowe zastosowano przede wszystkim aromatyczne związki heterocykliczne – pirydynę, imidazol oraz ich pochodne, w większości przypadków będące ligandami monodentnymi.





Rys. 3.18. Struktura molekularna związku $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(2,5\text{-dMepy})]$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(3\text{-Mepy})]$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30% [79, 94].

Analiza strukturalna otrzymanych kompleksów wskazuje na pewien trend dotyczący ich budowy. Przede wszystkim są to cztero- oraz pięciokoordynacyjne kompleksy Co(II). W kompleksach pięciokoordynacyjnych do centrum metalicznego koordynują zazwyczaj dwie reszty TBST w sposób O,S-chelatujący oraz jedna cząsteczka liganda N-donorowego. W rezultacie, na atomach Co(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoNO_2S_2 [79, 85, 92-95]. Przykładem silanotiolanów Co(II) o takiej właśnie budowie są związki $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(2,5\text{-dMepy})]$ oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(3\text{-Mepy})]$ (Rys. 3.18). Jony Co(II) w obu przypadkach przyjmują geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej [79, 94].

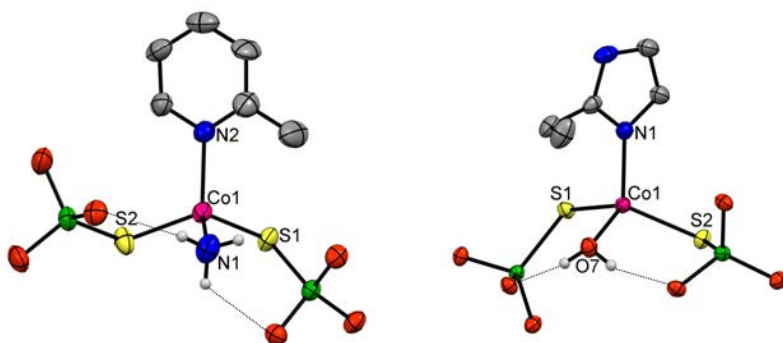


Rys. 3.19. Struktura molekularna związku $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{Meim})_2]$ Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30% [92].

Z kolei, większość otrzymanych silanotiolanowych związków czterokoordynacyjnych to kompleksy, w przypadku których do centrum metalicznego koordynują dwie reszty TBST, pełniące rolę liganda S-terminalnego oraz dwie cząsteczki liganda azotowego. Powstałe rdzenie koordynacyjne mają zatem wzór CoN_2S_2 i geometrię tetraedryczną [92-94, 96]. Taką budowę wykazuje między innymi $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{Meim})_2]$ (Rys. 3.19) [92].



W przypadku niektórych czterokoordynacyjnych silanotiolanów Co(II), poza dwiema resztami TBST, do centrum metalicznego koordynuje jedna cząsteczka wybranego do syntezy liganda azotowego, a tetraedryczną sferę koordynacyjną atomów Co(II) dopełniają cząsteczki amoniaku, wody, czy też metanolu użytego w syntezie jako rozpuszczalnik [93, 97-99]. Ze względu na swoją niską masę cząsteczkową są to ligandy nieco problematyczne, ponieważ w łatwy sposób mogą „opuszczać” strukturę zwłaszcza w warunkach atmosferycznych, przez co związek zazwyczaj degraduje. Silanotiolany Co(II) o takiej budowie to między innymi kompleksy o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)(2\text{-Mepy})]$, a także $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3(2\text{-Etim})(\text{H}_2\text{O})]$ (Rys. 3.20) [97, 99].



Rys. 3.20. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)(2\text{-Mepy})]$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3(2\text{-Etim})(\text{H}_2\text{O})]$ (prawa strona). Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pomięto wybrane atomy wodoru oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30% [97, 99].

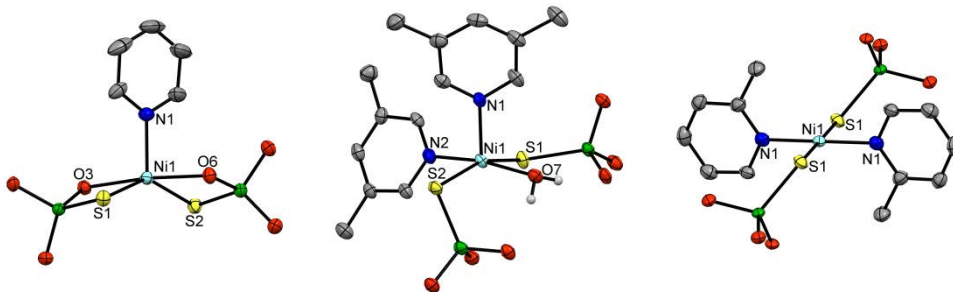
Pierwszy z nich otrzymano w reakcji kompleksu $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)_2]$ z 2-Mepy, natomiast drugi został wytworzony *in situ* w reakcji chlorku kobaltu(II) z 2-Etim oraz TBST, prowadzonej w środowisku wodnym. W przypadku obu kompleksów, małowartościowe ligandy koordynujące do atomu Co(II) są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych odpowiednio typu N—H···O lub O—H···O, w których rolę akceptora pełnią atomy tlenu grup *tert*-butoksylowych liganda TBST.

Z kolei, zastosowanie heterocyklicznych ligandów monodentnych, takich jak py, 2-Mepy oraz 3,5-dMepy do syntezy silanotiolanowych kompleksów Ni(II) pozwoliło otrzymać trzy jednordzeniowe heteroleptyczne związki koordynacyjne (Rys. 3.21) [71].

Związki zostały otrzymane w reakcji, w której do wodnego roztworu chlorku nikielu(II) dodano kolejno porcję odpowiedniej zasady, a następnie porcję TBST i tak uzyskaną mieszaninę wytrząsano przez średnio jedną godzinę. Otrzymane produkty poddano rekryształizacji z wykorzystaniem popularnych rozpuszczalników organicznych. Każdy z trzech otrzymanych kompleksów wykazuje zupełnie inny motyw koordynacyjny. Związek o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{py})]$ (Rys. 3.21) to kompleks krystalizujący w układzie tetragonalnym, w grupie



przestrzennej /4 i zawierający atomy Ni(II) koordynowane przez jedną cząsteczkę py oraz dwie reszty TBST, pełniące rolę liganda O,S-chelatującego.



Rys. 3.21. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{py})]$ (lewa strona), $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(3,5\text{-dMepy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (środek) $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(2\text{-Mepy})_2]$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pominięto wybrane atomy wodoru grupy *tert*-butylowe oraz cząsteczki rozpuszczalnika. Elipsoidy drgań termicznych 30% [71].

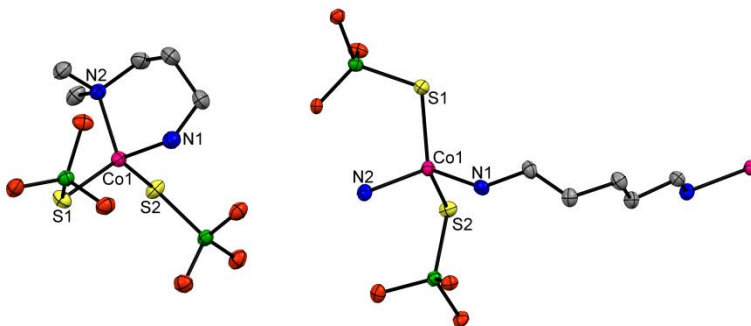
Na atomach Ni(II) tworzy się rdzeń koordynacyjny o wzorze NiNO_2S_2 oraz geometrii zniekształconej bipiramidy trygonalnej. Z kolei kompleks o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(2\text{-Mepy})_2]$ to związek czterokoordynacyjny, charakteryzujący się rdzeniem o wzorze NiN_2S_2 i wykazującym geometrię płaską kwadratową, w którym Ni(II) jest koordynowany przez dwa atomy azotu z cząsteczek 2-Mepy i dwa atomy siarki z reszt TBST. Związek krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1. Ostatni ze wspomnianych wyżej związków, $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(3,5\text{-dMepy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej *Pbca*. Jest to również związek pięciokoordynacyjny, jednak w tym przypadku do atomów Ni(II) koordynują dwie cząsteczki 3,5-dMepy, dwie reszty TBST, a sfera koordynacyjna Ni(II) jest dopełniana dwoma cząsteczkami wody. W rezultacie, mamy do czynienia ze związkiem posiadającym rdzeń o wzorze NiN_2OS_2 i geometrię zniekształconej piramidy tetragonalnej.

Otrzymane w ramach tej ścieżki prowadzonych badań jednordzeniowe heteroleptyczne silanotiolany metali zostały scharakteryzowane pod względem strukturalnym i spektralnym, ale nie określono ich innych właściwości fizykochemicznych. Podejmując kolejne badania zdecydowano się poszerzyć charakterystykę otrzymywanych związków o analizę ich właściwości termicznych, magnetycznych i luminescencyjnych, by móc określić ich przydatność w roli prekursorów potencjalnych materiałów funkcjonalnych. W tym celu, jako dodatkowe ligandy N-donorowe do syntezy nowych heteroleptycznych silanotiolanów Co(II) i Ni(II) wybrano związki zawierające więcej niż jeden donorowy atom azotu. Założono, że umożliwi to otrzymanie trwałych związków kompleksowych różnorodnych pod względem strukturalnym, a co za tym idzie – również pod względem właściwości fizykochemicznych.

Część z tych badań przeprowadzono z wykorzystaniem diamin alifatycznych o różnej długości łańcucha węglowego. Alifatyczny łańcuch węglowy jest „elastycznym” fragmentem

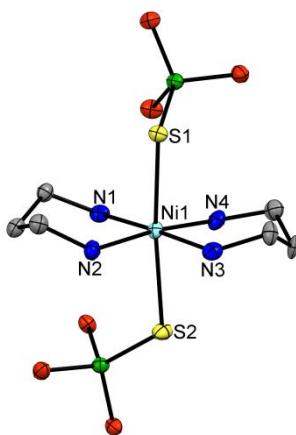


cząsteczek zastosowanych diamin, umożliwiając ich różnorodny sposób „układania się” w przestrzeni, a przez to otrzymania związków koordynacyjnych o zróżnicowanych strukturach molekularnych. W rezultacie otrzymano monokryształy trzech związków Co(II) [100]. Jeden z nich, o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{dmpda})]$ to związek jednorodzeniowy, w którym cząsteczka dmpda koordynuje do atomu Co(II) w sposób chelatujący. Pozostałe dwa kompleksy $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{pda})_2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{hda})_2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ to jednowymiarowe polimery koordynacyjne, w których cząsteczki odpowiednio pda oraz hda pełnią rolę ligandów mostkowych, łączących poszczególne centra metaliczne (Rys. 3.22).



Rys. 3.22. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{dmpda})]$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{pda})_2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru, cząsteczki rozpuszczalnika oraz grupy tert-butyłowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Reszta TBST pełni rolę liganda S-terminalnego, a kompleksy posiadają rdzenie metaliczne o wzorze CoN_2S_2 i geometrii zniekształconego tetraedru. Uzyskane wyniki pokazują, że długość łańcucha węglowego występującego w cząsteczkach zastosowanych diamin determinuje struktury otrzymanych kompleksów.

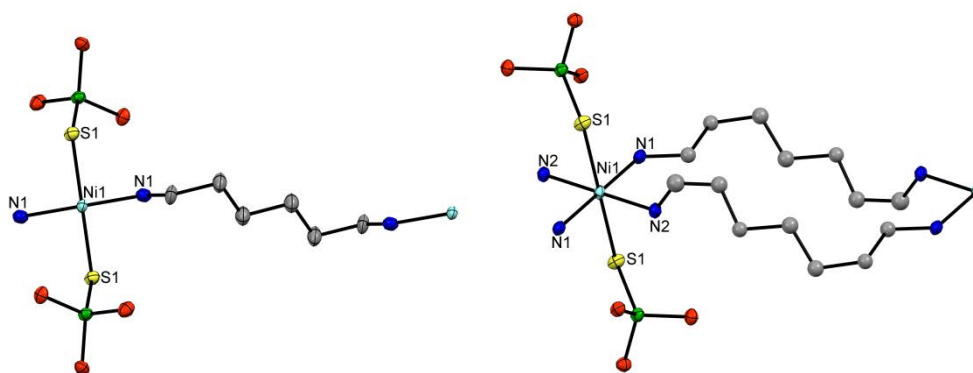


Rys. 3.23. Struktura molekularna związku $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-prda})_2]$. Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru oraz grupy tert-butyłowe. Elipsoidy drgań termicznych 30% [74].



Ta sama grupa diamin zastosowana w analogicznych syntezach kompleksów Ni(II) pozwoliła otrzymać monokryształy trzech nowych związków [74]. Jednym z nich jest jednowymiarowy związek $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-prda})_2]$ (Rys. 3.23).

Do atomów Ni(II) koordynują dwie cząsteczki zastosowanej diaminy, pełniące rolę liganda chelatującego oraz dwie koordynujące S-terminalnie reszty TBST. Rdzeń otrzymanego kompleksu NiN_4S_2 przyjmuje geometrię oktaedryczną. Widmo HF EPR zarejestrowane dla tego związku w niskich temperaturach pozwoliło na oszacowanie parametrów $g_x = 2,191$, $g_y = 2,202$ oraz $g_z = 2,143$, a także $D = 7,596 \text{ cm}^{-1}$ i $E = 0,576 \text{ cm}^{-1}$.



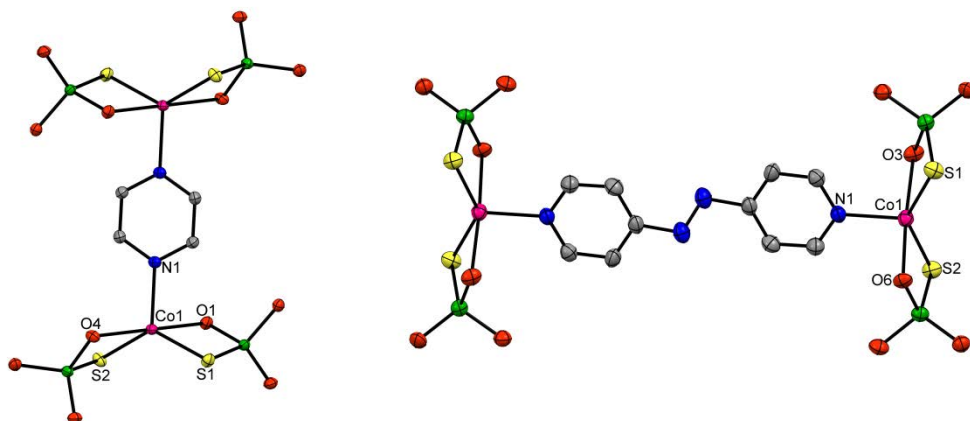
Rys. 3.24. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-hda})_2]_n$ (lewa strona) oraz $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-hpda})_4]_n$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru, cząsteczki rozpuszczalnika oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30% [74].

Kompleksy $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-hda})_2]_n$ oraz $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-hpda})_4]_n$ to jednowymiarowe polimery koordynacyjne, w których poszczególne atomy Ni(II) są połączone za pomocą cząsteczek odpowiedniej diaminy (Rys. 3.24). W pierwszym z nich, centra metaliczne oraz koordynujące do nich atomy tworzą rdzeń kompleksu o wzorze NiN_2S_2 i geometrii płaskiej kwadratowej, natomiast w drugim przypadku rdzeń ten przyjmuje geometrię oktaedryczną i ma wzór NiN_4S_2 . Ze względu na względną stabilność pierwszego z nich w warunkach atmosferycznych oraz jego polimeryczną strukturę, związek ten został poddany badaniom termicznym.

Drugą grupą ligandów dwudonorowych zastosowanych do badań były N-donorowe ligandy o charakterze aromatycznym. Kolejne heteroleptyczne silanotiolany Co(II) otrzymano z wykorzystaniem między innymi prz, qx, 4,4'-bipy, azpy, czy też bpe [75, 101, 102]. Są to między innymi związki dwurdzeniowe $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-prz})]$ oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-azpy})]_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{Cl}$, w których centra metaliczne są połączone za pomocą cząsteczki zastosowanego do syntezy liganda. Pięciokoordynacyjne sfery atomów Co(II) są uzupełnione przez dwie reszty TBST pełniące rolę liganda O,S-chelatującego, dzięki czemu rdzenie kompleksów mają wzór CoNO_2S_2 o geometrii zniekształconej bipiramidy trygonalnej (Rys. 3.25).

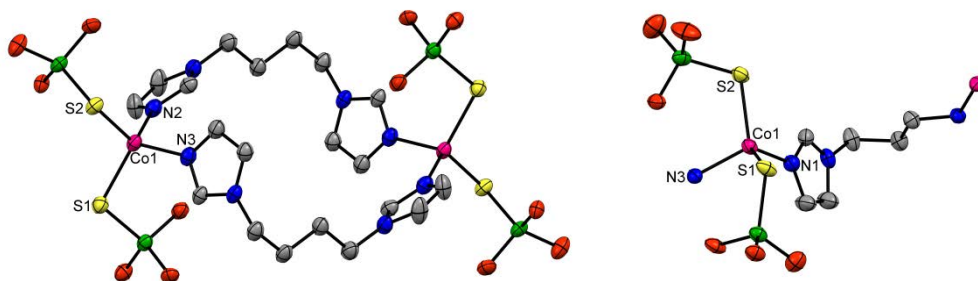


Dla związków wykazujących względną trwałość w warunkach atmosferycznych określono dodatkowo właściwości termiczne [75, 102].



Rys. 3.25. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2]_2(\mu\text{-prz})$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{azpy})]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{Cl}$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru, cząsteczki rozpuszczalnika oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Kolejnym niejako uzasadnionym etapem podjętych badań było zastosowanie dwudonorowych ligandów azotowych, których cząsteczki zbudowane są zarówno z fragmentów „sztywnych” o charakterze aromatycznym, jak i fragmentów „elastycznych” – łańcuchów alifatycznych. Były to pochodne imidazolu bbi oraz api (Rys. 3.26) [103].



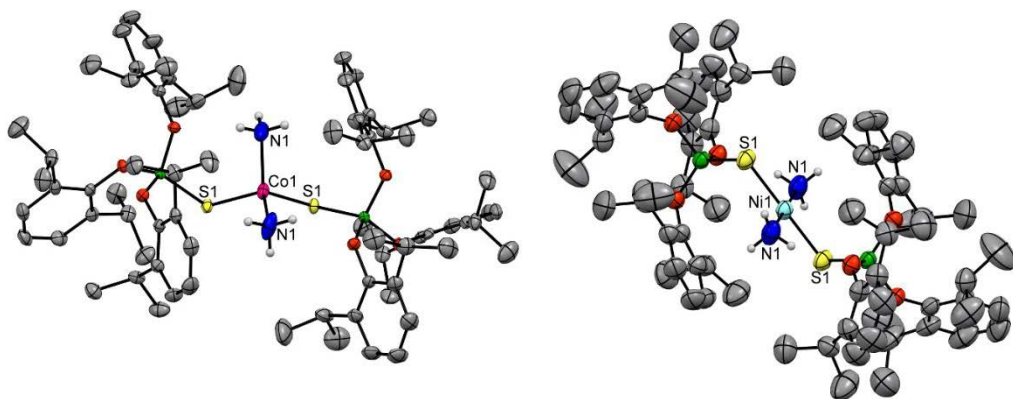
Rys. 3.26. Struktura molekularna związków o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-bbi}) \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}]_2$ (lewa strona) oraz $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-api})]_n$ (prawa strona). Dla czytelności rysunku pomięto atomy wodoru, cząsteczki rozpuszczalnika oraz grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30 % [103].

Zastosowanie bbi pozwoliło otrzymać dwurdzeniowy związek $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-bbi}) \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]_2$ krystalizujący w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 i posiadający atomy Co(II) połączone za pomocą dwóch cząsteczek liganda bbi, pełniące rolę liganda mostkowego. Natomiast zastosowanie api umożliwiła otrzymanie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-api})]_n$, w którym poszczególne centra metaliczne są połączone za pomocą cząsteczek api. W obu kompleksach na atomach Co(II) tworzą się rdzenie



o wzorze CoN_2S_2 i geometrii tetraedrycznej. Dla obu kompleksów Co(II) zostały przeprowadzone pomiary magnetyczne, a uzyskane wyniki wskazują na ich paramagnetyczny charakter. Co więcej, wykazano, że na ich właściwości magnetyczne w niskich temperaturach duży wpływ ma anizotropia magnetyczna pojedynczych jonów Co(II) .

W przypadku liganda *api* w ramach prezentowanej pracy doktorskiej otrzymano również izostrukuralny silanotiolan Ni(II) $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-api})]_n$. Synteza, budowa, a także właściwości spektroskopowe i magnetyczne zostały opisane w dalszej części pracy.



Rys. 3.27. Struktura molekularna kompleksów, od lewej: $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2[\text{SSi}(\text{Odipp})_3]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]\}$ oraz $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{Odipp})]_2 \cdot \text{CHCl}_3\}$. Dla czytelności rysunku pominięto cząsteczki rozpuszczalników oraz wybrane atomy wodoru [84].

W wyniku syntez przeprowadzonych z wykorzystaniem liganda TDST jak dotąd otrzymano jedynie dwa jednordzeniowe silanotiolany Co(II) i Ni(II) o wzorach $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_2[\text{SSi}(\text{Odipp})_3]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]\}$ oraz $\{[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{Odipp})]_2 \cdot \text{CHCl}_3\}$ [84]. Oba związki zostały otrzymane w analogicznych syntezach: do wodnego roztworu chlorku odpowiedniego metalu dodano wodę amoniakalną oraz TDST rozpuszczony w *n*-heksanie. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną wytrząsano, a produkt reakcji wytrącał się na granicy faz stosowanych rozpuszczalników. Niebieskie kryształy kompleksu Co(II) otrzymano z rekrytalizacji produktu reakcji z dichlorometanu, natomiast fioletowe kryształy związku Ni(II) wyizolowano po rekrytalizacji produktu z chloroformu. W przypadku obu kompleksów atomy metalu koordynowane są przez dwie reszty TDST na sposób S-terminalny oraz dwie cząsteczki amoniaku. Jony Ni(II) przyjmują geometrię płaską kwadratową z bardzo niewielkimi odchyleniami od idealnej, natomiast jony Co(II) geometrię tetraedryczną (Rys. 3.27). W strukturze obu związków występują wiązania wodorowe typu $\text{N—H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{N—H}\cdots\pi$ utworzone pomiędzy koordynującymi do centrów metalicznych cząsteczkami amoniaku a podstawnikami fenoksylowymi TDST. Pomiary magnetyczne połączone z analizą teoretyczną wykazały, że związek Co(II) to tetraedryczny kompleks wysokospinowy z niewielkim wpływem pola krystalicznego ligandów, natomiast związek Ni(II) jest diamagnetykiem w całym zakresie stosowanych temperatur.



W przypadku wszystkich silanotiolanowych kompleksów Co(II) należących do tej grupy związków, wiązania Co—S znajdują się w zakresie długości 2,24-2,36 Å, są zatem dłuższe od typowego pojedynczego wiązania Co—S (2,14 Å), natomiast wiązania Si—S są nieco krótsze od typowej długości tego wiązania (2,19 Å) i przyjmują wartości w zakresie 2,06-2,12 Å [66-68]. W przypadku silanotiolanów Ni(II) można zaobserwować podobną zależność: wiązania Ni—S mieszczą się w zakresie 2,25-2,57 Å i są dłuższe od sumy promieni kowalencyjnych niklu i siarki (2,13 Å), podczas gdy wiązania Si—S są krótsze od typowej wartości tego wiązania i przyjmują wartości w zakresie 2,05-2,09 Å [66-68].

Podsumowując, w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej otrzymano szereg związków kompleksowych Co(II) i Ni(II), w których rolę ligandów S-donorowych pełnią silanotiole TBST i TDST. Związki zostały scharakteryzowane pod względem ich budowy jak i właściwości spektroskopowych, a w wybranych przypadkach określone zostały właściwości termiczne i magnetyczne. Uzyskane dane pozwalają stwierdzić, że odpowiedni wybór do syntez ligandów N-donorowych pozwala na otrzymanie związków jedno-, dwu-, a także wielordzeniowych o różnorodnych strukturach. W kompleksach tych, reszty silanotiolanowe koordynują do rdzeni metalicznych w dwojaki sposób, przez co otrzymane związki posiadają jony metali o różnej liczbie koordynacyjnej oraz geometrii.

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania związkami Ni(II) i Co(II) w aspekcie poszukiwania układów o interesujących właściwościach magnetycznych, typowych dla jednocząsteczkowych magnesów molekularnych. Uwaga naukowców skupia się na projektowaniu, syntezie oraz określaniu właściwości zarówno strukturalnych, jak i magnetycznych takich układów, które umożliwiłyby jednoznaczne określenie zależności magnetostrukturalnych. Wyniki tych badań pokazują, że właściwości typowe dla układów typu SMM mogą wykazywać związki kompleksowe oparte na jonach Co(II) i Ni(II) koordynowanych przez miękkie ligandy S-donorowe, do których należą również wspomniane wyżej TBST i TDST. Jednak wpływ tego typu ligandów na właściwości magnetyczne otrzymanych związków nadal nie jest w pełni poznany i jednoznacznie określony. Dlatego zostały one podjęte w ramach prezentowanej pracy doktorskiej.

4. CEL PRACY

Nadrzędnym celem niniejszej pracy była synteza oraz analiza właściwości strukturalnych, spektralnych oraz magnetycznych heteroleptycznych tri-*tert*-butoksylanotiolanowych związków koordynacyjnych Co(II) oraz Ni(II). Zamysłem przyświecającym temu projektowi było znalezienie zależności strukturalnych i magnetycznych związków Co(II) i Ni(II) zawierających w swojej budowie miękkiego liganda tiolanowego pochodzącego od tri-*tert*-butoksylanotiolu TBST.

Jako ligandy N-donorowe zastosowano aminy cykliczne: piperydynę i piperazynę, pochodne imidazolu: N-etyloimidazol i 1-(3-aminopropyl)imidazol oraz aminowe pochodne pirdyny: 2-aminopirydynę, 3-aminopirydynę, 4-aminopirydynę, a także 3-(aminometylo)pirydynę i 4-(aminometylo)pirydynę. Wybór ligandów należących do trzech różnych grup związków podyktowany był chęcią otrzymania kompleksów różnorodnych pod względem strukturalnym, dających możliwość przeprowadzenia szerokiej analizy właściwości spektroskopowych i magnetycznych pozwalających na znalezienie odpowiednich relacji między strukturą a wspomnianymi właściwościami.

W ramach prowadzonych badań realizowano następujące zadania eksperymentalne:

1. opracowanie prostych i powtarzalnych metod syntezy jedno-, dwu-, jak i wielordzeniowych heteroleptycznych tri-*tert*-butoksylanotiolanów Co(II) oraz Ni(II) z wykorzystaniem dodatkowych ligandów N-donorowych,
2. otrzymanie produktów reakcji w postaci monokryształów i określenie ich struktury molekularnej za pomocą dyfrakcji rentgenostrukturalnej,
3. analizę spektralną otrzymanych kompleksów z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR w ciele stałym oraz spektroskopii EPR wybranych kompleksów,
4. charakterystykę właściwości magnetycznych wybranych związków oraz analizę zależności magnetostrukturalnych.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Odczynniki oraz aparatura chemiczna

Sześciowodny chlorek niklu(II), 25% wodny roztwór amoniaku, ligandy azotowe: 2-aminopirydyna (2AP), 3-aminopirydyna (3AP), 4-aminopirydyna (4AP), 3-(aminometylo)pirydyna (3AMP), 4-(aminometylo)pirydyna (4AMP), piperydyna (ppd), piperazyna (ppz), 1-etyloimidazol (Etim), 1-(3-aminopropyl)imidazol (api) oraz rozpuszczalniki: toluen, metanol, acetonitryl, eter naftowy pochodziły z komercyjnych źródeł i nie były oczyszczane przed syntezą.

Tri-*tert*-butoksylanotiol (TBST) oraz $[\text{Co}\{\text{Si}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)]_2$ zostały zsyntezowane zgodnie z opublikowaną wcześniej procedurą [69, 70, 104].

Analizę elementarną przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Elemental Analyser EA (Carlo Erba Instruments).

Widma FT-IR zarejestrowano dla związków w ciele stałym w zakresie liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} z wykorzystaniem spektrometru Nicolet iS50 FTIR z wbudowaną przystawką diamentową ATR oraz zintegrowany z mikroskopem Moment μ m, który umożliwia pomiar widma dla pojedynczego kryształu, całość jest zewnętrznie sterowana programem Omnic.

Pomiary magnetyczne wykonano za pomocą wielozadaniowego układu do pomiarów wielkości fizycznych (ang. Physical Properties Measurement System, PPMS) (Quantum Design) w przedziale temperatur 2-300 K i zakresie pól magnetycznych ± 9 T. Krzywe magnetyzacji $M(H)$ mierzono w wybranych temperaturach z zakresu 2-300 K w całym dostępnym zakresie pól. Pomiary temperaturowych zależności magnetyzacji $M(T)$ w stałym polu magnetycznym przeprowadzono po schłodzeniu w zerowym polu (MZFC) oraz po schłodzeniu w polu (MZC). Temperaturowe zależności zmiennoprądowej podatności magnetycznej mierzono dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego ($\nu = 10$ Hz – 10 kHz) o amplitudzie 3 – 10 Oe. Wszystkie wyniki pomiarów magnetycznych skorygowano o wkład magnetyczny pochodzący od uchwytów.

Widma EPR zarejestrowano za pomocą spektrometru EMX Bruker ER083CS pracującego ze stałą częstotliwością w paśmie X (9,382 GHz), wyposażonego w kriostat ciekłego helu. Pomiary wykonano dla próbek owiniętych membraną polietylenową i przymocowanych do uchwytu kwarcowego.

Monokryształy otrzymanych związków zostały zmierzone przy użyciu dwukołowego dyfraktometru Stoe IPDS-2 T z molibdenowym źródłem promieniowania. Monokryształy chłodzono stosując kriostat Cryostream 800 o otwartym przepływie azotu. Zbieranie i redukcja danych krystalograficznych odbywała się pod kontrolą oprogramowania X-Area 1.75 [105]. Do udokładnienia struktur wykorzystano oprogramowania SHELX-2014 [106], natomiast do utworzenia ostatecznych wersji plików cif programy Wingx [107] oraz Olex [108].



5.2. Synteza związków kompleksowych

5.2.1. Synteza związku kompleksowego **1** $3[\text{CoSSi}(\text{OtBu})_3]_2(2\text{AP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

$[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{NH}_3)]_2$ (0,127 g; 0,1 mmol) rozpuszczono w toluenie (10ml) i tak przygotowany roztwór zmieszano z roztworem 2AP (0,038 g; 0,4 mmol) w metanolu (5 ml). Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze $-26\text{ }^\circ\text{C}$ celem krystalizacji. Po około dwóch tygodniach zaobserwowano powstanie niebieskich kryształów związku **1**. Wydajność: 84,3%, temperatura rozkładu: $174\text{--}176\text{ }^\circ\text{C}$, analiza elementarna dla $\text{C}_{103}\text{H}_{206}\text{N}_{12}\text{O}_{21}\text{S}_6\text{Si}_6\text{Co}_3$, obliczona: C, 49,75; H, 8,35; N, 6,76; S, 7,74 %, oznaczona: C, 45,91; H, 8,22; N, 5,28; S, 6,05 %. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3616 (w), 3494 (m, sh), 3421 (m), 3318 (m), 3278 (m), 3231 (w), 3183 (m), 3075 (vw), 3038 (vw), 2970 (vs), 2927 (s), 2901 (m), 2869 (m), 1632 (vs), 1612 (s), 1566 (m), 1496 (s), 1472 (m), 1447 (s), 1385 (s), 1361 (vs), 1335 (m), 1251 (w), 1207 (s), 1184 (s), 1159 (s), 1131 (vw), 1044 (vs), 1016 (vs), 1006 (vs), 908 (w), 851 (w), 822 (m), 801 (m), 767 (m), 739 (w), 687 (s), 644 (s), 539 (m), 494 (vw), 459 (vw), 417 (w).

5.2.2. Synteza związków kompleksowych **2** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(3\text{AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ i **3** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(4\text{AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$

Do roztworu $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{NH}_3)]_2$ (0,127 g; 0,1 mmol) w metanolu (10 ml) dodano roztwór odpowiedniej zasady rozpuszczonej w metanolu (5 ml) (3AP: 0,038 g; 0,4 mmol w przypadku związku **2** oraz 4AP: 0,038 g; 0,4 mmol w przypadku związku **3**) oraz delikatnie wymieszano. Następnie mieszaninę pozostawiono w temperaturze $-26\text{ }^\circ\text{C}$ celem krystalizacji. Po kilku dniach otrzymano niebieskie kryształy związków **2** oraz **3**. Związek **2**: wydajność: 78,4%, temperatura rozkładu: $196\text{--}198\text{ }^\circ\text{C}$, analiza elementarna dla $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Co}$, obliczona: C, 49,69; H, 8,57; N, 6,44; S, 7,37%, oznaczona: C, 49,49; H, 8,16; N, 6,73; S, 7,84%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3479 (m), 3322 (m), 3215 (w), 3083 (vw), 3039 (vw), 2970 (vs), 2927 (m), 2900 (m), 2869 (w), 1626 (m), 1602 (w), 1582 (m), 1539 (vw), 1493 (m), 1471 (w), 1446 (m), 1411 (vw), 1385 (m), 1361 (s), 1313 (m), 1271 (w), 1236 (m), 1185 (s), 1142 (w), 1041 (vs), 1011 (vs), 910 (vw), 884 (vw), 859 (vw), 822 (m), 802 (m), 685 (m), 642 (m), 537 (m), 695 (w), 459 (w), 418 (w). Związek **3**: wydajność: 73,1%, temperatura rozkładu: $198\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, analiza elementarna dla $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2\text{Co}$, obliczona: C, 49,69; H, 8,57; N, 6,44; S, 7,37%, oznaczona: C, 48,96; H, 8,14; N, 7,21; S, 7,71%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3423 (w, br), 3326 (m), 3219 (m), 3113 (vw), 3067 (vw), 2971 (vs), 2929 (m), 2902 (m), 2869 (w), 1621 (vs), 1616 (vs), 1559 (w), 1519 (s), 1465 (w), 1458 (w), 1386 (m), 1361 (s), 1283 (w), 1238 (s), 1206 (s), 1185 (s), 1039 (vs), 1007 (vs), 909 (w), 836 (w), 822 (s), 802 (m), 730 (vw), 687 (s), 642 (s), 558 (vw), 536 (m), 524 (m), 476 (w), 458 (w), 420 (w).



5.2.3. Synteza związków kompleksowych **4** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-3AMP})]_2$ i **5** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\mu\text{-4AMP})]_n$

Do roztworu otrzymanego poprzez rozpuszczenie $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{NH}_3)]_2$ (0,127 g; 0,1 mmol) w eterze naftowym (20 ml) (w przypadku związku **4**) lub metanolu (25 ml) (w przypadku związku **5**) wdroplono porcję odpowiedniej zasady (0,041 ml; 0,4 mmol 3AMP w przypadku związku **4** oraz 4AMP w przypadku związku **5**). Po delikatnym wymieszaniu, mieszaniny pozostawiono w temperaturze pokojowej, po kilku godzinach zaobserwowano powstawanie drobnych niebieskich kryształów związków **4** oraz **5**. Związek **4**: wydajność: 62,3%, temperatura rozkładu: 199-200 °C, analiza elementarna dla $\text{C}_{60}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Co}_2$, obliczona: C, 49,63; H, 8,61; N, 3,86; S, 8,83%, oznaczona: C, 48,72; H, 8,36; N, 4,66; S, 8,41%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3251 (m), 3146 (w), 2970 (vs), 2927 (m), 2901 (m), 2870 (m), 1607 (w), 1477 (w), 1472 (w), 1444 (w), 1439 (w), 1387 (m), 1361 (s), 1303 (vw), 1237 (m), 1197 (m), 1182 (s), 1122 (w), 1105 (w), 1102 (w), 1037 (vs), 1015 (vs), 978 (vs), 908 (w), 818 (s), 800 (m), 701 (w), 676 (m), 674 (m), 647 (s), 587 (w), 548 (s), 507 (m), 480 (m), 460 (m), 422 (w). Związek **5**: wydajność: 89,8%, temperatura rozkładu: 167-169 °C, analiza elementarna dla $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Co}$, obliczona: C, 49,63; H, 8,61; N, 3,86; S, 8,83%, oznaczona: C, 48,31; H, 8,61; N, 3,98; S, 8,53%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3326 (w), 3230 (w), 3138 (w), 3062 (vw), 2968 (vs), 2972 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1620 (m), 1584 (w), 1562 (vw), 1483 (vw), 1472 (w), 1436 (w), 1432 (w), 1387 (s), 1366 (s), 1238 (s), 1197 (s), 1178 (s), 1094 (w), 1038 (vs), 1016 (vs), 987 (vs), 910 (w), 887 (vw), 819 (s), 801 (s), 685 (s), 646 (s), 606 (w), 544 (s), 505 (w), 478 (w), 461 (w), 422 (w).

5.2.4. Synteza związków kompleksowych **6** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{ppd})_2]$, **7** $[\text{Co}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-ppz})(\text{NH}_3) \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$, **8** $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{Etim})_2]$

$[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{NH}_3)]_2$ (0,127 g; 0,1 mmol) rozpuszczono w 10 ml eteru naftowego (w przypadku związków **6** i **8**) lub acetonitrylu (w przypadku związku **7**), do tak przygotowanego roztworu wdroplono porcję odpowiedniej zasady (0,04 ml; 0,4 mmol ppd w przypadku związku **6** oraz 0,021 ml; 0,2 mmol Etim w przypadku związku **8**) lub dodano roztwór ppz rozpuszczonej w acetonitrylu (10 ml) (0,035 g; 0,4 mmol) w przypadku związku **7**. Po delikatnym wymieszaniu, mieszaniny reakcyjne pozostawiono w temperaturze -26 °C (w przypadku związku **6**) lub w temperaturze pokojowej (w przypadku związków **7** i **8**) celem krystalizacji. Niebieskie kryształy związków **6** oraz **7** uzyskano po odpowiednio 48 godzinach oraz 2 godzinach od zmieszania reagentów, natomiast w przypadku związku **8**, po wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej błyskawicznie otrzymano drobne, niebieskie kryształy tego związku. Związek **6**: wydajność: 50,8%, temperatura topnienia: 145,1-147,8 °C, analiza elementarna dla $\text{C}_{34}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2\text{Co}$, obliczona: C, 49,69; H, 8,57; N, 6,44; S, 7,37%, oznaczona: C, 49,49; H, 8,16; N, 6,73; S, 7,84%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3216 (vw), 3176 (w), 2968 (vs), 2926 (s), 2858 (m), 1452 (w), 1387 (m), 1361 (s), 1320 (vw), 1261 (m), 1238 (m), 1188 (s), 1087 (m), 1036 (vs), 1019 (vs),



1002 (vs), 984 (vs), 910 (w), 873 (m), 817 (s), 800 (s), 686 (m), 650 (s), 593 (vw), 546 (m), 472 (w), 410 (vw). Związek **7**: wydajność: 32,1%, temperatura rozkładu: 210,0-216,8 °C, analiza elementarna dla: $C_{60}H_{136}N_8O_{12}S_4Si_4Co_2$, obliczona: C, 47,40; H, 9,02; N, 7,37; S, 8,44%, oznaczona: C, 47,49; H, 9,02; N, 4,07; S, 9,087%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3165 (w), 2970 (w), 2928 (m), 2865 (s), 1463 (w), 1387 (m), 1362 (s), 1345 (vw), 1301 (vw), 1237 (m), 1180 (s), 1112 (vw), 1042 (vs), 1022 (vs), 975 (vs), 911 (vw), 879 (w), 819 (m), 800 (m), 685 (m), 648 (m), 544 (m), 498 (w), 479 (w), 461 (w), 415 (w). Związek **8**: wydajność: 71,4%, temperatura topnienia: 179,3-181,3 °C, analiza elementarna dla $C_{34}H_{70}N_4O_6S_2Si_2Co$, obliczona: C, 50,40; H, 8,71; N, 6,92; S, 7,92%, oznaczona: C, 49,32; H, 8,637; N, 7,16; S, 7,84%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3139 (m), 2972 (vs), 2930 (s), 2901 (m), 2870 (m), 1532 (w), 1519 (w), 1473 (w), 1460 (w), 1444 (w), 1385 (s), 1360 (vs), 1295 (vw), 1236 (vs), 1186 (vs), 1115 (m), 1090 (m), 1037 (vs), 1007 (vs), 960 (m), 945 (w), 911 (vw), 875 (vw), 856 (vw), 819 (m), 802 (m), 750 (w), 683 (s), 664 (m), 645 (m), 541 (m), 509 (w), 492 (vw), 477 (w), 460 (w).

5.2.5. Synteza związków kompleksowych **9** $[Ni\{SSi(OtBu)_3\}_2(2AP)]_2$,

10 $4 \cdot [Ni\{SSi(OtBu)_3\}_2(2AP)] \cdot 5CH_3CN$, **11** $[Ni\{SSi(OtBu)_3\}_2(4AP)(CH_3OH)_2]$

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,119 g; 0,5 mmol) rozpuszczono w 50 ml wody destylowanej, roztwór przyjął zieloną barwę. Następnie wdroplono w kolejności 25% roztwór amoniaku (0,149 ml; 2 mmol), porcję odpowiedniej zasady (0,188 g; 2 mmol 2AP w przypadku związków **9** i **10** oraz 4AP w przypadku związku **11**) rozpuszczonej w wodzie destylowanej (10 ml) oraz tri-*tert*-butoksylanotiol (0,303 ml, 1 mmol). Po wdropleniu reagentów i delikatnym wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej zaobserwowano wytrącenie się zielonego osadu (w przypadku związków **9** i **10**) lub fioletowego osadu (w przypadku związku **11**). Następnie kolby reakcyjne zamknięto przy pomocy gumowego septum, a przygotowane mieszaniny wytrząsano przez około 1 godzinę na wytrząsarce laboratoryjnej. Powstały osad odsączono na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i wysuszone w strumieniu powietrza. Osady rozpuszczono w odpowiednim rozpuszczalniku (w acetonitrylu dla związków **9** i **10** lub w metanolu dla **11**) celem rekrytalizacji. Tak przygotowane roztwory pozostawiono w temperaturze -26 °C. Po kilku dniach zaobserwowano wytrącenie fioletowych kryształów związków **9** i **10** oraz kryształów związku **11**. Związek **9** i **10**: wydajność: 69,2% , temperatura rozkładu: 185,8-187 °C, analiza elementarna dla $C_{126}H_{259}N_{18}O_{24}S_8Si_8Ni_4$, obliczona: C, 48,39; H, 8,36; N, 8,06; S, 8,21%, oznaczona: C, 48,51; H, 8,45; N, 3,90; S, 8,70%. IR (w ciele stałym) ν [cm^{-1}] = 3502 (vw), 3436 (w), 3270 (w), 3252 (w), 3228 (w), 3168 (m), 3068 (vw), 3035 (vw), 2973 (vs), 2930 (s), 2903 (m), 2869 (w), 1633 (s), 1611 (w), 1561 (w), 1494 (m), 1471 (w), 1447 (m), 1387 (m), 1362 (s), 1332 (w), 1239 (s), 1203 (s), 1176 (s), 1045 (vs), 1023 (vs), 943 (s), 912 (m), 852 (vw), 820 (s), 802 (m), 768 (m), 739 (w), 689 (s), 653 (m), 558 (s), 523 (w), 512 (w), 496 (m), 479 (w), 468 (m), 447 (w), 425 (w). Związek **11**: wydajność: 78,1%, temperatura rozkładu: 111,2-113,8 °C, analiza elementarna dla $C_{31}H_{68}N_2O_8S_2Si_2Ni$, obliczona: C, 47,98; H, 8,85; N,

3,61; S, 8,26%, oznaczona: C, 47,45; H, 8,51; N, 3,83; S, 8,81%. IR (w ciele stałym) ν [cm⁻¹] = 3647 (vw), 3425 (w), 3336 (m), 3329 (m), 3072 (vw), 2973 (s), 2929 (m), 2902 (m), 2870 (w), 1635 (s), 1620 (s), 1556 (w), 1522 (m), 1471 (m), 1457 (m), 1387 (m), 1361 (s), 1287 (w), 1239 (m), 1214 (m), 1202 (s), 1180 (s), 1042 (vs), 1021 (s), 954 (m), 911 (m), 851 (vw), 823 (m), 799 (m), 684 (s), 644 (m), 549 (w), 506 (w), 472 (w), 420 (w).

5.2.6. Synteza kompleksu [Ni{SSi(OtBu)₃}₂(NH₃)(H₂O)]

NiCl₂·6H₂O (0,95 g; 4 mmol) rozpuszczono w wodzie (50 ml), otrzymując zielony roztwór, do którego kolejno wkroplono 25% roztwór amoniaku (1,79 ml; 24 mmol) oraz tri-*tert*-butoksylanotiol (2,42 ml; 8 mmol). Po dodaniu reagentów w mieszaninie reakcyjnej natychmiast wytrącił się oliwkowy osad o kleistej konsystencji. Kolbę reakcyjną zamknięto za pomocą gumowego septum i tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną wytrząsano przez około 2 godziny na wytrząsarce laboratoryjnej. Następnie, powstały osad odsączono na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i suszono w strumieniu powietrza przez około 24 godziny. Otrzymano jasnobrązowy osad związku kompleksowego [Ni{SSi(*t*BuO)₃}₂(NH₃)(H₂O)], będącego substratem do dalszych syntez.

5.2.7. Synteza związków kompleksowych **12** [Ni{SSi(OtBu)₃}₂(4AP)₂],

13 [Ni{SSi(OtBu)₃}₂(3AMP)₂]·C₇H₈ oraz **14** [(Ni{SSi(OtBu)₃}₂(μ-4AMP)₂)₂·3CH₃OH]_n

Do roztworu [Ni{SSi(OtBu)₃}₂(NH₃)(H₂O)] (0,130 g; 0,2 mmol) w toluenie (10 ml w przypadku związku **12** lub 20 ml w przypadku związku **13**) lub mieszaninie metanolu z toluenem (10 ml/10 ml dla związku **14**). Następnie dodano porcję odpowiedniej zasady (0,038 g; 0,4 mmol 4AP rozpuszczonej w 5 ml metanolu dla związku **12** lub 0,041 ml; 0,4 mmol 3AMP oraz 4AMP w przypadku związków **13** i **14**) i delikatnie wymieszano. Mieszaniny reakcyjne pozostawiono w temperaturze pokojowej (związki **12** i **14**) lub w temperaturze -26°C (związek **13**) celem krystalizacji. Zielone kryształy związku **14** uzyskano po kilkunastu godzinach, natomiast kryształy związku **12** oraz **13** otrzymano po około tygodniu od umieszczenia mieszanin reakcyjnych w temperaturze -26 °C. Związek **12**: wydajność: wyizolowano pojedyncze kryształy, temperatura rozkładu: 181,5-182,6 °C, analiza elementarna dla C₃₄H₆₆N₄O₆S₂Si₂Ni, obliczona: C, 50,66; H, 8,27; N, 6,95; S, 7,95%, oznaczona: C, 44,08; H, 7,03; N, 8,92; S, 7,46%. IR (w ciele stałym) ν [cm⁻¹] = 3412 (m), 3336 (s), 3232 (s), 3110 (vw), 3077 (vw), 2970 (vs), 2928 (m), 2902 (m), 2870 (w), 2808 (vw), 1643 (vs), 1627 (s), 1616 (s), 1557 (w), 1521 (s), 1471 (w), 1457 (m), 1386 (m), 1361 (s), 1286 (w), 1260 (w), 1238 (m), 1206 (s), 1185 (s), 1051 (s), 1035 (vs), 1017 (vs), 994 (vs), 910 (w), 853 (w), 818 (s), 801 (m), 734 (w), 684 (m), 638 (m), 540 (m), 522 (m), 503 (w), 473 (w), 462 (w), 421 (w). Związek **13**: wydajność: 54,7%, temperatura rozkładu: 142,3-143,8 °C, analiza elementarna dla C₄₃H₇₈N₄O₆S₂Si₂Ni, obliczona: C, 55,75; H, 8,50; N, 6,05; S, 6,07%, oznaczona: C, 50,59; H, 8,29; N, 6,96; S, 7,36%. IR (w ciele stałym) ν [cm⁻¹] = 3300 (w), 3245 (m), 3215 (m), 3136 (m),

3089 (vw), 3057 (vw), 3028 (vw), 2971 (s), 2925 (m), 2901 (m), 2869 (w), 1593 (m), 1575 (w), 1496 (vw), 1479 (w), 1457 (w), 1428 (w), 1388 (m), 1362 (m), 1343 (w), 1314 (w), 1241 (m), 1186 (s), 1150 (w), 1103 (vw), 1053 (s), 1035 (s), 999 (vs), 935 (w), 910 (vw), 822 (m), 802 (m), 791 (m), 728 (w), 713 (m), 688 (m), 652 (m), 638 (m), 545 (m), 509 (vw), 496 (vw), 475 (w), 464 (w), 420 (w). Związek **14**: wydajność: 49,4%, temperatura rozkładu: 145,2-147,5 °C, analiza elementarna dla: C₃₆H₇₀N₄O₆S₂Si₂Ni, obliczona: C, 51,83; H, 8,47; N, 6,72; S, 7,68%, oznaczona: C, 42,82; H, 7,22; N, 6,68; S, 7,53% IR (w ciele stałym) ν [cm⁻¹] = 3437 (vw), 3314 (w), 3245 (w), 3153 (vw), 3087 (vw), 3065 (vw), 3039 (w), 2970 (vs), 2930 (m), 2899 (m), 2873 (w), 2816 (vw), 1619 (m), 1603 (w), 1559 (w), 1504 (vw), 1471 (w), 1449 (w), 1429 (w), 1386 (m), 1360 (s), 1310 (vw), 1233 (m), 1201 (m), 1186 (s), 1122 (w), 1095 (w), 1034 (s), 1021 (m), 1008 (s), 978 (vs), 910 (w), 856 (vw), 809 (m), 798 (m), 750 (vw), 731 (vw), 683 (m), 667 (m), 653 (m), 617 (m), 555 (m), 508 (w), 498 (w), 479 (w), 462 (w), 418 (w).

5.2.8. Synteza związku kompleksowego **15** [Ni₄SSi(OtBu)₃]₂(μ-api)_n

NiCl₂·6H₂O (0,119 g; 0,5 mmol) rozpuszczono w wodzie (50 ml) otrzymując zielony roztwór. Następnie, do tak przygotowanego roztworu, dodano kolejno porcję 25% roztworu amoniaku (0,149 ml; 2 mmol), porcję api (0,239 ml, 2 mmol) oraz TBST (0,303 ml; 2 mmol). Po wkropleniu reagentów i delikatnym wymieszaniu mieszaniny reakcyjnej zaobserwowano wytrącanie się niebieskiego osadu. Kolbę reakcyjną zamknięto przy pomocy gumowego septum, a tak przygotowaną mieszaninę wytrząsano przez około 1 godzinę na wytrząsarce laboratoryjnej. Następnie, powstały osad odsączono z wykorzystaniem lejka Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i suszono w strumieniu powietrza przez około 24 godziny. Otrzymany osad rozpuszczono w metanolu celem rekryształizacji. Roztwór pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po około tygodniu otrzymano niebieskie kryształy związku **15**. Wydajność: 86,8%, temperatura rozkładu: 185-187°C, analiza elementarna dla C₃₀H₆₅N₃O₆S₂Si₂Ni, obliczona: C, 48,51; H, 8,82; N, 5,66; S, 8,63%, oznaczona: C, 47,42; H, 8,66; N, 5,66; S, 8,22%. IR (w ciele stałym) ν [cm⁻¹] = 3273 (w, br), 3162 (w), 3114 (w, br), 2971 (vs, sh), 2929 (s, sh), 2872 (m), 1590 (w, br), 1528 (w), 1471 (w), 1387 (m, sh), 1362 (s, sh), 1238 (s, sh), 1186 (s), 1116 (w, sh), 1098 (w, sh), 1040 (vs), 1018 (vs), 992 (vs), 908 (w), 822 (m, sh), 803 (m, sh), 755 (w), 687 (m), 647 (m), 545 (m, sh), 483 (w), 459 (w), 424 (w).



6. WYNIKI I DYSKUSJA

6.1. Synteza związków kompleksowych

Syntezy związków kompleksowych **1-15** prowadzono w dwojaki sposób. Pierwszy z nich, zastosowany głównie w syntezie związków Co(II), polegał na przeprowadzeniu prostej reakcji kompleksu Co(II) $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)_2]$ z wybranymi ligandami N-donorowymi w odpowiednim stosunku molowym i zastosowaniem popularnych rozpuszczalników organicznych. Podczas syntezy tych związków, po zmieszaniu reagentów obserwowano natychmiastową zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej z zielonej na niebieską. Kryształy związków **1-8** zostały wyizolowane bezpośrednio z przygotowanych miesznin reakcyjnych w czasie wynoszącym maksymalnie kilka tygodni od momentu przeprowadzenia syntezy. W przypadku części związków należało prowadzić krystalizację w obniżonej temperaturze ($-26\text{ }^\circ\text{C}$). Wśród otrzymanych związków kompleksy **1-3** oraz **6** i **8** to związki jednordzeniowe, związki **4** i **7** to kompleksy dwurdzeniowe, natomiast związek **5** jest kompleksem wielordzeniowym. Warto zaznaczyć, że wszystkie otrzymane związki Co(II) charakteryzowały się względną trwałością w warunkach atmosferycznych, dlatego poddane były dalszym badaniom w celu określenia ich właściwości magnetycznych.

W przypadku części otrzymanych związków kompleksowych Ni(II) wykorzystano analogiczną ścieżkę syntezy. Związki **12-14** otrzymano w reakcji kompleksu Ni(II) o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ z odpowiednim ligandem azotowym. W przypadku wszystkich trzech syntez, po zmieszaniu reagentów zaobserwowano stopniową zmianę barwy, co jest objawem zachodzących reakcji tworzenia związków kompleksowych. Kompleksy **12** i **13** to związki jednordzeniowe, natomiast związek **14** to kompleks wielordzeniowy.

Drugą zastosowaną ścieżką syntezy w przypadku otrzymywania związków Ni(II) była reakcja amoniakalnego kompleksu Ni(II) otrzymanego *in situ* z chlorku nikielu(II) i amoniaku w roztworze wodnym, z dodanym kolejno odpowiednim ligandem azotowym oraz tri-*tert*-butoksylaniolem. Po zmieszaniu reagentów, mieszaniny reakcyjne były wytrząsane przez ok. 1 godzinę, a produkt rekrystalizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika. W taki sposób otrzymano związki kompleksowe **9-11** oraz **15**. Rekrystalizacja otrzymanych związków okazała się jednak dość trudna, ponieważ były one trudnorozpuszczalne w większości typowych rozpuszczalników organicznych. W wyniku rekrystalizacji związków **9** i **10** z acetonitrylu otrzymano fioletowe kryształy jednordzeniowych związków, zaś rekrystalizacja związku **11** z metanolu poskutkowała otrzymaniem również fioletowych kryształów jednordzeniowego związku. Natomiast zastosowanie tego samego rozpuszczalnika do rekrystalizacji związku **15** pozwoliło otrzymać niebieskie kryształy wielordzeniowego kompleksu, który jako jedyny wśród otrzymanych kompleksów Ni(II) charakteryzował się względną trwałością w warunkach atmosferycznych. Kryształy pozostałych związków Ni(II), po izolacji z roztworu matowieją, a następnie po pewnym czasie ulegają rozkładowi.



6.2. Analiza rentgenostrukturalna XRD – opis struktur otrzymanych związków

Związki kompleksowe **1-15** zostały otrzymane w postaci monokryształów o wymiarach pozwalających na wykonanie analizy rentgenostrukturalnej. Badania dyfrakcyjne oraz udokładnianie struktur kompleksów **1-5** oraz **9-15** zostało wykonane przez prof. dr hab. inż. Annę Dołęgę, natomiast dla związków **6-8** przez dr hab. Katarzynę Kazimierczuk. Podstawowe dane krystalograficzne dla związków **1-15** zostały zestawione w tabelach D1-D6, wybrane długości wiązań w tabelach D7-D10, wybrane miary kątów w tabelach D11-D14, natomiast charakterystyka wiązań wodorowych w tabelach D15-D18. Tabele te zostały zamieszczone jako materiały dodatkowe na końcu tej pracy (strony 123-137).

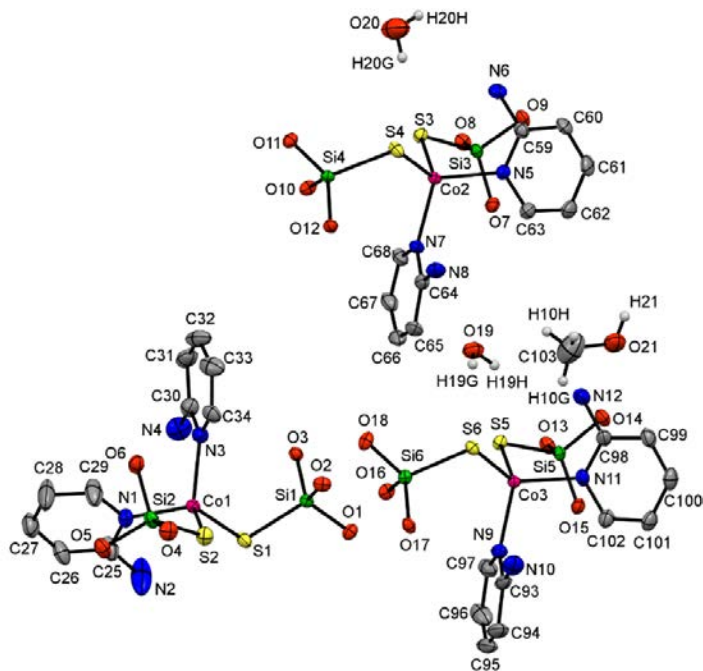
Wszystkie otrzymane w ramach badań związane z realizacją rozprawy doktorskiej heteroleptyczne silanotiolany Co(II) (związki **1-8**) to związki czterokoordynacyjne, charakteryzujące się obecnością rdzenia o wzorze CoN_2S_2 i geometrii zniekształconej tetraedrycznej. Natomiast wśród otrzymanych heteroleptycznych silanotiolanów Ni(II), związki **9-11** to kompleksy pięciokoordynacyjne, zawierające rdzeń o wzorze NiNO_2S_2 i geometrii zniekształconej bipiramidy trygonalnej, bądź pośredniej pomiędzy bipiramidą trygonalną, a piramidą kwadratową. Związek **12**, **13** i **15** to kompleksy czterokoordynacyjne, zawierające rdzeń NiN_2S_2 i geometrię tetraedryczną (**12** i **15**) lub płaską kwadratową (**13**), natomiast związek **14** to związek, zawierający rdzeń o wzorze NiN_4S_2 i geometrii oktaedrycznej.

6.2.1. Związek 1

Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że związek **1** jest związkiem jednordzeniowym o wzorze $3 \cdot [\text{CoSSi}(\text{O}t\text{Bu})_3]_2(2\text{AP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Rys. 6.1). Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1. W części niezależnej znajdują się trzy jednordzeniowe cząsteczki związku, dwie z nich są silnie solwatowane przez cząsteczki metanolu i wody, które wbudowują się w strukturę opisywanego związku. W komórce elementarnej znajduje się sześć jednordzeniowych cząsteczek – jest to „podwojenie” części niezależnej związku **1** (Rys. 6.2).

W opisywanym kompleksie każdy atom Co(II) koordynowany jest przez dwie reszty tri-*tert*-butoksylanotiolanowe oraz przez dwie cząsteczki liganda 2AP. Mimo tego, że cząsteczka 2AP posiada dwa donorowe atomy azotu, to w związku **1** pełni rolę liganda N-terminalnego. Tetraedryczna geometria centrum metalicznego jest potwierdzona obliczonymi parametrami strukturalnymi τ_4 i τ_4' , które wynoszą odpowiednio 0,97 i 0,96 dla Co1, 0,96 i 0,95 dla Co2 oraz 0,95 i 0,95 dla Co3 [109-111]. Kąty pomiędzy wiązaniami wokół atomów Co(II) nieznacznie różnią się dla każdej z cząsteczek należących do części niezależnej i mieszczą się w zakresie od 99,83(7)° do 113,91(7)° (Tabela D11). Wiązania Co—N o długościach w zakresie od 2,038(2) do 2,073(3) Å oraz wiązania Co—S o długościach w zakresie od 2,2759(10) do 2,3126(10) Å są porównywalne z długościami odpowiednich wiązań obecnych w otrzymanych wcześniej heteroleptycznych silanotiolanach kobaltu(II), również takich, które zawierają w swojej

strukturze pochodne pirydyny (Tabela D7) [79, 92, 94, 95, 97, 98]. Długości te są zarazem porównywalne z długościami wiązań Co—N oraz Co—S występującymi w innych heteroleptycznych tiolanach Co(II) posiadających rdzeń koordynacyjny o wzorze CoN_2S_2 i tetraedycznej geometrii centrum metalicznego [61, 112-115].

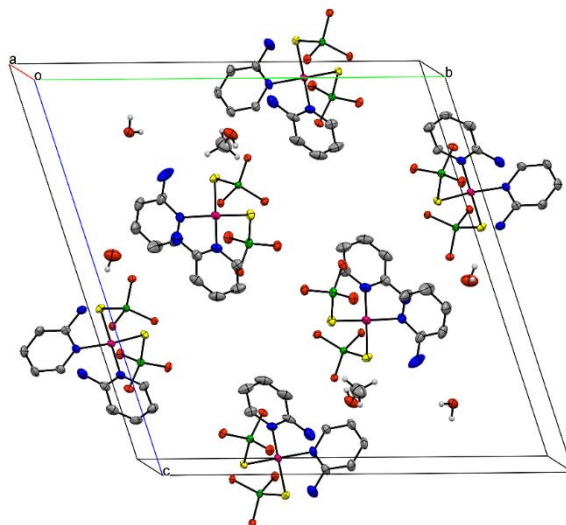


Rys. 6.1. Struktura molekularna części niezależnej związku **1**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Numeracja atomów dla części niezależnej.

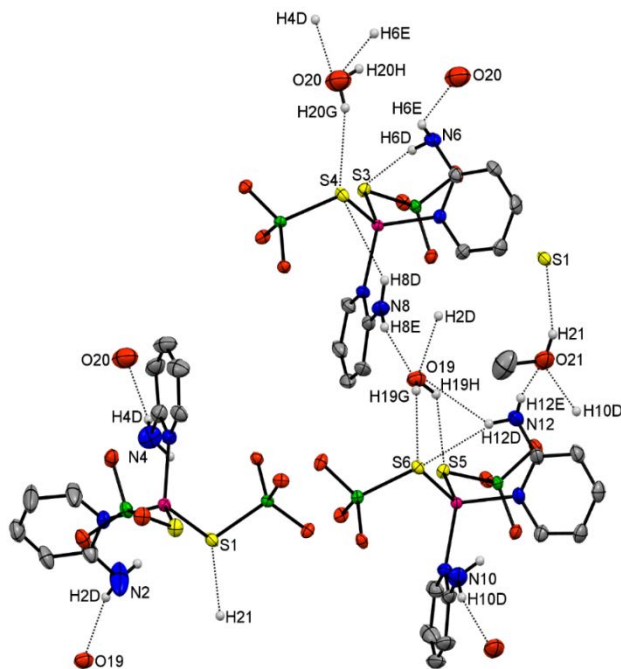
Cząsteczki metanolu i wody obecne w strukturze związku **1** są zaangażowane w tworzenie sieci wiązań wodorowych oraz innego typu słabych oddziaływań i pełnią rolę „łączników” pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami związku kompleksowego **1** (Rys. 6.3, Tabela D15), co może wskazywać na ich potencjalny wpływ na upakowanie cząsteczek związku **1** w kryształ. Jedna z cząsteczek wody znajdujących się w sieci krystalicznej kompleksu **1** jest akceptorem dwóch wiązań wodorowych $\text{N}_{2\text{AP}}-\text{H}\cdots\text{O}_{19\text{woda}}$ wytworzonych z udziałem grup aminowych cząsteczek liganda 2AP pochodzących z różnych cząsteczek opisywanego kompleksu. Jednocześnie pełni ona rolę „podwójnego” donora wiązań wodorowych $\text{O}_{19\text{woda}}-\text{H}\cdots\text{S}_{\text{TBST}}$ pomiędzy grupami hydroksylowymi cząsteczki wody i atomami siarki reszt *tri-tert*-butoksylantiotiolanowych należących do jednej z cząsteczek opisywanego kompleksu. Druga cząsteczka wody wbudowana w strukturę kompleksu **1** jest zaangażowana jako donor wiązania wodorowego $\text{O}_{20\text{woda}}-\text{H}\cdots\text{S}_{\text{TBST}}$ i jednocześnie jako akceptor oddziaływania $\text{N}_{2\text{AP}}-\text{H}\cdots\text{O}_{20\text{woda}}$ z grupami aminowymi liganda 2AP. Z kolei cząsteczka metanolu znajdująca się w sieci krystalicznej związku **1** jest akceptorem wiązania wodorowego $\text{N}_{2\text{AP}}-\text{H}\cdots\text{O}_{21\text{metanol}}$



wytworzonego z dwoma sąsiadującymi cząsteczkami kompleksu oraz donorem słabego oddziaływania $O21_{\text{metanol}}-H\cdots S_{\text{TBST}}$ z resztą tri-*tert*-butoksylanotiolanową z sąsiadującej cząsteczki związku.



Rys. 6.2. Upakowanie związku 1 w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *a*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butyłowe i wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

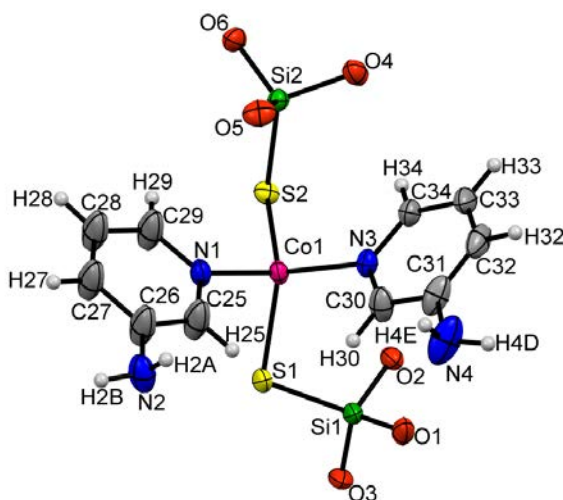


Rys. 6.3. Widok na strukturę związku 1 z oznaczonymi oddziaływaniami (szara, przerywana linia). Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butyłowe oraz wybrane atomy wodoru. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie oddziaływań. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Wszystkie obecne w strukturze związku oddziaływania mogą mieć prawdopodobnie wpływ na upakowanie cząsteczek w kryształach, przez co odległości pomiędzy kolejnymi atomami Co(II) sąsiadujących ze sobą cząsteczek związku **1** mieszczą się w zakresie od 9,021 do 16,409 Å.

6.2.2. Związek **2**

Związek **2** o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{3AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ to również związek jednordzeniowy, który krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej (Rys. 6.4).



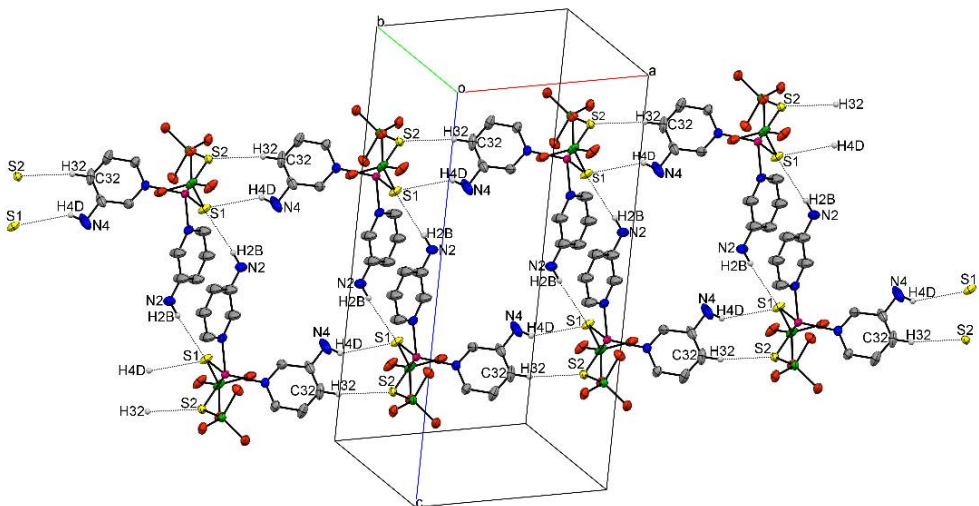
Rys. 6.4. Struktura molekularna części niezależnej związku **2**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz cząsteczki metanolu. Numeracja atomów dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

W części niezależnej kompleksu znajduje się jeden atom Co(II) koordynowany przez dwa atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek liganda 3AP oraz przez dwa atomy siarki z dwóch reszt TBST. Geometria na atomach Co(II) wykazuje niewielkie odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej – kąty wokół atomów Co(II) przyjmują wartości w zakresie 95,93(12)-113,31(8)° (Tabela D11), natomiast parametry strukturalne τ_4 i τ_4' przyjmują wartości odpowiednio 0,95 oraz 0,94 [109-111]. Wiązania Co—N mają długość 2,066(3) i 2,041(4) Å, natomiast wiązania Co—S 2,294(3) i 2,2956(18) Å, i są porównywalne z wielkościami odpowiednich wiązań obecnych w otrzymanych wcześniej heteroleptycznych silanotiolanach kobaltu(II) (Tabela D7) [79, 92, 94, 95, 97, 98] i heteroleptycznych tiolanach Co(II) [61, 112-115].

Na upakowanie cząsteczek związku **2** w kryształach ponownie mogą mieć wpływ międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, w których tworzenie zaangażowany jest atom siarki S1 z podstawnika TBST, pełniący rolę „podwójnego” akceptora wiązań wodorowych $\text{N}_{3\text{AP}}-\text{H}\cdots\text{S}_{\text{TBST}}$ utworzonych z udziałem grup aminowych z cząsteczek liganda azotowego.



W rezultacie, jeden atom S1 łączy daną cząsteczkę związku 2 z dwoma sąsiednimi cząsteczkami opisywanego kompleksu. Dodatkowo, atom siarki S2 należący do tej samej cząsteczki związku pełni rolę akceptora międzycząsteczkowego słabego oddziaływania C32—H32···S2, które także łączy poszczególne cząsteczki związku 2. W strukturę kompleksu dodatkowo wbudowują się cząsteczki rozpuszczalnika metanolu, biorące udział w tworzeniu wiązań wodorowych N_{3AP}—H···O_{metanol} (Tabela D15). Cząsteczki te są silnie nieuporządkowane, dlatego też, dla czytelności rysunków, zostały usunięte.



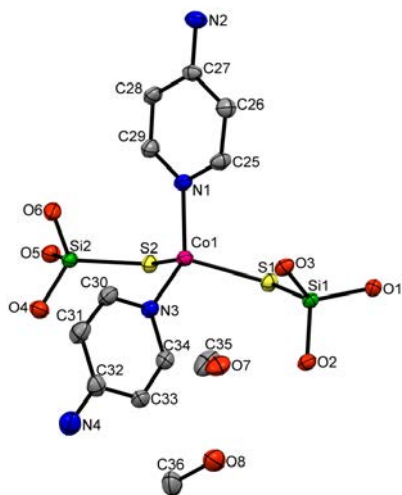
Rys. 6.5. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku 2 połączone oddziaływaniami międzycząsteczkowymi oznaczonymi cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe, cząsteczki metanolu i wybrane atomy wodoru. Numeracja dla atomów biorących udział w tworzeniu oddziaływań. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Upakowanie cząsteczek związku 2 – widok wzdłuż osi *b*.

Utworzona sieć wiązań wodorowych oraz innego typu słabych oddziaływań międzycząsteczkowych powoduje, że poszczególne cząsteczki związku 2 są między sobą związane i tworzą regularną przestrzenną strukturę. Można ją opisać jako dwa wzajemnie połączone jednowymiarowe łańcuchy, bądź jako strukturę przypominającą drabinę (Rys. 6.5). Odległość pomiędzy sąsiednimi jonami Co(II) wzdłuż utworzonego łańcucha wynosi 9,556 Å, natomiast pomiędzy atomami Co(II) należącymi do sąsiednich łańcuchów 9,157 Å.

Związek 2 wykazuje analogiczną budowę do kompleksu [Co{SSi(O*t*Bu)₃}₂(3-Mepy)₂] otrzymanego z zastosowaniem 3-metylopirydyny z tą różnicą, że w związku 2 dodatkowo występują wiązania wodorowe, które mogą mieć wpływ na odchylenia od idealnej tetraedycznej geometrii na Co(II) (τ_4 i τ_4' odpowiednio 0,89 i 0,86), nie wpływając zasadniczo na długości wiązań Co—N oraz Co—S, których wartości są bardzo zbliżone [94].

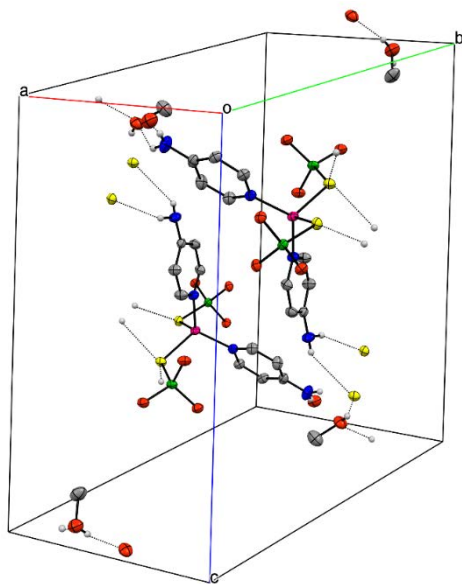


6.2.3. Związek 3



Rys. 6.6. Struktura molekularna części niezależnej związku **3**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Numeracja atomów dla części niezależnej.

Związek **3** o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(4\text{AP})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ krystalizuje z dwoma cząsteczkami metanolu w grupie przestrzennej *P*-1 w układzie trójskośnym z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej (Rys. 6.6).

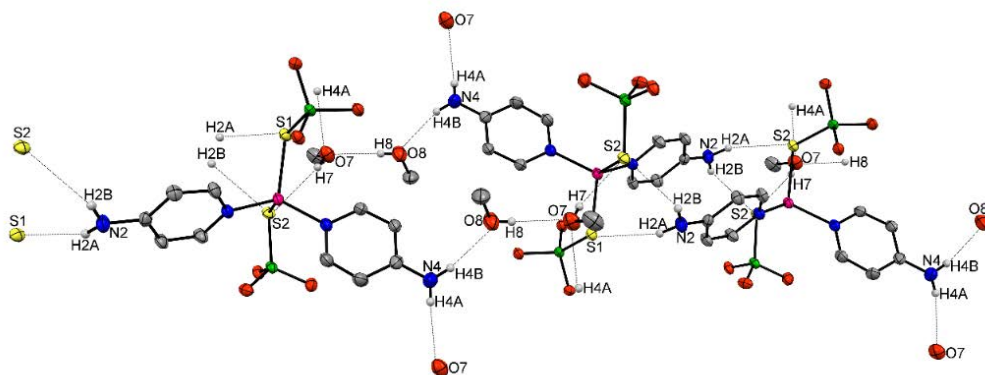


Rys. 6.7. Upakowanie związku **3** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.



Analogicznie do dwóch poprzednich związków, kompleks **3** to związek jednordzeniowy, w którym atom Co(II) jest koordynowany przez dwa atomy azotu pochodzące od cząsteczek 4-aminopirydyny, pełniącej rolę liganda N-terminalnego oraz dwa atomy siarki reszt TBST i przyjmuje geometrię niemal idealnie tetraedryczną ($\tau_4 = 0,94$, $\tau_4' = 0,93$) [109-111]. Kąty pomiędzy wiązaniami wokół atomów Co(II) mieszczą się w zakresie 99,82(3) – 115,10(6)° (Tabela D11). Wiązania Co—N są nieco krótsze (2,0208(16) Å, 2,0057(15) Å), natomiast Co—S wykazują typowe wartości (2,3101(10) Å, 2,3127(7) Å), w porównaniu z długościami wiązań występującymi w innych heteroleptycznych silanotiolanach kobaltu(II), jak i w tiolanach kobaltu(II) zawierających rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN_2S_2 i geometrii tetraedrycznej (Tabela D7) [61, 79, 92, 94, 95, 97, 98, 112-115].

Można przypuszczać, że liczne wiązania wodorowe występujące w strukturze związku **3** stabilizują ją, a zarazem wpływają na upakowanie cząsteczek związku **3** w kryształ. Oddziaływania te są wyłącznie międzycząsteczkowe, a w ich tworzenie zaangażowane są oba rodzaje ligandów (Rys. 6.7, Tabela D15). Jedna z dwóch cząsteczek liganda 4AP oddziałuje z sąsiednią cząsteczką kompleksu **3** za pomocą wiązań $\text{N2}_{4\text{AP}}\text{—H2A}\cdots\text{S1}_{\text{TBST}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 3,4023(19) Å) i $\text{N2}_{4\text{AP}}\text{—H2B}\cdots\text{S2}_{\text{TBST}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 3,374(2) Å), a druga bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych $\text{N4}_{4\text{AP}}\text{—H4A}\cdots\text{O7}_{\text{metanol}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 3,091(3) Å) i $\text{N4}_{4\text{AP}}\text{—H4B}\cdots\text{O8}_{\text{metanol}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 2,944(3) Å) z dwoma cząsteczkami metanolu wbudowanymi w strukturę kompleksu **3** (Tabela D15). Cząsteczki rozpuszczalnika obecne w sieci krystalicznej kompleksu również są zaangażowane w tworzenie sieci oddziaływań wodorowych pełniąc rolę donora w wiązaniu $\text{O7}_{\text{metanol}}\text{—H7}\cdots\text{S2}_{\text{TBST}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 3,300(2) Å) i akceptora wiązania $\text{O8}_{\text{metanol}}\text{—H8}\cdots\text{O7}_{\text{metanol}}$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 2,797(2) Å). (Rys. 6.8, Tabela D15).

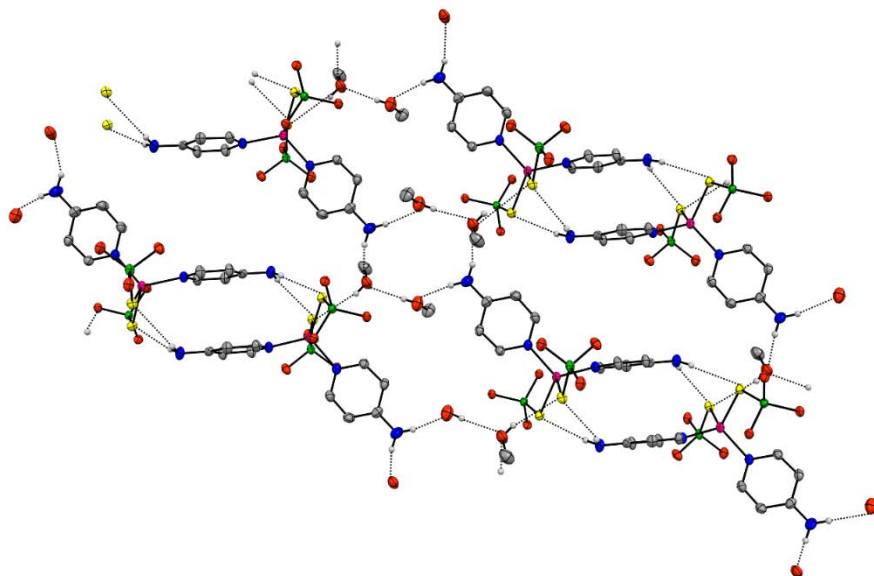


Rys. 6.8. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku **3** połączone wiązaniami wodorowymi oznaczonymi cienką szarą linią. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru.

Dzięki obecności wspomnianych oddziaływań cząsteczki kompleksu tworzą regularną strukturę przestrzenną, którą opisać można jako układ dwuwymiarowych warstw ułożonych równolegle (Rys. 6.9). Odległość pomiędzy poszczególnymi atomami Co(II) w obrębie jednego

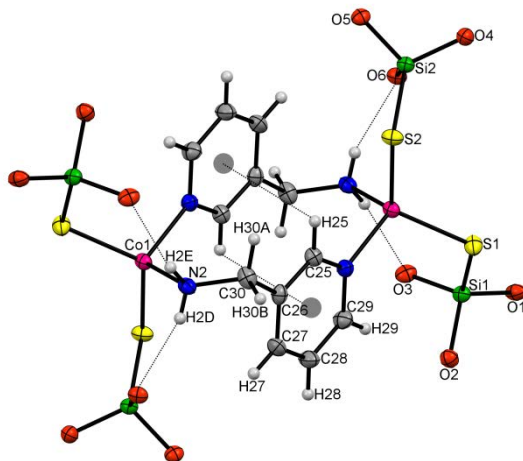


łańcucha wynosi 8,304 Å, pomiędzy sąsiednimi łańcuchami należącymi do tej samej warstwy 9,825 Å, a pomiędzy atomami Co(II) należącymi do dwóch sąsiednich warstw wynosi 14,338 Å.



Rys. 6.9. Widok na strukturę przestrzenną utworzoną przez cząsteczki związku **3** połączone wiązaniami wodorowymi (linia przerywana). Elipsoidy drgań termicznych 30%. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru.

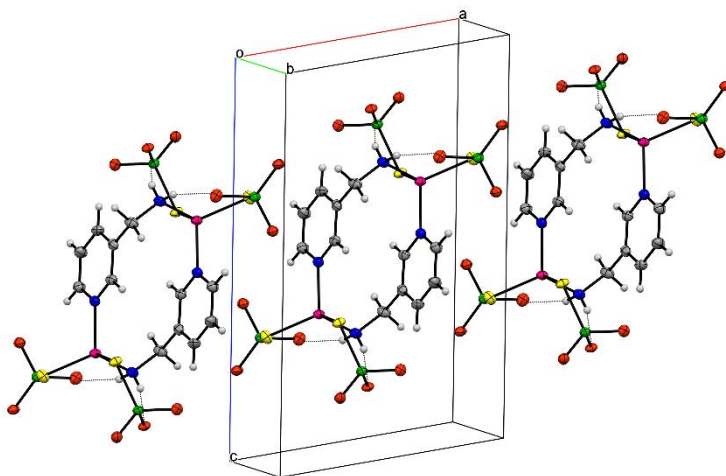
6.2.4. Związek **4**



Rys. 6.10. Struktura molekularna związku **4**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oraz oddziaływania C—H... π (centroid) oznaczono cienką szarą linią. Numeracja atomów dla części niezależnej.

Związek **4** o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-3AMP})]_2$ krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P-1$ z jedną cząsteczką tego związku w komórce elementarnej.

Kompleks **4** jest związkiem dwurdzeniowym z dwoma centrami metalicznymi połączonymi za pomocą dwóch cząsteczek 3-(aminometylo)pirydyny, która pełni rolę bidentnego N,N-donorowego liganda mostkowego i prowadzi do utworzenia związku o budowie dimeru (Rys. 6.10). Atomy Co(II) w związku **4** są koordynowane przez dwie reszty tri-*tert*-butoksylanotiolanowe, które pełnią rolę ligandów S-donorowych oraz przez dwa atomy azotu – jeden z pierścienia jednej z cząsteczek 3AMP obecnych w strukturze, natomiast drugi pochodzący z grupy aminowej drugiej cząsteczki liganda azotowego. Wartości kątów pomiędzy wiązaniami wokół atomów Co(II) w związku **4** mieszczą się w zakresie $105,10(8)$ - $118,14(6)^\circ$, co pozwala stwierdzić, że odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej są niewielkie potwierdzone wartościami parametrów strukturalnych τ_4 i τ_4' (odpowiednio 0,93 i 0,91) (Tabela D11) [109-111]. Odchylenia te są na tyle małe, że nie mają wpływu na wartości długości wiązań Co—N, jak i Co—S, które są porównywalne z odpowiednimi wartościami długości wiązań w przypadku innych tetraedrycznych heteroleptycznych tiolanów Co(II), również tych, w których rolę ligandów S-donorowych pełnią właśnie silanotiole (Tabela D7) [61, 79, 92, 94, 95, 97, 98, 112-115].



Rys. 6.11. Upakowanie związku **4** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi b . Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.

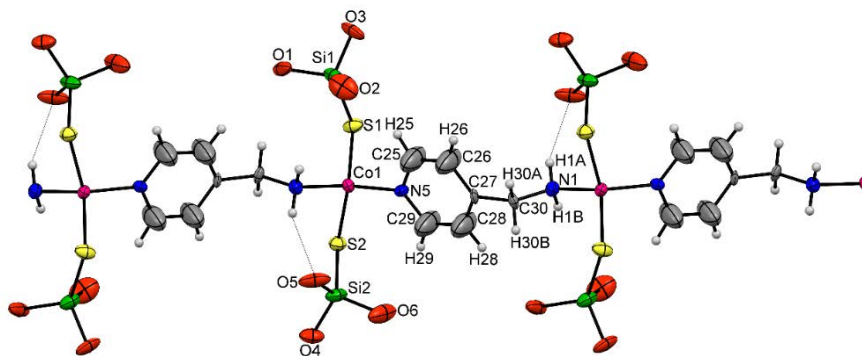
Kompleks **4** jest związkiem centrosymetrycznym z centrum inwersji znajdującym się dokładnie po środku luki utworzonej przez dwie cząsteczki liganda 3AMP. Powielenie części symetrycznie niezależnej opisywanego związku przez to centrum generuje drugą część dimeru. Pierścienie aromatyczne 3AMP w kompleksie **4** są położone względem siebie równolegle, co prowadzi do powstania oddziaływań $\text{C}25\text{—H}25\cdots\pi_{3\text{AMP}}(\text{centroid})$ ($\text{D}\cdots\text{A}$ 3,194 Å). Cząsteczki liganda azotowego są ponadto zaangażowane w tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań



wodorowych $N_{2,3AMP}-H_2E \cdots O_{3TBST}$ ($D \cdots A$ 2,978(4) Å) oraz $N_{2,3AMP}-H_2E \cdots O_{3TBST}$ ($D \cdots A$ 2,936(4) Å) pomiędzy atomami wodoru z grupy aminowej tego liganda, a atomami tlenu reszt tri-*tert*-butoksylanotiolanowych (Rys. 6.10, Rys. 6.11, Tabela D15). Odległości $Co \cdots Co$ pomiędzy atomami Co(II) należącymi do tej samej cząsteczki kompleksu **4** oraz pomiędzy tymi, które należą do sąsiednich cząsteczek związku są porównywalne i wynoszą odpowiednio 6,483 Å oraz 6,401 Å.

6.2.5. Związek 5

Związek **5** o wzorze $[Co\{SSi(OtBu)_3\}_2(\mu-4AMP)]_n$ to związek wielordzeniowy o budowie polimerycznej, który krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej $Pca2_1$. Liczba cząsteczek w komórce elementarnej wynosi cztery, natomiast w części niezależnej znajduje się jeden mer polimeru koordynacyjnego związku (Rys. 6.12).



Rys. 6.12. Widok na strukturę łańcucha polimerowego związku **5** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.

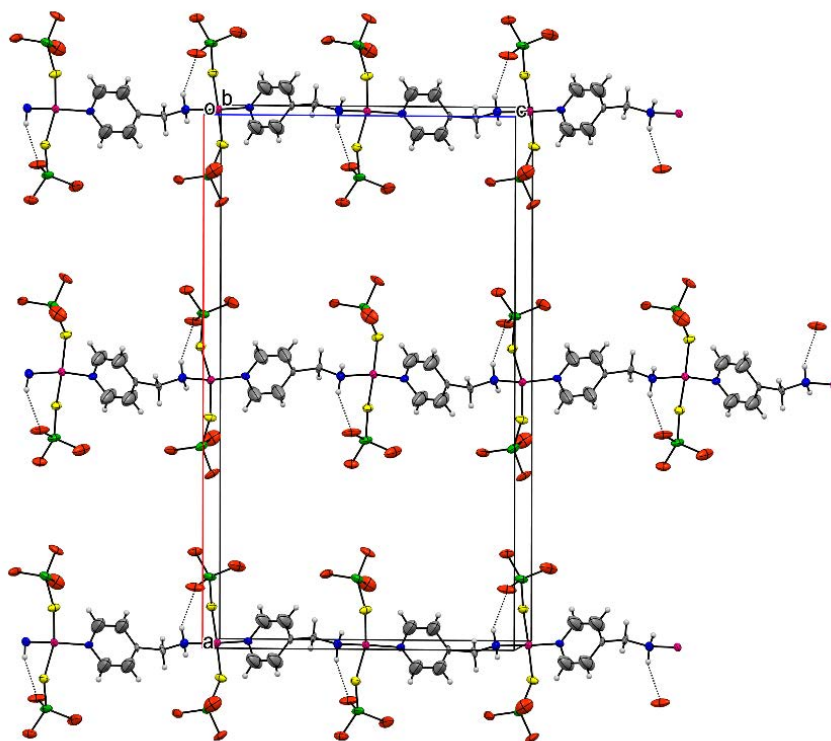
Podobnie jak w przypadku wszystkich poprzednich związków, każdy atom Co(II) jest koordynowany przez dwa atomy siarki pochodzące od reszt silanotiolanowych oraz przez dwa atomy azotu należące do 4AMP, która pełni rolę N,N-bidentnego liganda mostkowego, łączącego kolejne atomy Co(II). Kąty pomiędzy wiązaniami wokół jonów Co(II) mieszczą się w zakresie 108,5(2)-113,3(2)°, zatem jon centralny przyjmuje geometrię tetraedryczną o nieznacznym stopniu zniekształcenia ($\tau_4 = 0,95$, $\tau_4' = 0,95$) (Tabela D11) [109-111].

Jony Co(II) w otrzymanym związku tworzą dość krótkie wiązania Co—N oraz wiązania Co—S o typowych długościach, w porównaniu z długościami wiązań występującymi w innych tetraedrycznych heteroleptycznych tiolanach i silanotiolanach Co(II) (Tabela D7) [61, 79, 92, 94, 95, 97, 98, 112-115].

W opisywanym polimerze koordynacyjnym cząsteczki liganda 4AMP łączące poszczególne centra metaliczne są ułożone w regularny sposób, a poszczególne łańcuchy polimerowe są położone względem siebie równolegle i nie występują między nimi żadne oddziaływania (Rys. 6.13). Atomy Co(II) są oddalone od siebie o 9,075(2) Å wewnątrz jednego



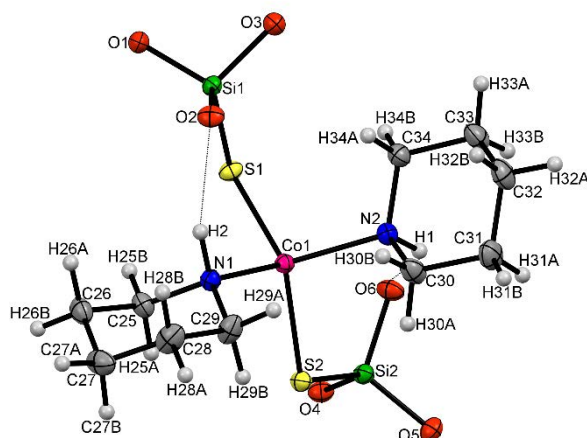
łańcucha oraz o 14,519(2) Å pomiędzy sąsiednimi łańcuchami. Ułożenie przestrzenne łańcuchów związku **5**, a w szczególności ułożenie podstawników tri-*tert*-butoksylanotiolanowych umożliwia utworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N1_{4AMP}—H1A···O5_{TBST} (D···A (3,016(10) Å) pomiędzy grupą aminową liganda 4AMP i silanotiolanowym atomem tlenu (Tabela D15).



Rys. 6.13. Upakowanie związku **5** w komórce elementarnej – widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.

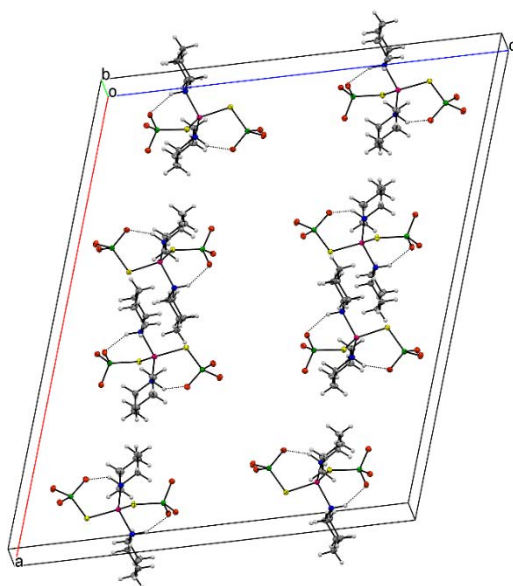
6.2.6. Związek **6**

Kompleks **6** to związek jednordzeniowy o wzorze $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{ppd})_2]$, który krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *I2/a* z ośmioma cząsteczkami związku w komórce elementarnej (Rys. 6.14). W części symetrycznie niezależnej znajduje się atom Co(II), dwie cząsteczki piperydyny oraz dwie reszty tri-*tert*-butoksylanotiolanowe. Wartości kątów wytworzonych pomiędzy wiązaniami wokół atomów Co(II) mieszczą się w zakresie 99,22(3)-128,000(14)°, co wskazuje na występowanie odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej ($\tau_4 = 0,82$, $\tau_4' = 0,78$), które są zdecydowanie większe od tych występujących w związkach **1-5** (Tabela D12) [109-111].



Rys. 6.14. Struktura molekularna związku **6** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.

Odchylenia te nie mają jednak wpływu na długości wiązań Co—N oraz Co—S, które są porównywalne z długościami odpowiednich wiązań występujących w tetraedrycznych silanotiolanach Co(II) dotychczas otrzymanych (Tabela D8) [79, 92, 94, 95, 97, 98]. Długości te są porównywalne również z długościami odpowiednich wiązań Co—N oraz Co—S występujących w innych tetraedrycznych związkach kompleksowych Co(II) charakteryzujących się obecnością rdzenia o wzorze CoN_2S_2 [113, 115-119].



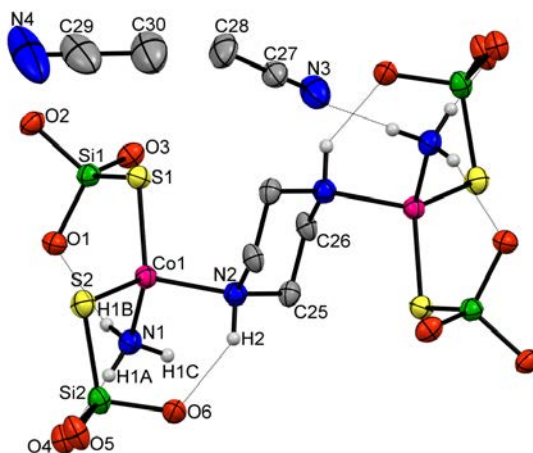
Rys. 6.15. Upakowanie związku **6** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.



Przestrzenne ułożenie ligandów koordynujących do atomów Co(II) umożliwia powstanie dwóch wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych $N_{ppd}-H\cdots O_{TBST}$ pomiędzy atomami wodoru związanymi z atomem azotu należącym do pierścienia ppd oraz atomami tlenu reszt tri-*tert*-butoksylowych (Rys. 6.14, Tabela D16) Sposób upakowania cząsteczek związku w kryształce powoduje, że odległości pomiędzy poszczególnymi atomami Co(II) znajdującymi się w sieci krystalicznej związku **6** mieszczą się w zakresie 7,871-14,201 Å (Rys. 6.15).

6.2.7. Związek 7

Kompleks **7** o wzorze $[Co_2\{SSi(OtBu)_3\}_4(\mu\text{-ppz})(NH_3)\cdot 2CH_3CN]$ to dwurdzeniowy związek koordynacyjny, krystalizujący w grupie przestrzennej *P*-1 w układzie trójskośnym, a w komórce elementarnej znajduje się jedna cząsteczka związku i dwie cząsteczki acetonitrylu (Rys. 6.16, Rys. 6.17).



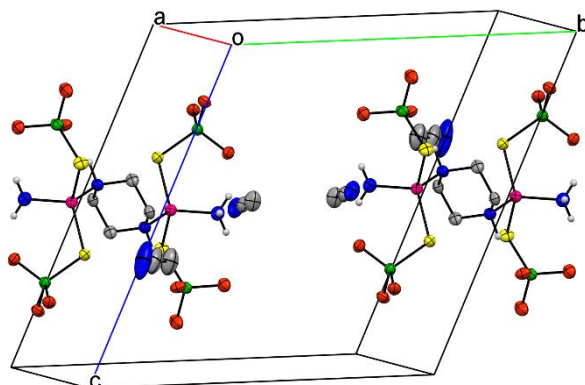
Rys. 6.16. Struktura molekularna związku **7** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.

Kompleks jest związkiem centrosymetrycznym z centrum inwersji zlokalizowanym w środku pierścienia ppz. Atomy Co(II) są połączone za pomocą cząsteczki piperazyny, która pełni rolę N,N-donorowego liganda mostkowego. W rezultacie, centra metaliczne są od siebie oddalone o 6,041 Å. Dla porównania, w przypadku dwurdzeniowego związku kompleksowego **4** odległość ta wynosi 6,483(3) Å, a różnice w budowie użytych ligandów mają najprawdopodobniej wpływ na odległości pomiędzy atomami Co(II) w związkach **4** i **7**.

Sferę koordynacyjną każdego z atomów Co(II) w związku **7** dopełniają dwie reszty TBST oraz cząsteczka amoniaku. Warty podkreślenia jest fakt, że do tej pory zsyntezowano tylko kilka silanotiolanowych kompleksów Co(II) posiadających w swojej strukturze cząsteczkę amoniaku, która ze względu na niską masę cząsteczkową i rozmiar, w łatwy sposób może opuszczać strukturę, wpływając zarazem na niską stabilność związków w warunkach atmosferycznych

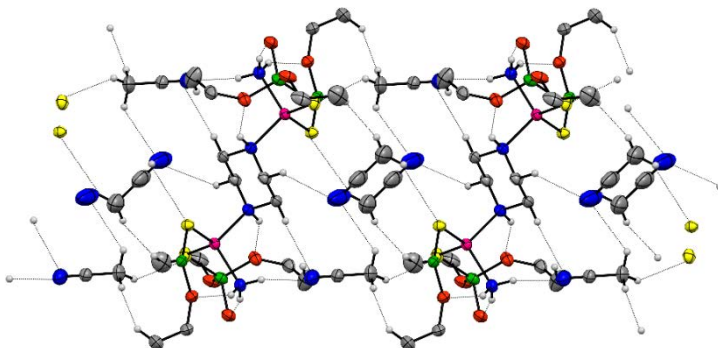


[70, 79, 84, 95, 97, 98, 120, 121]. Natomiast związek **7** oraz kompleks $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{NH}_3)_2]$, stosowany jako substrat w syntezach, są jak dotąd jedynymi, które wykazują względną trwałość w warunkach atmosferycznych.



Rys. 6.17. Upakowanie związku **7** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *a*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Kąty wokół atomów Co(II) mieszczą się w zakresie $102,31(11)$ - $119,34(5)^\circ$ i wskazują na występowanie niewielkich odchyłeń od idealnej geometrii tetraedrycznej, co potwierdzają parametry strukturalne τ_4 i τ_4' , które wynoszą odpowiednio 0,92 i 0,89 (Tabela D12) [109-111]. Odchylenia te są jednak mniejsze od tych zaobserwowanych w przypadku związku **6** i nie mają one wpływu na długości wiązań Co—N oraz Co—S, które są porównywalne z długościami wiązań występującymi w innych tetraedrycznych kompleksach Co(II), w tym także silanotiolanach Co(II) (Tabela D8) [79, 92, 94, 95, 97, 113, 115-117, 119].



Rys. 6.18. Widok na strukturę przestrzenną związku **7** utworzoną dzięki obecności oddziaływań niekwalencyjnych. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Oddziaływania oznaczono cienką szarą linią.

Można jednak przypuszczać, że odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej występujące w związku **7** mogą być spowodowane obecnością w strukturze krystalicznej zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych oddziaływań

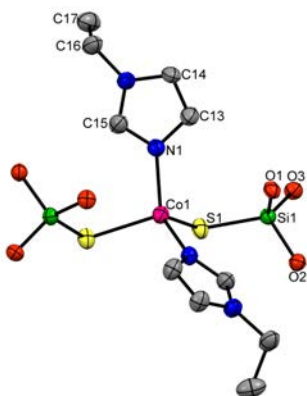


niekowalencyjnych, z których dwa najkrótsze to wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $N2_{ppz}-H2 \cdots O6_{TBST}$ ($D \cdots A$ 2,941(5) Å) oraz $N1_{amoniak}-H1B-O1_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,007(6) Å) (Tabela D16). Cząsteczka amoniaku koordynująca do centrum metalicznego pełni rolę „potrójnego” donora wiązań wodorowych i bierze dodatkowo udział w tworzeniu wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania $N1_{amoniak}-H1B \cdots O4_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,292(5) Å) oraz wiązania $N1_{amoniak}-H1C \cdots N3_{acetonitryl}$ ($D \cdots A$ 3,108(7) Å). Cząsteczki acetonitrylu obecne w strukturze związku **7** są zaangażowane w tworzenie oddziaływania $C_{acetonitryl}-H \cdots S_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,723(8) Å) oraz krótszego oddziaływania $C_{acetonitryl}-H \cdots N_{acetonitryl}$ ($D \cdots A$ 3,38(1) Å) z sąsiednią cząsteczką acetonitrylu. Są one w pewien sposób „uwięzione” pomiędzy cząsteczkami kompleksu za pomocą dwóch słabych oddziaływań $C_{ppz}-H \cdots N_{acetonitryl}$ występujących pomiędzy cząsteczkami acetonitrylu a cząsteczką liganda ppz ($D \cdots A$ 3,340(1) Å i 3,656(9) Å).

Występowanie wszystkich wspomnianych powyżej oddziaływań w strukturze związku **7** prowadzi do powstania regularnej dwuwymiarowej sieci która swoim kształtem przypomina „drabinę”, z cząsteczkami rozpuszczalnika znajdującymi się pomiędzy jej kolejnymi szczeblami (Rys. 6.18). Odległość pomiędzy atomami Co(II) budującymi jeden łańcuch sieci wynosi 14,159(1) Å, natomiast pomiędzy atomami Co(II) należącymi do sąsiednich łańcuchów – 10,491(1) Å.

6.2.8. Związek **8**

Związek kompleksowy **8** to jednordzeniowy kompleks o wzorze $[Co\{SSi(OtBu)_3\}_2(Etim)_2]$ (Rys 6.19) i krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/c$ w układzie jednoskośnym z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (Rys. 6.20).



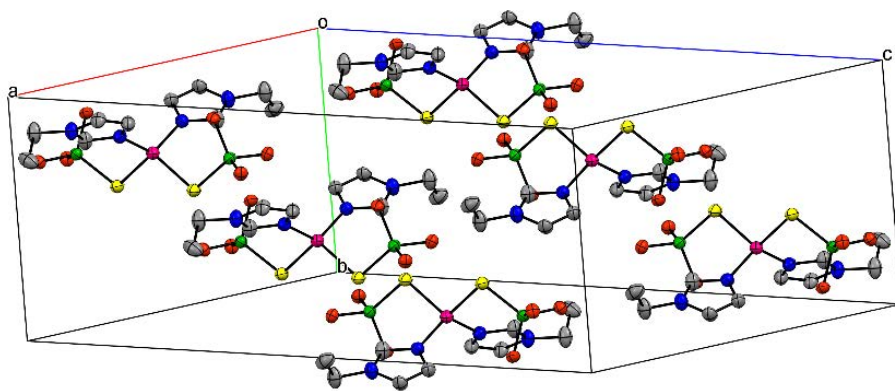
Rys. 6.19. Struktura molekularna związku **8** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

W części niezależnej kompleksu znajduje się atom Co(II), koordynująca do niego cząsteczka liganda Etim oraz jedna reszta TBST. Związek **8** charakteryzuje się obecnością dwukrotnej osi obrotu przechodzącej przez centrum metaliczne, do którego koordynują dwie cząsteczki liganda



Etim i dwie reszty TBST, przez co powstaje rdzeń koordynacyjny o wzorze CoN_2S_2 i geometrii zniekształconej tetraedycznej ($\tau_4 = 0,89$ i $\tau_4' = 0,84$) [109-111]. Wartości kątów między wiązaniami wokół atomów Co(II) mieszczą się w zakresie od $104,66(17)^\circ$ do $125,1(4)^\circ$, jedynie kąt pomiędzy wiązaniami S2—Co1—S2 wynosi $109,55(11)^\circ$ i jest wartością bardzo zbliżony do kąta w idealnym tetraedrze (Tabela D12). Długości wiązań Co—N oraz Co—S są porównywalne z tymi zaobserwowanymi w innych silanotiolanowych kompleksach kobaltu(II) z pochodnymi imidazolu jako ligandami i geometrii tetraedycznej (Tabela D8) [92, 93, 96].

Poza oddziaływaniami Van der Waals'a w związku **8** nie występują żadne dodatkowe oddziaływania typu niekowalencyjnego. Co ciekawe, związek **8** ma budowę analogiczną do kompleksu zsyntezowanego z wykorzystaniem 1-metyloimidazolu. Wartości kątów wokół jonu Co(II) w tym związku mieszczą się w zakresie od $104,79(6)^\circ$ do $118,16(9)^\circ$, a obliczone parametry strukturalne τ_4 i τ_4' wynoszą odpowiednio 0,94 i 0,92. Odchylenia od geometrii idealnie tetraedycznej dla tego związku są nieco mniejsze niż w przypadku związku **8** i nie mają one wpływu na długości wiązań Co—N ($2,013(5) \text{ \AA}$ i $2,016(4) \text{ \AA}$) oraz Co—S ($2,3163(15) \text{ \AA}$ i $2,2935(17) \text{ \AA}$), które są porównywalne z występującymi w związku **8**. W kompleksie tym również nie występują dodatkowe oddziaływania niekowalencyjne, poza oddziaływaniami van der Waals'a [92].

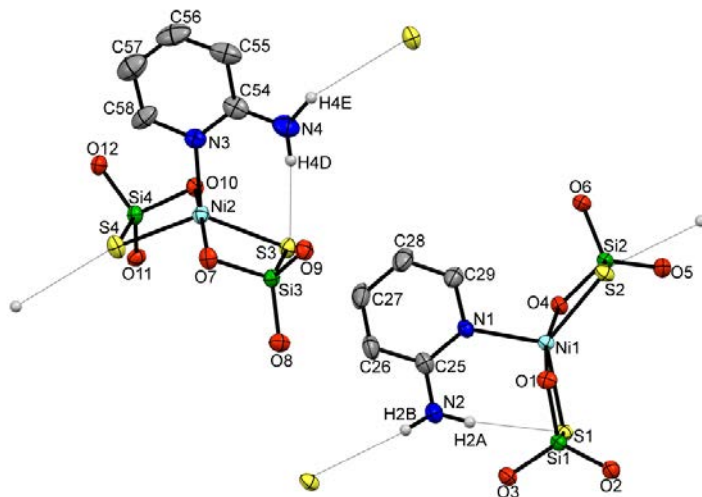


Rys. 6.20. Upakowanie związku **8** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *a*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

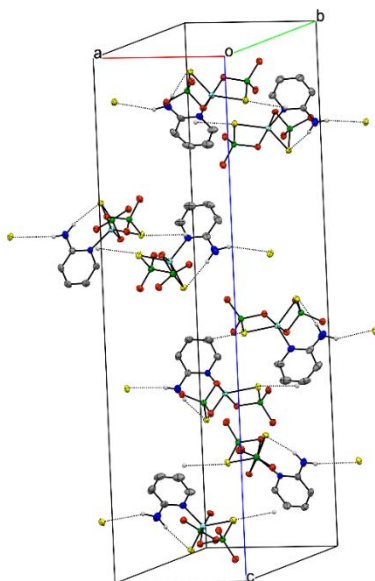
6.2.9. Związek **9**

Kompleks **9** to jednordzeniowy związek o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(2\text{AP})]_2$, krystalizujący w układzie ortorombowym w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. W części niezależnej znajdują się dwie jednordzeniowe cząsteczki opisywanego kompleksu, natomiast w komórce elementarnej aż osiem (Rys. 6.21, Rys. 6.22).





Rys. 6.21. Struktura molekularna związku **9** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono za pomocą cienkich szarych linii.

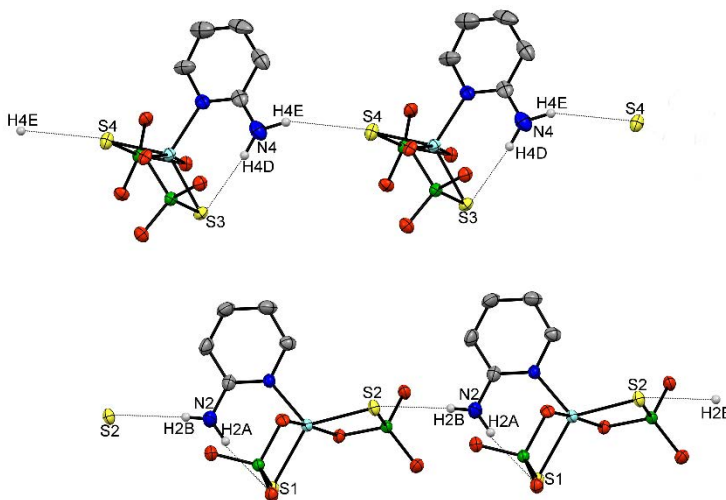


Rys. 6.22. Upakowanie związku **9** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.

Każdy atom Ni(II) koordynowany jest przez jedną cząsteczkę liganda 2AP oraz dwie reszty tri-*tert*-butoksylotiolanowe. Tak samo jak w przypadku związku **1** dwudonorowa cząsteczka 2-aminopirydyny pełni rolę liganda N-terminalnego i koordynuje do Ni(II) jedynie poprzez atom azotu pierścienia pirydynowego. Z kolei, reszty TBST pełnią rolę liganda O,S-chelatującego, w wyniku czego na jonach Ni(II) tworzy się rdzeń koordynacyjny o wzorze NiNO₂S₂. Uwagę



zwracają kąty wokół atomów Ni(II), które w pewnym stopniu różnią się w przypadku obu cząsteczek znajdujących się w części niezależnej i mieszczą się w zakresie 78,51(9)-170,93(12)° dla atomu Ni1 oraz w zakresie 78,34(9)-168,21(12)° dla atomu Ni2 (Tabela D13). Parametr Addisona τ_5 wynosi 0,68 dla atomu Ni1 oraz 0,56 dla atomu Ni2, z czego wynika, że atom niku(II) w jednej z cząsteczek związku **9** przyjmuje geometrię bipiramidy trygonalnej o dużym stopniu zniekształcenia, natomiast w drugiej cząsteczce związku wykazuje geometrię pośrednią pomiędzy piramidą kwadratową, a bipiramidą trygonalną [122]. Długości wiązań Ni—O, Ni—N oraz Ni—S są porównywalne z odpowiednimi długościami wiązań występującymi w innych otrzymanych wcześniej silanotiolanach niku(II) (Tabela D9) [71, 74]. To samo dotyczy tiolanów niku(II) i innych analogicznych związków kompleksowych Ni(II), w których centra metaliczne przyjmują geometrię taką jak w **9** [123-130].



Rys. 6.23. Widok na strukturę przestrzenną utworzoną z cząsteczek związku **9** połączonych za pomocą wiązań wodorowych. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Numeracja dla atomów zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych, które oznaczono cienką szarą linią.

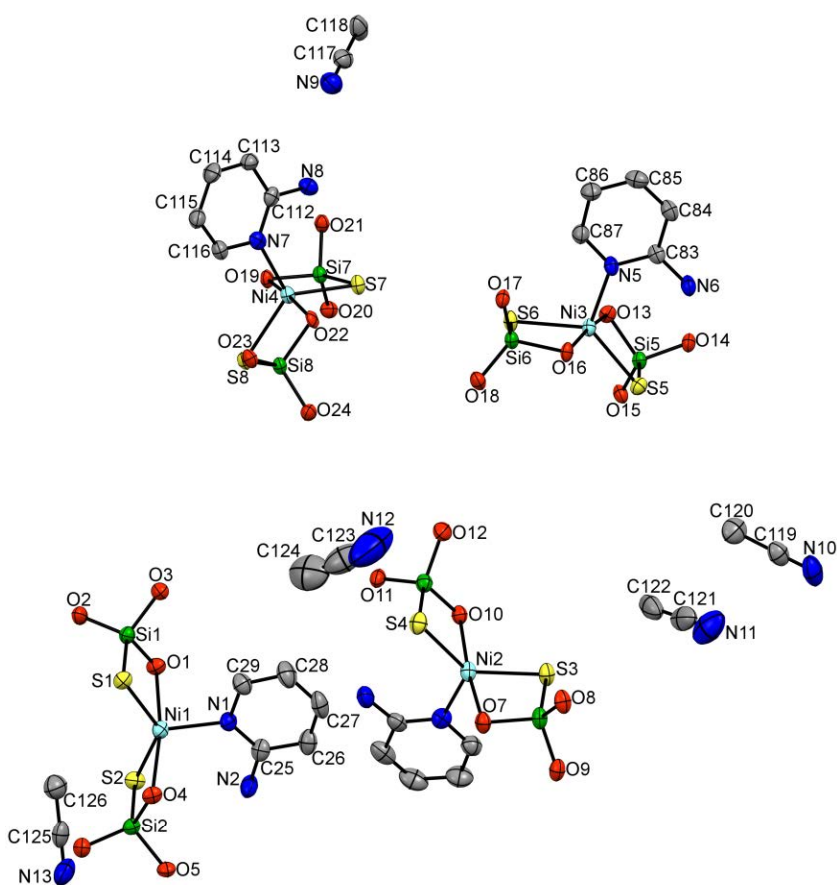
Upakowanie cząsteczek związku **9** w kryształę prowadzi do powstania licznych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (Rys. 6.23, Tabela D17). W ich tworzenie zaangażowana jest grupa aminowa liganda 2AP jako donor oddziaływania do atomów siarki reszt silanotiolanowych należących do tej samej cząsteczki związku, tworząc oddziaływania $N2_{2AP}-H2A \cdots S1_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,263(5) Å) i $N4_{2AP}-H4D \cdots S3_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,318(5) Å) lub sąsiadującej cząsteczki związku, w wyniku czego powstają wiązania $N2_{2AP}-H2B \cdots S2_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,798(5) Å) oraz $N4_{2AP}-H4E \cdots S4_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,866(5) Å). Dzięki obecności tych oddziaływań, każda z cząsteczek kompleksu **9** jest połączona z dwoma sąsiednimi cząsteczkami związku, tworząc w ten sposób jednowymiarowe wzajemnie równoległe łańcuchy.



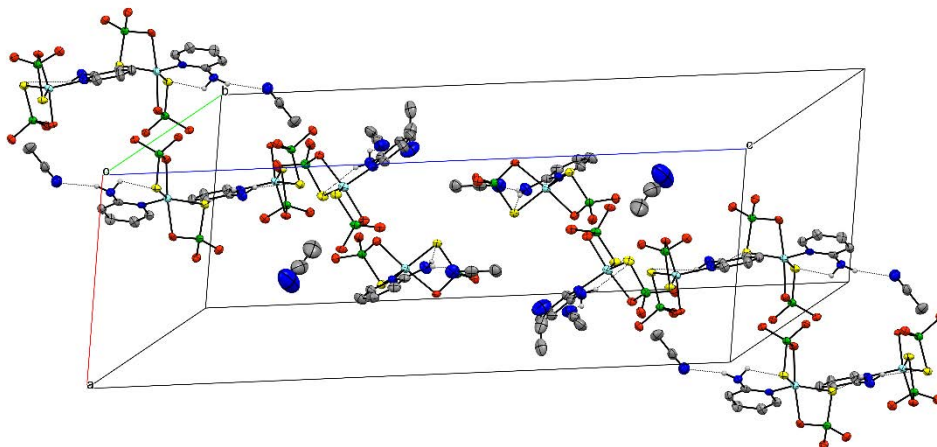
Odległość pomiędzy atomami Ni(II) należących do jednego łańcucha wynosi 9,317 Å, natomiast dla atomów Ni(II) należących do dwóch sąsiednich łańcuchów wynosi 9,906 Å.

6.2.10. Związek 10

Kryształy związku **10** zostały wyizolowane z tej samej mieszaniny reakcyjnej, co kryształy związku **9**. Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że jest to związek jednordzeniowy o wzorze $4 \cdot [\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2\text{2AP}] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$, czyli jest to solwat kompleksu **9** (Rys. 6.24). Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1. W części niezależnej znajdują się cztery jednordzeniowe cząsteczki związku solwatowane przez pięć cząsteczek acetonitrylu wbudowanego w strukturę kompleksu. W komórce elementarnej znajduje się osiem jednordzeniowych cząsteczek związku (Rys. 6.25).



Rys. 6.24. Struktura molekularna związku **10** wraz z numeracją atomów dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.



Rys. 6.25. Upakowanie związku **10** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.

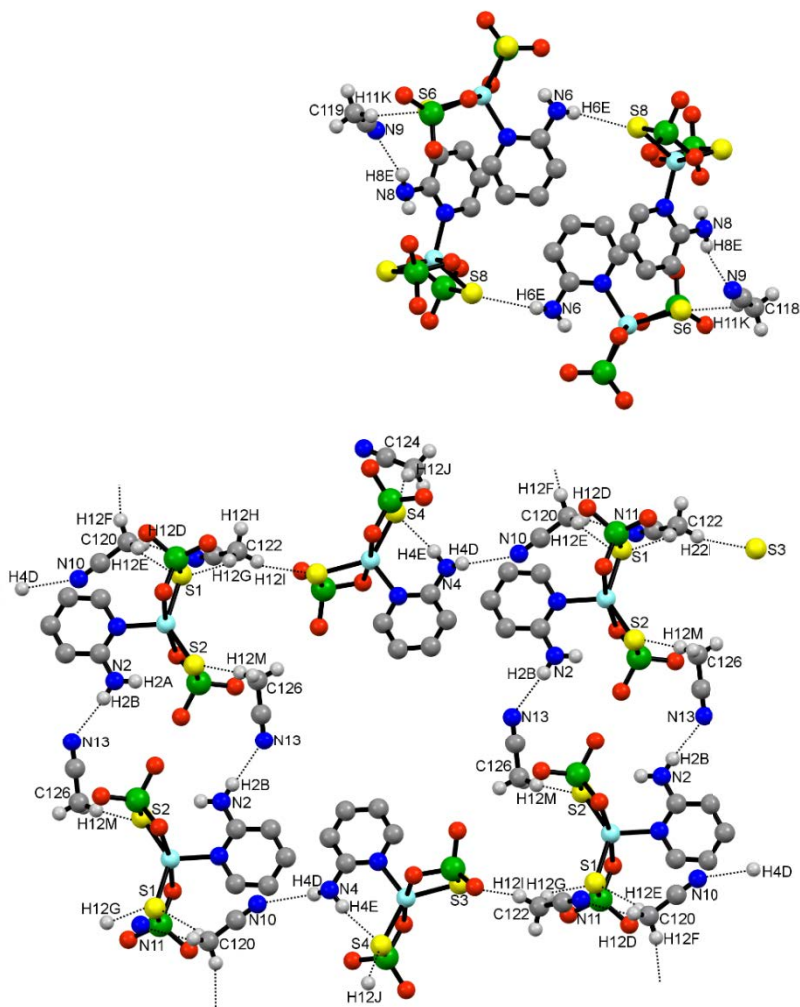
Analiza strukturalna pokazuje, że dodatkowa obecność cząsteczek acetonitrylu ma wpływ na wartości kątów na atomach Ni(II) (Tabela D13). Parametry Addisona τ_5 obliczone dla wszystkich czterech centrów metalicznych znajdujących się w części niezależnej związku wynoszą 0,63 dla Ni1 i Ni3 oraz 0,70 dla Ni2 i Ni4, a wartości te wskazują na geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej [122]. Długości wiązań Ni—O, Ni—N oraz Ni—S nieznacznie różnią się od długości odpowiednich wiązań w **9**, a zarazem są porównywalne z długościami odpowiednich wiązań w przypadku innych kompleksów Ni(II) o geometrii bipiramidy trygonalnej, w tym także otrzymanych wcześniej tiolanów i silanotiolanów Ni(II) (Tabela D9) [71, 74, 123, 126, 127, 130, 131].

W sposobie upakowania cząsteczek związku **10** w kryształach biorą udział oddziaływania, w tworzenie których zaangażowane są zarówno cząsteczki kompleksu jak i rozpuszczalnika. Każda cząsteczka kompleksu uczestniczy w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym pomiędzy atomem azotu grupy aminowej pochodzącej z cząsteczki liganda 2AP, a atomem siarki jednej z reszt TBST koordynujących do każdego centrum metalicznego. Są to wiązania: N2_{2AP}—H2A···S2_{TBST} (D···A 3,414(6) Å), N4_{2AP}—H4E···S4_{TBST} (D···A 3,328(7) Å), N6_{2AP}—H6D···S5_{TBST} (D···A 3,396(6) Å) oraz N8_{2AP}—H8D···S7_{TBST} (D···A 3,388(6) Å).

Te same atomy azotu, w przypadku wszystkich cząsteczek związku **10**, pełnią rolę donora jeszcze jednego typu międzycząsteczkowego oddziaływania wodorowego. W przypadku jednej z cząsteczek rolę akceptora wspomnianego oddziaływania pełni atom siarki z reszty TBST należącej do sąsiedniej cząsteczki kompleksu: N6_{2AP}—H6E···S8_{TBST} (D···A 3,463(6) Å), a w przypadku pozostałych trzech akceptorem oddziaływań są atomy azotu pochodzące z cząsteczek acetonitrylu. Są to wiązania N2_{2AP}—H2B···N13_{acetonitryl} (D···A 3,119(9) Å), N4_{2AP}—H4D···N10_{acetonitryl} (D···A 3,006(10) Å) oraz N8_{2AP}—H8E···N9_{acetonitryl} (D···A 3,112(9) Å)



(Tabela D17). Co więcej, wszystkie cząsteczki acetonitrylu znajdujące się w sieci krystalicznej związku **10** zaangażowane są również w tworzenie słabych oddziaływań niekowalencyjnych innego rodzaju. Są to w większości oddziaływania typu C—H...S utworzone pomiędzy ugrupowaniem C—H acetonitrylu a atomem siarki reszt TBST koordynujących do atomów Ni(II). Atom siarki S1 jest akceptorem dwóch tego typu oddziaływań: C120_{acetonitryl}—H12E...S1_{TBST} (D...A 3,842 Å) oraz C122_{acetonitryl}—H12G...S1_{TBST} (D...A 3,788 Å), natomiast cząsteczki rozpuszczalnika zaangażowane w ich tworzenie są połączone poprzez słabe oddziaływanie typu C—H...N wytworzone między nimi: C120_{acetonitryl}—H12D...N11_{acetonitryl} (D...A 3,479 Å).



Rys. 6.26. Widok na strukturę molekularną związku **10** z wiązaniami wodorowymi oraz słabymi oddziaływaniami innego typu oznaczonymi linią przerywaną. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz atomy wodoru. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie oddziaływań niekowalencyjnych.

Pozostałe atomy siarki biorące udział w tworzeniu słabych oddziaływań pełnią rolę akceptorów jednego z nich: C118_{acetonitryl}—H11K...S6_{TBST} (D...A 3,668 Å),



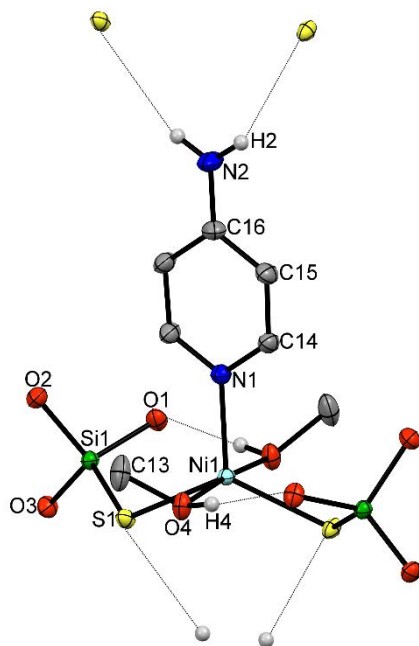
C122_{acetonitryl}—H12I···S3_{TBST} (D···A 3,694 Å), C124_{acetonitryl}—H12J···S4_{TBST} (D···A 3,478 Å) oraz C126_{acetonitryl}—H12M···S2_{TBST} (D···A 3,737 Å). Cząsteczki acetonitrylu pełnią zatem kluczową rolę w sieci krystalicznej związku **10**. Obecność wszystkich tych oddziaływań powoduje, że poszczególne cząsteczki kompleksu są wzajemnie połączone, a cząsteczki rozpuszczalnika pełnią rolę „łączników” pomiędzy nimi, co skutkuje powstaniem swego rodzaju aglomeratów utworzonych przez cząsteczki związku wzajemnie połączonych siecią wiązań wodorowych oraz innego typu słabych oddziaływań (Rys. 6.26). Najmniejsza odległość pomiędzy atomami Ni(II) wynosi 10,290 Å.

Zastosowanie pirydyny do reakcji z NiCl₂ oraz TBST prowadzonej w roztworze wodnym pozwoliło otrzymać jednordzeniowy silanotiolan Ni(II) o wzorze [Ni{SSi(O*t*Bu)₃}₂(py)], którego kryształy zostały wyizolowane po rekrystalizacji z toluenu [71]. Do atomu niklu(II) w tym związku koordynuje cząsteczka pirydyny oraz dwie reszty TBST pełniące rolę liganda O,S-chelatującego. W przeciwieństwie do kompleksów **9** i **10**, w części niezależnej tego związku znajduje się tylko jedna cząsteczka. Kąty wokół atomów Ni(II) mieszczą się w zakresie od 78,30(5)° do 173,71(7)°, a parametr Addisona τ_5 wynosi 0,55, co wskazuje, że geometria centrum metalicznego jest pośrednia między bipiramidą trygonalną a piramidą kwadratową, podobnie jako to miało miejsce w przypadku związków **9** i **10**, długości wiązań Ni—O (2,239(9) Å, 2,269(9) Å) oraz Ni—S (2,253(2) Å) są również porównywalne z tymi zaobserwowanymi w kompleksach **9** i **10**. Podobieństwo w długości wiązania Ni—N (2,025(2) Å) daje się zaobserwować dla cząsteczek charakteryzujących się zbliżonymi wartościami parametru τ_5 , natomiast dla cząsteczek o geometrii zbliżonej do bipiramidy trygonalnej wiązanie to jest nieco krótsze. W kompleksie tym nie występują natomiast wiązania wodorowe, ani innego rodzaju oddziaływania dalekiego zasięgu [71].

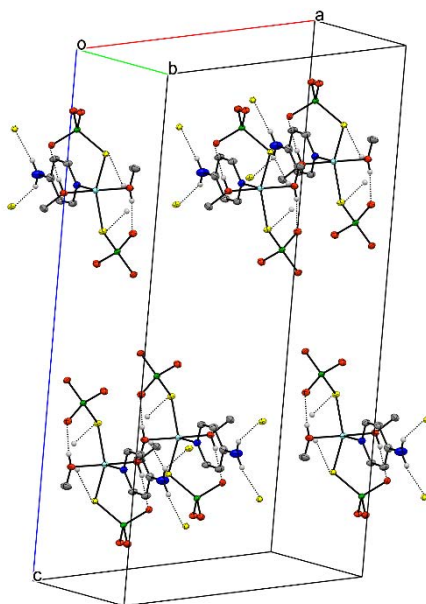
6.2.11. Związek **11**

Związek **11** o wzorze [Ni{SSi(*t*BuO)₃}₂(4AP)(CH₃OH)₂] to kompleks jednordzeniowy, który krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej C2/c, z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (Z = 4) (Rys. 6.27, Rys. 6.28). Ze względu na występujące elementy symetrii, w części symetrycznie niezależnej tego kompleksu znajduje się ½ cząsteczki związku – dwukrotna oś obrotu przechodzi przez atomy Ni1, N1, C16, N2. Atomy niklu w związku koordynowane są przez dwie cząsteczki metanolu, dwie reszty tri-*tert*-butoksylanotiolanowe, które w tym przypadku, w odróżnieniu od związków **9** oraz **10**, pełnią rolę ligandów S-terminalnych, a także jedną cząsteczkę liganda 4AP, która koordynuje jako ligand N-terminalny. W rezultacie, na atomach Ni(II) tworzy się rdzeń koordynacyjny o wzorze NiNO₂S₂. Kąty wokół atomów Ni(II) przyjmują wartości w zakresie 87,59(3)°-174,88(6)°, a parametr Addisona τ_5 wynosi 0,68 i wskazuje na geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej (Tabela D13) [122].





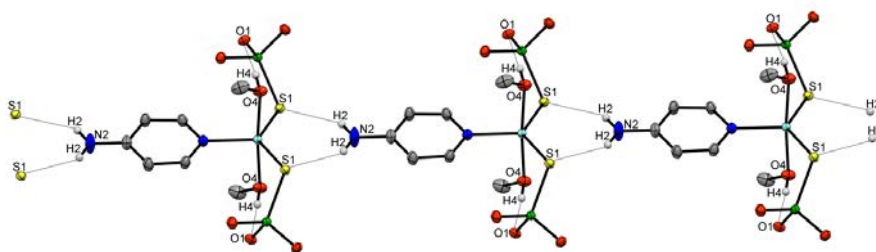
Rys. 6.27. Struktura molekularna kompleksu **11**. Dla czytelności rysunku usunięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.



Rys. 6.28. Upakowanie związku **11** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *b*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.



Wiązania Ni—O, Ni—N i Ni—S są porównywalne z długościami wiązań występującymi w innych wcześniej otrzymanych heteroleptycznych związkach kompleksowych Ni(II) o geometrii bipiramidy trygonalnej, w tym również heteroleptycznych tiolanów i silanotiolanów Ni(II) (Tabela D9) [71, 74, 123, 126, 127, 130, 131]. W strukturze związku dodatkowo występują zarówno wewnątrzcząsteczkowe, jak i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, które najprawdopodobniej stabilizują jego strukturę (Tabela D17, Rys. 6.29) Wiązania O4_{metanol}—H4 \cdots O1_{TBST} (D \cdots A 2,7385(15) Å), występujące pomiędzy grupą hydroksylową metanolu koordynującego do centrum metalicznego, a atomami tlenu reszt tri-*tert*-butoksylotiolanowych, są wiązaniami wewnątrzcząsteczkowymi. Natomiast wiązania wodorowe N2_{4AP}—H2 \cdots S1_{TBST} (D \cdots A 3,4230(16) Å), występujące pomiędzy grupą aminową liganda 4AP koordynującego do centrum metalicznego, a atomami siarki reszt TBST to wiązania międzycząsteczkowe. Utworzona sieć oddziaływań powoduje, że cząsteczki związku **11** tworzą jednowymiarowy „łańcuch”, w którym odległość pomiędzy poszczególnymi centrami metalicznymi wynosi 9,754 Å, natomiast pomiędzy sąsiednimi łańcuchami jest krótsza i wynosi 9,028 Å.



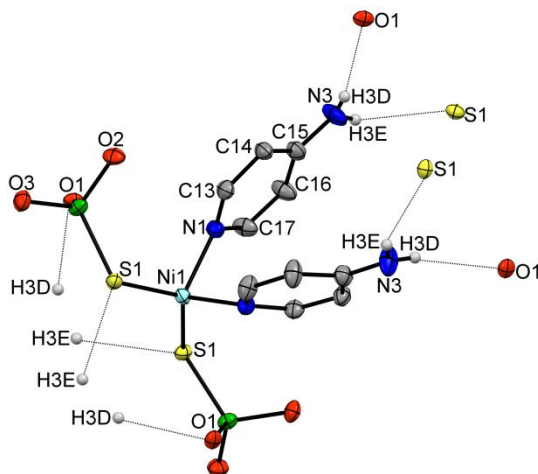
Rys. 6.29. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku **11** połączone wiązaniami wodorowymi oznaczonymi cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

6.2.12. Związek **12**

Związek **12** o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(4\text{AP})_2]$ to również układ jednordzeniowy, krystalizujący w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej *Aba2*, z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (Rys. 6.30, Rys. 6.31). Związek posiada dwukrotną oś obrotu przechodzącą przez atom Ni1. W części symetrycznie niezależnej znajduje się atom nikielu(II), jedna reszta TBST, pełniąca rolę liganda S-terminalnego i jedna cząsteczka liganda 4AP, która podobnie jak w związku **9** i **10** koordynuje do centrum metalicznego tylko poprzez pirydynowy atom azotu. Co więcej, pierścienie pirydynowe cząsteczek 4AP są nieco wygięte i skierowane do siebie, przez co płaszczyzna tych pierścieni nie leży w jednej osi z tworzonym wiązaniem Ni—N.

Sposób koordynacji ligandów do centrum metalicznego skutkuje utworzeniem rdzenia koordynacyjnego o wzorze NiN_2S_2 oraz geometrii zniekształconej tetraedrycznej – obliczone indeksy geometryczne τ_4 oraz τ_4' wynoszą odpowiednio 0,84 i 0,79, a wielkości kątów wokół centrum metalicznego znajdują się w zakresie 89,8(3)–127,85(9)° (Tabela D13) [109-111].





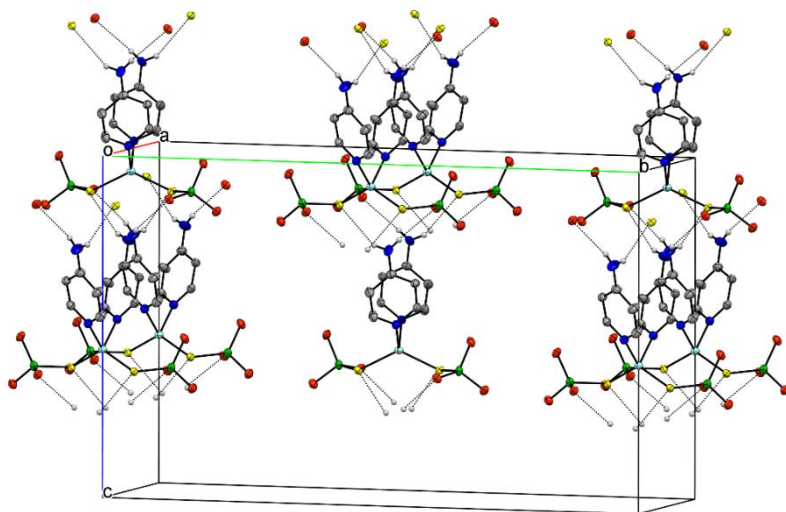
Rys. 6.30. Widok na strukturę molekularną związku **12** z wiązaniami wodorowymi oznaczonymi cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Numeracja atomów z części niezależnej oraz zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej nie mają jednak znaczącego wpływu na długości wiązań Ni—S oraz Ni—N, które są porównywalne z długościami analogicznych wiązań w innych otrzymanych wcześniej silanotiolanach, jak i tiolanach Ni(II), w których rdzeń koordynacyjny ma wzór NiN_2S_2 , a geometria jonu centralnego jest tetraedryczna (Tabela D9) [71, 74, 132-135]. W przypadku związków Ni(II), w których atom centralny koordynowany jest przez cztery atomy donorowe, typową geometrią jonów Ni(II) jest płaski kwadrat i znanych jest wiele związków kompleksowych Ni(II) o właśnie takiej geometrii, w przeciwieństwie do związków Ni(II) o geometrii tetraedrycznej [136, 137].

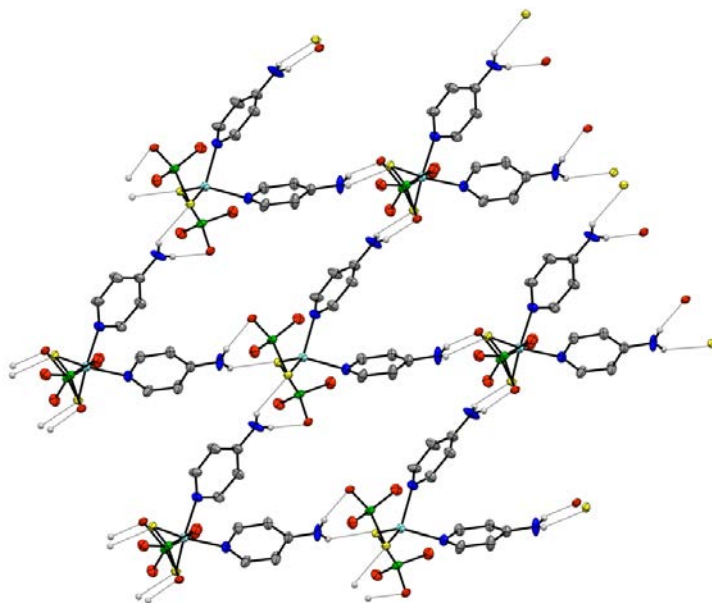
Przestrzenne upakowanie związku **12** pokazuje obecność licznych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, utworzonych przez atomy azotu grup aminowych 4AP, która pełni rolę podwójnego donora wiązania wodorowego: $\text{N3}_{4\text{AP}}\text{—H3D}\cdots\text{O1}_{\text{TBST}}$ ($D\cdots A$ 3,228(9) Å) z atomem tlenu jednej z reszt TBST pochodzących z sąsiedniej cząsteczki związku oraz $\text{N3}_{4\text{AP}}\text{—H3E}\cdots\text{S1}_{\text{TBST}}$ (3,397(7) Å) z atomem siarki drugiej z reszt TBST tej samej sąsiedniej cząsteczki opisywanego kompleksu (Tabela D17, Rys. 6.30).

Jednocześnie, atomy siarki S1 oraz atomy tlenu O1 pochodzące z tej samej cząsteczki pełnią rolę akceptorów wiązań wodorowych z dwóch kolejnych cząsteczek związku **12**. W rezultacie, cząsteczki związku **12**, za pomocą wiązań wodorowych są wzajemnie połączone i tworzą dwuwymiarową „siatkę” (Rys. 6.32), w której odległości pomiędzy poszczególnymi atomami Ni(II) mieszczą się w zakresie 9,006 Å–17,270 Å. Związek ten jest wyjątkowo nietrwały w warunkach atmosferycznych, a izolacja kryształów z mieszaniny reakcyjnej prowadzi do ich rozkładu.





Rys. 6.31. Upakowanie związku **12** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *a*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią.

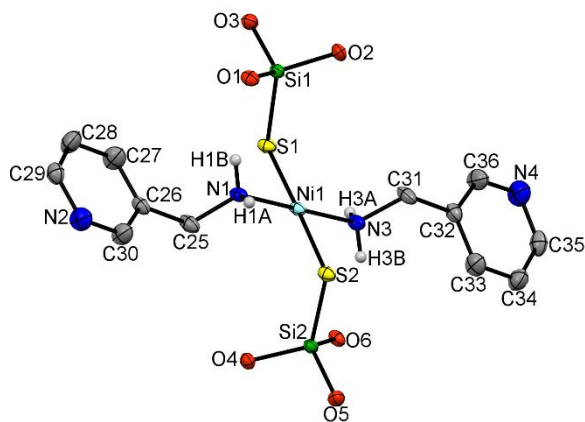


Rys. 6.32. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku **12** połączone wiązaniami wodorowymi oznaczonymi cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

6.2.13. Związek **13**

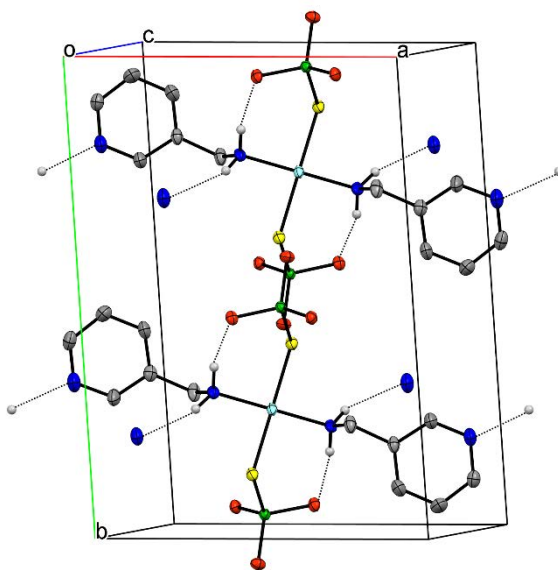
Kolejny jednordzeniowy tri-*tert*-butoksylanotiolan Ni(II) o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{tBuO})_3\}_2(3\text{AMP})_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ został otrzymany przy użyciu 3AMP (Rys 6.33).





Rys. 6.33. Struktura molekularna związku **13**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe, atomy wodoru oraz nieuporządkowaną cząsteczkę toluenu. Numeracja atomów dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 30%

Kompleks ten krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 z jedną cząsteczką toluenu wbudowaną w strukturę. W komórce elementarnej związku **13** znajdują się dwie jednorodzeniowe cząsteczki kompleksu (Rys. 6.34).



Rys. 6.34. Upakowanie cząsteczek związku **13** w komórce elementarnej. Widok wzdłuż osi *c*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wybrane atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe oznaczono linią przerywaną.

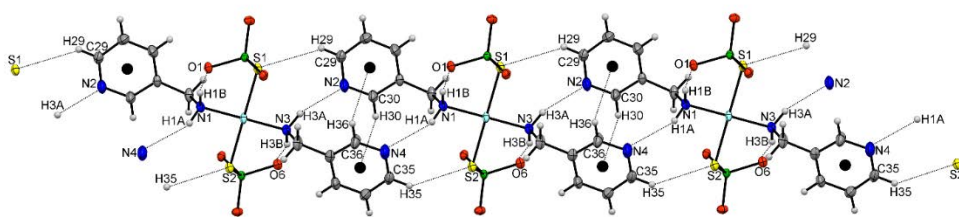
Atomy Ni(II) w związku **13** są koordynowane przez dwa atomy azotu pochodzące od cząsteczek liganda 3AMP oraz dwa atomy siarki reszt tri-*tert*-butoksylanotiolanowych. Również w tym przypadku, mimo tego, że cząsteczka 3AMP posiada dwa donorowe atomy azotu, to pełni rolę liganda N-terminalnego. W odróżnieniu jednak od sposobu koordynacji cząsteczek 2AP oraz 4AP w związkach **9-12** cząsteczki 3AMP w związku **13** koordynują poprzez atom azotu

grupy aminowej, a nie przez atom azotu pierścienia pirydynowego. Co więcej, ten sam ligand, w przypadku związku **4** pełnił rolę N,N-bidentnego liganda mostkowego.

W związku na atomach Ni(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze NiN_2S_2 , a jony Ni(II) przyjmują niemal idealną geometrię typu płaski kwadrat typową dla kompleksów Ni(II) o liczbie koordynacyjnej $LK=4$ (τ_4 i τ_4' wynoszą odpowiednio 0,02 i 0,01 [109-111]. Długości wiązań Ni—S są nieco dłuższe, natomiast Ni—N są porównywalne z wielkościami odpowiednich wiązań obecnych w innych tiolanach i silanotiolanach Ni(II) o geometrii płaskiej kwadratowej (Tabela D9, Tabela D13) [71, 138-140].

Na upakowanie cząsteczek związku **13** w kryształach mają wpływ wiązania wodorowe, które stabilizują strukturę kompleksu (Tabela D17). W ich tworzenie zaangażowane są jedynie atomy wodoru grup aminowych cząsteczek 3AMP i są to wiązania wewnątrzcząsteczkowe $N1_{3AMP}-H1B \cdots O1_{TBST}$ ($D \cdots A$ 2,890(4) Å) oraz $N3_{3AMP}-H3B \cdots O6_{TBST}$ ($D \cdots A$ 2,894(4) Å) występujące pomiędzy atomami azotu 3AMP, a atomami tlenu grup tri-*tert*-butoksylowych liganda TBST. Grupy aminowe cząsteczek 3AMP są również zaangażowane w tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych $N1_{3AMP}-H1A \cdots N4_{3AMP}$ ($D \cdots A$ 3,339(5) Å) oraz $N3_{3AMP}-H3A \cdots N2_{3AMP}$ ($D \cdots A$ 3,239(5) Å) z atomami azotu pierścienia pirydynowych 3AMP. W rezultacie, każda z cząsteczek związku jest połączona z dwoma sąsiednimi cząsteczkami kompleksu **13**.

W strukturze kompleksu występują również słabe oddziaływania $C29_{3AMP}-H29 \cdots S1_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,691 Å) oraz $C35_{3AMP}-H35 \cdots S2_{TBST}$ ($D \cdots A$ 3,681 Å) pomiędzy grupą C—H pierścienia aromatycznego 3AMP, a atomem siarki reszty TBST. Dodatkowo w strukturze zaznaczają się oddziaływania pomiędzy grupą C—H pierścienia aromatycznego 3AMP a zdelokalizowanymi elektronami π pierścienia cząsteczki 3AMP należącej do sąsiedniej cząsteczki kompleksu i są to oddziaływania $C30_{3AMP}-H30 \cdots \pi$ oraz $C36_{3AMP}-H36 \cdots \pi$ ($D \cdots A$ odpowiednio 3,201 Å i 3,615 Å) (Rys. 6.35).



Rys. 6.35. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku **13** połączone wiązaniami wodorowymi oraz słabymi oddziaływaniami innego typu oznaczonymi cienką szarą linią. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie oddziaływań. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

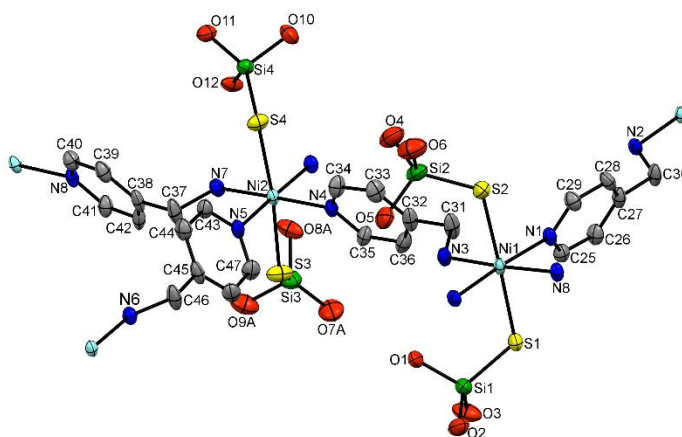
Dzięki obecności różnego typu oddziaływań niekowalencyjnych, zarówno wiązań wodorowych, jak i słabych oddziaływań typu C—H \cdots S, tworzy się przestrzenna struktura



w postaci łańcucha 1D. Odległość pomiędzy kolejnymi atomami Ni(II) wewnątrz utworzonego „łańcucha” wynosi 10,499 Å, natomiast pomiędzy sąsiednimi łańcuchami 9,460 Å.

6.2.14. Związek 14

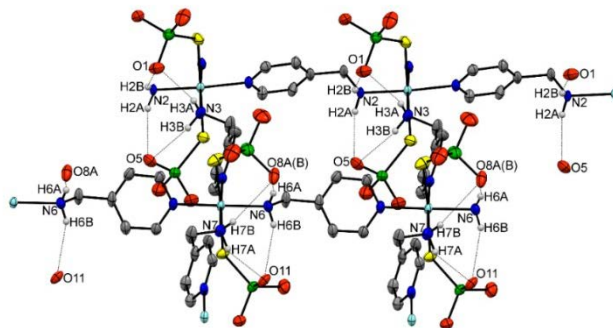
Związek **14** o wzorze $[\{Ni\{SSi(OtBu)_3\}_2(\mu\text{-}4\text{AMP})_2\}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}]_n$ to związek wielordzeniowy, który krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ (Rys. 6.36). Liczba cząsteczek w komórce elementarnej wynosi cztery. Związek kompleksowy **14** to polimer koordynacyjny o dwuwymiarowej regularnej strukturze typu siatka, w której centra metaliczne są połączone cząsteczkami 4AMP. Każdy atom Ni(II) jest koordynowany przez dwa atomy siarki pochodzące od reszt TBST, znajdujących się w pozycjach aksjalnych oraz przez cztery atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek 4AMP pełniących rolę N,N-bidentnego liganda mostkowego.



Rys. 6.36. Struktura molekularna związku **14**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe, atomy wodoru oraz cząsteczki rozpuszczalnika. Numeracja atomów dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

W rezultacie, na atomach Ni(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze NiN_4S_2 . Kąty pomiędzy wiązaniami wokół atomów Ni(II) mieszczą się w zakresie $83,86(16)$ - $179,52(12)^\circ$, a centra metaliczne przyjmują geometrię zniekształconego oktaedru (Tabela D13). Długości wiązań Ni—N oraz Ni—S są porównywalne z długościami wiązań występujących w innych oktaedrycznych tioalanach i silanotioalanach Ni(II) (Tabela D9) [74, 141-144].

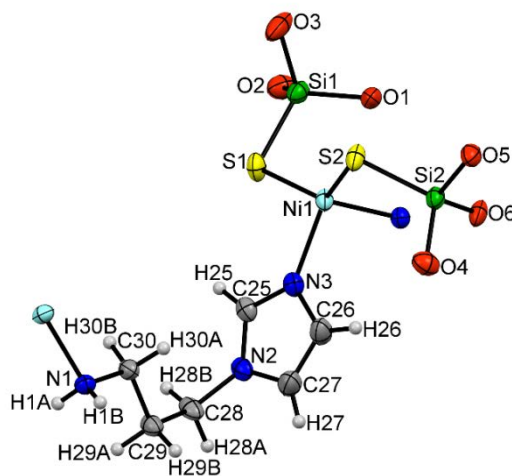
Zgodnie z przyjętym modelem udokładnienia struktury krystalicznej kompleksu **14** założono dwie pozycje występowania nieuporządkowanych grup *tert*-butoksylowych (Tabela D9, Tabela D13, Tabela D17). Dla czytelności rysunków prezentujących związek **14**, pominięto jedną z dwóch dostępnych pozycji. Najmniejsza odległość pomiędzy atomami Ni(II) wynosi 9,230 Å i jest ona mniejsza w porównaniu z odległościami występującymi w obrębie utworzonych „łańcuchów” w związkach **9**, **11** i **13**, czy też „siatki” w kompleksie **12**.



Rys. 6.37. Widok struktury przestrzennej zbudowanej przez cząsteczki związku **14**. Wiązania wodorowe oznaczono cienką szarą linią. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe, wybrane atomy wodoru oraz cząsteczki rozpuszczalnika. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Na ułożenie w przestrzeni reszt TBST koordynujących do atomów Ni(II) w związku **14** mogą mieć wpływ występujące w strukturze tego związku oddziaływania (Tabela D17). Są to wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu $N_{4AMP}-H \cdots O_{TBST}$, w których tworzenie zaangażowane są atomy wodoru grup aminowych cząsteczek 4AMP oraz atomy tlenu reszt TBST, które również koordynują do tych centrów (Rys. 6.37). Dzięki aksjalnemu położeniu reszt TBST koordynujących do atomów Ni(II) powierzchnia powstającej dwuwymiarowej siatki ma charakter hydrofobowy.

6.2.15. Związek **15**

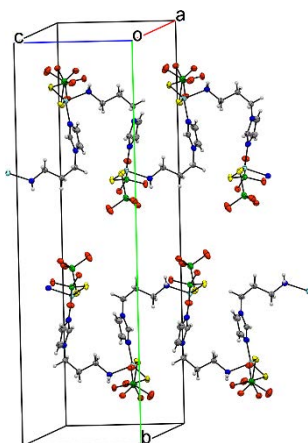


Rys. 6.38. Struktura molekularna części niezależnej związku **15**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Numeracja atomów dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Kompleks **15** to również związek wielordzeniowy o wzorze $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-api})]_n$. Krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Liczba cząsteczek w komórce elementarnej wynosi cztery ($Z = 4$), natomiast w części niezależnej znajduje się jeden mer polimeru koordynacyjnego **15** (Rys. 6.38).

Każdy atom Ni(II) koordynowany jest przez dwa atomy siarki pochodzące od reszt TBST oraz przez dwa atomy azotu pochodzące z cząsteczek liganda api, który pełni rolę N,N-bidentnego liganda mostkowego pomiędzy centrami metalicznymi. Na atomach niku(II) tworzą się więc rdzenie koordynacyjne o wzorze NiN_2S_2 , a obliczone parametry strukturalne τ_4 oraz τ_4' wynoszą odpowiednio 0,83 i 0,77 i potwierdzają geometrię zniekształconego tetraedru (Tabela D14) [109-111]. Jest to drugi przykład silanotiolanu Ni(II), w którym jon metalu przyjmuje geometrię tetraedryczną, przy czym związek **12** to układ jednordzeniowy.

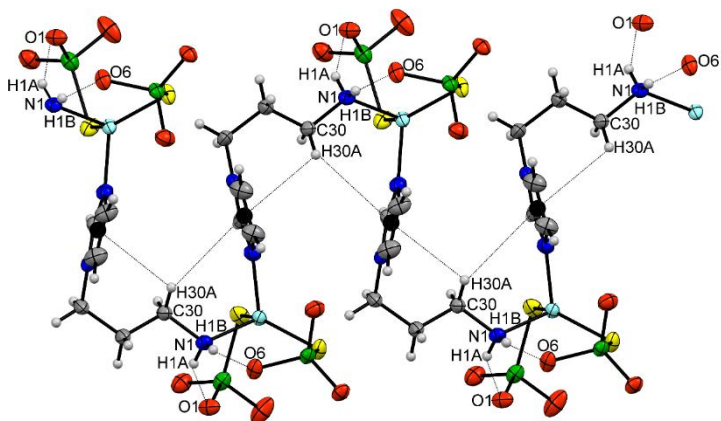
Jony Ni(II) w otrzymanym związku kompleksowym **15** tworzą dość krótkie wiązania Ni—N oraz wiązania Ni—S o długości porównywalnej z długościami wiązań obecnych w innych tetraedrycznych silanotiolanach niku(II) (Tabela D10) [71, 74]. Natomiast, w porównaniu z innymi otrzymanymi wcześniej tiolanowymi kompleksami Ni(II) o geometrii tetraedrycznej, zarówno wiązania Ni—N, jak i Ni—S występujące w związku **15** mają porównywalne długości [132-135].



Rys. 6.39. Upakowanie związku **15** w komórce elementarnej, widok wzdłuż osi *a*. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Opisywany związek kompleksowy to polimer koordynacyjny o jednowymiarowej strukturze. Cząsteczki liganda api, łączące poszczególne centra metaliczne, są ułożone w bardzo regularny sposób, co powoduje, że łańcuch polimerowy związku **15** jest silnie pofałdowany i jego kształt przypomina sinusoidę (Rys. 6.39). Atomy Ni(II) są oddalone od siebie o 7,504 Å w obrębie jednego łańcucha oraz o 14,176 Å pomiędzy sąsiednimi łańcuchami.





Rys. 6.40. Łańcuch polimerowy związku **15**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Wiązania wodorowe oraz słabe oddziaływania C—H \cdots π oznaczono cieką szarą linią. Numeracja atomów zaangażowanych w tworzenie oddziaływań. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

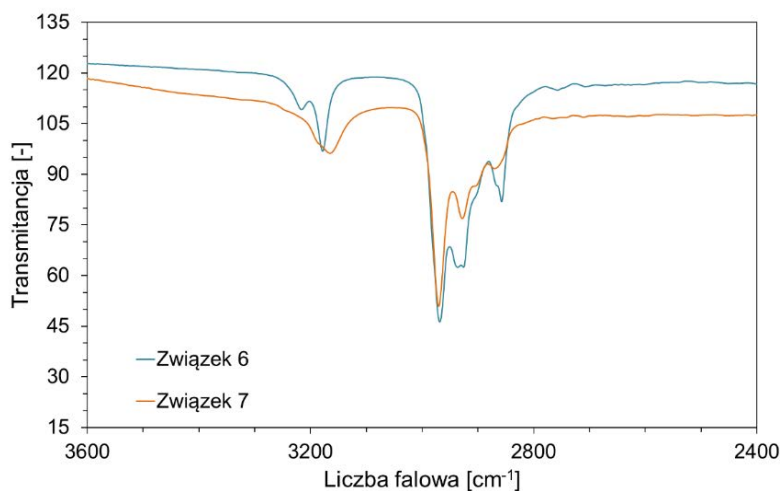
Na ułożenie przestrzenne łańcuchów związku **15** mogą mieć również wpływ występujące w strukturze oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe, które prawdopodobnie stabilizują jego strukturę (Rys. 6.40). Są to wiązania wodorowe N1_{api}—H1A \cdots O1_{TBST} (D \cdots A 2,947 Å) oraz N1_{api}—H1B \cdots O6_{TBST} (D \cdots A 2,941(5) Å), w których tworzenie zaangażowane są atomy wodoru grupy aminowej z cząsteczek *api* oraz atomy tlenu reszt *TBST*, a długości tych wiązań są niemal identyczne (Tabela D18). W strukturze związku **15** mamy również do czynienia z występowaniem słabego oddziaływania C30_{api}—H30 \cdots π , typu bifurkacyjnego, wytworzonego pomiędzy ugrupowaniem C—H podstawnika alkilowego cząsteczki *api*, a dwoma pierścieniami imidazolowymi pochodzącymi z sąsiednich cząsteczek tego samego liganda.

6.3. Analiza spektralna FT-IR – opis zarejestrowanych widm

Widma FT-IR zostały zarejestrowane dla wszystkich kompleksów w ciele stałym w zakresie liczb falowych $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ i potwierdzają obecność związków użytych w syntezach kompleksów **1-15**. Zostały one w całości zamieszczone jako materiały dodatkowe – wykresy D1-D14 (strony 138-144).

Widma wszystkich opisywanych związków zawierają pasma o dużej intensywności w zakresie $3000\text{--}2805\text{ cm}^{-1}$, które są charakterystyczne dla symetrycznych i asymetrycznych drgań wiązań C—H grup metylenowych występujących w cząsteczkach 3AMP, 4AMP, ppd, ppz i api, a także grup etylowych występujących w Etim oraz metylowych pochodzących od reszt $(t\text{BuO})_3\text{SiS}^-$. Pasma drgań wiązań C—H występujących w pierścieniach aromatycznych użytych do syntezy ligandów dla związków **1-5** oraz **8-15** występują w zakresie $3140\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Pasma charakterystyczne dla silanotiolanowych kompleksów metali występują w zakresie $1100\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ w postaci intensywnych pasm drgań wiązań należących do ugrupowania Si—O—C reszty tri-*tert*-butoksylanotiolanowej.

Dla związków **1-5** oraz **8-15**, pasma odpowiadające drganiom wiązań C=C pierścienia pirydynowego i imidazolowego występują w zakresie $1620\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$, jednak pokrywają się one z drganiami wiązania N—H ($1650\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$), dlatego nie można jednoznacznie wskazać położenia pasm odpowiadających za poszczególne drgania.



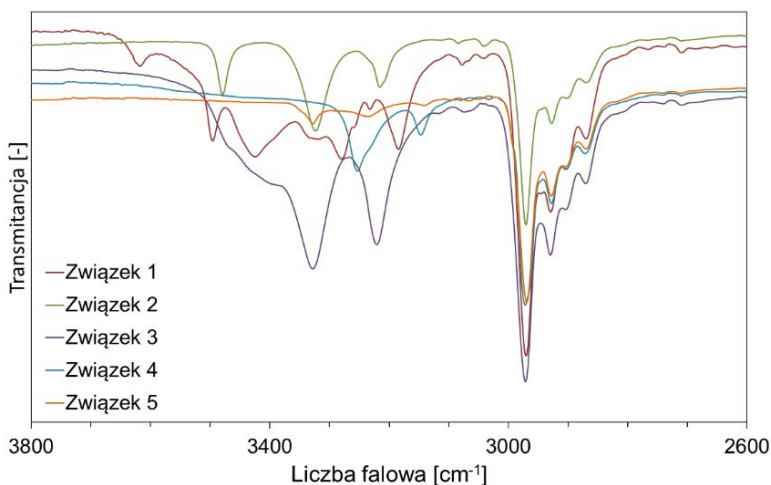
Rys. 6.41. Fragment widm FT-IR związków **6** i **7** obejmujący zakres liczb falowych od 3600 do 2400 cm^{-1} .

W przypadku związków **6** i **7** pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N—H w cząsteczkach amin cyklicznych ppd, ppz oraz cząsteczki amoniaku występują w zakresie liczb falowych $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (Rys. 6.41), natomiast pasma pochodzące od drgań tego samego wiązania w płaszczyźnie i poza płaszczyznę występują odpowiednio w zakresie $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ i $1440\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$. Jednakże, dokładne położenie poszczególnych pasm w dużej



mierze zależy od tego, czy dane ugrupowanie jest zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych. Wspomniane drgania wiązania N—H są widoczne na widmie związku **6** w postaci dwóch ostrych pasm występujących przy 31216 oraz 3176 cm^{-1} oraz 1452 cm^{-1} , natomiast dla związku **7** występują w postaci jednego szerszego pasma przy 3165 cm^{-1} oraz jednego ostrego pasma występującego przy 1460 cm^{-1} . Inne pasma charakterystyczne dla amin o budowie cyklicznej występują przy 1261 i 1238 cm^{-1} dla związku **6** oraz przy 1237 cm^{-1} dla związku **7**.

Natomiast dla związków kompleksowych **1-5**, jak i **9-14** oraz **15** najbardziej zróżnicowaną częścią widm jest zakres od ok. 3620 do ok. 3100 cm^{-1} , w którym występuje po kilka dość intensywnych pasm odpowiadających symetrycznym i asymetrycznym drganiom wiązań N—H w cząsteczkach ligandów azotowych oraz O—H w cząsteczkach metanolu i wody (Rys. 6.42 oraz Rys. 6.43). Ilość pasm oraz poszczególne częstotliwości są różne dla kolejnych związków, co może być prawdopodobnie spowodowane różnicą energii poszczególnych drgań, a także faktem, że część grup funkcyjnych jest dodatkowo zaangażowana w tworzenie różnego typu wiązań wodorowych oraz innych oddziaływań niekowalencyjnych.



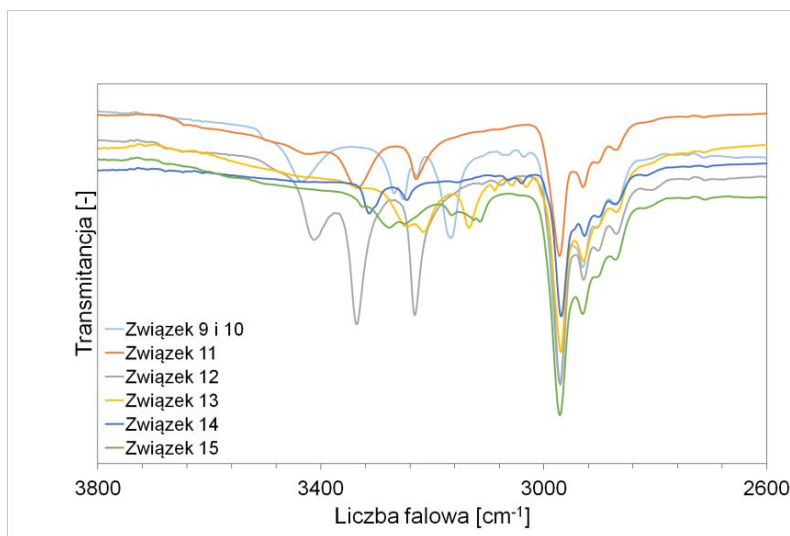
Rys. 6.42. Fragment widm FT-IR związków **1-5** obejmujący zakres liczb falowych od 3800 do 2600 cm^{-1} .

Na widmie FTIR związku kompleksowego **1** obecne jest ostre pasmo położone przy 3612 cm^{-1} i potwierdza ono obecność cząsteczek wody w kryształach tego związku. Pasma odpowiadające drganiom wiązań O—H wody występują zazwyczaj w postaci szerokich pasm przy ok. 3400 cm^{-1} , a tak ostre pasma drgań występujące w zakresie 3700-3580 cm^{-1} są charakterystyczne dla cząsteczek wody niejako izolowanych w otoczeniu o charakterze hydrofobowym. Położenie tego pasma w przypadku związku **1** może występować przy innej częstotliwości, ponieważ cząsteczki wody są dodatkowo zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych $\text{O}_{\text{woda}}\text{—H}\cdots\text{S}_{\text{TBST}}$. W strukturach krystalicznych kompleksów **1-3** obecne są cząsteczki metanolu, o czym świadczą pasma absorpcji odpowiadające za drgania rozciągające



wiązania O—H występujące w zakresie 3480-3420 cm^{-1} . Natomiast pasma odpowiadające drganiom walencyjnym wiązania N—H występują w zakresie 3325-3140 cm^{-1} i ze względu na udział w tworzeniu oddziaływań typu N—H \cdots O_{woda} oraz N—H \cdots O_{metanol} w związku **1**, N—H \cdots S_{TBST} i N—H \cdots O_{metanol} w związkach **2** i **3**, a także N—H \cdots W \cdots O_{TBST} w związkach **4** i **5** są nieco przesunięte w kierunku niższych częstotliwości.

W przypadku kompleksów Ni(II) obszar ten jest jeszcze bardziej zróżnicowany (Rys. 6.42). Na widmie związku **9** i **10** obecne jest szersze pasmo przy 3436 cm^{-1} a następnie kilka ostrych pasm przy 3270, 3252, 3228 i 3168 cm^{-1} , odpowiadające za drgania wiązania N—H, które w przypadku tego związku jest zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych typu N—H \cdots S_{TBST} oraz N—H \cdots N_{acetonitryl}.



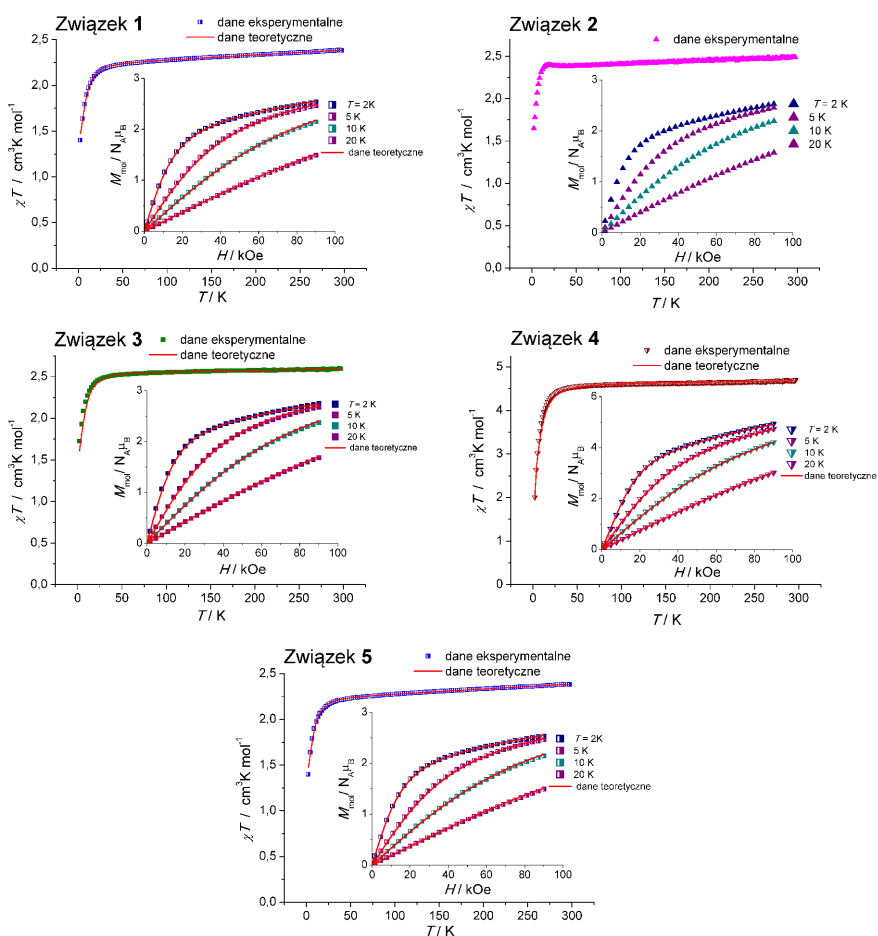
Rys. 6.43. Fragment widm FT-IR związków **9-15** obejmujący zakres liczb falowych od 3800 do 2600 cm^{-1} .

Podobnie, jak w przypadku związków **1-3**, w strukturze kompleksu **11** i **14** obecne są cząsteczki metanolu, co potwierdza obecność pasm występujących odpowiednio przy 3647 cm^{-1} dla związku **11** oraz przy 3500 cm^{-1} dla związku **14**. Metanol w związku **11** koordynuje do centrum metalicznego, a grupa O—H bierze również udział w tworzeniu wiązań wodorowych typu O_{metanol}—H \cdots O_{TBST}, co może wpływać na przesunięcie tego pasma w kierunku niższych częstotliwości jak to ma miejsce w przypadku cząsteczek wody nie zaangażowanych w dodatkowe oddziaływania. Na widmach tych związków obecne są również pasma odpowiadające drganiom wiązania N—H. Wiązanie to również bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych typu N—H \cdots S_{TBST} w związku **11** oraz N—H \cdots O_{TBST} w **14**. Widma związków **12**, **13** i **15** zawierają również po kilka pasm występujących w obszarze charakterystycznym dla drgań wiązań N—H. W przypadku tych kompleksów ugrupowanie aminowe bierze udział w tworzeniu oddziaływań wodorowych typu N—H \cdots O_{TBST} i N—H \cdots S_{TBST} (związek **12**), N—H \cdots O_{TBST} i N—H \cdots N (związek **13**) oraz N—H \cdots O_{TBST} (związek **15**).

6.4. Analiza wyników pomiarów magnetycznych

Celem przeprowadzenia pomiarów magnetycznych było zbadanie i opis struktury magnetycznej otrzymanych związków. Badaniom zostały podane związki **1-8** oraz **15**. Kompleksy te otrzymano z dobrą wydajnością, a jednocześnie charakteryzują się one względną trwałością w warunkach atmosferycznych. Badania magnetyczne przeprowadzono za pomocą technik stało- (*dc*) i zmiennoprądowej (*ac*). W celu uzyskania pełnego obrazu struktury magnetycznej badanych związków oraz zdefiniowania występujących oddziaływań magnetycznych, zarejestrowano również widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR. Pomiarzy te zostały wykonane przez dr Natalię Nedelko oraz dr Pavlo Aleshkevycha z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie.

6.4.1. Pomiar magnetyczne stałoprądowe (*dc*) – opis wyników dla związków 1-5



Rys. 6.44. Temperaturowe zależności iloczynu χT dla związków 1-5 mierzone w polu $H = 1$ kOe. Wstawki: Krzywe magnesowania zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K. Ciągłe czerwone linie, w przypadku wszystkich wykresów reprezentują krzywe teoretyczne uzyskane w wyniku dopasowania opisanych w tekście modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych.



Wyniki stałoprądowych pomiarów magnetycznych związków **1-5** zostały przedstawione na Rys. 6.44 (dane eksperymentalne przedstawiono za pomocą symboli). Temperaturowe zależności magnetyzacji $M(T)$, zmierzone w stałym zewnętrznym polu magnetycznym (dc) $H = 1$ kOe, pokazano w postaci zależności $\chi T(T)$ (χ to molowa podatność magnetyczna definiowana jako M_{mol}/H) (Rys. 6.44). Natomiast wstawki zamieszczone odpowiednio przy każdym wykresie pokazują krzywe magnesowania dla każdego ze związków **1-5** (przeliczone na jednostkę $M = M_{mol}/N_A \mu_B$) zmierzone w zakresie pól magnetycznych od 0 do 90 kOe w temperaturach 2, 5, 10 i 20 K.

Krzywe zależności χT od T dla związków **1-5** mają podobny przebieg (Rys. 6.44): w zakresie temperatur od ok. 30 K do 298 K wartości iloczynu χT pozostają stałe lub nieznacznie maleją wraz ze spadkiem temperatury. Natomiast poniżej 30 K wartości te spadają gwałtownie, aż do osiągnięcia najniższej dostępnej temperatury (2 K). Jedyne odstępstwo od opisywanego powyżej zachowania zaobserwowano dla związku **2**, dla którego poniżej temperatury 30 K krzywa zależności χT od T początkowo wykazuje niewielki wzrost, a następnie gwałtowny spadek. W Tabeli 6.1 zestawiono wartości iloczynu χT dla badanych związków w temperaturze 298 K oraz 2 K

Tabela 6.1. Wartości iloczynu χT związków **1-5** zmierzone w temperaturze 298 i 2 K oraz magnetyzacji, M_{9T} , zmierzone w temperaturze 2 K oraz w polu $H = 90$ kOe.

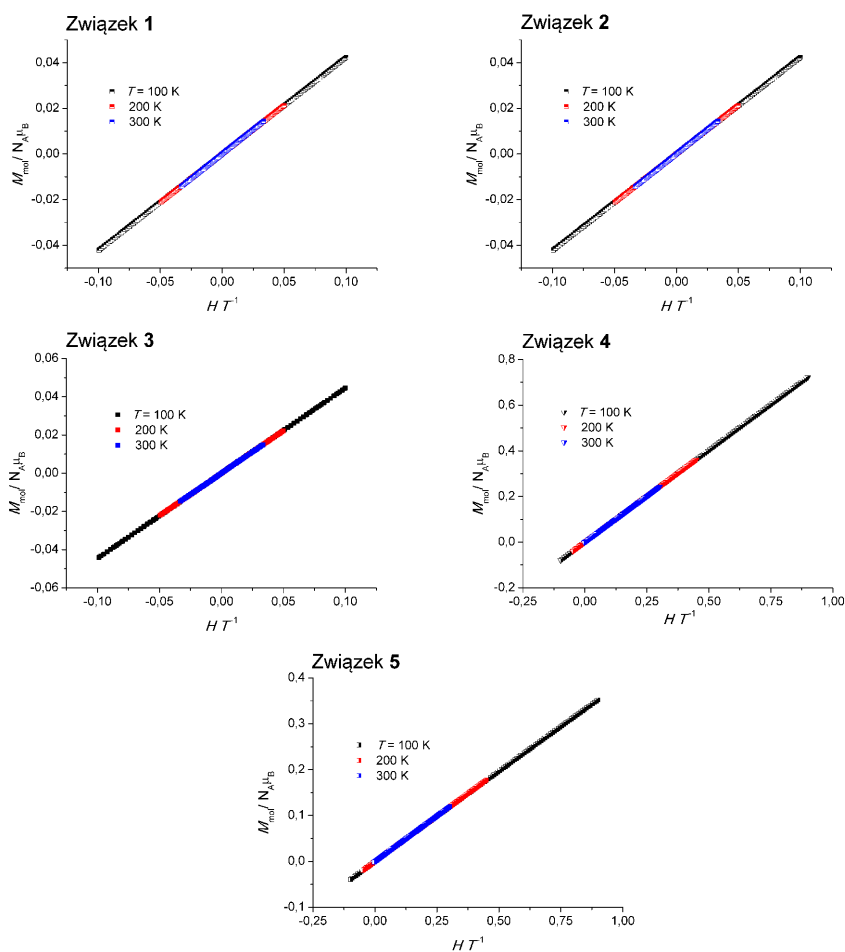
	1	2	3	4	5
χT w 298 K [$\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$]	2,5	2,5	2,6	4,7	2,4
χT w 2 K [$\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$]	1,7	1,7	1,7	2,0	1,4
M_{9T} w 2 K [$\mu_B/\text{cząsteczka}$]	2,8	2,8	2,8	4,9	2,5

Dla kompleksów jednordzeniowych **1-3** oraz wielordzeniowego związku **5** uzyskane wartości χT w temperaturze pokojowej są zbliżone do typowych wartości obserwowanych dla układów zawierających nieoddziałujące magnetycznie jony Co(II) o konfiguracji d^7 w stanie wysokospinowym ($S = 3/2$) i charakteryzujących się znacznym udziałem orbitalnego momentu pędu w całkowitej wartości momentu magnetycznego jonów Co(II) ($\chi T = 2,48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, dla $S = 3/2$ oraz $g_{iso} = 2,3$) [145]. W przypadku dwurdzeniowego związku kompleksowego **4** wartość χT w temperaturze pokojowej wynosi $4,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, co wskazuje na obecność dwóch magnetycznie izolowanych wysokospinowych centrów Co(II).

W przypadku związków **1-5**, krzywe magnesowania zmierzone w 2 K nie wykazują stanu całkowitego nasycenia magnetycznego w najwyższym dostępnym polu magnetycznym (90 kOe). Wartości magnetyzacji dla związków **1-5** w polu 90 kOe i temperaturze 2 K, M_{9T} (magnetyzacja w stanie zbliżonym do stanu nasycenia), zestawiono w ostatniej kolumnie Tabeli 6.1 (dla związku **4** wartość $M_{9T} = 4,9 \mu_B$ odnosi się do cząsteczki zawierającej dwa jony Co(II)). Wszystkie wyznaczone wartości są nieco poniżej oczekiwanej wartości magnetyzacji nasycenia wynoszącej ok. $3 \mu_B/\text{Co}$ dla układów paramagnetycznych ze spinem $S = 3/2$ i $g_{iso} = 2,3$, zgodnie

z modelem Brillouina dla $S = 3/2$ ($g_{\text{iso}} = 2,3$). Tego typu obniżenie wartości magnetyzacji w stanie zbliżonym do stanu nasycenia w temperaturze 2 K, a także obserwowany spadek wartości iloczynu χT wraz ze spadkiem temperatury, może wiązać się z występowaniem jednojonowej anizotropii magnetycznej i/lub występowaniem oddziaływań antyferromagnetycznych (AFM) pomiędzy centrami metalicznymi. Z kolei w przypadku związku **2**, obecność niewielkiego maksimum na krzywej zależności $\chi T(T)$ w temperaturze ok. 15 K może wskazywać na obecność słabych oddziaływań ferromagnetycznych (FM).

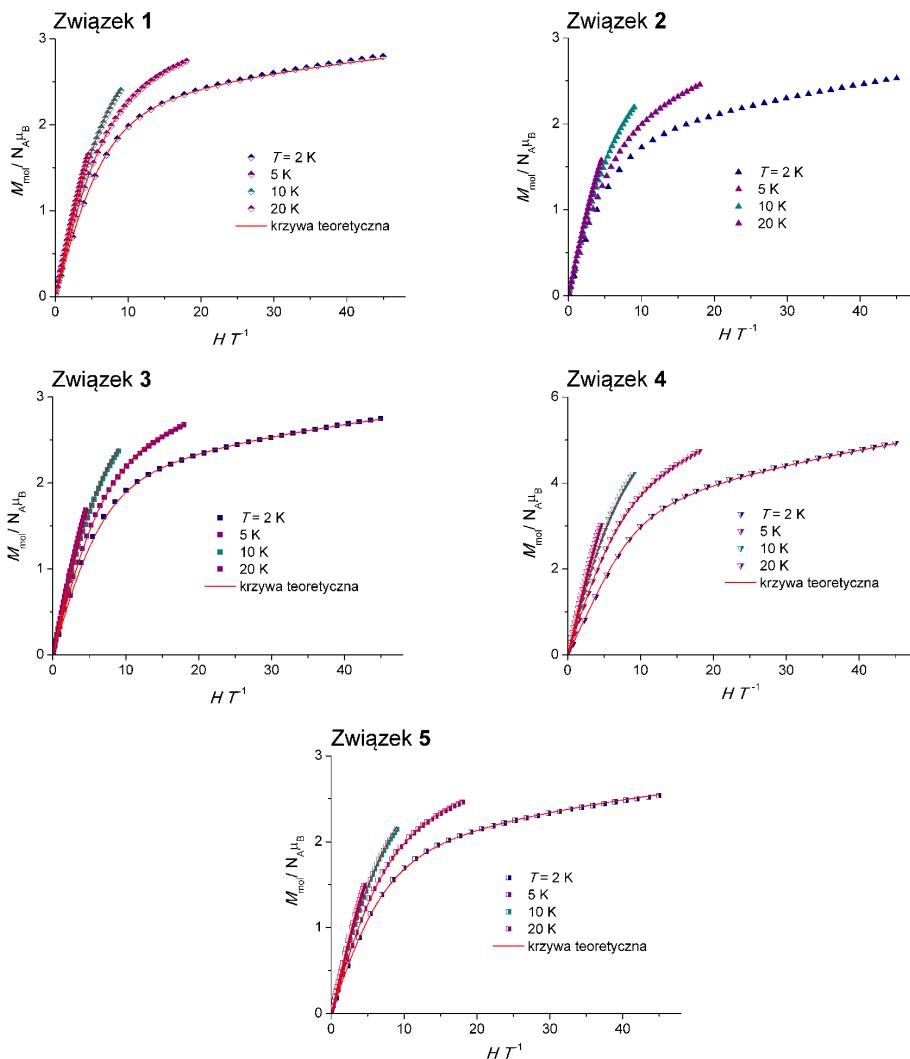
Należy zauważyć, że zależności $M(H)$ zmierzone w 100, 200 i 300 K wykazują idealnie liniowy przebieg dla badanych związków **1-5**, w tym także związku **2**, co zaprzecza obecności zanieczyszczeń z uporządkowaniem FM w tym kompleksie. Ponadto, krzywe te przedstawione w układzie współrzędnych $M_{\text{mol}}/\mu_B N_A$ vs H/T nakładają się wzajemnie, wyraźnie wskazując na zachowanie paramagnetyczne związków **1-5** w zakresie temperatur 100-298 K (Rys. 6.45).



Rys 6.45. Krzywe magnesowania w jednostkach zredukowanych $M_{\text{mol}}/\mu_B N_A$ vs H/T dla związków **1-5** zmierzone w 100, 200 oraz 300 K.



Badania rentgenostrukturalne wykazały, że jony Co(II) w badanych związkach wykazują geometrię zniekształconą tetraedryczną. Struktura krystaliczna jednordzeniowych kompleksów 1-3 jest stabilizowana poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływania typu π - π , jednak poszczególne jony Co(II) są od siebie oddalone o ok. 9,02 Å, 9,16 Å i 8,30 Å odpowiednio dla związków 1, 2 i 3, co w rezultacie wyklucza występowanie zauważalnych międzycząsteczkowych oddziaływań magnetycznych.



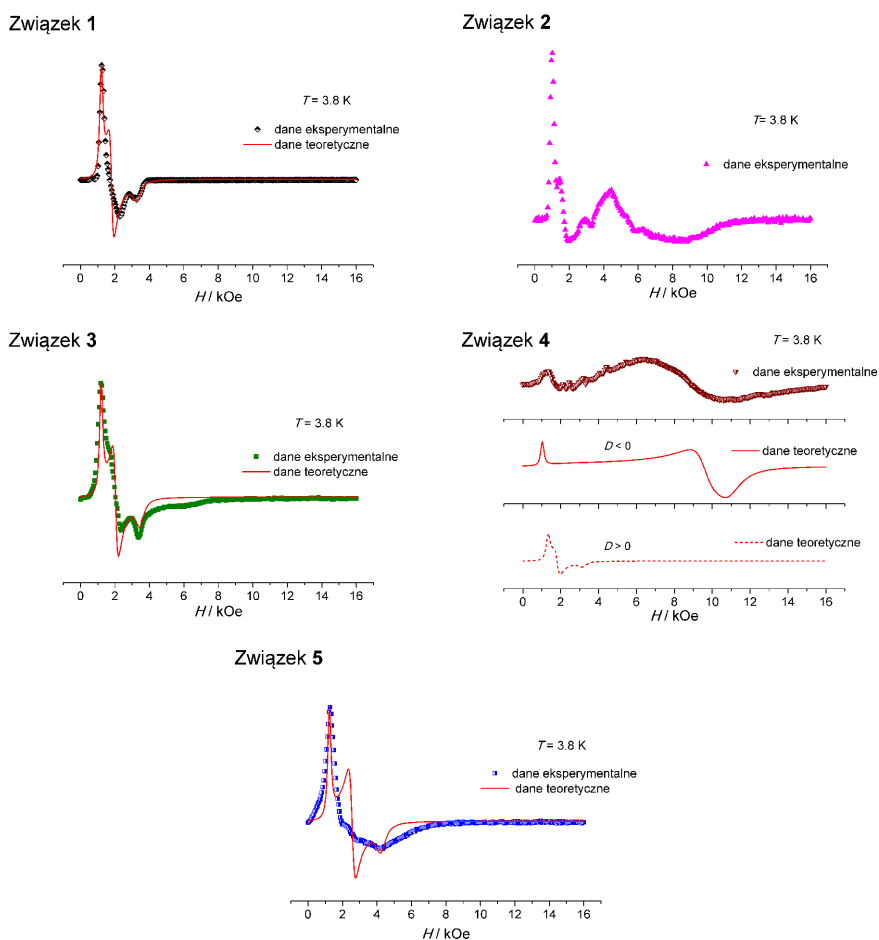
Rys. 6.46. Krzywe magnesowania w jednostkach zredukowanych $M_{mol}/\mu_B N_A$ vs H/T dla związków 1-5 zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K. Ciągłe czerwone linie to krzywe teoretyczne reprezentujące najlepsze dopasowania opisanych w tekście modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych.

W przypadku związków kompleksowych Co(II) o liczbie koordynacyjnej cztery możemy mieć do czynienia z rozszczepieniem podstawowego multipletu spinowego w zerowym polu magnetycznym, pod wpływem pola krystalicznego ligandów (ang. *Zero-Field Splitting*, ZFS).



W odpowiednio niskich temperaturach depopulacja termiczna wzbudzonych stanów energetycznych cząsteczek może prowadzić do zmniejszenia obserwowanego efektywnego momentu magnetycznego takich jonów. W związku z tym można przypuszczać, że przynajmniej dla jednordzeniowych związków kompleksowych 1-3, obserwowany spadek wartości χT wraz ze spadkiem temperatury oraz brak nasycenia krzywych $M(H)$ w 2 K jest spowodowany właśnie efektem ZFS [145]. Przypuszczenie to jest dodatkowo uzasadnione brakiem superpozycji krzywych magnesowania zmierzonych w 2, 5, 10 i 20 K i przedstawionych w układzie współrzędnych $M_{\text{mol}}/\mu_B N_A$ vs H/T (Rys. 6.46).

6.4.2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR – analiza wyników dla związków 1-5



Rys. 6.47. Widma EPR w paśmie X dla związków 1-5 zarejestrowane w temperaturze $T = 3,8$ K. Ciągłe czerwone linie odpowiadają danym teoretycznym – krzywym wysymulowanym zgodnie z odpowiednimi Hamiltonianami spinowymi dla parametrów ZFS przedstawionych w Tabeli 6.2. Eksperymentalne widmo EPR związku 4 zostało zestawione z krzywymi teoretycznymi wysymulowanymi z wykorzystaniem ujemnego, jak i dodatniego parametru D . Symulacje przeprowadzono przy użyciu oprogramowania PHI [146].



W celu uzupełnienia danych uzyskanych z pomiarów magnetycznych *dc* związków kompleksowych **1-5** przeprowadzono również pomiary widm EPR w paśmie X (9,38 GHz) dla tych związków. Widma rezonansowe EPR kompleksów **1-5** zostały zarejestrowane w temperaturach 3,8 oraz 10 K.

Widma rezonansowe uzyskane dla związków **1-3** oraz **5** w obszarze niskich pól magnetycznych ($H < \text{ok. } 5 \text{ kOe}$) mają dość podobny kształt (Rys. 6.47). Jednak w przypadku związku kompleksowego **2**, zarejestrowano szeroką linię absorpcji także w obszarze wysokich pól ($H > \text{ok. } 5 \text{ kOe}$). Uderzająco odmienny przebieg widma rezonansowego obserwuje się natomiast w przypadku związku **4**, gdzie mamy do czynienia ze złożoną i bardzo szeroką linią absorpcji, która rozprzestrzenia się w prawie całym zakresie pól.

Dla jonów Co(II) w układach o tetraedycznej geometrii jonu centralnego, typowe wartości obserwowanych czynników rozszczepienia spektroskopowego g' mieszczą się w przedziale od 0 do 7 [38, 147-149]. W przypadku badanych związków, oszacowane efektywne wartości czynników g' : g_1' , g_2' i g_3' wynoszą: g_1' ok. 5,56; 5,63 i 5,45, g_2' ok. 3,72; 3,30 i 2,63 oraz g_3' ok. 2,05, 1,95 i 1,59 odpowiednio dla kompleksów **1**, **3** i **5**. Natomiast zarejestrowane widmo EPR kompleksu **4** składa się z dwóch głównych linii, dla których czynnik g' wynosi ok. 4,2 i ok. 0,8. Ponadto, intensywność integralna linii EPR w obszarze niskich pól, dla g' ok. 4,2 jest znacznie niższa, w porównaniu z intensywnością sygnału EPR obserwowaną w tym samym zakresie pól dla pozostałych związków. Tego typu zachowanie można tłumaczyć występowaniem sprzężeń magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi lub występowaniem jednoosiowej anizotropii magnetycznej pojedynczych jonów Co(II).

W przypadku związków kompleksowych Co(II) o liczbie koordynacyjnej cztery ($LK = 4$), pole krystaliczne o niskiej symetrii rozszczepia stan podstawowy ($S = 3/2$) na dwa dublety kramerowskie, które można opisać za pomocą magnetycznej spinowej liczby kwantowej $m_s = \pm 1/2$ oraz $m_s = \pm 3/2$. W związku z tym, analizę danych eksperymentalnych uzyskanych z pomiarów magnetycznych *dc*, jak i spektroskopii EPR przeprowadzono w oparciu o następujący Hamiltonian spinowy [150]:

$$H = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E [\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2] + \mu_B H g \hat{S}$$

Wielkości D oraz E to stałe charakteryzujące wielkość krystalicznego pola ligandów często też nazywane parametrami ZFS. Do analizy danych eksperymentalnych wykorzystano oprogramowanie PHI, przy czym zależności $\chi(T)$ oraz $M(H)$ przy 2, 5, 10 i 20 K były analizowane jednocześnie [146]. Krzywe uzyskane w wyniku dopasowania do danych eksperymentalnych przedstawiono na wykresach odpowiednich zależności za pomocą czerwonych linii ciągłych. Natomiast wartości odpowiednich parametrów dopasowania, wspólnych dla danych magnetycznych oraz EPR zestawiono w tabeli (Tabela 6.2).



Tabela 6.2. Parametry Hamiltonianów spinowych uzyskane podczas analizy ilościowej danych eksperymentalnych pochodzących z pomiarów magnetycznych oraz spektroskopii EPR. Dla związku **4** przyjęto izotropową wartość g (g_{iso}). Dla związku **1** poszczególne wartości g stanowią średnią dla trzech cząsteczek znajdujących się w części niezależnej tego związku.

Związek	D [cm ⁻¹]	E [cm ⁻¹]	$ E/D $	g_x	g_y	g_z	$10^{-3} \chi_{TIP}$ [cm ³ mol ⁻¹]
1^{av}	7,65	0,52	0,07	2,08	2,53	2,08	0,4
3	9,00	1,98	0,22	2,53	2,20	2,25	0,2
4	-11,10	1,13	0,10	$g_{iso} = 2,22$			0,2
5	8,14	2,45	0,30	2,42	2,04	2,05	0,5

Warto zauważyć, że tylko na podstawie zarejestrowanych widm EPR w paśmie X nie można jednoznacznie określić wartości parametrów ZFS, gdy $D > \text{ok. } 1 \text{ cm}^{-1}$. Jednakże, zarejestrowanie widma EPR dającego wystarczającą ilość informacji, pozwala ustalić, który z dwóch dubletów kramerowskich znajduje się w stanie podstawowym. Pozwala również oszacować wartości efektywnych współczynników g' . Dzięki temu, możliwe warianty wartości parametrów D i E są znacznie ograniczone. W związku z tym, połączona analiza danych pochodzących ze stałoprądowych pomiarów magnetycznych (dc) oraz widm EPR pozwala jednoznacznie oszacować wartości parametrów ZFS.

Dla związków kompleksowych **1** i **3** bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi uzyskano stosując model zakładający występowanie magnetycznie izolowanych jonów Co(II), charakteryzujących się dodatnimi wartościami parametru D : $D^{av} \approx 7,65 \text{ cm}^{-1}$ dla związku **1** oraz $D \approx 9,0 \text{ cm}^{-1}$ dla związku **3**. W przypadku kompleksu **1** szacowane parametry ZFS zostały oznaczone jako D^{av} i E^{av} , ponieważ reprezentują pewne wartości efektywne, uśrednione dla trzech cząsteczek znajdujących się w części niezależnej związku **1**.

Dla związku kompleksowego **5** dobre dopasowanie danych $\chi(T)$ oraz $M(H)$ uzyskano dopiero po uwzględnieniu sprzężenia magnetycznego, zJ' , występującego pomiędzy sąsiadującymi ze sobą jonami Co(II), w przybliżeniu pola średniego ($\chi_{zJ'} = \chi[1 - zJ'/N_A g^2 \mu_B^2]^{-1}$ [151]. W wyniku dopasowania otrzymano parametr $D \approx 8,14 \text{ cm}^{-1}$ oraz stosunkowo nieduży parametr $zJ' \approx 0,023 \text{ cm}^{-1}$. Ujawnione oddziaływania to prawdopodobnie sprzężenia magnetyczne występujące pomiędzy centrami metalicznymi w łańcuchach polimerowych związku **5**. Występowanie tego typu słabych oddziaływań wyjaśnia również zaobserwowane poszerzenie linii rezonansowych w widmie EPR (w $T = 3,8 \text{ K}$) związku **5**, w porównaniu z odpowiednimi liniami sygnału rezonansowego związków **1** oraz **3**.

Dla związku **4** bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi uzyskano stosując model odpowiedni dla układów dwurdzeniowych, opisany przez następujący Hamiltonian spinowy:

$$H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D \sum_{i=1,2} [\hat{S}_{zi}^2 - S(S+1)/3] + E \sum_{i=1,2} [\hat{S}_{xi}^2 - \hat{S}_{yi}^2] + \mu_B H g \sum_{i=1,2} \hat{S}_i$$

W Hamiltonianie tym zostały uwzględnione izotropowe oddziaływania wymienne spin-spin, wyrażone parametrem J , a także parametry ZFS, D oraz E . Parametry ZFS związane



z występowaniem jednojonowej anizotropii momentów magnetycznych jonów Co(II) są jednakowe w przypadku obu jonów Co(II) występujących w związku kompleksowym **4**. W związku z tym, zakładając, że dla obu atomów Co(II) $S_1 = S_2 = 3/2$, otrzymano następujący zestaw parametrów dopasowania: $J \approx -0,13 \text{ cm}^{-1}$, $D \approx -11,1 \text{ cm}^{-1}$ oraz $E \approx 1,13 \text{ cm}^{-1}$. Uzyskane wyniki pokazują, że w związku kompleksowym **4** pojedyncze jony Co(II) posiadają lokalną anizotropię magnetyczną typu łatwa oś, która znacznie przeważa nad oddziaływaniami magnetycznymi występującymi pomiędzy jonami Co(II) należącymi do tej samej cząsteczki związku **4**. Jest to zgodne z zarejestrowanym w $T = 3,8 \text{ K}$ widmem EPR dla tego związku. Jony Co(II) charakteryzujące się dużą anizotropią i $D < 0$, dają niezwykle słaby sygnał EPR. Jest to konsekwencja stanu podstawowego o $S = \pm 3/2$, ponieważ przejścia rezonansowe wewnątrz tego dubletu są zabronione. Obserwacja dozwolonych przejść wewnątrz dubletów kramerowskich o $S = \pm 1/2$ za pomocą spektroskopii EPR w paśmie X również jest niemożliwa w przypadku gdy występuje stosunkowo duży efekt ZFS. Przejścia w obrębie dubletu o $S = \pm 3/2$ stają się częściowo dozwolone dopiero, gdy pole krystaliczne ligandów charakteryzuje się niezerową wartością parametru E. W warunkach, gdy $D < 0$ i $E \neq 0$, charakterystyczne dla jonów Co(II) linie sygnału rezonansowego (w paśmie X) mogą wystąpić przy g' o wartościach z przedziałów 0-3 (g'_{xy}) i 5-7 (g'_z) [39, 41, 48, 148, 149, 152]. Widmo EPR wysymulowane dla pojedynczych jonów Co(II) z $D \approx -11,1 \text{ cm}^{-1}$, $E \approx 1,13 \text{ cm}^{-1}$ i $g_{av} \approx 2,22$ zgadza się z powyżej przedstawionymi przewidywaniami. Należy jednak zauważyć, że podczas modelowania nie uwzględniono słabych wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań AFM, których występowanie zostało ujawnione podczas analizy danych pochodzących ze stałoprądowych pomiarów magnetycznych (dc). Występowanie tego typu oddziaływań pomiędzy centrami metalicznymi prowadzi do powstawania dodatkowych modyfikacji linii sygnału EPR (poszerzenie, zwężenie, przesunięcie, pojawienie się dodatkowych linii, itp.) [153]. Biorąc pod uwagę ogromne podobieństwo pomiędzy doświadczalnym widmem EPR, a jego wersją wysymulowaną dla $D < 0$, można powiedzieć, że widmo doświadczalne dla związku kompleksowego **4** można interpretować jako pochodzące głównie od pojedynczych jonów Co(II), charakteryzujących się lokalną anizotropią magnetyczną typu łatwa oś.

W przypadku związku **2**, w najniższych temperaturach można zaobserwować dość nietypowe zachowanie wskazujące na występowanie uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu o nieznanym charakterze, które nie pozwala na oszacowanie parametrów ZFS z wykorzystaniem eksperymentalnych danych magnetycznych. Mimo tego, niektóre informacje na temat związku **2** można wywnioskować na podstawie porównania przebiegu widm EPR związków **1-3** i **5**. Jak już wcześniej wspomniano, widma EPR związków **1**, **3** i **5** mają podobny kształt, mimo że oszacowane wartości czynników g' mają nieco inne wartości. Zauważalne jest również, że związek **2** daje charakterystyczne widmo rezonansowe w zakresie 1-4 kOe, które jest podobne do tych obserwowanych dla **1**, **3** i **5**. Dla związków Co(II) obserwacja tego typu widma EPR z dwoma wyraźnie widocznymi liniami w obszarze niskich pól, może wskazywać na



występowanie zanedbywalnie małych oddziaływań Co...Co [149]. Dlatego też, można założyć, że w związku **2** mamy do czynienia z obecnością paramagnetycznych jonów Co(II) wykazujących jednojonową anizotropię magnetyczną typu łatwa płaszczyzna ($D > 0$), podobnie jak w przypadku kompleksów **1**, **3** oraz **5**. Jednak w przypadku związku **2** zaobserwowano również bardzo szeroką linię rezonansową w obszarze wysokich pól (ok. 5-11 kOe) w widmie zarejestrowanym w $T = 3,8$ K. Tego typu zachowanie można przypisać obecności niezależnej frakcji jonów Co(II) magnetycznie sprzężonych, co zostanie szerzej omówione w dalszej dyskusji.

Podsumowując, przedstawione wyniki stałoprądowych pomiarów magnetycznych (dc) oraz zarejestrowanych widm EPR pokazują, że w związkach kompleksowych **1-5** jony Co(II) znajdują się w stanie wysokospinowym ($S = 3/2$) i wykazują zachowanie paramagnetyczne. Słabe oddziaływania magnetyczne, które ujawniono dla kompleksów **4** i **5** w zakresie niskich temperatur, zdają się być zdominowane przez lokalną anizotropię magnetyczną jonów Co(II) o geometrii tetraedrycznej. Ponadto, dla związków **1-5** zaobserwowano dominujący wpływ tego rodzaju anizotropii na zachowanie magnetyczne w niskiej temperaturze. Próby określenia wartości odpowiednich parametrów anizotropowych za pomocą analizy ilościowej danych magnetycznych i EPR wskazały na występowanie anizotropii magnetycznej typu łatwa płaszczyzna ($D > 0$) dla związków **1**, **3** i **5** oraz anizotropii magnetycznej typu łatwa oś ($D < 0$) dla związku **4**. W przypadku związku **2**, zakłada się występowanie dodatniej wartości parametru D na podstawie porównania wyników badań magnetycznych i EPR związku **2** z wynikami pozostałych związków.

Dla związków **1-5**, oszacowane wartości parametru ZFS – D są dość umiarkowane i mieszczą się w zakresie wartości D wykazywanych przez inne kompleksy Co(II) o geometrii tetraedrycznej, od -160 do $+30$ cm^{-1} [14, 15, 150, 154].

W przypadku wszystkich związków kompleksowych **1-5** pierwsza strefa koordynacyjna wokół jonów Co(II) wydaje się być dość podobna: atomy Co(II) otoczone są przez dwa atomy azotu i dwa atomy siarki, w związku z czym mamy do czynienia z występowaniem rdzeni koordynacyjnych o wzorze CoN_2S_2 , a geometria centrów metalicznych, w przypadku wszystkich tych związków jest zniekształcona tetraedryczna. Niemniej jednak, analiza ilościowa danych magnetycznych oraz EPR dla związków **1**, **3**, **4** oraz **5** ujawnia pewne różnice w ich parametrach ZFS. Szczególnie nieoczekiwane okazało się uzyskanie ujemnej wartości parametru D dla związku **4**, w przeciwieństwie do pozostałych związków, dla których parametr D ma dodatnie wartości. Aby znaleźć przyczynę uzyskania ujemnej wartości parametru D w przypadku kompleksu **4**, porównano zarówno pierwszą, jak i drugą strefę koordynacyjną jonów Co(II) w kompleksach **4** oraz **5**. Porównanie dotyczy tych dwóch kompleksów ze względu na znaczące podobieństwo ligandów koordynujących do jonów Co(II) w obu związkach. Stwierdzono, że średnie długości wiązań Co—N oraz Co—S dla obu związków są niemal identyczne. Kąty pomiędzy wiązaniami wokół jonów Co(II) mieszczą się w zakresie $105,10-118,13^\circ$ oraz $101,76^\circ$



odpowiednio dla związków **4** oraz **5**, największą różnicę pomiędzy tymi kompleksami odnotowano dla wartości kątów S—Co—S, które wynoszą 118,13° dla związku **4** oraz 109,81° dla związku **5**. Wartości obliczonych parametrów geometrycznych τ_4 oraz τ_4' wynoszą odpowiednio 0,93 i 0,91 dla związku **4** oraz 0,95 i 0,95 dla związku **5**. Jednym z możliwych wyjaśnień występowania ujemnej wartości D dla związku **4** jest występowanie nieco większych odchyłek od geometrii idealnie tetraedrycznej, w porównaniu ze związkiem **5**.

Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że na anizotropię magnetyczną pojedynczych jonów Co(II) może mieć wpływ druga strefa koordynacyjna występująca w tych kompleksach [40, 45, 47, 152, 155, 156]. W związku z tym, przeanalizowane zostały wartości kątów torsyjnych wokół rdzenia CoN₂S₂ dla związków **4** i **5** (Tabela 6.3).

Tabela 6.3. Wybrane wartości kątów torsyjnych dla związków **4** i **5**.

Związek 4	[°]	Związek 5	[°]
S1—Co1—S2—Si2	-82	S1—Co1—S2—Si2	177,8
S2—Co1—S1—Si1	164,1	S2—Co1—S1—Si1	152,7
N2—Co1—N1—C29	-76,5	N1—Co1—N5—C25	-70
N2—Co1—N1—C25	99,5	N1—Co1—N5—C29	113
N1—Co1—N2—C30	-21,1	N5—Co1—N1—C30	168,6
N1—Co1—N2—H2E	100	N5—Co1—N1—H1A	-70,6
N1—Co1—N2—H2D	-145	N5—Co1—N1—H1A	47,54

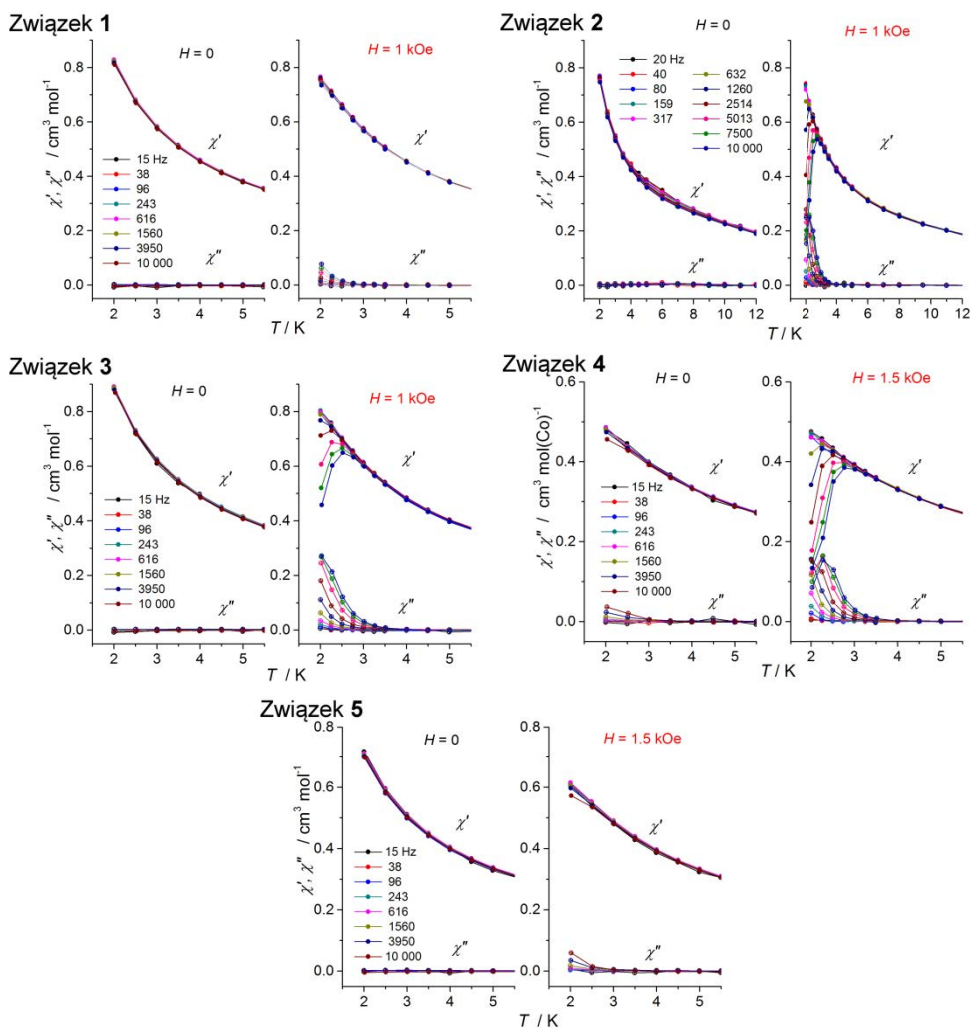
Wartości kątów torsyjnych wskazują na odmienną naturę związków **4** i **5** w odniesieniu do ułożenia atomów krzemu i węgla znajdujących się w drugiej strefie koordynacyjnej tych kompleksów. W tym przypadku różnica między związkami **4** i **5** jest znacznie bardziej widoczna w porównaniu ze zniekształceniem geometrycznym dotyczącym pierwszej strefy koordynacyjnej w tych związkach. Oznacza to, że w przypadku związku **4**, ujemna wartość parametru D może być związana z ułożeniem drugiej strefy koordynacyjnej wokół jonów Co(II). Nie oznacza to jednak, że wpływ zniekształcenia pierwszej strefy koordynacyjnej na kształtowanie się jednojonowej anizotropii magnetycznej można całkowicie pominąć. Można zatem przypuszczać, że na ujemną wartość parametru D ma wpływ budowa i ułożenie zarówno pierwszej, jak i drugiej strefy koordynacyjnej.

6.4.3. Pomiary magnetyczne zmiennoprądowe (ac) – opis wyników dla związków **1-5**

W celu pogłębienia wiedzy na temat właściwości magnetycznych związków **1-5** przeprowadzono również pomiary zmiennoprądowej podatności magnetycznej (ac) w zależności od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego, temperatury i zewnętrznego stałego pola magnetycznego. Podatność zmiennoprądowa jest wielkością zespoloną i w trakcie pomiarów określana jest jej rzeczywista (χ') i urojona (χ'') składowa (składowa χ' pozostaje w fazie ze zmiennym polem magnetycznym, natomiast składowa χ'' jest przesunięta w fazie o $\pi/2$).



W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, w zakresie bardzo niskich temperatur, wszystkie badane związki wykazują zachowanie typowo paramagnetyczne – szybką relaksację momentów magnetycznych można zaobserwować również niezależnie od częstotliwości składowe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, χ' , χ'' (Rys. 6.48).

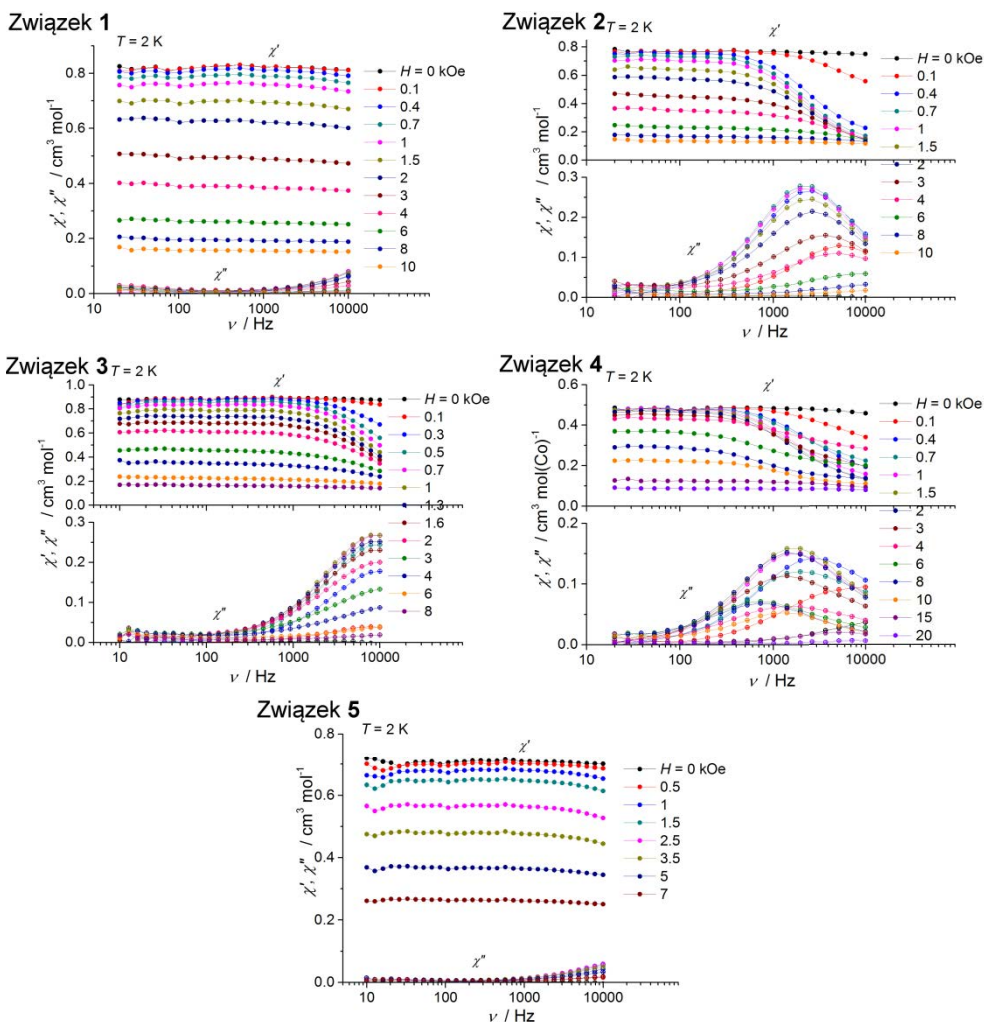


Rys. 6.48. Zależności temperaturowe zmiennoprądowej podatności magnetycznej dla związków 1-5 – dane dotyczą składowej rzeczywistej χ' oraz składowej urojonej χ'' . Pomiar przeprowadzono w zerowym lub niezerowym zewnętrznym stałym polu magnetycznym.

Mamy jednak do czynienia z dwoma małymi wyjątkami: (1) pojawia się słaba zależność składowej rzeczywistej χ' od częstotliwości w zakresie temperatur od 4 do 10 K w przypadku kompleksu 2 oraz (2) pojawia się słaba zależność składowej rzeczywistej χ' od częstotliwości w niskich temperaturach poniżej 4 K dla związku 4. Natomiast po przyłożeniu stałego pola magnetycznego zaobserwowano spowalnianie procesów relaksacji momentów magnetycznych jonów Co(II) w przypadku kompleksów 2, 3 i 4. Świadczy o tym pojawienie się niezerowej,



zależnej od częstotliwości składowej urojonej χ'' , a także pojawienie się maksimów na obu krzywych - $\chi'(T)$ oraz $\chi''(T)$. Jest to zachowanie charakterystyczne dla indukowanych polem jednojonowych magnesów molekularnych (SIM). W przypadku związków kompleksowych **1** oraz **5** efekt ten jest zanedbywalnie mały. Pomiary zmiennoprądowe (ac) ukazujące zależność składowych χ' i χ'' od częstotliwości, mierzone dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 2 K również potwierdzają, że tylko kompleksy **2**, **3** i **4** wykazują istotny efekt w postaci indukowanych polem powolnych relaksacji magnetycznych (Rys. 6.49).

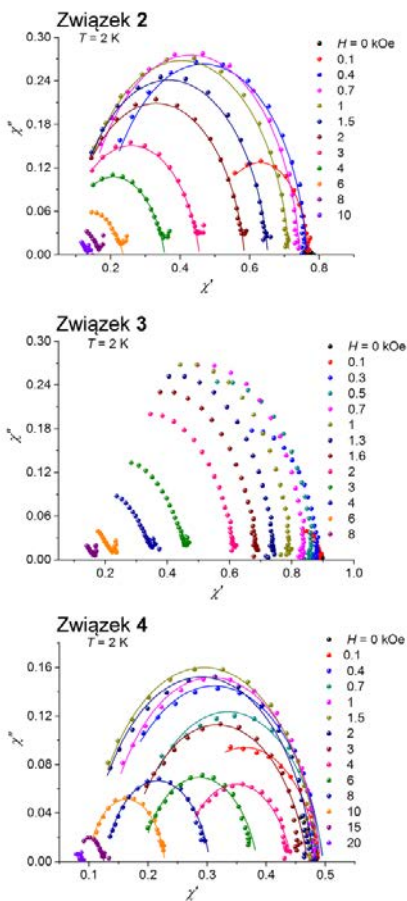


Rys. 6.49. Zależności składowych χ' oraz χ'' zmiennoprądowej (ac) molowej podatności magnetycznej od częstotliwości. Dane dla związków 1-5. Pomiary wykonane dla różnych wartości natężenia stałego pola magnetycznego w temperaturze $T = 2$ K.

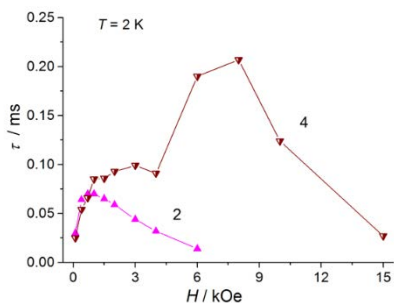
W związku z tym, dla tych związków zostały skonstruowane również wykresy Cole-Cole (dla danego H i $T = 2$ K). Dane zostały dopasowane za pomocą modelu relaksacji Debye'a (Rys. 6.50). Na podstawie takiego dopasowania oszacowano również zależność pomiędzy



natężeniem stałego pola magnetycznego H a charakterystycznym czasem relaksacji spinowo-sieciowej dla związków **2** i **4** (Rys. 6.51).



Rys. 6.50. Wykresy Cole-Cole dla kompleksów **2-4** w $T = 2$ K oraz dla różnych wartości zewnętrznego stałego pola magnetycznego (zakres 0-20 kOe). Linie ciągłe – krzywe teoretyczne, będące wynikiem dopasowania zgodnie z modelem relaksacji Debye'a.



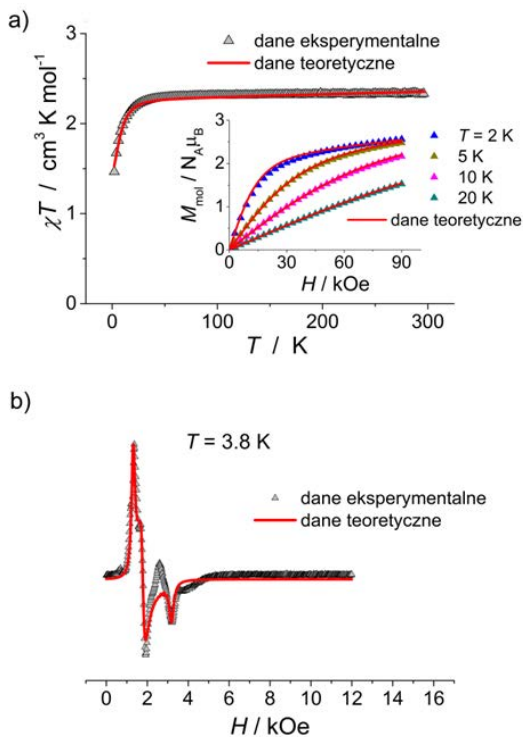
Rys. 6.51. Zależność czasów relaksacji spinowo-sieciowej, τ , od natężenia zewnętrznego stałego pola magnetycznego dla związków **2** i **4** w $T = 2$ K.

W tym momencie, warto poświęcić nieco więcej uwagi wynikom otrzymanym dla związku **2**. Zaobserwowana słaba zależność $\chi'(T)$ od częstotliwości zmiennego pola magnetycznego w zakresie temperatur od ok. 4 K do 10 K może wskazywać na występowanie słabych międzycząsteczkowych oddziaływań FM, co zostało również ujawnione w pomiarach zależności χT od T . Po przyłożeniu stałego pola magnetycznego, powyżej temperatury 4 K, składowa χ' staje się niezależna od częstotliwości, podczas gdy poniżej temperatury 4 K obserwujemy występowanie indukowanej polem powolnej relaksacji magnetycznej. Godny uwagi jest również fakt, że dla związku **2** wartości składowej rzeczywistej (χ') molowej podatności magnetycznej, a także wartości χ oraz M_{9T} pochodzące z pomiarów stałoprądowych (dc) są porównywalne z odpowiednimi danymi uzyskanymi dla pozostałych związków jednordzeniowych **1** oraz **3**. Dlatego też, pozwala to przypuszczać, że w przypadku związku **2** mamy do czynienia z występowaniem dwóch różnych frakcji jonów Co(II) – oprócz głównej frakcji magnetycznie izolowanych jonów Co(II), wykazujących indukowane polem powolne relaksacje magnetyczne, istnieje również frakcja magnetycznie sprzężonych jonów Co(II). Te magnetycznie sprzężone jony Co(II) muszą jednak być w mniejszości, ponieważ efekt wskazujący na ich występowanie jest stosunkowo słaby, a gdy przykładane jest stałe pole zewnętrzne, ich udział jest całkowicie maskowany przez główną frakcję paramagnetyczną. Tworzenie takiej frakcji magnetycznie sprzężonych jonów Co(II) w przypadku związku **2** może być indukowane poprzez utratę cząsteczek rozpuszczalnika wbudowanego w strukturę tego związku. Brak cząsteczek rozpuszczalnika, na przykład na powierzchniowych warstwach kryształitów, może prowadzić do pewnych zaburzeń w upakowaniu kryształów, umożliwiając powstawanie interakcji magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi.

Podsumowując, przeprowadzono zarówno stałoprądowe, jak i zmiennoprądowe badania magnetyczne związków **1-5** w połączeniu ze spektroskopią EPR tych związków. W zakresie wysokich temperatur, badania pokazują zachowanie charakterystyczne dla paramagnetycznych jonów Co(II) w stanie wysokospinowym. Natomiast w niskich temperaturach wykazano istnienie słabych oddziaływań magnetycznych Co-Co w kompleksach **4** i **5**. Dla związków **1**, **3**, **4** i **5** parametry ZFS zostały oszacowane na podstawie stałoprądowych pomiarów magnetycznych oraz zmierzonych widm EPR: otrzymano ujemną wartość parametru D dla związku **4** oraz dodatnią wartość tego parametru dla pozostałych związków. Porównanie właściwości magnetostrukturalnych związków **4** i **5** wykazało, że ujemna wartość parametru D oszacowana dla związku **4** może się wiązać z budową zarówno pierwszej, jak i drugiej strefy koordynacyjnej wokół jonów Co(II). Wszystkie kompleksy **1-5** zostały również poddane zmiennoprądowym badaniom magnetycznym, w celu określenia, czy wykazują one zachowanie typu SIM. W przypadku kompleksów **2**, **3** i **4** zaobserwowano występowanie indukowanych polem powolnych relaksacji magnetycznych. Dla związku **4**, charakteryzującego się występowaniem jednojonowej anizotropii magnetycznej typu łatwa oś, charakterystyka procesów relaksacji pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola różni się od tych obserwowanych dla związków **2** i **3**.

Odstępstwa te można tłumaczyć innym typem anizotropii oraz wpływem występujących słabych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych Co-Co na procesy relaksacji spinowo-sieciowych.

6.4.4. Pomiary magnetyczne stałoprądowe oraz spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego – opis wyników dla związków 6-8



Rys. 6.52. (a) Temperaturowe zależności χT dla związku **6** mierzone w polu $H=1$ kOe. Wstawki: Krzywe magnesowania zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K, (b) widmo EPR w paśmie X dla związku **6** zarejestrowane w $T = 3,8$ K. Ciągłe czerwone linie w przypadku obu wykresów reprezentują krzywe teoretyczne uzyskane w wyniku dopasowania opisanych w tekście modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych.

W temperaturze pokojowej wartość iloczynu molowej podatności magnetycznej i temperatury dla związku **6** wynosi $\chi T = 2,33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Jest to wartość typowa dla układów zawierających izolowane magnetycznie jony Co(II) w stanie wysokospinowym ($S = 3/2$) i charakteryzujących się znaczącym udziałem orbitalnego momentu pędu w całkowitej wartości momentu magnetycznego jonów Co(II) ($\chi T = 2,3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ dla $g = 2,22$). Początkowo, wraz ze spadkiem temperatury, krzywe $\chi T(T)$ zmieniają się tylko nieznacznie, natomiast poniżej temperatury $T = \text{ok. } 50 \text{ K}$, wartości χT zaczynają wyraźnie spadać, a w zakresie temperatur od ok. 20 do ok. 2 K spadają gwałtownie, aż do uzyskania wartości $1,46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Rys. 6.52 a). Zależność temperaturowa odwrotności molowej podatności magnetycznej wykazuje charakter liniowy w całym zakresie temperatur. Natomiast dopasowanie do danych doświadczalnych χT prawa Curie-Weissa ($\chi = C/(T - \theta)$) daje stałą Curie $C = 2,37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ oraz stałą Weissa



$\theta = -1,85$ K. Krzywe magnesowania zmierzone w temperaturze $T = 2$ K charakteryzują się kształtem typowym dla modelu Brillouina i nie wykazują histerezy magnetycznej (Rys. 6.52 a, wstawka). Wartość magnetyzacji w stanie zbliżonym do stanu nasycenia, w polu magnetycznym $H = 90$ kOe wynosi $M_{9T} = 2,56 \mu_B/\text{cząsteczkę}$ i jest nieco poniżej oczekiwanej wartości wynoszącej ok. $3,3 \mu_B/\text{Co}$, zgodnie z modelem Brillouina dla $S = 3/2$ ($g_{\text{iso}} = 2,22$). Analiza strukturalna wykazała, że w przypadku związku **6**, atomy Co(II) przyjmują geometrię zniekształconą tetraedryczną. Odległość pomiędzy położonymi najbliżej siebie centrami metalicznymi w strukturze związku **6** wynosi ok. $7,9 \text{ \AA}$. Można zatem przypuszczać, że zachowanie magnetyczne związku **6** wynika z faktu, że atomy Co(II) budujące ten związek to paramagnetyczne centra Co(II) w stanie wysokospinowym. Co więcej, duży wpływ na ich właściwości magnetyczne może mieć efekt ZFS, co jest typowe dla kompleksów Co(II) charakteryzujących się geometrią centrum koordynacyjnego o niskiej symetrii [145,150]. Występowaniem tego efektu można tłumaczyć gwałtowny spadek wartości χT po obniżeniu temperatury poniżej ok. 20 K, nienasycony charakter krzywej $M(H)$ w $H = 90$ kOe w temperaturze 2 K, a także brak superpozycji krzywych magnesowania zmierzonych w $2, 5, 10$ i 20 K przedstawionych w układzie współrzędnych $M(H/T)$.

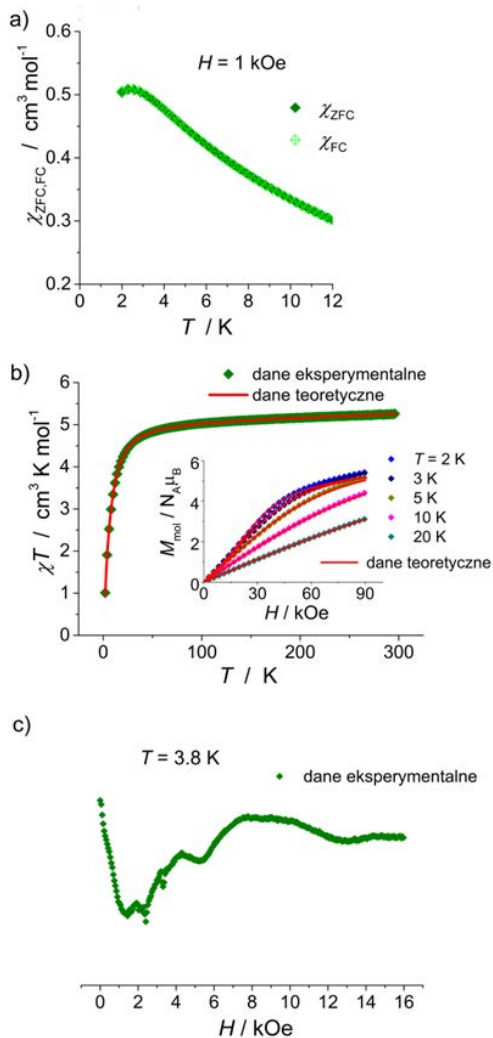
W celu uzupełnienia stałoprądowych pomiarów magnetycznych (dc), przeprowadzono pomiary EPR w paśmie X dla związku **6**. Występowanie charakterystycznego widma rezonansowego w zakresie pól ok. $1-4$ kOe jest typowe dla paramagnetycznych wysokospinowych związków kompleksowych Co(II) o geometrii zniekształconego tetraedru (Rys. 6.52 b) [147, 148]. Oszacowane na podstawie widm EPR wartości g' -czynn timerów wynoszą: g_1' ok. $5,1$, g_2' ok. $3,8$ oraz g_3' ok. $2,1$.

Analizę uzyskanych danych doświadczalnych dla związku **6** przeprowadzono z wykorzystaniem takiego samego Hamiltonianu spinowego, jak w przypadku związków **1** oraz **3**. Do analizy danych eksperymentalnych, pochodzących zarówno ze stałoprądowych pomiarów magnetycznych (dc), jak i spektroskopii EPR użyto oprogramowania PHI [146]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń oszacowano wartości parametrów hamiltonianu spinowego, które w dobry sposób opisują zebrane dane eksperymentalne: $D = 10,24 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0,51 \text{ cm}^{-1}$, $g_x = 2,04$, $g_y = 2,39$ i $g_z = 2,13$. W celu uzyskania lepszej zgodności należy uwzględnić stałą, $\chi_{\text{TIP}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, przedstawiającą niezależny od temperatury wkład paramagnetyczny (Rys. 6.52).

W przypadku związku **7** krzywa zależności χT zmierzona w polu magnetycznym $H = 1$ kOe charakteryzuje się występowaniem niewielkiego maksimum w temperaturze $T_{\text{max}} = 2,5$ K, co wskazuje na występowanie słabych sprzężeń AMF pomiędzy jonami Co(II) występującymi w związku **7** (Rys. 6.53 a). Natomiast zależność temperaturowa odwrotności molowej podatności magnetycznej, $\chi^{-1}(T)$, powyżej temperatury ok. 25 K zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa ($C = 5,24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ oraz $\theta = -4,41$ K). Wartość iloczynu χT w temperaturze pokojowej, $5,26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, wskazuje na obecność dwóch nieoddziałujących



magnetycznie jonów Co(II) o $S = 3/2$ oraz $g > 2,0$ ($\chi T = 5,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ dla $g = 2,36$) (Rys. 6.53 b).



Rys. 6.53. (a) Temperaturowe zależności molowej podatności magnetycznej χ_{ZFC} i χ_{FC} związku **7** mierzone w reżimach ZFC oraz FC w polu magnetycznym $H = 1 \text{ kOe}$, (b) Zależności temperaturowe iloczynu χT dla związku **7** mierzone w polu $H = 1 \text{ kOe}$. Wstawki: Krzywe magnesowania zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K., (c) widmo EPR w paśmie X dla związku **7** zarejestrowane w $T = 3,8 \text{ K}$. Ciągłe czerwone linie w przypadku wszystkich wykresów reprezentują krzywe teoretyczne uzyskane w wyniku dopasowania opisanych w tekście modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych.

Krzywa zależności $\chi T(T)$ wykazuje płynny spadek wraz ze spadkiem temperatury w zakresie temperatur od 300 do ok. 50 K, a następnie gwałtownie spada, aż do uzyskania wartości $1,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ w temperaturze 2 K. Tego typu spadek wartości χT jest zbyt gwałtowny, by był spowodowany występowaniem tylko efektu ZFS, ale można go również tłumaczyć obecnością oddziaływań AFM pomiędzy atomami Co(II) w związku **7**.



Pomiary magnetyczne wykazały również, że w przypadku związku **7** nie występuje uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu: zależności temperaturowe χ_{ZFC} i χ_{FC} zmierzone w reżimach ZFC i FC nakładają się wzajemnie, natomiast izotermiczne krzywe magnesowania mierzone w temperaturze 2, 3, 5 i 10 K wykazują zerową koercję (Rys. 6.53 a, Rys. 6.53 b: wstawka). Krzywe $M(H)$ zmierzone w temperaturze 2 K nie wykazują charakterystycznego kształtu zgodnego z modelem Brillouina, typowego dla izolowanych magnetycznie jonów Co(II). Natomiast, w zakresie niskiego pola obserwujemy stosunkowo powolny wzrost krzywej $M(H)$, a dynamika ta jest utrzymywana aż do dość wysokiego pola ok. 20 kOe. Powyżej tej wartości, tempo wzrostu krzywej $M(H)$ nieco wzrasta, tworząc charakterystyczny punkt przegięcia tej krzywej, zwykle obserwowany dla układów, w przypadku których mamy do czynienia z występowaniem oddziaływań AFM. W zakresie wysokich pól magnetycznych, charakter krzywych $M(H)$ jest nienasycony, a maksymalna wartość magnetyzacji w stanie zbliżonym do stanu nasycenia wynosi $M_{9T} = 5,43 \mu_B/\text{cząsteczkę}$. Krzywe magnesowania przedstawione w układzie współrzędnych, $M(H/T)$, zmierzone w temperaturze 2, 3, 5, 10 i 20 K charakteryzują się znacznym rozdzieleniem, które jest wyraźniejsze od tego obserwowanego dla związku **6**.

Związek kompleksowy **7** to dwurdzeniowy układ, w którym jony Co(II) o geometrii zniekształconej tetraedrycznej są połączone za pomocą cząsteczki ppz, pełniącej rolę liganda mostkującego. Odległość pomiędzy poszczególnymi atomami Co(II) budującymi cząsteczkę związku **7** wynosi 6,04 Å. Najkrótsza odległość pomiędzy atomami Co(II) należącymi do sąsiednich cząsteczek tego związku wynosi 14,16 Å. Dlatego też, obserwowane w niskiej temperaturze zachowanie magnetyczne kompleksu **7** można tłumaczyć występowaniem wewnątrzcząsteczkowych sprzężeń AFM pomiędzy jonami Co(II).

Zarejestrowane w temperaturze $T = 3,8$ K widmo EPR w paśmie X dla związku kompleksowego **7** również potwierdza obecność sprzężeń AFM pomiędzy jonami Co(II) budującymi cząsteczkę tego związku: obserwujemy bardzo szeroką i wyjątkowo słabą linię sygnału rezonansowego zerowego pola magnetycznego (Rys. 6.53 c). Co więcej, intensywność sygnału EPR jest ok. dwukrotnie mniejsza niż ta obserwowana w przypadku związku **6**.

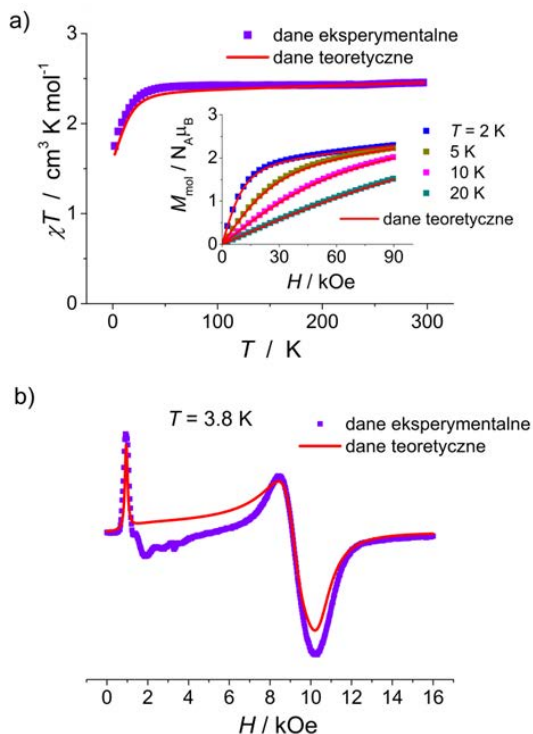
Początkowo, podjęto próbę analizy danych eksperymentalnych uzyskanych podczas pomiarów magnetycznych z wykorzystaniem modelu dla dwurdzeniowych kompleksów z izotropowymi oddziaływaniami spin-spin: $H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, jednak nie przyniosło to zadowalających wyników, zwłaszcza w najniższych temperaturach. Niezgodność ta wynika prawdopodobnie z dość dużego wpływu jednojonowej anizotropii magnetycznej na zachowanie magnetyczne związku **7**. W kompleksie tym, podobnie jak w przypadku związku **6**, atomy Co(II) przyjmują geometrię zniekształconego tetraedru. W związku z tym, dla obu kompleksów można oczekiwać podobnej wartości parametru D , ok. 10 cm^{-1} (ok. 14,4 K). Dlatego też, do analizy danych eksperymentalnych wykorzystano model, w którym uwzględniono zarówno oddziaływanie spin-spin, wyrażone parametrem J , jak i parametr ZFS, D , z założeniem, że

jednojonowa anizotropia magnetyczna jest identyczna dla każdego z atomów Co(II) występujących w cząsteczce związku **7**:

$$H = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D \sum_{i=1,2} [\hat{S}_{zi}^2 - S(S+1)/3] + \mu_B H g \sum_{i=1,2} \hat{S}_i$$

Zastosowanie tego modelu doprowadziło do uzyskania całkiem dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi dla następującego zestawu oszacowanych parametrów: $J_{\text{iso}} = -0,62 \text{ cm}^{-1}$, $D = 10,02 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2,33$ oraz $\chi_{\text{TIP}} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Należy zauważyć, że znak oszacowanego parametru D nie jest pewny, ponieważ zarejestrowane widmo EPR nie daje wystarczającej ilości informacji, by móc oszacować go jednoznacznie. Ponadto, próby uwzględnienia podczas analizy danych eksperymentalnych, parametru ZFS, E , a także anizotropowych wartości współczynnika g , g_x , g_y i g_z , nie zwiększyły stopnia dopasowania danych, a jednocześnie miały znikomy wpływ na wartości pozostałych parametrów. Uzyskana wartość stosunku $|J_{\text{iso}}/D|$, która wynosi 0,06 wskazuje na fakt, że lokalna jednojonowa anizotropia magnetyczna znacznie przewyższa parametr J związany z oddziaływaniami Co...Co. W takim przypadku można przypuszczać, że występujące oddziaływania magnetyczne również będą miały anizotropowy charakter, co wynika z występowania silnego sprzężenia spin-orbita dla jonów Co(II) [151]. Dlatego też, przeprowadzono również dopasowanie z wykorzystaniem Hamiltonianu spinowego przedstawionego powyżej, jednak przyjmując, że człon opisujący oddziaływania wymienne ma następującą postać: $H_{ex} = -2 \sum_{i=1,2} J_x \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + J_y \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y} + J_z \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z}$ [146]. W rezultacie, zaobserwowano znaczną poprawę w dopasowaniu danych eksperymentalnych dla następujących wartości oszacowanych parametrów: $J_x = -0,0025 \text{ cm}^{-1}$, $J_y = -1,24 \text{ cm}^{-1}$, $J_z = -0,84 \text{ cm}^{-1}$, $D = 9,43 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{iso}} = 2,33$ oraz $\chi_{\text{TIP}} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Rys. 6.53).

W przypadku związku **8**, stałoprądowe pomiary magnetyczne wykazały, że iloczyn χT w wysokiej temperaturze przyjmuje wartość $2,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, która świadczy o obecności magnetycznie izolowanych wysokospinowych jonów Co(II) charakteryzujących się znaczącym udziałem orbitalnego momentu pędu w całkowitej wartości momentu magnetycznego układu, $\chi T = 2,48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ dla $g = 2,3$. Wraz ze spadkiem temperatury, wartości χT pozostają niemal stałe, aż do temperatury ok. 50 K, a następnie ulegają płynnemu spadkowi. Natomiast poniżej temperatury ok. 20 K ulegają gwałtownemu spadkowi aż do osiągnięcia wartości $1,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ w temperaturze 2 K (Rys. 6.54 a). Zależność $\chi(T)$ zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa ($C = 2,50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ oraz $\theta = -2,25 \text{ K}$). Krzywa magnesowania $M(H)$ w $T = 2 \text{ K}$ nie wykazuje histerezy magnetycznej i ma kształt jest zgodny z modelem Brillouina. Magnetyzacja w stanie zbliżonym do stanu nasycenia, M_{BT} , osiąga wartość $2,30 \mu_B/\text{jon Co(II)}$. Krzywe zależności $M(H/T)$ nie nakładają się (Rys. 6.54 a, wstawka).



Rys. 6.54. (a) Temperaturowe zależności χT dla związku **8** mierzone w polu $H=1$ kOe. Wstawki: Krzywe magnesowania zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K, (b) widmo EPR w paśmie X dla związku **8** zarejestrowane w $T = 3,8$ K. Ciągłe czerwone linie w przypadku obu wykresów reprezentują rzywe teoretyczne uzyskane w wyniku dopasowania opisanych w tekście modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych.

Właściwości magnetyczne jednordzeniowego związku kompleksowego **8** są podobne do tych obserwowanych dla kompleksu **6**. Wskazują one na fakt, że w przypadku obu związków jony Co(II) zachowują się paramagnetycznie, ze znaczącym wpływem efektu ZFS w zakresie bardzo niskich temperatur. Jest to zgodne z charakterystyką strukturalną związku **8**. W kompleksie tym, jony Co(II) wykazują geometrię zniekształconego tetraedru, a pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami związku **8** nie występują żadne dodatkowe oddziaływania. Odległość pomiędzy jonami Co(II), które w sieci krystalicznej związku **8** znajdują się najbliżej siebie wynosi $9,4 \text{ \AA}$

Widmo EPR w paśmie X dla związku **8**, zarejestrowane w $T = 3,8$ K charakteryzuje się występowaniem dwóch głównych linii rezonansowych w obszarze niskich ($H < \text{ok. } 4 \text{ kOe}$) i wysokich ($H > \text{ok. } 6 \text{ kOe}$) pól (Rys. 6.54 b). Ponadto, intensywność sygnału rezonansowego występującego w obszarze niskiego pola jest znacznie niższa w porównaniu z intensywnością sygnału występującego w obszarze wysokiego pola. Oszacowane wartości efektywnego czynnika g' wynoszą ok. 7,09 dla g_1' , ok. 0,735 dla g_2' oraz ok. 0,65 dla g_3' . Taki przebieg widma EPR w paśmie X jest typowy dla związków Co(II) o geometrii zniekształconej tetraedrycznej,



charakteryzujących się ujemną wartością parametru D , $D < 0$, a także niezerową wartością parametru E [38, 148, 149].

Biorąc pod uwagę strukturę oraz zachowanie magnetyczne związku **8**, do analizy danych eksperymentalnych uzyskanych dla tego kompleksu wykorzystano ten sam hamiltonian spinowy, co w przypadku związku **6**. Podczas analizy danych wzięto jednocześnie pod uwagę dane $M(H)$ zmierzone w 2, 5, 10 i 20 K oraz krzywe $\chi(T)$. Do analizy wykorzystano oprogramowanie PHI. Oszacowano następujący zestaw parametrów obrazujący najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych zebranych dla związku **8**: $D = -17,0 \text{ cm}^{-1}$, $E = 1,89 \text{ cm}^{-1}$, $g_x = 2,38$, $g_y = 1,88$, $g_z = 2,39$ oraz $\chi_{\text{TIP}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Parametry te dobrze opisują dane eksperymentalne takie jak temperaturowa zależność podatności magnetycznej, krzywe magnesowania oraz zarejestrowane widma EPR (Rys. 6.54). Należy również zauważyć, że próba analizy danych eksperymentalnych, z założeniem dodatniej wartości parametru D nie doprowadziła do rozsądnych wyników.

Dla związków **6** i **8** oszacowane wartości parametru D mają przeciwny znak. Pod względem strukturalnym, rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN_2S_2 , których obecnością charakteryzują się oba związki, są niezwykle podobne: w obu związkach wiązania mają niemal identyczną długość, a odchylenia od geometrii idealnie tetraedrycznej są również umiarkowane. Dodatkowo, kąty dwuścienne, czyli kąty między płaszczyznami utworzonymi przez atomy (S, Co, S) oraz (N, Co, N) są bardzo podobne: $88,79^\circ$ i $88,68^\circ$ odpowiednio dla związku **6** i związku **8**.

Biorąc pod uwagę pierwszą strefę koordynacyjną wokół jonów Co(II) , najistotniejsza różnica pomiędzy związkiem **6**, a związkiem **8** dotyczy wartości kątów S—Co—S, które wynoszą: $128,00^\circ$ (dla **6**) oraz $109,58^\circ$ (dla **8**). Natomiast obliczone parametry strukturalne τ oraz τ' wynoszą odpowiednio 0,82 i 0,78 dla związku **6** oraz 0,89 i 0,84 dla związku **8**, co sugeruje, że w przypadku związku **6**, odchylenia od idealnego tetraedru są nieco bardziej wyraźne. W tym momencie rodzi się pytanie, czy to wystarczy, by wpłynąć na znak oszacowanego parametru D , a co za tym idzie na rodzaj występującej anizotropii magnetycznej? Z drugiej jednak strony, doniesienia literaturowe wskazują na fakt, że na lokalną anizotropię momentów magnetycznych jonów Co(II) mogą mieć również wpływ grupy peryferyjne, czyli druga strefa koordynacyjna [36, 40, 42, 45, 47, 48, 152, 155, 156]. Jest to możliwe w szczególności w przypadku czterokoordynacyjnych związków Co(II) zawierających ligandy S-donorowe [40, 42, 47]. Dlatego też, porównano również ułożenie przestrzenne ugrupowania S—Co—S—Si dla związków **6** i **8**. Można zauważyć znaczną różnicę w wartościach kątów torsyjnych zmierzonych dla obu związków. Dla związku **6**, $\angle \text{S1—Co1—S2—Si2} = 60,07^\circ$, natomiast dla związku **8**, $\angle \text{S1—Co1—S1—Si1} = -171,02^\circ$. Natomiast kąt torsyjny pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez atomy (Co, S, Si) wynosi odpowiednio $52,75^\circ$ oraz $14,66^\circ$ dla związków **6** i **8**. W literaturze jest wiele doniesień wyjaśniających wpływ pozycji i ułożenia przestrzennego liganda na parametry ZFS danego związku [40, 42, 45, 48]. W przypadku związków **6-8**, na tym etapie prowadzonych badań nie można jednoznacznie stwierdzić, czy

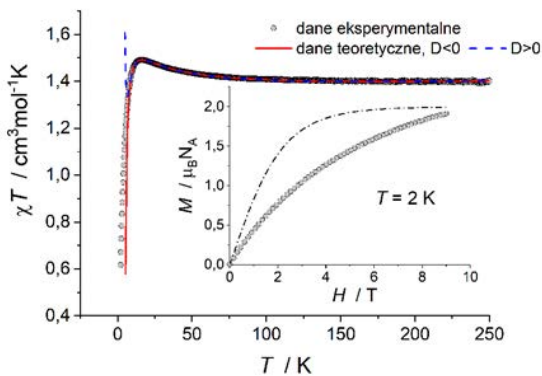


zaobserwowana różna wartość parametru D oraz rodzaj anizotropii są indukowane głównie poprzez różnice w strukturze występujące w ramach pierwszej, czy też drugiej strefy koordynacyjnej. Wymagane są dalsze badania eksperymentalne i teoretyczne, poparte obliczeniami *ab initio*.

Podsumowując, właściwości magnetyczne związków kompleksowych **6-8** zostały zbadane za pomocą stałoprądowych pomiarów magnetycznych oraz spektroskopii EPR w paśmie X. W przypadku jednordzeniowych związków **6** i **8**, jony Co(II) zachowują się paramagnetycznie ze znaczącym wpływem rozszczepienia stanu podstawowego w polu zerowym, ZFS, w zakresie bardzo niskich temperatur. Parametry ZFS dla związków **6** i **8** określono na podstawie analizy danych eksperymentalnych: temperaturowej zależności podatności magnetycznej, krzywych magnesowania oraz zarejestrowanych widm EPR. Uzyskane wyniki pokazują, że niezależnie od podobieństw występujących w strukturze rdzeni koordynacyjnych CoN_2S_2 obu kompleksów, związki te charakteryzują się występowaniem różnego typu lokalnej anizotropii magnetycznej jonów Co(II). W przypadku związku **6** jest to anizotropia magnetyczna typu łatwa płaszczyzna, natomiast w przypadku związku **8** – anizotropia magnetyczna typu łatwa oś. W przypadku dwurdzeniowego związku **7**, wstępna analiza danych eksperymentalnych wykazała, że pomiędzy jonami Co(II) budującymi cząsteczkę tego związku występuje słabe sprzężenie typu AFM, jednak dominujący wpływ na właściwości magnetyczne tego związku ma anizotropia magnetyczna pojedynczych jonów Co(II).

6.4.5. Pomiary magnetyczne stałoprądowe – opis wyników dla związku **15**

Temperaturowe zależności molowej podatności magnetycznej zostały zmierzone również dla związku **15**. Pomiary wykonano w zewnętrznym polu magnetycznym $H = 1$ kOe, a wyniki zostały przedstawione w postaci krzywych $\chi T(T)$ (Rys. 6.55).



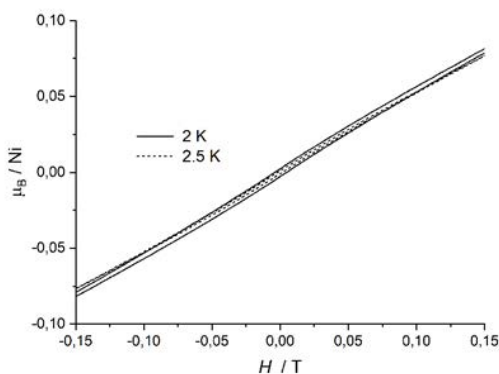
Rys. 6.55. Temperaturowa zależność iloczynu χT dla związku **15** mierzona przy 1 kOe oraz modelowane krzywe teoretyczne (ciągła czerwona linia oraz niebieska linia przerywana). Wstawka: Krzywa magnesowania zmierzona dla związku **15** w 2 K oraz krzywa teoretyczna (wg. modelu Brillouina dla $S = 1$).



Iloczyn χT w wysokiej temperaturze osiąga wartość $1,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ i jest nieco powyżej oczekiwanej wartości dla nieoddziaływujących wzajemnie jonów Ni(II) o $S = 1$ ($\chi T = 1,21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ dla $g = 2,20$). Początkowo, wraz ze spadkiem temperatury, wartości χT zmieniają się bardzo niewiele, natomiast poniżej temperatury ok. 100 K wartości χT rosną, aż do osiągnięcia maksymalnej wartości wynoszącej $1,51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ w temperaturze ok. 14 K, a następnie gwałtownie spadają, aż do osiągnięcia minimalnej wartości wynoszącej $0,6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ w $T = 2 \text{ K}$. Zależność $\chi(T)$ uzyskana dla kompleksu **15** powyżej $T = 30 \text{ K}$ jest zgodna z prawem Curie-Weissa ($C = 1,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\theta = 1,88 \text{ K}$).

Wzrost wartości χT wraz ze spadkiem temperatury zazwyczaj świadczy o występowaniu oddziaływań FM pomiędzy centrami metalicznymi w badanym układzie, podczas gdy następujący po tym gwałtowny spadek wartości χT jest najczęściej spowodowany przez występujące pomiędzy centrami metalicznymi oddziaływania AFM i/lub występujący efekt ZFS.

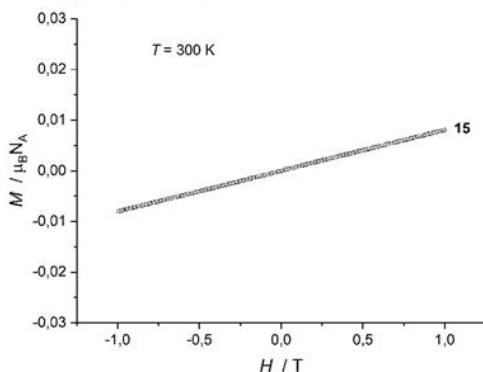
Krzywa magnesowania związku **15** zmierzona w $T = 2 \text{ K}$ wykazuje znaczące odchylenia od teoretycznej krzywej Brillouina dla $S = 1$ (Rys. 6.55, wstawka). Co więcej, krzywa $M(H)$ w $T = 2 \text{ K}$ nie jest w pełni odwracalna i wykazuje niezerową koercję o wartości $H_c \approx 43 \text{ Oe}$, niewielka histereza o $H_c \approx 17 \text{ Oe}$ jest nadal obserwowana w $T = 2,5 \text{ K}$, natomiast w $T = 3 \text{ K}$ zanika (Rys 6.56).



Rys. 6.56. Krzywe magnesowania związku **15** mierzone w $T = 2 \text{ K}$ oraz $2,5 \text{ K}$.

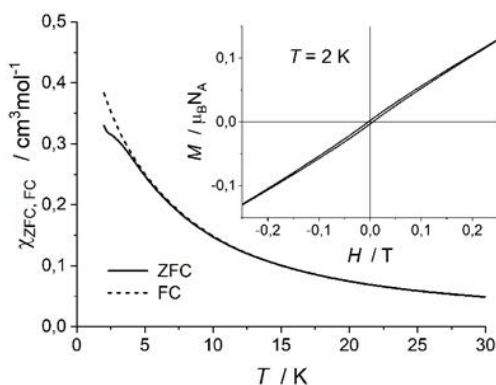
Należy również zauważyć, że krzywe $M(H)$ zmierzone dla temperatur 100, 200 i 300 K wykazują idealnie liniowy charakter, co zaprzecza obecności zanieczyszczeń z uporządkowaniem FM w badanej próbce (Rys. 6.57). W związku z tym histereza krzywej $M(H)$ w niskiej temperaturze wskazuje na występowanie pewnego rodzaju uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu jonów Ni(II).





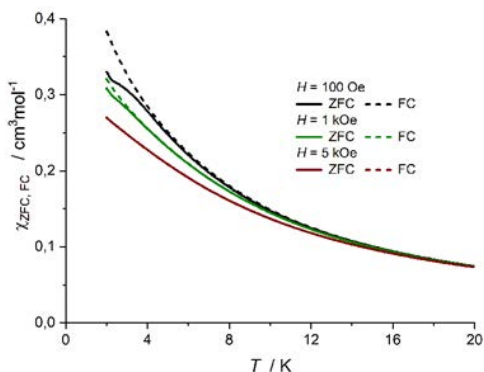
Rys. 6.57. Krzywa magnesowania związku **15** w $T = 300$ K.

Kolejnym dowodem na występowanie pewnego rodzaju spontanicznego namagnesowania w związku **15** w najniższych temperaturach jest przebieg zależności temperaturowych χ_{ZFC} i χ_{FC} mierzonych w reżimach ZFC i FC w różnych zewnętrznych polach magnetycznych, $H = 100$ Oe, 1 kOe i 5 kOe). Krzywe $\chi_{ZFC}(T)$ oraz $\chi_{FC}(T)$ mierzone w polu $H = 100$ Oe są nieodwracalne w temperaturach poniżej ~ 8 K, natomiast w $T < 2,5$ K można zaobserwować również niewielkie załamanie krzywej $\chi_{ZFC}(T)$ (Rys. 6.58). Wraz ze wzrostem wartości stosowanego podczas pomiarów zewnętrznego pola magnetycznego, temperatury przy których następuje rozdzielenie $\chi_{ZFC}(T)$ oraz $\chi_{FC}(T)$ maleją, a dla $H = 5$ kOe krzywe te nakładają się w całym zakresie temperatur (Rys. 6.58, Rys. 6.59).



Rys. 6.58. Temperaturowe zależności podatności magnetycznej χ_{ZFC} oraz χ_{FC} dla związku **15** mierzone w zewnętrznym polu magnetycznym $H = 100$ Oe. Wstawka: Pętla histerezy dla związku **15** zarejestrowana w $T = 2$ K

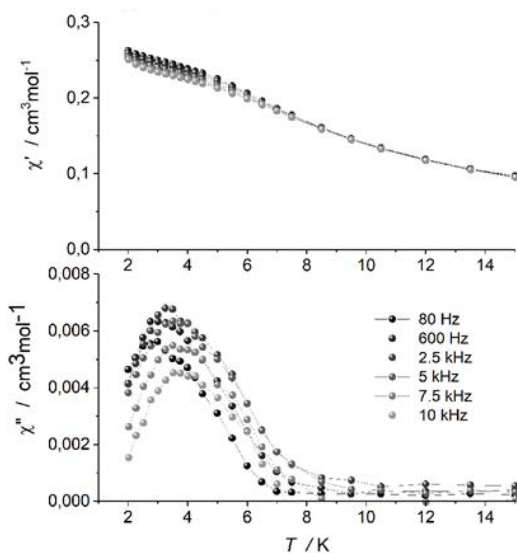




Rys. 6.59. Temperaturowe zależności podatności magnetycznej χ_{ZFC} oraz χ_{FC} dla związku **15** mierzone w różnych zewnętrznych polach magnetycznych ($H = 100 \text{ Oe}$, 1 kOe i 5 kOe).

6.4.6. Pomiary magnetyczne zmiennoprądowe – opis wyników dla związku **15**

Wyniki pomiarów temperaturowych zależności zmiennoprądowej podatności magnetycznej dla związku **15** wskazują na występowanie słabej zależności składowej rzeczywistej χ' od częstotliwości. Wykazano również, że dla $T < \text{ok. } 7 \text{ K}$, mamy do czynienia z występowaniem niezerowej składowej urojonej χ'' z maksimum występującym w $T \text{ ok. } 3 \text{ K}$ (Rys. 6.60).



Rys. 6.60. Temperaturowe zależności składowej rzeczywistej χ' oraz składowej urojonej χ'' podatności zmiennoprądowej dla związku **15** przy wybranych częstotliwościach (mierzone w zerowym stałym zewnętrznym polu magnetycznym przy amplitudzie pola zmiennego $H = 3 \text{ Oe}$).



Tego typu zachowanie zmiennoprądowej podatności magnetycznej, jak również występowanie niezerowej koercji na krzywych $M(H)$ w temperaturach $T < 3$ K oraz nieodwracalność krzywych $\chi_{ZFC}(T)$ i $\chi_{FC}(T)$ mogą być związane z pojawieniem się uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu (2D/3D) w związku **15** w niskich temperaturach.

Związek kompleksowy **15** zbudowany jest z jednowymiarowych łańcuchów polimerowych, w których jony Ni(II) połączone są cząsteczką liganda api. Odległość pomiędzy kolejnymi atomami Ni(II) należącymi do tego samego łańcucha wynosi 7,504 Å, natomiast, najkrótsza odległość pomiędzy atomami Ni(II) leżącymi w sąsiednich łańcuchach związku **15** wynosi ok. 12.6 Å. W związku z tym, obecność cząsteczki api pomiędzy atomami Ni(II) w związku **15** wydaje się być główną ścieżką propagacji sprzężeń magnetycznych pomiędzy jonami Ni(II) w tym kompleksie. Podjęto zatem próbę analizy doświadczalnych danych magnetycznych dla związku **15** z wykorzystaniem modelu jednorodnych łańcuchów spinowych, $S = 1$. Niestety nie przyniosło to zadowalającego wyniku. Niepowodzenie to można tłumaczyć tym, że w przypadku związków kompleksowych Ni(II) o LK = 4, zawierających jony Ni(II) o geometrii tetraedrycznej, duże znaczenie może odgrywać lokalna anizotropia magnetyczna tych jonów. Dla atomów Ni(II) o geometrii tetraedrycznej parametry D przyjmują wartości od -22 do $+45$ cm^{-1} [157, 158]. W związku z tym, należy uwzględnić wpływ efektu ZFS na podatność magnetyczną układu. Dlatego też, analizę danych magnetycznych przeprowadzono z wykorzystaniem wyrażeń wyprowadzonych przez de Neeff'a dla modelu jednorodnych łańcuchów spinowych ($S = 1$) z oddziaływaniami typu Heisenberga, uwzględniając również efekt ZFS [159, 160]. Model ten jest opisany za pomocą następującego Hamiltonianu spinowego:

$$H = -2J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum_i (\hat{S}_{iz}^2 - 2/3) + g\mu_B H \sum_i \hat{S}_{iz}$$

Uzyskano bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi w zakresie temperatur od ok. 12 K do 300 K. Zauważono również, że uzyskane wartości parametrów D i J zależą od znaku wartości wejściowej (istnieje korelacja pomiędzy tymi dwoma parametrami). W związku z tym, podczas modelowania uzyskano dwa zestawy parametrów. Dla $D > 0$ uzyskano: $D = 4,87$ cm^{-1} , $J = 1,43$ cm^{-1} , $g = 2,32$, $\chi_{TIP} = 1,4 \times 10^{-4}$, oraz dla $D < 0$: $D = -10,46$ cm^{-1} , $J = -0,43$ cm^{-1} , $g = 2,32$, $\chi_{TIP} = 1,3 \times 10^{-4}$. W obu przypadkach, niezgodność danych eksperymentalnych z danymi obliczeniowymi pojawia się dla temperatur poniżej ok. 10 K. Może to być spowodowane przez ograniczoną przydatność równań de Neeff'a do modelowania danych zebranych w bardzo niskich temperaturach lub przez występowanie dodatkowych sprzężeń magnetycznych pomiędzy atomami Ni(II) [159].

W przypadku zestawu parametrów z $D > 0$, uzyskano też dodatnią wartość parametru J , co wskazuje na występowanie wewnątrzłańcuchowych oddziaływań FM pomiędzy atomami Ni(II). Jednak, dodatnia wartość parametru D w przypadku jonów Ni(II) oznacza też, że stanem o najniższej energii jest niemagnetyczny stan singletowy ($M_S = 0$). W przypadku takich układów,

występowanie dość dużego efektu ZFS (w porównaniu do występujących oddziaływań magnetycznych) uniemożliwia uporządkowanie magnetyczne spinów, gdy temperatura dąży do zera.

Z kolei, w przypadku zestawu z $D < 0$, ujemna wartość parametru D oznacza, że w kompleksie **15** mamy do czynienia z atomami Ni(II) znajdującymi się w stanie podstawowym o $M_s = \pm 1$, natomiast otrzymana wartość $J < 0$ również wskazuje na występowanie oddziaływań AFM pomiędzy jonami Ni(II) wewnątrz łańcuchów. Kombinacja ujemnej wartości parametru J oraz wzrostu wartości iloczynu χT wraz ze spadkiem temperatury wskazuje na ukośnięcie ułożenie spinów wzdłuż łańcucha, co powoduje tzw. słaby ferromagnetyzm [151, 161]. Takie niekolinearne porządkowanie się spinów może wynikać z relatywnie wysokiej wartości stosunku $|D/J|$, który wynosi ~ 24 , a także być spowodowane tym, że łańcuch polimerowy związku **15** jest silnie pofałdowany. Niestety, ze względu na brak danych literaturowych dotyczących znaku i wielkości parametru J dla kompleksów metali $3d$ zawierających w swojej strukturze ligand api, nie ma możliwości porównania z nimi otrzymanych wartości owych parametrów dla związku **15**. Ponadto, należy pamiętać, że parametry D i J są skorelowane, co może powodować, że ich wartości są przeszacowane lub niedoszacowane. Zatem, jednoznaczne potwierdzenie lub wykluczenie jednego z zestawów oszacowanych parametrów nastęrcza pewnych trudności.

Niemniej jednak, analiza danych eksperymentalnych (w zakresie temperatur 12-300 K) ujawnia występowanie stosunkowo słabych oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi wewnątrz łańcuchów polimerowych kompleksu **15**, a także znaczący wpływ jednojonowej anizotropii magnetycznej jonów Ni(II). Struktura magnetyczna związku **15** w $T < 10$ K na tym etapie badań pozostaje niejasna. Dokładne oszacowanie parametrów D i J oraz określenie struktury magnetycznej związku **15** w niskiej temperaturze wymaga przeprowadzenia dalszych badań eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych.

7. PODSUMOWANIE

W ramach prowadzonych badań:

1. Otrzymano szereg nowych heteroleptycznych tri-*tert*-butoksylanotiolanów kobaltu(II) i niklu(II).
2. Dla wszystkich otrzymanych związków opracowano proste i powtarzalne metody syntezy, jak również dogodne metody krystalizacji umożliwiające otrzymanie ich w postaci monokrystalicznej. W rezultacie określono strukturę molekularną wszystkich zeszyntezowanych związków kompleksowych z wykorzystaniem analizy rentgenostrukturanej.
3. W zależności od budowy zastosowanych ligandów N-donorowych otrzymano kompleksy o zróżnicowanej strukturze molekularnej.
 - Wśród związków kobaltu(II) są układy jednordzeniowe **1-3**, **6** i **8**, dwurdzeniowe kompleksy **4** i **7** oraz jednowymiarowy polimer koordynacyjny **5**. Związki te zawierają jony Co(II) w otoczeniu tetraedrycznym i rdzeniu koordynacyjnym CoN_2S_2 . Do atomów Co(II) w tych związkach koordynują dwa atomy siarki reszt TBST oraz dwa atomy azotu pochodzące od odpowiednich ligandów N-donorowych.
 - Wśród związków niklu(II) są układy jednordzeniowe **9-13** oraz odpowiednio jedno- i dwuwymiarowe polimery koordynacyjne **15** i **14**. Otrzymane kompleksy charakteryzują się występowaniem rdzeni koordynacyjnych o różnej budowie (NiNO_2S_2 , NiN_2S_2 , NiN_4S_2) i geometrii. Reszty TBST w tych związkach pełnią rolę liganda O,S-chelatującego (**9** i **10**), jak i S-terminalnego (**11-15**).
4. Wszystkie otrzymane kompleksy zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii FT-IR.
5. Względna trwałość w warunkach atmosferycznych związków kobaltu(II) (**1-8**) oraz wielordzeniowego związku niklu(II) **15** pozwoliła dodatkowo na określenie ich właściwości magnetycznych.
6. Właściwości magnetyczne związków **1-8** zostały zbadane za pomocą stałoprądowych pomiarów magnetycznych oraz spektroskopii EPR w paśmie X. Stwierdzono, że:
 - w zakresie wysokich temperatur, wszystkie związki Co(II) **1-8** wykazują zachowanie charakterystyczne dla paramagnetycznych jonów Co(II) w stanie wysokospinowym ($S=3/2$),
 - w niskich temperaturach wykazano istnienie słabych oddziaływań magnetycznych $\text{Co}\cdots\text{Co}$ w kompleksach **4**, **5** i **7**,
 - ponadto, dla związków **1-8** zaobserwowano dominujący wpływ lokalnej anizotropii magnetycznej jonów Co(II) o geometrii tetraedrycznej na ich zachowanie magnetyczne w niskiej temperaturze.
7. Podjęto próby określenia wartości odpowiednich parametrów anizotropowych za pomocą analizy ilościowej danych uzyskanych z pomiarów magnetycznych i EPR, które wskazały na



lokalną anizotropię magnetyczną jonów Co(II) typu łatwa płaszczyzna ($D > 0$) dla związków **1**, **3**, **5** i **6** oraz anizotropii magnetycznej typu łatwa oś ($D < 0$) dla związków **4** i **8**.

8. Porównano właściwości magnetycznych i strukturalnych związków **4** i **5** oraz **6** i **8**. Wynik przeprowadzonej analizy sugeruje, że różnice w wykazywanej wartości parametru D mogą się wiązać z budową zarówno pierwszej, jak i drugiej strefy koordynacyjnej wokół jonów Co(II).
9. Dla kompleksów **1-5** wykonano również zmiennoprądowe pomiary magnetyczne. Dla kompleksów **2**, **3** i **4** zaobserwowano występowanie indukowanych polem powolnych relaksacji magnetycznych w zakresie bardzo niskich temperatur.
10. Zbadano właściwości magnetyczne związku **15** za pomocą technik stałoci zmiennoprądowej i na podstawie analizy danych eksperymentalnych wykazano:
 - występowanie stosunkowo słabych oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi wewnątrz łańcuchów polimerowych, a także znaczący wpływ jednojonowej anizotropii magnetycznej jonów Ni(II) na zachowanie magnetyczne tego związku.

8. DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE:

- **D. Kowalkowska**, A. Dołęga, Z. Hnatejko, Ł. Ponikiewski, N. Nedelko, A. Strągowska, A. Matracka, K. Słowy, A. Pladzyk: Structural, spectra and magnetic properties of coordination polymers based on Ni(II), Co(II) and Cd(II) ions coordinated by imidazole derivatives and silanethiolate ligands. *CrystEngComm* **19** (2017) 3506-3518. DOI: 10.1039/C7CE00555E, IF₂₀₁₉: 3,117, MNiSW 100 pkt, Q2 – Crystallography, Q2 – Chemistry, Multidisciplinary.
- Ł. Zedler, **D. Kowalkowska-Zedler**, H. Vahabi, M. R. Saeb, X. Colom, J. Cañavate, S. Wang, K. Formela: Preliminary investigation on auto-thermal extrusion of ground tire rubber. *Materials* **12** (2019) 1-16. DOI: 10.3390/ma12132090, IF₂₀₁₉: 3,057, MNiSW 140 pkt, Q2 – Materials Science, Multidisciplinary.
- **D. Kowalkowska-Zedler**, A. Dołęga, N. Nedelko, R. Łyszczek, P. Aleshkevych, I. Demchenko, J. Łuczak, A. Ślawska-Waniewska, A. Pladzyk: Structural, magnetic and spectral properties of tetrahedral cobalt(II) silanethiolates: a variety of structures and manifestation of field-induced slow magnetic relaxation. *Dalton Trans.* **49** (2020) 697-710. DOI: 10.1039/C9DT03722E, IF₂₀₁₉: 4,174, MNiSW 140 pkt, Q1 – Chemistry, Inorganic & Nuclear.
- K. Gosz, **D. Kowalkowska-Zedler**, J. Haponiuk, Ł. Piszczyk: Liquefaction of alder wood as the source of renewable and sustainable polyols for preparation of polyurethane resins. *Wood Sci. Technol.* **54** (2020) 103-121. DOI: 10.1007/s00226-019-01152-6, IF₂₀₁₉: 2,109, MNiSW 200 pkt, Q2 – Forestry, Q1 – Materials Science, Paper & Wood.
- **D. Kowalkowska-Zedler**, N. Nedelko, K. Kazimierczuk, P. Aleshkevych, R. Łyszczek, A. Ślawska-Waniewska, A. Pladzyk: Novel tetrahedral cobalt(II) silanethiolates: structures and magnetism. *RSC Adv* **10** (2020) 29100-29108. DOI: 10.1039/d0ra06036d, IF₂₀₁₉: 3,119, MNiSW 100 pkt, Q2 – Chemistry, Multidisciplinary.

MATERIAŁY KONFERENCYJNE:

- A. Pladzyk, **D. Kowalkowska**, Ł. Ponikiewski, A. Dołęga: Structural diversity in nickel silanethiolates, XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz 05-09. 12. 2016.
- **D. Kowalkowska**, K. Kazimierczuk, A. Pladzyk: Struktura krystaliczna jedno- i dwurdzeniowego silanotiolanu kobaltu(II) z piperydyną i piperazyną, 59. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 28-30 czerwca 2017 – poster.
- **D. Kowalkowska**, A. Dołęga, A. Pladzyk: Różnorodność strukturalna i analiza spektralna silanotiolanów kobaltu(II) z aminowymi pochodnymi pirydyny, 60 Zjazd



Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław 17-21 września 2017 – komunikat sekcyjny.

- **D. Kowalkowska-Zedler**, A. Dołęga, A. Pladzyk: Struktura krystaliczna silanotiolanu kobaltu(II) z 3-aminopirydyną, 60. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 27-29 czerwca 2018 – poster.
- **D. Kowalkowska-Zedler**, M. Szkoda, K. Trzciński, A. Lisowska-Oleksiak, A. Pladzyk: Właściwości elektrochemiczne silanotiolanu kobaltu(II) w kontakcie z elektrolitem wodnym, IX. Kongres Technologii Chemicznej, Gdańsk 3-7 września 2018 – poster.
- A. Pladzyk, **D. Kowalkowska-Zedler**, N. Nedelko, A. Matracka, K. Kazimierczuk, A. Dołęga: Jednordzeniowe silanotiolany Co(II) w aspekcie poszukiwania magnetyków molekularnych, 61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków 17-21 września 2018 – poster.
- **D. Kowalkowska-Zedler**, N. Nedelko, A. Dołęga, A. Ślawska-Waniewska, P. Aleshkevych, I. Demchenko, A. Pladzyk: Cobalt(II) silanethiolate complexes with 3-aminopyridine and 3-(aminomethyl)pyridine – structural, spectral and magnetic properties, XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice 2-6 czerwca 2019 – komunikat ustny.
- **D. Kowalkowska-Zedler**, A. Dołęga, A. Pladzyk: Structural and spectral analysis of new nickel(II) silanethiolate complexes with aminopyridine derivatives, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa 2-6 września 2019 – poster.

STAŻE NAUKOWE:

- 16-27 września 2019 – staż naukowy, Zespół Magnetyków Niskowymiarowych, Oddział Fizyki Magnetyzmu, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk, Warszawa, Polska.

9. LITERATURA

- [1] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond.* 214 (1952) 451-465.
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141-143.
- [3] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* 265 (1994) 1054-1058.
- [4] C.E. Stamp, A. Gaita-Ariño, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1718-1730.
- [5] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A.M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* 8 (2009) 194-197.
- [6] K.S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5801-5804.
- [7] A.R. Rocha, V.M. García-Suárez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.* 4 (2005) 335-339.
- [8] O. Waldmann, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 10035-10037.
- [9] F. Neese, D.A. Pantazis, *Faraday Discuss.* 148 (2011) 229-238.
- [10] B. Sieklucka, R. Podgajny: *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej, Tom II, Perspektywy i zastosowania chemii koordynacyjnej*, pod red. Zofii Stasickiej i Grażyny Stochel, Wydawnictwo UJ, Kraków, 2014.
- [11] J.M. Frost, K.L.M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* 7 (2016) 2381-2389.
- [12] Y.-S. Meng, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, S. Gao, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 2381-2389.
- [13] G.A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2135-2147.
- [14] A.K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 346-380.
- [15] S. Tripathi, A. Dey, M. Shanmugam, R.S. Narayanan, V. Chandrasekhar, *Cobalt(II) Complexes Single-Ion Magnets, Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, 2018.
- [16] F.-S. Guo, A.K. Bar, R.A. Layfield, *Chem. Rev.* 119 (2019) 8479-8505.
- [17] T. Lis, *Acta Cryst. B* 36 (1980) 2042-2046.
- [18] P. Abbasi, K. Quinn, D.I. Alexandropoulos, M. Damjanović, W. Wernsdorfer, A. Escuer, J. Mayans, M. Pilkington, T.C. Stramatatos, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 15644-15647.
- [19] M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1986-1995.
- [20] K.S. Pedersen, J. Bendix, R. Clérac, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4396-4415.
- [21] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* (2000) 725-732.
- [22] D. Maniaki, E. Pilichos, S.P. Perlepes, *Front. Chem.* 6 (2018) 1-28.
- [23] R.A. Layfield, *Organometallics* 33 (2014) 1084-1099.
- [24] W.H. Harman, C.J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15128-15129.
- [25] D.E. Freedman, W.H. Harman, T.D. Harris, G.J. Long, C.J. Chang, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1224-1225.
- [26] S. Mossin, B.L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F.W. Heinemann, J. Sutter, R.K. Szilagy, K. Meyer, D.J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13651-13661.



- [27] A.K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter, *Chem. Commun.* 51 (2015) 3616-3619.
- [28] P.P. Samuel, K.C. Mondal, N.A. Sk, H.W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur, L.F. Chibotaru, J. Christian, V. Ramachandran, J. van Tol, N.S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11964-11971.
- [29] S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13676-13677.
- [30] Y. Wu, D. Tian, J. Ferrando-Soria, J. Cano, L. Yin, Z. Ouyang, Z. Wang, S. Luo, X. Liu, E. Pardo, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 848-856.
- [31] Z. Wang, S. Luo, X. Liu, E. Pardo, *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019) 848-856.
- [32] M. Feng, M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 7574-7579.
- [33] J. Miklovič, D. Valigura, R. Boča, J. Titiš, *Dalton Trans.* 44 (2015) 12484-12487.
- [34] R.C. Poulten, M.J. Page, A.G. Algarra, J.J. Le Roy, I. López, E. Carter, A. Llobet, S.A. Macgregor, M.F. Mahon, D.M. Murphy, M. Murugesu, M.K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13640-13643.
- [35] A.K. Mondal, M. Sundararajan, S. Konar, *Dalton Trans.* 47 (2018) 3745-3754.
- [36] S. Sottini, G. Poneti, S. Ciattini, N. Levesanos, E. Ferentinos, J. Krzystek, L. Sorace, P. Kyritsis, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9537-9548.
- [37] C. Villa-Pérez, I. Oyarzabal, G.A. Echeverria, G.C. Valencia-Uribe, J.M. Seco, D.B. Soria, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2016) 4835-4841.
- [38] K. Fukui, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 1205-1212.
- [39] K. Fukui, N. Kojima, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1338-1344.
- [40] K. Fukui, H. Masuda, H. Ohya-Nishiguchi, H. Kamada, *Inorg. Chim. Acta* 238 (1995) 73-81.
- [41] D. Maganas, S. Milikisyants, J.M.A. Rijnbeek, S. Sottini, N. Levesanos, P. Kyritsis, E.J.J. Groenen, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 595-605.
- [42] D. Maganas, S. Sottini, P. Kyritsis, E.J.J. Groenen, F. Neese, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 8741-8754.
- [43] J.M. Zadrozny, J. Telser, J.R. Long, *Polyhedron* 64 (2013) 209-217.
- [44] M.R. Saber, K.R. Dunbar, *Chem. Commun.* 50 (2014) 12266-12269.
- [45] E.A. Suturina, D. Maganas, E. Bill, M. Atanasov, F. Neese, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 9948-9961.
- [46] S. Vaidya, A. Upadhyay, S.K. Singh, T. Gupta, S. Tewary, S.K. Langley, J.P.S. Walsh, K.S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Commun.* 51 (2015) 3739-3742.
- [47] S. Vaidya, S. Tewary, S.K. Singh, S.K. Langley, K.S. Murray, Y. Lan, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9564-9578.
- [48] E.A. Suturina, J. Nehrkorn, J.M. Zadrozny, J. Liu, M. Atanasov, T. Weyhermüller, D. Maganas, S. Hill, A. Schnegg, E. Bill, J.R. Long, F. Neese, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 3102-3118.



- [49] J. Titiš, V. Chrenková, C. Rajnák, J. Moncol', D. Valigura, R. Boča, *Dalton Trans.* 48 (2019) 11647-11650.
- [50] D. Lomjanský, J. Moncol', C. Rajnák, J. Titiš, R. Boča, *Chem. Commun.* 53 (2017) 6930-6932.
- [51] J. Milkovič, A. Pracková, P. Segl'a, J. Titiš, M. Koman, J. Moncol', R. Boča, V. Jorík, H. Krekuska, D. Valigura, *Inorg. Chim. Acta* 429 (2015) 73-80.
- [52] K.E.R. Marriott, L. Bhaskaran, C. Wilson, M. Medarde, S.T. Ochsenein, S. Hill, M. Murrie, *Chem. Sci.* 6 (2015) 6823-6828.
- [53] D. Valigura, C. Rajnák, J. Moncol', J. Titiš, R. Boča, *Dalton Trans.* 46 (2017) 10950-10956.
- [54] D. Lomjanský, C. Rajnák, J. Titiš, J. Moncol', L. Smolko, R. Boča, *Inorg. Chim. Acta* 483 (2018) 352-358.
- [55] D.T.T. Tran, L.M.C. Beltran, C.M. Kowalchuk, N.R. Trefiak, N.J. Taylor, J.F. Corrigan, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5963-5968.
- [56] P.A. Shapley, H.-C. Liang, N.C. Dopke, *Organometallics* 20 (2001) 4700-4704.
- [57] C. Zhou, L. Cai, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2767-2772.
- [58] T. Komuro, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5083-5090.
- [59] T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5340-5347.
- [60] T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Dalton Trans.* (2004) 1618-1625.
- [61] C.B. Khadka, D.C. Macdonald, Y. Lan, A.K. Powell, D. Frenseke, J.F. Corrigan, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7289-7297.
- [62] H.K. Lee, C.H. Lam, S.-L. Li, Z.-Y. Zhang, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4691-4695.
- [63] O.L. Sydora, P.T. Wolczanski, E.B. Lobkovsky, E. Rumberger, D.N. Hendrickson, *Chem Commun.* (2004) 650-651.
- [64] O.L. Sydora, T.P. Henry, P.T. Wolczanski, E.B. Lobkovsky, E. Rumberger, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 609-626.
- [65] J.B. Gordon, A.C. Vilbert, M.A. Siegler, K.M. Lancaster, P. Moënné-Loccoz, D.P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 3641-3653.
- [66] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 3511-3520.
- [67] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 186-197.
- [68] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12770-12779.
- [69] R. Piękoś, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. chem.* 318 (1962) 212-216; W. Wojnowski, A. Herman, *Z. anorg. allg. chem.* 425 (1976) 91-96.
- [70] B. Becker, A. Zalewska, A. Konitz, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 627 (2001) 271-279.
- [71] Ł. Ponikiewski, A. Pladzyk, W. Wojnowski, B. Becker, *Polyhedron* 30 (2011) 2400-2405.
- [72] A. Ciborska, Z. Hnatejko, K. Kazimierzczuk, A. Mielcarek, A. Wiśniewska, A. Dołęga, *Dalton Trans.* 46 (2017) 11097-11107.

- [73] P. Maślewski, K. Kazimierczuk, Z. Hnatejko, A. Dołęga, *Inorg. Chim. Acta* 459 (2017) 22-28.
- [74] A. Pladzyk, A. Ozarowski, Ł. Ponikiewski, *Inorg. Chim. Acta* 440 (2016) 84-93.
- [75] A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, A. Dołęga, K. Słowy, A. Sokołowska, K. Dziubińska, Z. Hnatejko, *Chemistry – An Asian Journal* 10 (2015) 2388-2396.
- [76] A. Mietlarek-Kropidłowska, J. Chojnacki, M. Strankowski, A. Fahmi, M. Gazda, B. Becker, *J. Therm. Anal. Calor.* 118 (2014) 993-1001.
- [77] S. Godlewska, K. Baranowska, A. Dołęga, *Chem. Commun.* 40 (2014) 69-72.
- [78] S. Godlewska, J. Jezierska, K. Baranowska, E. Augustin, A. Dołęga, *Polyhedron* 65 (2013) 288-297.
- [79] A. Pladzyk, J. Olszewska, K. Baranowska, A. M. Dziurzyńska, *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 821-827.
- [80] A. Ciborska, K. Baranowska, W. Wojnowski, *Acta Cryst. E* 65 (2009) m662.
- [81] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 578-584.
- [82] E. Jesionka, J. Chojnacki, W. Wojnowski, *Acta Cryst. E* 62 (2006) m1982-m1984.
- [83] E. Jesionka, A. Ciborska, J. Chojnacki, W. Wojnowski, *Acta Cryst. C* 61 (2005) m321-m323.
- [84] A. Dołęga, A. Jabłońska, A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, W. Ferenc, J. Sarzyński, A. Herman, *Dalton Trans.* 43 (2014) 12766-12775.
- [85] B. Becker, K. Radacki, A. Konitz, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 904-908.
- [86] J.C. Dewar, A.S. Thakur, W.W. Brennessel, M. Cafiero, L.W. Peterson, W.T. Eckenhoff, *Inorg. Chim. Acta* 473 (2018) 15-19.
- [87] H.A.O. Hill, P.J. Sadler, A.J. Thompson, *Metal Sites in Proteins and Models. Structure and Bonding*, Springer, Berlin/Heidelberg, 1997.
- [88] J. Krzystek, D.C. Swenson, S.A. Zvyagin, D. Smirnov, A. Ozarowski, J. Telsler, *J. Am. Chem. Soc.* 14 (2010) 5241-5253.
- [89] M. Jarenmark, H. Carlsson, E. Nordlander, *Comptes Rendus Chimie* 10 (2007) 433-462.
- [90] M.J.-L. Tschan, J. Guo, S.K. Raman, E. Brulé, T. Roisnel, M.-N. Rager, R. Legay, G. Durieux, B. Rigaud, C.M. Thomas, *Dalton Trans.* 43 (2014) 4550-4564.
- [91] P.C. Kunz, G.J. Reiß, W. Frank, W. Kläui, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3945-3951.
- [92] B. Becker, A. Zalewska, A. Konitz, W. Wojnowski, *Polyhedron* 20 (2001) 2567-2576.
- [93] A. Dołęga, A. Pladzyk, K. Baranowska, J. Jezierska, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 5085-5096.
- [94] A. Pladzyk, K. Baranowska, P. Hapter, *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 373-379.
- [95] A. Pladzyk, K. Baranowska, D. Gudat, S. Godlewska, M. Wieczerek, J. Chohnacki, M. Bulman, K. Januszewicz, A. Dołęga, *Polyhedron* 30 (2011) 1191-1200.
- [96] A. Dołęga, K. Baranowska, A. Pladzyk, K. Majcher, *Acta Cryst. C* 64 (2008) m259-m263.

- [97] B. Becker, A. Pladzyk, A. Konitz, W. Wojnowski, *Appl. Organometal. Chem.* 16 (2002) 517-524.
- [98] A. Pladzyk, K. Baranowska, *Acta Cryst. E* 63 (2007) m1594.
- [99] A. Dołęga, A. Pladzyk, K. Baranowska, M. Wieczerzak, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 847-850.
- [100] A. Pladzyk, K. Baranowska, *J. Mol. Struct.* 1058 (2014) 252-258.
- [101] A. Pladzyk, Z. Hnatejko, K. Baranowska, *Polyhedron* 79 (2014) 116-123.
- [102] A. Pladzyk, K. Baranowska, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 1638-1644.
- [103] D. Kowalkowska, A. Dołęga, N. Nedleko, Z. Hnatejko, Ł. Ponikiewski, A. Matracka, A. Ślawska-Waniewska, A. Strągowska, K. Słowy, M. Gazda, A. Pladzyk, *CrystEngComm* 19 (2017) 3506-3518.
- [104] A. Herman, B. Becker, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 450 (1979) 178-182.
- [105] STOE and C. GmbH, X-area 2015: Darmstadt. p. software package for collecting single-crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, scaling reflection intensities and for outlier rejection.
- [106] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* 64 (2008) 112-122.
- [107] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837-838.
- [108] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339-341.
- [109] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* (2007) 955-964.
- [110] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* 90 (2015) 47-57.
- [111] D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, *Polyhedron* 146 (2018) 35-41.
- [112] D.T. Corwin, E.S. Gruff, S.A. Koch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 966-967.
- [113] D.T. Corwin, R. Fikar, S.A. Koch, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3080-3082.
- [114] J.R. Anacona, M. Azocar, O. Nuseti, C. Rodriguez-Barbarin, *Transition Met. Chem.* 28 (2003) 24-28.
- [115] W.-P. Leung, Y.-C. Chan, T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 6103-6110.
- [116] M. Martínez-Calvo, M.J. Romero, R. Pedrido, A.M. González-Noya, G. Zaragoza, M.R. Bermejo, *Dalton Trans.* 41 (2012) 13395-13404.
- [117] J. Shearer, W. Kaminsky, J.A. Kovacs, *Acta Cryst. C* 59 (2003) m379-m380.
- [118] T.C.W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.* 36 (2013) 6103-6110.
- [119] M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, A.M. González-Noya, M.J. Romero, M. Cwiklinska, G. Zaragoza, M.R. Bermejo, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9633-9635.
- [120] A. Pladzyk, K. Baranowska, *Acta Cryst. E* 63 (2007) o4773-o4774.
- [121] A. Einchhöfer, G. Buth, *Dalton Trans.* 45 (2016) 17382-17391.
- [122] A.W. Addison, N.T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349-1356.
- [123] J.-P. Costes, R. Maurice, L. Vendier, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 4031-4040.



- [124] M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1738-1746.
- [125] M.Y. Darensbourg, I. Font, M. Pala, J.H. Reibenspies, *J. Coord. Chem.* 32 (1994) 39-49.
- [126] B.S. Chohan, S.C. Shoner, J.A. Kovacs, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7726-7734.
- [127] S.C. Shoner, M.M. Olmstead, J.A. Kovacs, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 7-8.
- [128] S.-J. Chiou, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, C.G. Riordan, *Inorganica Chim. Acta* 364 (2010) 81-88.
- [129] D.J. Harding, P. Harding, S. Dokmaisrijan, H. Adams, *Dalton Trans.* 40 (2011) 1313-1321.
- [130] A.L. Bingham, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light, M.E. Light, M. Nirwan, R. Ratnani, *Polyhedron* 26 (2007) 2672-2678.
- [131] P.S. Shetty, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3964-3969.
- [132] S.-D. Han, X.-H. Miao, S.-J. Liu, X.-He. Bu, *Dalton Trans.* 44 (2015) 560-567.
- [133] A.L. Nivorozhkin, L.E. Nivorozhkin, V.I. Minkin, T.G. Takhirov, O.A. Diachenko, *Polyhedron* 10 (1991) 179-185.
- [134] A.I. Uraev, A.L. Nivorozhkin, A.S. Frenkel, A.S. Antsishkina, M.A. Porai-Koshits, L.E. Konstantinovskiy, G.K.-I. Magomedov, A.D. Garnovskiy, *J. Organomet. Chem.* 368 (1989) 303-314.
- [135] M.M. Melzer, S. Jarchow-Choy, E. Kogut, T.H. Warren, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10187-10189.
- [136] J.R. Zimmerman, B.W. Smucker, R.P. Dain, M.J. Van Stipdonk, D.M. Eichhorn, *Inorg. Chim. Acta* 373 (2011) 54-61.
- [137] E.P. Broering, P.T. Truong, E.M. Gale, T.C. Harrop, *Biochemistry* 52 (2013) 4-18.
- [138] H.Y. Wang, P.S. Zhao, J. Song, R.Q. Li, *J. Chem. Crystallogr.* 41 (2011) 379-385.
- [139] R.M. Jenkins, M.L. Singleton, L.A. Learner, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5503-5514.
- [140] J.K. Bjernemose, C.J. McKenzie, P.R. Raithby, S.J. Teat, *Acta Cryst. E* 60 (2004) m1841-m1843.
- [141] T.L. Lao, C.G. Riordan, G.P.A. Yap, *CSD Communication* (2007).
- [142] S.M. Hart, J.C.A. Boeyens, R.D. Hancock, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 982-986.
- [143] M. Zhang, T. Sheng, X. Wang, S. Hu, R. Fu, J. Chen, Y. He, Z. Qin, C. Shen, X. Wu, *CrystEngComm* 12 (2010) 73-76.
- [144] A. Patra, S. Sen, S. Sarkar, E. Zangrando, P. Chattopadhyay, *J. Coord. Chem.* 65 (2012) 4096-4107.
- [145] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlaq, 1986.
- [146] N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 1164-1175.
- [147] J.R. Pilbrow, *J. Magn. Reson.* 31 (1978) 479-490.
- [148] L. Banci, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Struct. Bonding* 52 (1982) 37-86.

- [149] H. Drulis, K. Dyrek, K.P. Hoffmann, S.K. Hoffmann, A. Weselucha-Birczyńska, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4009-4012.
- [150] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 757-815.
- [151] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., 1993.
- [152] M. Böhme, S. Ziegenbalg, A. Aliabadi, A. Schnegg, H. Görls, W. Plass, *Dalton Trans.* 47 (2018) 10861-10873.
- [153] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1970.
- [154] S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* 289 (2015) 379-392.
- [155] Y. Peng, V. Mereacre, C.E. Anson, Y. Zhang, T. Bodenstein, K. Fink, A.K. Powell, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 6056-6066.
- [156] S. Vaidya, P. Shukla, S. Tripathi, E. Rivière, T. Mallah, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 3371-3386.
- [157] P.J. Desrochers, J. Telsler, S.A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, D.A. Vivic, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8930-8941.
- [158] S.D. Jiang, D. Maganas, N. Levesanos, E. Ferentinos, S. Haas, K. Thirunavukkuarasu, J. Krzystek, M. Dressel, L. Bogani, F. Neese, P. Kyritsis, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12923-12928.
- [159] T. de Neef, *Some applications of series expansions in magnetism, PhD Thesis*. Technische Hogeschool Eindhoven, 1975.
- [160] J. Palion-Gazda, B. Machura, F. Lloret, M. Julve, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 2380-2388.
- [161] D.F. Weng, Z.M. Wang, S. Gao, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3157-3181.

10. MATERIAŁY DODATKOWE

Tabela D1. Wybrane dane krystalograficzne dla związków 1-3.

Związek	1	2	3
Wzór sumaryczny	$C_{103}H_{206}N_{12}O_{21}S_6Si_6Co_3$	$C_{36}H_{74}N_4O_8S_2Si_2Co$	$C_{36}H_{74}N_4O_8S_2Si_2Co$
M_r [g·mol ⁻¹]	2486,48	848,15	870,22
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K_α)	0,71073 (Mo K_α)	0,71073 (Mo K_α)
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a; b; c [Å]	15,779(6); 21,493(5); 22,043(6)	9,556(9); 13,484(7); 20,611(14)	9,825(3); 15,238(4); 18,819(5)
α ; β ; γ [°]	70,174(19); 74,49(3); 82,11(3)	99,29(5); 101,10(6); 108,21(6)	108,65(2); 96,17(2); 108,46(2)
V [Å ³]	6891(4)	2405(3)	2462,9(12)
Z	2	2	2
Wymiary kryształu [mm]	0,253×0,243×0,233	0,068×0,255×0,239	0,28×0,255×0,239
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,198	1,171	1,173
Zakres θ [°]	1,943-25,999	2,452-25,997	2,86-28,86
Refleksy zmierzone/niezależne (R_{int})	53380/26627 (0,0469)	18030/9265 (0,0453)	33508/10768 (0,0372)
μ [mm ⁻¹]	0,561	0,538	0,527
GOOF	0,85	1,054	1,038
Współczynnik rozbieżności R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0449$; $wR_2 = 0,0949$	$R_1 = 0,0422$; $wR_2 = 0,1035$	$R_1 = 0,0361$; $wR_2 = 0,0899$
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	$R_1 = 0,0827$; $wR_2 = 0,1048$	$R_1 = 0,0588$; $wR_2 = 0,1117$	$R_1 = 0,0511$; $wR_2 = 0,0955$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e·Å ⁻³]	1,036; -0,448	0,897; -0,347	0,511; -0,291
Numer CCDC	1894270	1894273	1894274



Tabela D2. Wybrane dane krystalograficzne dla związków 4 i 5.

Związek	4	5
Wzór sumaryczny	$C_{60}H_{124}N_4O_{12}S_4Si_4Co_2$	$C_{30}H_{62}N_2O_6S_2Si_2Co$
M_r [g·mol ⁻¹]	1452,08	726,04
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K_α)	0,71073 (Mo K_α)
Układ krystalograficzny	trójskośny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>Pca</i> ₂₁
a; b; c [Å]	9,182(5); 14,081(13); 16,395(7)	27,991(3); 9,623(3); 16,419(3)
α ; β ; γ [°]	104,95(7); 94,60(4); 99,97(6)	90; 90; 90
V [Å ³]	1999(2)	4422,6(17)
Z	1	4
Wymiary kryształu [mm]	0,345×0,171×0,068	0,265×0,149×0,071
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,206	1,090
Zakres θ [°]	2,47-25,999	2,116-25,999
Refleksy zmierzone/niezależne (R_{int})	14827/7741 (0,0453)	30977/8288 (0,1237)
μ [mm ⁻¹]	0,631	0,571
GOOF	1,043	1,037
Współczynnik rozbieżności R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0422$; $wR_2 = 0,1035$	$R_1 = 0,0942$; $wR_2 = 0,2155$
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	$R_1 = 0,0588$; $wR_2 = 0,01117$	$R_1 = 0,1339$; $wR_2 = 0,2413$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e·Å ³]	0,897; -0,347	0,983; -0,481
Numer CCDC	1894275	1894276



Tabela D3. Wybrane dane krystalograficzne dla związków 6-8.

Związek	6	7	8
Wzór sumaryczny	$C_{34}H_{76}N_2O_6S_2Si_2Co$	$C_{60}H_{136}N_8O_{12}S_4Si_4Co_2$	$C_{34}H_{70}N_4O_6S_2Si_2Co$
M_r [g·mol ⁻¹]	788,19	1520,22	810,17
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K_{α})	0,71073 (Mo K_{α})	0,71073 (Mo K_{α})
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$I2/a$	$P-1$	$C2/c$
a; b; c [Å]	33,4655(11); 10,0373(2); 27,9753(8)	10,4910(7); 14,8839(10); 15,4659	16,320(4); 9,3357(17); 28,884(8)
α ; β ; γ [°]	90; 107,496(3); 90	115,059(5); 90,642(5); 94,524(6)	90; 94,68(2); 90
V [Å ³]	8962,3(5)	2178,1(3)	4386,1(19)
Z	8	1	4
Wymiary kryształu [mm]	0,51×0,28×0,22	0,28×0,13×0,10	0,33×0,10×0,08
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,168	1,159	
Zakres θ [°]	2,504-25,242	2,49-25,499	2,504-25,499
Refleksy zmierzone/niezależne (R_{int})	32937/8322 (0,022)	15922/8003 (0,071)	16424/13044 (0,073)
μ [mm ⁻¹]	0,568	0,584	0,584
GOOF	1,06	1,048	1,118
Współczynnik rozbieżności R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0258$; $wR_2 = 0,0659$	$R_1 = 0,0558$; $wR_2 = 0,1428$	$R_1 = 0,0781$; $wR_2 = 0,2245$
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	$R_1 = 0,0284$; $wR_2 = 0,0685$	$R_1 = 0,1025$; $wR_2 = 0,2017$	$R_1 = 0,0967$; $wR_2 = 0,2378$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e·Å ⁻³]	0,382; -0,276	0,563; -0,517	0,554; -0,538
Numer CCDC	2010158	2010156	2010160



Tabela D4. Wybrane dane krystalograficzne dla związków 9-11.

Związek	9	10	11
Wzór sumaryczny	C ₂₉ H ₆₀ N ₂ O ₆ S ₂ Si ₂ Ni	C _{31,5} H _{63,75} N _{3,25} O ₆ S ₂ Si ₂ Ni	C ₃₁ H ₆₈ N ₂ O ₈ S ₂ Si ₂ Ni
M _r [g·mol ⁻¹]	711,8	763,11	775,88
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K _α)	0,71073 (Mo K _α)	0,71073 (Mo K _α)
Układ krystalograficzny	ortorombowy	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
a; b; c [Å]	9,3173(17); 23,233(5); 35,922(12)	12,191(1); 18,3168(13); 39,793(6)	15,1941(16); 9,7536(9); 29,582(4)
α; β; γ [°]	90; 90; 90	91,081(9); 97,571(9); 102,452(6)	90; 96,613(10); 90
V [Å ³]	7776(3)	8590,9(15)	4354,7(9)
Z	8	8	4
Wymiary kryształu [mm]	0,79×0,33×0,10	0,22×0,12×0,06	0,28×0,24×0,17
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,216	1,16	1,183
Zakres θ [°]	2,088-25,999	3,423-26	2,623-26
Refleksy zmierzone/niezależne (R _{int})	33756/15255 (0,063)	63393/33071 (0,077)	15750/4255 (0,023)
μ [mm ⁻¹]	0,71	0,644	0,639
GOOF	1,026	1,058	1,03
Współczynnik rozbieżności R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0424; wR ₂ = 0,1047	R ₁ = 0,0811; wR ₂ = 0,1985	R ₁ = 0,0251; wR ₂ = 0,0606
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	R ₁ = 0,0505; wR ₂ = 0,1095	R ₁ = 0,1267; wR ₂ = 0,219	R ₁ = 0,0307; wR ₂ = 0,0632
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e·Å ⁻³]	0,463; -0,374	1,053; -0,875	0,301; -0,246
Numer CCDC	-	-	-



Tabela D5. Wybrane dane krystalograficzne dla związków **12-14**.

Związek	12	13	14
Wzór sumaryczny	C ₃₄ H ₆₆ N ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ Ni	C ₄₃ H ₇₈ N ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ Ni	C ₃₆ H ₇₀ N ₄ O ₆ S ₂ Si ₂ Ni
M _r [g·mol ⁻¹]	805,91	918,04	1664,91
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K _α)	0,71073 (Mo K _α)	0,71073 (Mo K _α)
Układ krystalograficzny	ortorombowy	trójskośny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>Aba2</i>	<i>P</i> -1	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁
a; b; c [Å]	9,0064(2); 28,5456(8); 17,2698(7)	10,499(5); 15,906(8); 16,501(8)	9,2296(2); 28,6866(11); 36,7445(7)
α; β; γ [°]	90; 90; 90	74,72(4); 79,20(4); 85,66(4)	90; 90; 90
V [Å ³]	4439,9(2)	2610(2)	9728,7(5)
Z	4	2	4
Wymiary kryształu [mm]	0,18×0,11×0,05	0,26×0,18×0,14	0,35×0,20×0,13
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,206	1,168	1,137
Zakres θ [°]	2,359-25,999	2,955-26	2,383-25,998
Refleksy zmierzone/niezależne (R _{int})	32660/4367 (0,076)	19625/10026 (0,043)	19121/19121 (0,144)
μ [mm ⁻¹]	0,627	0,541	0,574
GOOF	1,047	1,036	1,066
Współczynnik rozbieżności R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0545; wR ₂ = 0,1286	R ₁ = 0,0591; wR ₂ = 0,1524	R ₁ = 0,0577; wR ₂ = 0,1403
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	R ₁ = 0,0695; wR ₂ = 0,1389	R ₁ = 0,0788; wR ₂ = 0,1645	R ₁ = 0,0651; wR ₂ = 0,1453
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e·Å ³]	3,424; -0,562	1,934; -0,504	1,005; -0,682
Numer CCDC	-	-	-



Tabela D6. Wybrane dane krystalograficzne dla związku **15**.

Związek	15
Wzór sumaryczny	$C_{30}H_{65}N_3O_6S_2Si_2Ni$
M_r [g·mol ⁻¹]	742,86
Temperatura pomiaru [K]	120(2)
Długość fali [Å]	0,71073 (Mo K_{α})
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
a; b; c [Å]	14,3711(16); 11,9655(8); 9,5370(11)
α ; β ; γ [°]	90; 103,618(9); 90
V [Å ³]	4389,3(10)
Z	4
Wymiary kryształu [mm]	0,25×0,07×0,6
Gęstość obliczona [Mg·m ⁻³]	1,124
Zakres θ [°]	2,521-25,999
Refleksy zmierzone/niezależne (R_{int})	33287/8596 (0,0759)
μ [mm ⁻¹]	0,628
GOOF	1,061
Współczynnik rozbieżności R [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0518$; $wR_2 = 1492$
Współczynnik rozbieżności R [wszystkie refleksy]	$R_1 = 0,0834$; $wR_2 = 0,2048$
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ [e·Å ³]	0,838; -0,885
Numer CCDC	1538062

Tabela D7. Wybrane długości wiązań dla związków 1-5, operacje symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, z-1/2$.

	1	2	3	4	5
Długość wiązania [Å]					
Co1—N1	2,073(3)	2,066(3)	2,0208(16)	2,041(2)	2,048(8) [#]
Co1—N2				2,060(2) ⁱ	
Co1—N3	2,041(2)	2,041(4)	2,0057(15)		
Co2—N5	2,061(3)				2,029(8)
Co2—N7	2,048(2)				
Co3—N9	2,038(2)				
Co3—N11	2,057(3)				
Co1—S1	2,3024(11)	2,294(3)	2,3101(10)	2,2773(16)	2,291(2)
Co1—S2	2,2759(10)	2,2956(18)	2,3127(7)	2,270(2)	2,310(3)
Co2—S3	2,2922(10)				
Co2—S4	2,3044(10)				
Co3—S5	2,2909(9)				
Co3—S6	2,3126(10)				
Si1—S1	2,0999(13)	2,0883(18)	2,0843(8)	2,070(2)	2,068(3)
Si2—S2	2,0929(13)	2,079(3)	2,0888(9)	2,0827(16)	2,073(3)
Si3—S3	2,0923(12)				
Si4—S4	2,1007(13)				
Si5—S5	2,0979(12)				
Si6—S6	2,0989(13)				
Si1—O1	1,624(2)	1,629(4)	1,6324(13)	1,631(2)	1,634(8)
Si1—O2	1,616(2)	1,619(3)	1,6244(13)	1,626(2)	1,597(9)
Si1—O3	1,6283(18)	1,628(4)	1,6321(14)	1,6507(19)	1,620(6)
Si2—O4	1,625(2)	1,625(3)	1,6219(14)	1,627(2)	1,648(7)
Si2—O5	1,627(2)	1,621(3)	1,6306(15)	1,633(2)	1,625(9)
Si2—O6	1,638(2)	1,625(3)	1,6286(13)	1,647(2)	1,622(9)
Si3—O7	1,631(2)				
Si3—O8	1,6248(19)				
Si3—O9	1,626(2)				
Si4—O10	1,6186(19)				
Si4—O11	1,625(2)				
Si4—O12	1,6290(18)				
Si5—O13	1,6230(19)				
Si5—O14	1,625(2)				
Si5—O15	1,628(2)				
Si6—O16	1,6187(19)				
Si6—O17	1,6330(18)				
Si6—O18	1,631(2)				

Tabela D8. Wybrane długości wiązań dla związków **6-8**, operacje symetrii: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

	6	7	8
Długość wiązania [Å]			
Co1—N1	2,0772(11)	2,043(4)	2,018(6)
Co1—N1 ⁱ			2,018(6)
Co1—N2	2,0672(11)	2,072(4)	
Co1—S1	2,3109(4)	2,2900(14)	2,341(2)
Co1—S1 ⁱ			2,341(2)
Co1—S2	2,3033(4)	2,3115(13)	
Si1—S1	2,0834(5)	2,0761(17)	2,080(3)
Si2—S2	2,0816(5)	2,074(2)	
Si1—O1	1,6314(10)	1,629(4)	1,636(5)
Si1—O2	1,6498(10)	1,627(4)	1,645(5)
Si1—O3	1,6291(10)	1,621(3)	1,626(5)
Si2—O4	1,6329(10)	1,634(4)	
Si2—O5	1,6304(10)	1,614(4)	
Si2—O6	1,6352(10)	1,641(4)	

Tabela D9. Wybrane długości wiązań dla związków **9-14**, operacje symetrii: (i): $-x+1, y, -z+1/2$; (ii): $-x+1, -y+1, z$; (iii): $x-1, y, z$; (iiii): $x+1, y, z$; (iiiii): $-x-3/2, -y+1, z-1/2$; (iiiiii): $-x-3/2, -y+1, z+1/2$.

	9	10	11	12	13	14
Długość wiązania [Å]						
Ni1—N1	2,028(4)	2,027(5)	2,0063(17)	2,004(6)	1,931(3)	2,165(4)
Ni1—N1 ⁱⁱ				2,004(6)		
Ni1 ⁱⁱⁱ —N2						2,103(4)
Ni1—N2 ⁱⁱⁱⁱ						2,103(4)
Ni1—N3					1,923(3)	2,104(4)
Ni1 ⁱⁱⁱⁱⁱ —N8						2,152(4)
Ni1—N8 ⁱⁱⁱⁱⁱⁱ						2,152(4)
Ni2—N3	2,043(4)	2,015(6)				
Ni2—N4						2,144(4)
Ni2—N5						2,143(4)
Ni2 ⁱⁱⁱ —N6						2,113(4)
Ni2—N6 ⁱⁱ						2,113(4)
Ni2—N7						2,099(4)
Ni3—N5		2,025(5)				
Ni4—N7		2,012(5)				
Ni1—O1	2,262(3)	2,247(5)				
Ni1—O4	2,229(3)	2,291(4)	2,1006(11)			
Ni1—O4 ⁱ			2,1006(11)			
Ni2—O7	2,226(3)	2,264(5)				
Ni2—O10	2,262(3)	2,266(5)				
Ni3—O13		2,293(4)				
Ni3—O16		2,251(4)				
Ni4—O19		2,226(4)				
Ni4—O22		2,237(4)				
Ni1—S1	2,3276(12)	2,3183(18)	2,3496(4)	2,3030(15)	2,2499(16)	
Ni1—S1 ⁱ			2,3496(4)			
Ni1—S1 ⁱⁱ				2,3031(15)		2,5176(16)
Ni1—S2	2,3231(13)	2,2944(19)			2,2506(16)	2,5148(17)
Ni2—S3	2,3169(13)	2,3012(18)				2,5316(17)
Ni2—S4	2,3331(14)	2,3142(19)				2,4963(16)
Ni3—S5		2,2963(18)				
Ni3—S6		2,3067(17)				
Ni4—S7		2,2971(17)				
Ni4—S8		2,3250(18)				
Si1—S1	2,0794(16)	2,072(3)	2,0751(6)	2,088(2)	2,0877(15)	2,056(2)
Si2—S2	2,0770(17)	2,076(3)			2,0912(15)	2,063(2)
Si3—S3	2,0758(16)	2,057(3)				2,040(3)
Si4—S4	2,0785(16)	2,077(3)				2,055(2)
Si5—S5		2,071(2)				
Si6—S6		2,066(2)				
Si7—S7		2,073(2)				
Si8—S8		2,069(2)				
Si1—O1	1,662(3)	1,671(5)	1,6481(10)	1,627(4)	1,647(2)	1,642(5)
Si1—O2	1,633(3)	1,620(5)	1,6311(10)	1,639(5)	1,634(2)	1,643(5)



	9	10	11	12	13	14
Si1—O3	1,622(3)	1,624(5)	1,6270(10)	1,615(5)	1,625(2)	1,612(5)
Si2—O4	1,668(3)	1,666(5)			1,636(2)	1,646(5)
Si2—O5	1,620(3)	1,626(5)			1,626(2)	1,654(5)
Si2—O6	1,629(3)	1,617(5)			1,642(2)	1,617(6)
Si3—O7	1,663(3)	1,666(5)				
Si3—O7A						1,617(9)
Si3—O7B						1,689(14)
Si3—O8	1,630(3)	1,621(5)				
Si3—O8A						1,674(18)
Si3—O8B						1,60(3)
Si3—O9	1,625(3)	1,616(5)				
Si3—O9A						1,718(9)
Si3—O9B						1,556(11)
Si4—O10	1,667(10)	1,667(4)				1,636(4)
Si4—O11	1,617(3)	1,621(5)				1,648(4)
Si4—O12	1,620(3)	1,621(5)				1,627(4)
Si5—O13		1,660(4)				
Si5—O14		1,630(4)				
Si5—O15		1,626(4)				
Si6—O16		1,673(4)				
Si6—O17		1,625(5)				
Si6—O18		1,612(5)				
Si7—O19		1,670(4)				
Si7—O20		1,626(5)				
Si7—O21		1,611(5)				
Si8—O22		1,662(4)				
Si8—O23		1,617(5)				
Si8—O24		1,623(5)				

Tabela D10. Wybrane długości wiązań dla związku **15**, operacje symetrii: (*i*): $x, -y+1/2, -z+1/2$.

15	
Długość wiązania [Å]	
Ni1—N1 ⁱ	2,012(3)
Ni1—N2	1,988(3)
Ni1—S1	2,2651(10)
Ni1—S2	2,2905(11)
Si1—S1	2,0870(15)
Si2—S2	2,0840(15)
Si1—O1	1,634(3)
Si1—O2	1,631(3)
Si1—O3	1,624(3)
Si2—O4	1,630(3)
Si2—O5	1,625(3)
Si2—O6	1,642(3)



Tabela D11. Wybrane miary kątów dla związków 1-5, operacje symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, z-1/2$.

	1	2	3	4	5
Kąt wiązań [°]					
N1—Co1—N2				106,57(9) ⁱ	
N1—Co1—N3	104,87(11)	108,06(14)	115,10(6)		
N1—Co1—N5					110,7(3) ⁱⁱ
N5—Co2—N7	111,55(10)				
N9—Co3—N11	106,04(10)				
N1—Co1—S1	107,05(8)	95,93(12)	109,52(5)	110,15(8)	113,3(2) ⁱⁱ
N2—Co1—S1				109,09(8) ⁱ	
N3—Co1—S1	111,22(8)	111,84(12)	111,61(5)		
N5—Co1—S1					108,5(2)
N1—Co1—S2	112,59(7)	113,38(11)	108,27(5)	105,10(8)	101,7(2) ⁱ
N2—Co1—S2				107,16(9) ⁱ	
N3—Co1—S2	110,42(8)	113,04(12)	111,41(5)		
N5—Co1—S2					112,7(2)
N5—Co2—S3	112,17(7)				
N7—Co2—S3	109,68(7)				
N5—Co2—S4	99,83(7)				
N7—Co2—S4	110,19(17)				
N9—Co3—S5	111,67(8)				
N11—Co3—S5	113,91(7)				
N9—Co3—S6	111,19(8)				
N11—Co3—S6	103,31(8)				
S1—Co1—S2	110,54(4)	113,31(8)	99,82(3)	118,14(6)	109,80(9)
S3—Co2—S4	113,14(4)				
S5—Co3—S6	110,37(4)				
Si1—S1—Co1	107,41(5)	107,45(8)	110,15(3)	109,60(6)	106,81(12)
Si2—S2—Co1	114,06(5)	105,84(8)	112,95(3)	109,63(7)	105,48(13)
Si3—S3—Co2	104,58(4)				
Si4—S4—Co2	107,89(4)				
Si5—S5—Co3	105,77(4)				
Si6—S6—Co3	106,43(4)				

Tabela D12. Wybrane miary kątów dla związków 6-8, operacje symetrii: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

	6	7	8
Kąt wiązań [°]			
N1—Co1—N1 ⁱ			125,3(3)
N1—Co1—N2	116,85(4)	106,45(17)	
N1—Co1—S1	101,22(3)	109,91(13)	104,37(18)
N1 ⁱ —Co1—S1			106,37(18)
N1—Co1—S1 ⁱ			106,37(18)
N1 ⁱ —Co1—S1 ⁱ			104,37(18)
N2—Co1—S1	110,13(3)	111,04(12)	
N1—Co1—S2	99,22(3)	106,89(13)	
N2—Co1—S2	101,95(3)	102,31(11)	
S1—Co1—S1 ⁱ			109,57(10)
S1—Co1—S2	128,000(14)	119,34(5)	
Si1—S1—Co1	108,485(17)	112,69(7)	107,85(9)
Si2—S2—Co1	104,548(17)	100,24(6)	



Tabela D13. Wybrane miary kątów dla związków 9-14, operacje symetrii: (*i*): $-x+1, -y+1, z$; (*ii*): $x+1, y, z$; (*iii*): $-x-3/2, -y+1, z+1/2$; (*iiii*): $x-1, y, z$.

	9	10	11	12	13	14
Kąt wiązań [°]						
N1—Ni1—N1 ⁱ				89,8(3)		
N1—Ni1—N3					179,52(12)	96,20(16)
N2 ⁱⁱ —Ni1—N1						176,24(17)
N2 ⁱⁱ —Ni1—N3						86,74(16)
N2 ⁱⁱ —Ni1—N8 ⁱⁱⁱ						95,07(16)
N3—Ni1—N8 ⁱⁱⁱ						176,96(18)
N5—Ni2—N4						83,88(16)
N6 ⁱⁱⁱⁱ —Ni2—N4						92,30(15)
N6 ⁱⁱⁱⁱ —Ni2—N5						175,89(17)
N7—Ni2—N4						177,23(19)
N7—Ni2—N5						97,65(17)
N7—Ni2—N6 ⁱⁱⁱⁱ						86,22(17)
N8 ⁱⁱⁱ —Ni1—N1						82,10(16)
N1—Ni1—O1	93,38(13)	92,2(2)				
N1—Ni1—O4	95,44(13)	97,3(2)	92,56(3)			
N1—Ni1—O4 ⁱ			92,56(3)			
N3—Ni2—O7	97,44(14)	94,5(2)				
N3—Ni2—O10	94,35(13)	92,1(2)				
N5—Ni3—O13		94,37(18)				
N5—Ni3—O16		95,10(18)				
N7—Ni4—O19		96,88(18)				
N7—Ni4—O22		90,63(18)				
N1—Ni1—S1	111,02(11)	107,83(16)	113,064(11)	114,09(16)	90,74(10)	89,14(14)
N1 ⁱ —Ni1—S1				102,40(16)		
N1—Ni1—S1 ⁱ			113,063(11)	102,41(16)		
N1 ⁱ —Ni1—S1 ⁱ				114,09(16)		
N1—Ni1—S2	118,69(11)	119,57(17)			89,45(10)	90,74(14)
N2 ⁱⁱ —Ni1—S1						88,48(14)
N2 ⁱⁱ —Ni1—S2						91,76(14)
N3—Ni1—S1					89,37(10)	90,45(15)
N3—Ni1—S2					90,46(10)	87,12(15)
N3—Ni2—S3	114,59(13)	110,58(17)				
N3—Ni2—S4	110,69(13)	117,98(18)				
N4—Ni2—S3						92,61(13)
N4—Ni2—S4						92,07(13)
N5—Ni2—S3						88,39(15)
N5—Ni2—S4						89,05(15)
N5—Ni3—S5		121,58(15)				
N5—Ni3—S6		105,79(15)				
N6 ⁱⁱⁱⁱ —Ni2—S3						93,29(14)
N6 ⁱⁱⁱⁱ —Ni2—S4						89,58(14)
N7—Ni2—S3						85,14(15)
N7—Ni2—S4						90,26(15)
N7—Ni4—S7		118,36(16)				
N7—Ni4—S8		111,27(16)				
N8 ⁱⁱⁱ —Ni1—S1						92,04(14)
N8 ⁱⁱⁱ —Ni1—S2						90,38(14)
O1—Ni1—O4	170,93(12)	170,52(17)				
O4 ⁱ —Ni1—O4			174,88(6)			
O7—Ni2—O10	168,21(12)	173,04(17)				
O13—Ni3—O16		170,53(16)				



	9	10	11	12	13	14
O19—Ni4—O22		172,44(16)				
O1—Ni1—S1	78,57(8)	78,78(12)				
O1—Ni1—S2	95,37(9)	97,59(13)				
O4—Ni1—S1	100,16(8)	98,10(12)	87,59(3)			
O4 ⁱ —Ni1—S1			90,40(3)			
O4—Ni1—S1 ⁱ			90,40(3)			
O4 ⁱ —Ni1—S1 ⁱ			87,59(3)			
O4—Ni1—S2	78,51(9)	77,84(12)				
O7—Ni2—S3	78,69(9)	78,33(12)				
O7—Ni2—S4	97,51(9)	100,22(13)				
O10—Ni2—S3	96,28(9)	97,37(12)				
O10—Ni2—S4	78,34(9)	78,42(12)				
O13—Ni3—S5		78,20(11)				
O13—Ni3—S6		98,55(12)				
O16—Ni3—S5		96,70(12)				
O16—Ni3—S6		78,93(11)				
O19—Ni4—S7		79,18(12)				
O19—Ni4—S8		98,07(12)				
O22—Ni4—S7		97,98(11)				
O22—Ni4—S8		78,34(11)				
S1—Ni1—S1 ⁱ			133,87(2)	127,85(9)		
S1—Ni1—S2	130,21(5)	132,59(7)			178,17(4)	177,54(6)
S3—Ni2—S4	134,68(5)	131,34(8)				174,40(6)
S5—Ni3—S6		132,62(7)				
S7—Ni4—S8		130,30(7)				
Si1—S1—Ni1	83,81(5)	83,98(8)	115,71(2)	110,28(7)	105,84(6)	120,57(8)
Si2—S2—Ni1	83,88(5)	85,67(8)			103,91(6)	121,95(9)
Si3—S3—Ni2	83,86(5)	84,72(8)				121,50(9)
Si4—S4—Ni2	84,01(5)	84,49(8)				119,52(8)
Si5—S5—Ni3		84,96(8)				
Si6—S6—Ni3		83,93(7)				
Si7—S7—Ni4		84,04(7)				
Si8—S8—Ni4		84,00(7)				

Tabela D14. Wybrane miary kątów dla związku **15**, operacje symetrii: (*i*) x, -y+1/2, -z+1/2.

15	
Kąt wiązań [°]	
N1—Ni1—N2 ⁱ	99,82(13)
N1 ⁱ —Ni1—S1	103,92(11)
N2—Ni1—S1	99,19(10)
N1 ⁱ —Ni1—S2	106,15(10)
N2—Ni1—S2	112,13(10)
S2—Ni1—S1	131,32(4)
Si1—S1—Ni1	105,30(5)
Si2—S2—Ni1	111,42(5)



Tabela D15. Charakterystyka wiązań wodorowych dla związków **1-5**, operacje symetrii: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (iiii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, z+1/2$.

	D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ DHA [°]
1	N8—H8E...O19	0,86	2,2	3,013(3)	158,3
	N12—H12D...O19	0,86	2,8	3,473(4)	135,7
	N12—H12E...O21	0,86	2,21	3,056(4)	164,6
	O20—H20G...S4	0,85	2,68	3,505(3)	163,6
	O19—H19G...S6	0,896(5)	2,599(5)	3,331(2)	139,4(8)
	O19—H19H...S5	0,895(5)	2,597(5)	3,315(2)	137,8(8)
2	N2—H2B...S1 ⁱ	0,86	2,64	3,498(5)	171,4
	N4—H4D...S1 ⁱⁱ	0,87	2,97	3,714(5)	144,2
	N4—H4E...O8B	0,87	2,44	3,182(13)	143,4
3	O7—H7...S2	0,74(3)	2,59(3)	3,300(2)	161(3)
	O8—H8...O7	0,71(2)	2,09(2)	2,797(2)	170(3)
	N2—H2A...S1 ⁱ	0,91(2)	2,56(2)	3,4023(19)	153,7(18)
	N2—H2B...S2 ⁱ	0,77(2)	2,74(2)	3,374(2)	142(2)
	N4—H4A...O7 ⁱⁱ	0,82(3)	2,44(3)	3,091(3)	137(2)
	N4—H4B...O8 ⁱⁱⁱ	0,83(3)	2,16(3)	2,944(3)	159(2)
4	N2—H2E...O3 ⁱⁱⁱⁱ	0,85(3)	2,17(3)	2,978(4)	158(3)
	N2—H2D...O6 ⁱⁱⁱⁱ	0,80(3)	2,18(3)	2,936(4)	157(3)
5	N1—H1A...O5 ^v	0,89	2,26	3,016(10)	143,2

Tabela D16. Charakterystyka wiązań wodorowych dla związków **6 i 7**.

	D—H...A	D—H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠ DHA [°]
6	N1—H1...O2	1	2,17	3,0407(14)	145
	N2—H2...O6	1	2,48	3,2196(15)	130,3
7	N2—H2...O6	1	2,07	2,941(5)	144,8
	N1—H1B...O1	0,91	2,19	3,007(6)	148,7
	N1—H1A...O4	0,91	2,44	3,292(5)	155,7

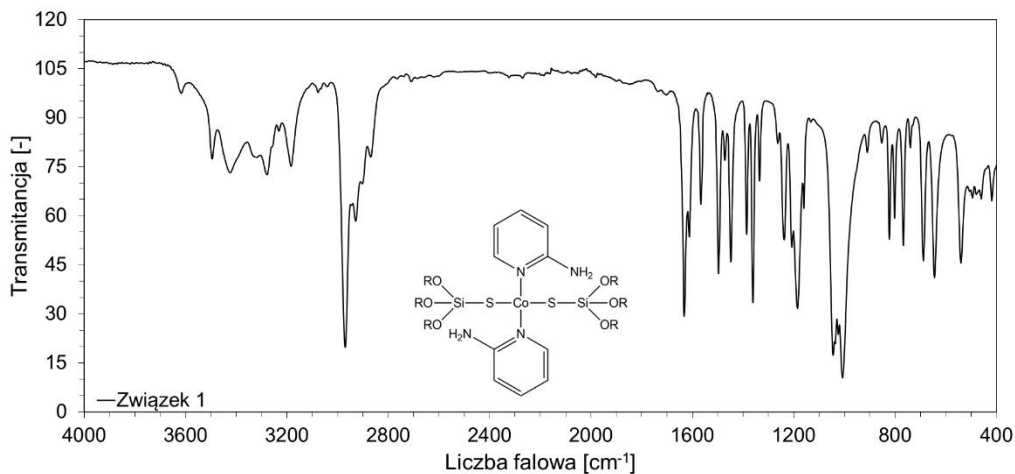
Tabela D17. Charakterystyka wiązań wodorowych dla związków **9-14**, operacje symetrii: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+1/2, y, z-1/2$; (iiii) $x+1, y+1, z$; (iiiii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iiiiii) $-x+1, y-1, -z+1/2$;

	D—H···A	D—H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ DHA [°]
9	N1—H2A···S1	0,92(7)	2,37(7)	3,263(5)	166(5)
	N2—H2B···S2 ⁱ	0,83(7)	2,98(7)	3,798(5)	166(6)
	N4—H4D···S3	0,93(5)	2,40(6)	3,318(5)	170(4)
	N4—H4E···S4 ⁱⁱ	1,01(8)	2,92(8)	3,866(5)	157(6)
10	N2—H2A···S2	0,86	2,58	3,414(6)	163,2
	N2—H2B···N13 ⁱⁱⁱ	0,86	2,27	3,119(9)	168,4
	N4—H4D···N10 ⁱⁱⁱⁱ	0,87	2,42	3,066(10)	132,1
	N4—H4E···S4	0,87	2,51	3,328(7)	157
	N6—H6D···S5	0,87	2,62	3,396(6)	150,5
	N6—H6E···S8 ^v	0,87	2,75	3,463(6)	140,3
	N8—H8D···S7	0,87	2,82	3,388(6)	124,2
	N8—H8E···N9	0,87	2,3	3,112(9)	156,8
	11	O4—H4···O1 ⁱⁱⁱⁱⁱⁱ	0,80(2)	1,95(2)	2,7385(15)
N2—H2···S1 ⁱⁱⁱⁱⁱⁱ		0,86(2)	2,64(2)	3,4230(16)	151,4(18)
12	N3—H3D···O1 ⁱⁱⁱⁱⁱⁱ	0,79(10)	2,50(9)	3,228(9)	164(8)
	N3—H3E···S1 ⁱⁱⁱⁱⁱⁱ	0,79(10)	2,69(10)	3,397(7)	150(9)
13	N3—H3A···N2 ⁱ	0,95(4)	2,32(4)	3,239(5)	163(3)
	N1—H1A···N4 ⁱⁱ	0,90(4)	2,50(4)	3,339(5)	157(3)
	N1—H1B···O1	0,87(4)	2,05(4)	2,890(4)	164(3)
	N3—H3B···O6	0,86(4)	2,09(4)	2,894(4)	155(4)
14	N2—H2A···O5 ⁱⁱ	0,89	2,36	3,151(6)	147,9
	N2—H2B···O1 ⁱⁱ	0,89	2,53	3,347(7)	152,9
	N3—H3A···O1	0,89	2,35	3,152(6)	150,5
	N3—H3B···O5	0,89	2,62	3,438(7)	152,6
	N6—H6A···O8A ⁱ	0,89	2,3	3,122(18)	152,8
	N6—H6A···O8B ⁱ	0,89	2,57	3,31(2)	141,6
	N6—H6B···O11 ⁱ	0,89	2,52	3,332(6)	152,1
	N7—H7A···O11	0,89	2,3	3,118(6)	152
	N7—H7B···O8B	0,89	2,47	3,31(2)	156,4

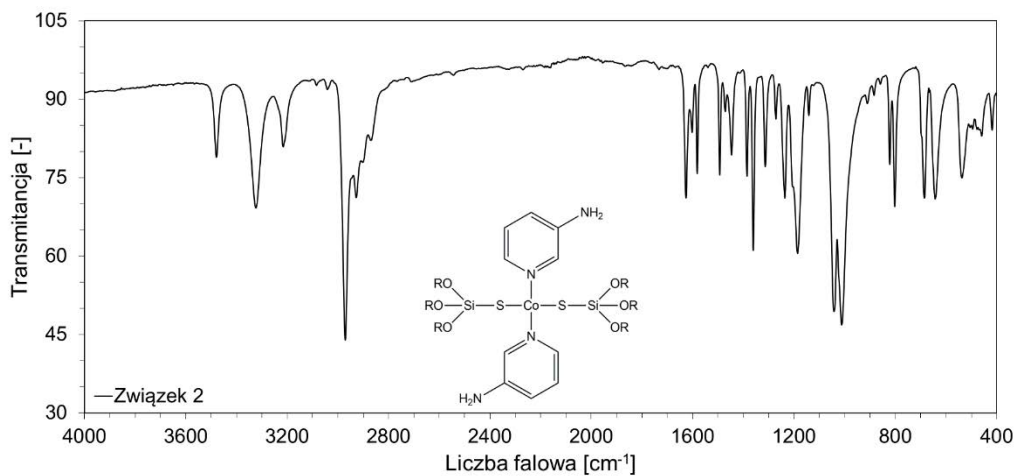
Tabela D18. Charakterystyka wiązań wodorowych dla związku **15**, operacje symetrii: (i) $x, -y+1/2, -z+1/2$.

	D—H···A	D—H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	∠ DHA [°]
15	N1—H1A···O1 ⁱ	0,86(6)	2,21(6)	2,947(4)	144(5)
	N1—H1B···O6 ⁱ	0,78(4)	2,18(4)	2,941(5)	165(4)

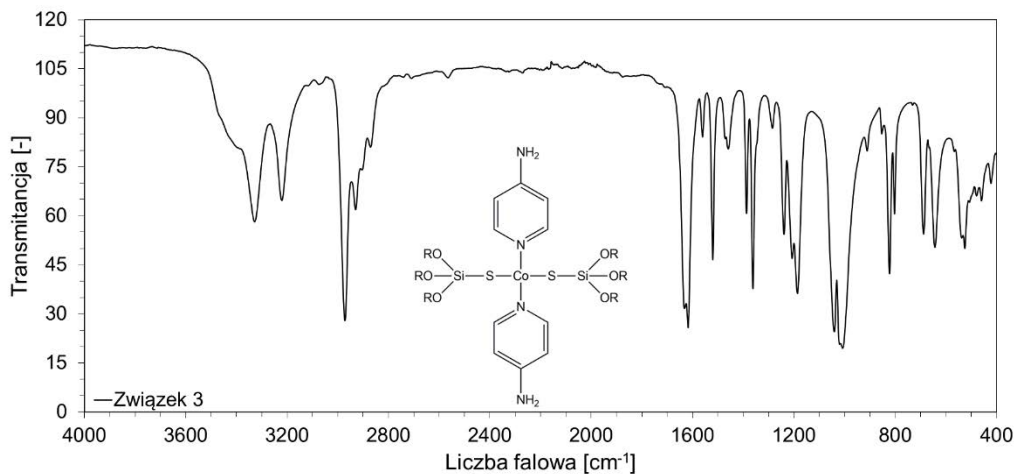




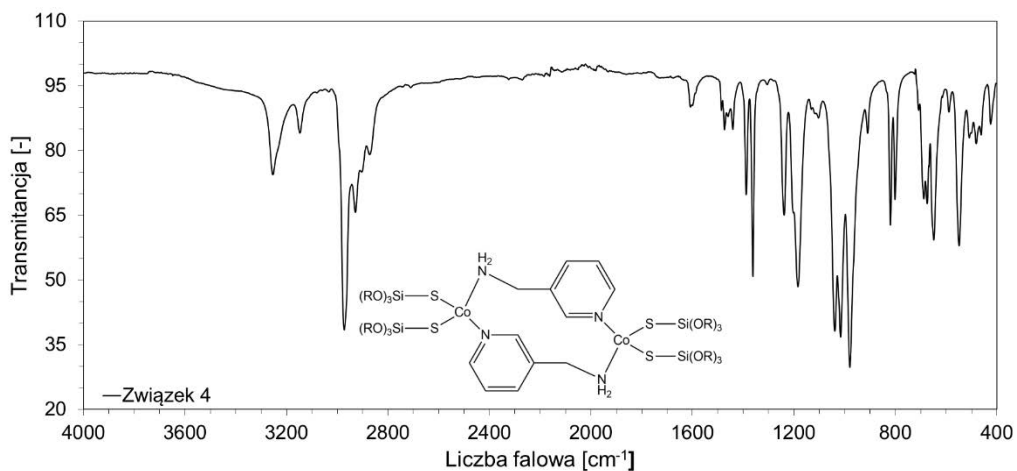
Wykres D1. Widmo FT-IR związku **1** obejmujące zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **1**, gdzie R = *t*Bu.



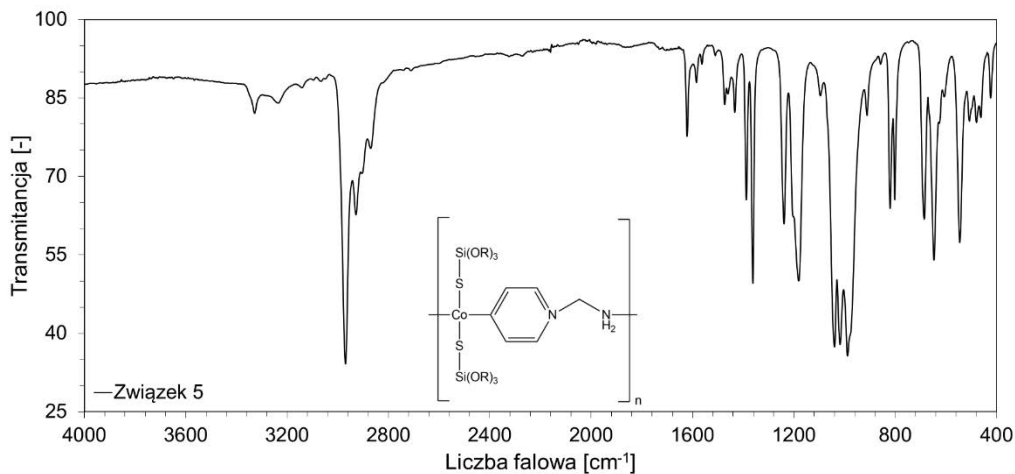
Wykres D2. Widmo FT-IR związku **2** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **2**, gdzie R = *t*Bu.



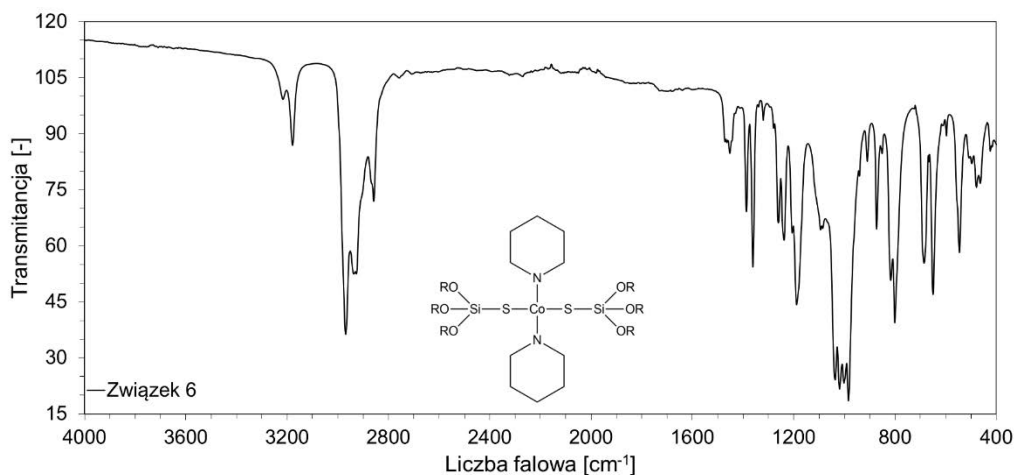
Wykres D3. Widmo FT-IR związku 3 obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku 3, gdzie R = *t*Bu.



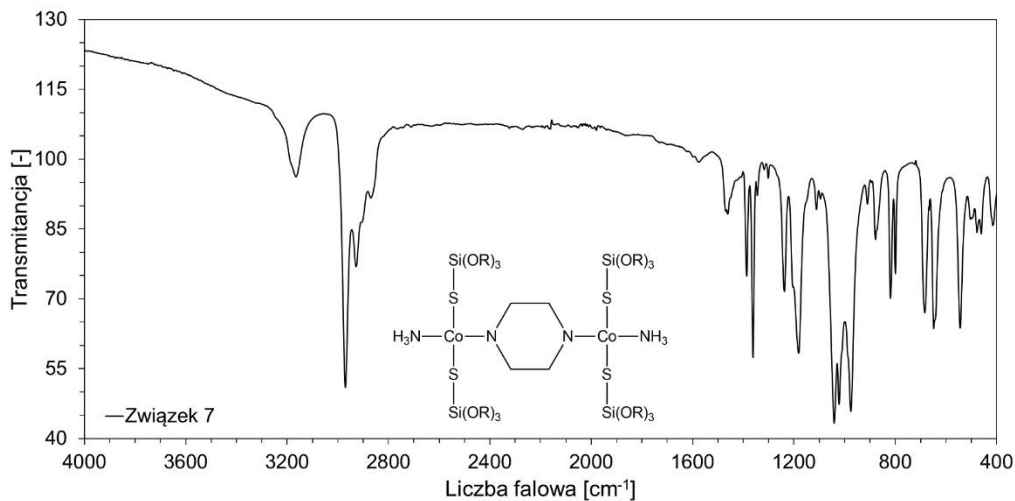
Wykres D4. Widmo FT-IR związku 4 obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku 4, gdzie R = *t*Bu.



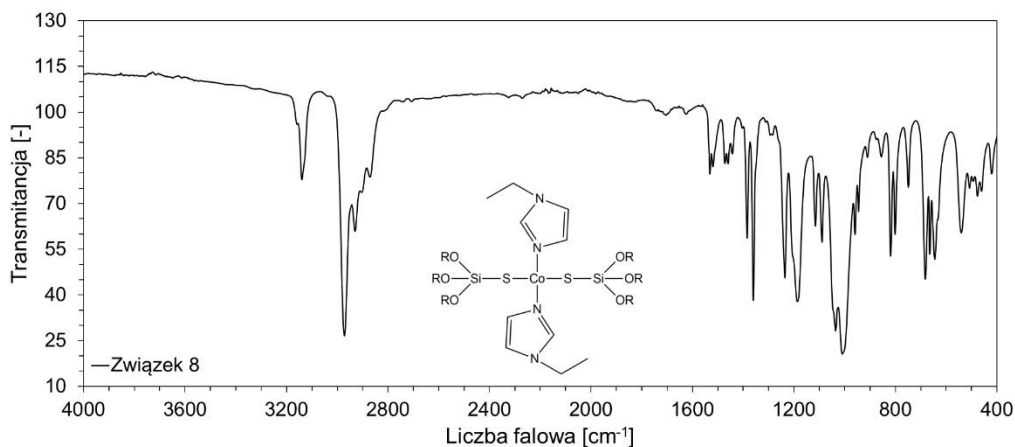
Wykres D5. Widmo FT-IR związku **5** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **5**, gdzie $R = t\text{Bu}$.



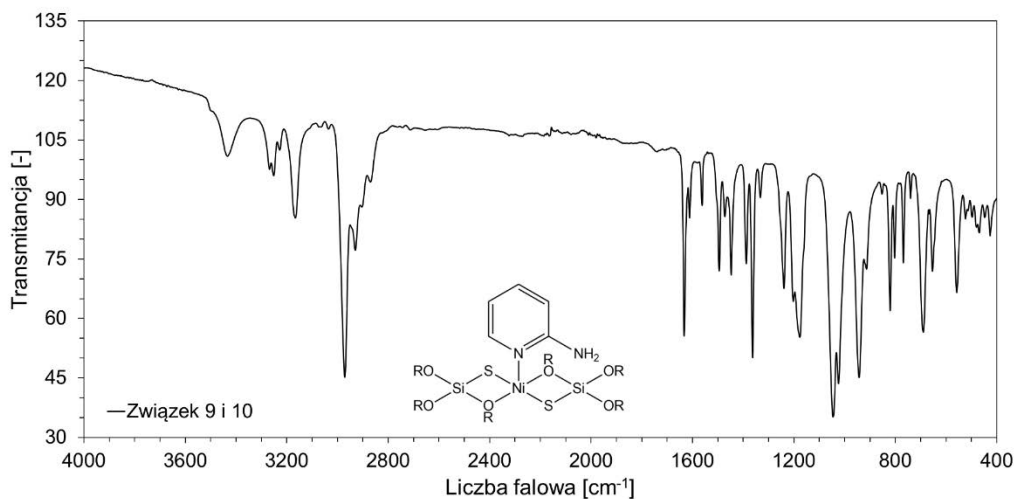
Wykres D6. Widmo FT-IR związku **6** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **6**, gdzie $R = t\text{Bu}$.



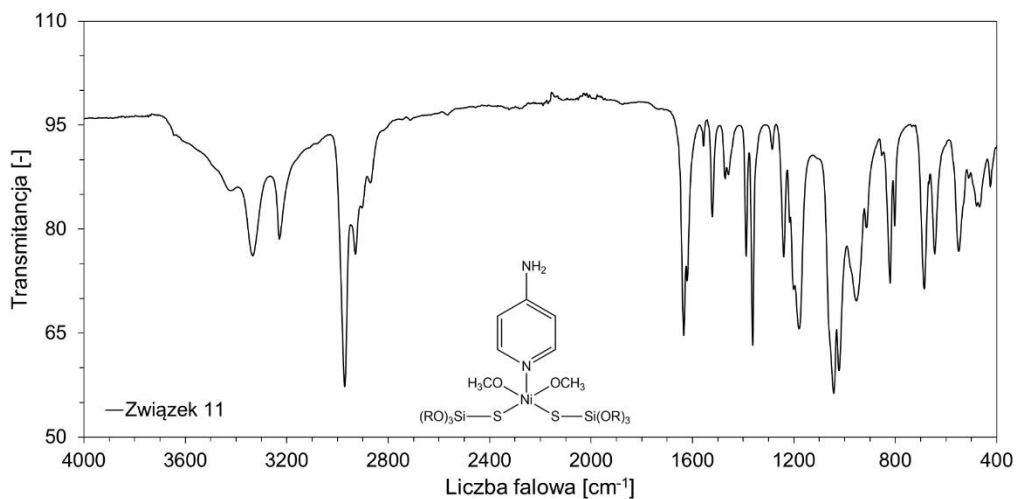
Wykres D7. Widmo FT-IR związku **7** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **7**, gdzie R = *t*Bu.



Wykres D8. Widmo FT-IR związku **8** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **8**, gdzie R = *t*Bu.

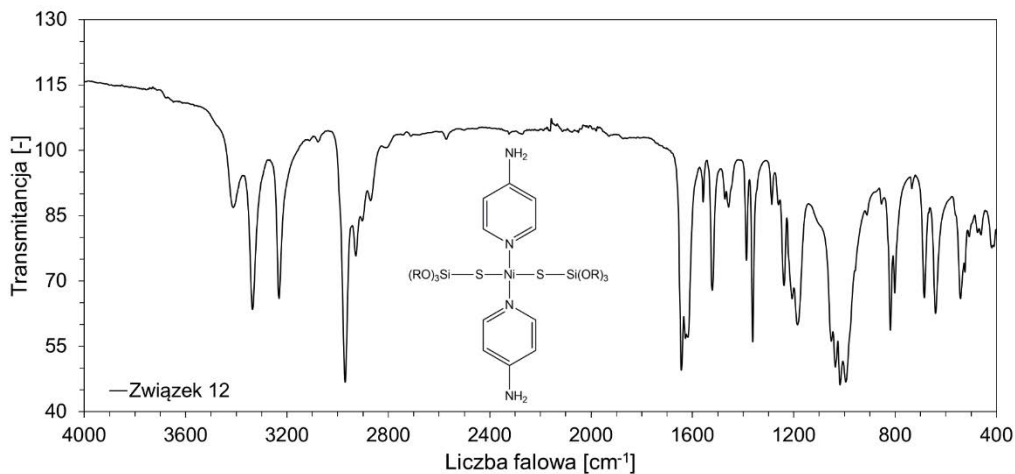


Wykres D9. Widmo FT-IR związków **9** i **10** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **9** i **10**, gdzie R = *t*Bu.

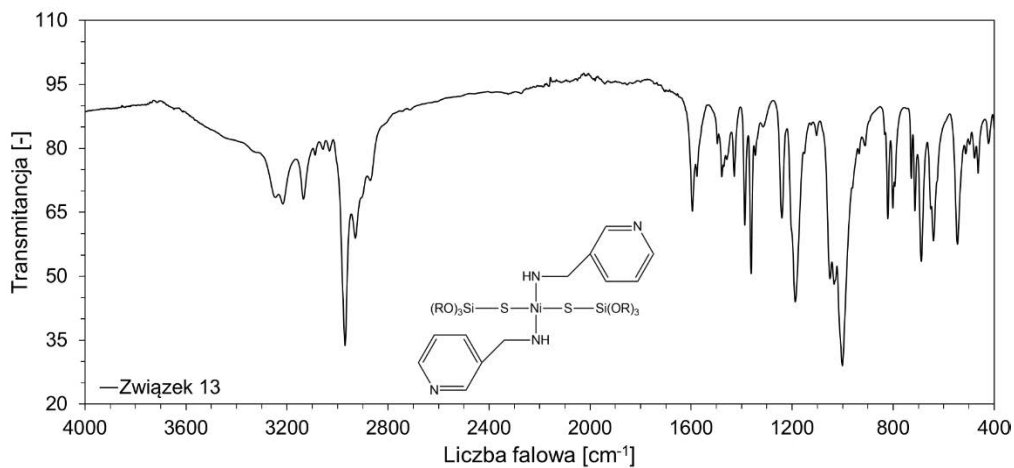


Wykres D10. Widmo FT-IR związku **11** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **11**, gdzie R = *t*Bu.

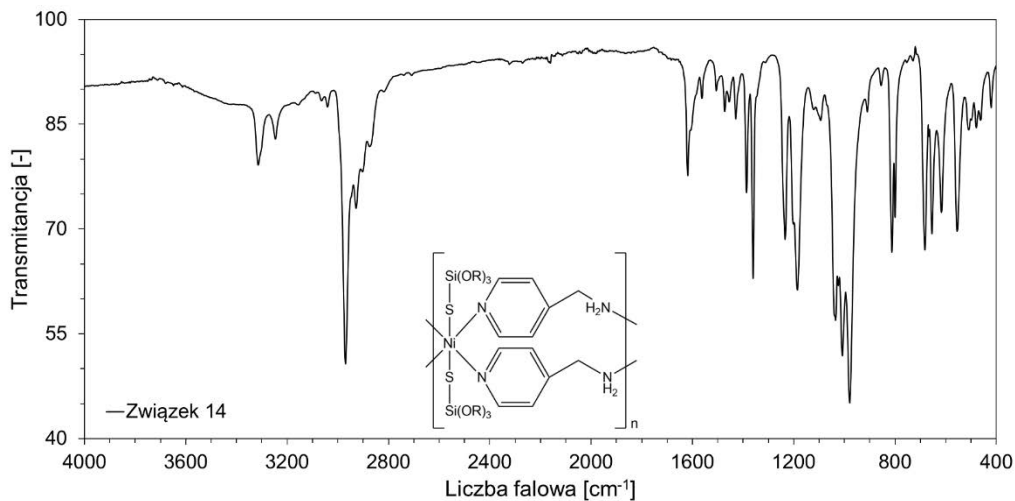




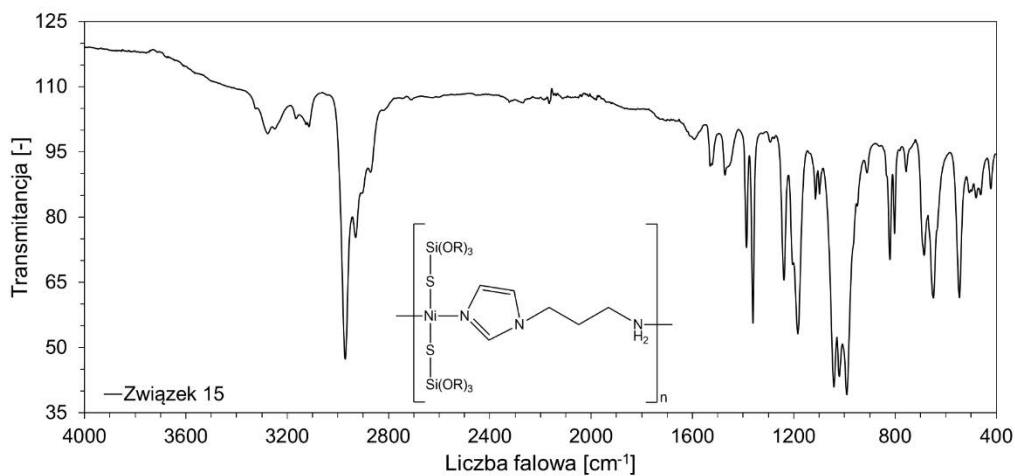
Wykres D11. Widmo FT-IR związku **12** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **12**, gdzie $R = t\text{Bu}$.



Wykres D12. Widmo FT-IR związku **13** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **13**, gdzie $R = t\text{Bu}$.



Wykres D13. Widmo FT-IR związku **14** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **14**, gdzie $R = t\text{Bu}$.



Wykres D14. Widmo FT-IR związku **15** obejmujący zakres liczb falowych od 4000 do 400 cm^{-1} . Na rysunku umieszczono również wzór strukturalny związku **15**, gdzie $R = t\text{Bu}$.